

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS
UTILIZANDO NANOMATERIAIS PARA A DETERMINAÇÃO
DE ESPÉCIES DE INTERESSE FARMACÊUTICO E
AMBIENTAL**

Luiz Carlos Soares de Figueiredo Filho*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA
ANALÍTICA

Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello-Filho

* **bolsista** FAPESP nº 2010/20754-1

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F475ds Figueiredo Filho, Luiz Carlos Soares de.
Desenvolvimento de sensores eletroquímicos utilizando nanomateriais para a determinação de espécies de interesse farmacêutico e ambiental / Luiz Carlos Soares de Figueiredo Filho. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
161 f.

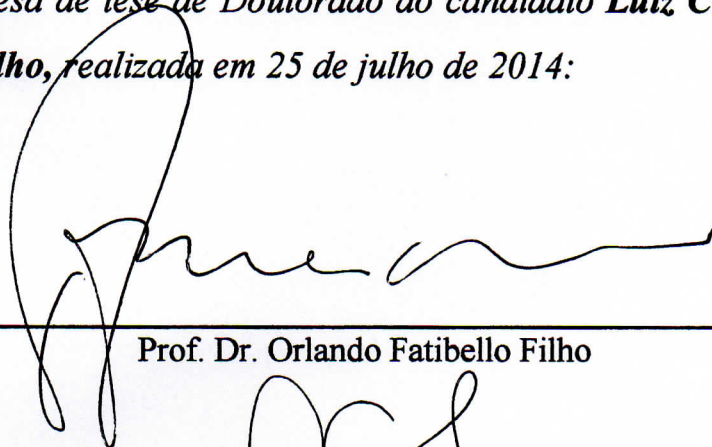
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Eletrodos. 2. Grafeno. 3. Nanopartículas. 4. Pesticidas. 5. Catecolaminas. I. Título.

CDD: 541.3724 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

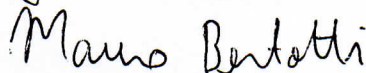
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado do candidato Luiz Carlos Soares de Figueiredo Filho, realizada em 25 de julho de 2014:



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior



Prof. Dr. Mauro Bertotti



Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos



Prof. Dr. Lucio Angnes

*"Procure sempre uma ocupação;
quando o tiver não pense em outra coisa
além de procurar fazê-lo bem feito"*

Tales de Mileto

Dedico este trabalho

*Aos meus pais Luiz Carlos e Rosemarie,
pelo carinho, incentivo, amor incondicional e
por abdicar de inúmeros desejos e
vontades para que hoje eu estivesse aqui.
A minha querida avó Izaura e meu irmão Lucas*

AGRADECIMENTOS

A meus pais por todo apoio e amor;

A Deus por estar sempre ao meu lado;

Ao Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho pela paciência e pelos ensinamentos. Agradeço de todo coração pela confiança em mim investida;

A banca examinadora por aceitar o convite para apresentação e arguição desta tese de doutorado;

A Gabriela por sempre estar ao meu lado me apoiando e incentivando, por toda a paciência e carinho;

Aos meus amigos de Araraquara Thiago, Alana, Flávio, Victor, Yuri, Ligia, Lucas e Paulinha;

Ao meu “terceiro melhor amigo” Geiser por sempre estar disposto a transformar a monotonia de um doutorado em uma grande festa;

Ao Brunão pela amizade e pelo incentivo na realização do meu trabalho, seja com idéias e discussões, como piadas e brincadeiras;

Ao Avaré pela paciência, pelas discussões e pela convivência tanto no laboratório como na republica;

A Livinha por me agüentar, por ser tão teimosa! Mas por ser uma pessoa que gosta de aprender e de trabalhar;

A Bruna pela companhia e por ser a eterna IC do LABBES;

Aos irmãos e irmãs do LABBES (OLD AGE): Helô, Lúcia, Heberth (Irmão), Luiz Humberto, Garça, Oldair, Vagner, Vivi e Willian;

A todos do LABBES/LABIE: Alana, Aline, André, Anderson, Barbara, Bruna, Fernando, Elson, Fred, Jorge, Lilo, Loriz, Marcão, Mariele, Osmundo, Paola, Patrícia, Roberta, Tiago Almeida e Tiago Guerreiro, pela convivência diária, companheirismo e discussões científicas;

Aos professores do DQ-UFSCar, pelos ensinamentos transmitidos e experiências de vida;

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial, às secretárias da Pós-Graduação: Ariane, Cristina e Luciani pela atenção e colaboração;

Ao Prof. Dr. Craig Banks por me receber em seu laboratório durante meu doutorado sanduíche e também aos amigos Dale, Chris, Jonni, Jay, Thanos e DK;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa PDSE (1505-12-2)

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa concedida (Processo nº2010/20754-1).

LISTA DE ABREVIATURAS

- 3D-GF – Eletrodo tridimensional de grafeno (*tridimensional graphene electrode*)
- 3D-RVC – Eletrodo tridimensional de carbono vítreo reticulado (*tridimensional reticulated vitreous carbon*)
- AA – Ácido ascórbico
- AgNPs – Nanopartículas de prata (*Silver nanoparticles*)
- AU – Ácido úrico
- AuME – microeletrodo de ouro (*Gold microelectrode*)
- AuNPs – Nanopartículas de ouro (*Gold nanoparticles*)
- BDDE – Eletrodo de diamante dopado com boro (*Boron-doped diamond electrode*)
- BDGCE – Eletrodo de carbono vítreo dopado com boro (*Boron-doped glassy carbon electrode*)
- CBZ – Carbendazim
- CM – Microfibras de carbono (*Carbon microfiber*)
- CNTs – Nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes*)
- CPE – Eletrodo de pasta de carbono (*Carbon paste electrode*)
- CV – Voltametria cíclica (*Cyclic voltammetry*)
- CVD – Deposição química em fase vapor (*Chemical vapor deposition*)
- DA – Dopamina
- DHP – Dihexadecil hidrogenofosfato (*Dihexadecyl hydrogen phosphate*)
- DPV – Voltametria de pulso diferencial (*Differential pulse voltammetry*)
- DQ – Diquat
- DWCNTs – Nanotubos de carbono de paredes duplas (*Double-walled carbon nanotubes*)

EDX – Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*)

EMs – Eletrodos modificados

EP – Epinefrina

FC – Fibras de carbono (*Carbon fiber*)

GCE – Eletrodo de carbono vítreo (*Glassy carbon electrode*)

GF – Grafeno

GFPE – Eletrodo de pasta de grafeno (*Graphene paste electrode*)

GO – Óxido de grafeno (*Graphene oxide*)

GR – Grafite (*graphite*)

GRPE – Eletrodo de pasta de grafite (*Graphite paste electrode*)

HBDD – Diamante altamente dopado com boro (*Highly boron-doped diamond electrode*)

HET – Transferência heterogênea de elétrons (*Heterogeneous electron transfer*)

HOPG – Grafite pirolítico altamente ordenado (*Highly ordered pyrolytic graphite ou highly oriented pyrolytic graphite*)

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*)

IL – Líquido iônico (*Ionic liquid*)

MET – Microscopia eletrônica de Transmissão (*Transmission electron microscopy*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*)

MWCNTs – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-walled carbon nanotubes*)

NiONPs – Nanopartículas de óxido de níquel (*Nickel oxide nanoparticles*)

NPs – Nanopartículas (*Nanoparticles*)

PAIUCPE – ultrafina pasta de carbono pré-anodizada (*Pre-anodized inlaying ultrathin carbon paste electrode*)

PLA – poli(L-arginina)

PtNPs – Nanopartículas de platina (*Platinum nanoparticles*)

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

SCE – Eletrodo de calomelano saturado (*Saturated calomel electrode*)

SPE – Eletrodo impresso (*Screen printed electrode*)

SWCNTs – Nanotubos de carbono de paredes simples (*Single-walled carbon nanotubes*)

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

TMPD – N,N,N',N'-tetrametil-para-fenilenediamina (TMPD)

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

α -CD – α -ciclodextrina

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de DPV empregando o eletrodo AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação de DQ ..35	
TABELA 3.2 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de SWV empregando o eletrodo AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação de DQ ..39	
TABELA 3.3 - Comparação entre as técnicas voltamétricas SWV e DPV propostas na determinação de DQ	43
TABELA 3.4 - Estudos de adição e recuperação de DQ em amostras comerciais de arroz.....	44
TABELA 3.5 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores para determinação de DQ.....	45
TABELA 4.1 - Parâmetros investigados de SWV e os valores selecionados para a determinação de LIN	55
TABELA 4.2 - Parâmetros instrumentais investigados para DPV e os valores selecionados para a determinação de LIN.	57
TABELA 4.3 - Comparação entre os parâmetros analíticos das técnicas propostas na determinação de LIN empregando o BDDE	58
TABELA 4.4 - Parâmetros instrumentais investigados para SWV e os valores selecionados para a determinação de LIN	60
TABELA 4.5 Parâmetros instrumentais de DPV estudados e os valores selecionados para a determinação de LIN.....	61
TABELA 4.6 - Comparação entre as características analíticas obtidas para BDD e BDD-PtNP para as diferentes técnicas eletroanalíticas estudadas.....	63
TABELA 4.7 - Adição e recuperação de LIN em amostras de águas naturais e comerciais fortificadas.....	64
TABELA 4.8 - Determinação de LIN em amostras de água natural fortificadas e comercial usando o método comparativo e o método proposto	64

TABELA 4.9 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores para determinação de LIN.....	65
TABELA 5.1 - Parâmetros experimentais da técnica de DPV avaliados empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de LIN.....	75
TABELA 5.2 - Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de SWV empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de LIN	76
TABELA 5.3 - Comparação entre as técnicas propostas para determinação de LIN	78
TABELA 5.4 - Resultados obtidos na determinação de LIN em amostras de águas naturais e amostra comercial empregando os métodos comparativo (HPLC) e proposto (SWV).....	79
TABELA 5.5 - Comparação dos parâmetros analíticos de diferentes eletrodos para determinação de LIN	80
TABELA 5.6 - Parâmetros instrumentais investigados da DPV e os valores selecionados para a determinação de CBZ.....	82
TABELA 5.7 - Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de SWV empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de CBZ.	83
TABELA 5.8 - Comparação entre as técnicas voltamétricas propostas na determinação de CBZ	85
TABELA 5.9 - Resultados obtidos na determinação de carbendazim em amostras de águas naturais e de suco de laranja utilizando os métodos comparativo (HPLC) e proposto (SWV).....	86
TABELA 5.10 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de CBZ	87
TABELA 6.1. Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de DPV empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação simultânea de DA e EP.	99

TABELA 6.2 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de SWV empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina.....	101
TABELA 6.3 - Comparação entre os parâmetros analíticos das técnicas voltamétricas estudadas (DPV e SWV) para a determinação simultânea de DA e EP empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE	103
TABELA 6.4 - Estudo de adição e recuperação de DA e EP em amostras de fluidos biológicos empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	105
TABELA 6.5 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores eletroquímicos para a determinação simultânea de DA e EP.....	106

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação esquemática das rotas de obtenção de NPs pelos métodos <i>top down</i> e <i>bottom up</i>	3
FIGURA 1.2 - Representação esquemática das principais formas de CNTs: (A) SWCNTs e (B) MWCNTs. Figura retirada da Tese de VICENTINI ³³	6
FIGURA 1.3 - Esquema da representação dos vetores unitários (a_1) e (a_2), vetor quiral (Ch) e vetor de translação (T) sobre uma folha de grafeno. Figura retirada da dissertação de QUINTERO ³⁶	7
FIGURA 1.4 – Representação de SWCNTs exibindo diferentes quiralidades: (A) zig-zag ($\theta = 30^\circ$), (B) armchair ($\theta = 0^\circ$) e (C) quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Figura retirada da tese de VICENTINI ³³	8
FIGURA 1.5 – Representação esquemática da incorporação dos grupos funcionais nos CNTs, pelo tratamento químico com mistura de ácidos HNO ₃ e H ₂ SO ₄ . Figura adaptada da dissertação de QUINTERO ³⁶	10
FIGURA 1.6 – Estrutura molecular do diquat.	17
FIGURA 1.7 – Estrutura molecular do linuron.	19
FIGURA 1.8 – Estrutura molecular do carbendazim.	20
FIGURA 1.9 – Estrutura molecular da dopamina.	21
FIGURA 1.10 – Estrutura molecular da epinefrina.	22
FIGURA 3.1 - Imagens obtidas por MET da superfície do: (A) AuNPs-DHP e (B) AuNPs-MWCNTs-DHP (C) Histograma do número de AuNPs vs. diâmetro.	31
FIGURA 3.2 – Voltamogramas cíclicos, após subtração do branco, para os eletrodos GCE (–), MWCNTs-DHP/GCE (–), AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE (–), para uma solução de [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte e $v = 100$ mV s ⁻¹	33
FIGURA 3.3 – Mecanismo proposto para a redução de Diquat.	34

FIGURA 3.4 - Voltamogramas obtidos por DPV para uma solução de DQ $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ nos diferentes eletrodos: GCE (-), MWCNTs-DHP/GCE (-), AuNPs/GCE (-), AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE (-), em eletrólito suporte tampão fosfato pH 6,0, incremento de potencial = 50 mV, tempo de pulso = 10 ms, velocidade de varredura = 10 mV s⁻¹.34

FIGURA 3.5 - Voltamogramas por DP obtidos para a construção da curva analítica do DQ empregando o eletrodo proposto para as seguintes concentrações de DQ $1,8 \times 10^{-7}$ (1), $2,5 \times 10^{-7}$ (2), $3,2 \times 10^{-7}$ (3), $6,2 \times 10^{-7}$ (4), $9,1 \times 10^{-7}$ (5), $1,2 \times 10^{-6}$ (6), $1,5 \times 10^{-6}$ (7), $1,8 \times 10^{-6}$ (8), $2,5 \times 10^{-6}$ (9) e $3,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (10). O eletrólito suporte empregado foi tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6,0), $v = 20$ mV s⁻¹, $t = 15$ ms e $\alpha = 75$ mV e a inserção é a curva analítica obtida.36

FIGURA 3.6 – Análise das componentes (catódica (-) e anódica(-) e a corrente resultante (-)) no voltamogramas de SW para uma solução de DQ $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0), $f = 50$ Hz, $\alpha = 50$ mV e $\Delta E_s = 3$ mV.....37

FIGURA 3.7 – Em vermelho, dependência da I_p vs. $f^{1/2}$. Em azul dependência do E vs. $\log f$38

FIGURA 3.8 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de DQ ($3,1 \times 10^{-8}$ (1), $4,1 \times 10^{-8}$ (2), $4,9 \times 10^{-8}$ (3), $9,1 \times 10^{-8}$ (4), $1,3 \times 10^{-7}$ (5), $1,7 \times 10^{-7}$ (6), $2,1 \times 10^{-7}$ (7), $3,1 \times 10^{-7}$ (8), $4,1 \times 10^{-7}$ (9), $8,8 \times 10^{-7}$ (10), $1,3 \times 10^{-6}$ (11), $1,7 \times 10^{-6}$ (12), $2,1 \times 10^{-6}$ (13) e $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) para a construção da curva analítica em eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, $f = 75$ Hz, $\alpha = 75$ mV e $\Delta E_s = 3$ mV, inserida curva analítica.....40

FIGURA 3.9 - Voltamogramas de DP obtidos para a construção da curva analítica do DQ empregando o eletrodo comercial AuNPs-MWCNTs/SPE para as seguintes concentrações de DQ (1) $3,0 \times 10^{-7}$; (2) $5,0 \times 10^{-7}$; (3) $7,0 \times 10^{-7}$; (4) $1,0 \times 10^{-6}$; (5) $3,0 \times 10^{-6}$; (6) $5,0 \times 10^{-6}$; (7) $7,0 \times 10^{-6}$ e (8) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, sendo o eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6,0, $v = 20$ mV s⁻¹, $t = 15$ ms e $\alpha = 75$ mV, inserida a curva analítica.....41

FIGURA 3.10 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de DQ ((1) $5,0 \times 10^{-8}$; (2) $1,0 \times 10^{-7}$; (3) $3,0 \times 10^{-7}$; (4) $5,0 \times 10^{-7}$; (5) $7,0 \times 10^{-7}$; (6) $1,0 \times 10^{-6}$; (7)

$3,0 \times 10^{-6}$; (8) $5,0 \times 10^{-6}$; (9) $7,0 \times 10^{-6}$ e (10) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) usadas para a construção da curva analítica em eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, $f = 75$ Hz, $\alpha = 75$ mV e $\Delta E_s = 3$ mV, inserida curva analítica.....42

FIGURA 4.1 - Voltamogramas cíclicos do BDDE para uma solução de LIN $2,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com pré-tratamento catódico (-) e anódico (-) em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ ($v = 50$ mV s⁻¹, $\Delta E_s = 3$ mV).51

FIGURA 4.2 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) BDDE e (B) PtNPs/BDDE.....52

FIGURA 4.3 - Histograma relacionando o número de PtNPs obtidas sobre a superfície do BDDE em função de seu diâmetro em nanômetros.53

FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução padrão de LIN $2,4 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ (pH 2,0) empregando o BDDE pré-tratado catódicamente em diferentes v : 5 – 500 mV s⁻¹. Inserção: Dependência linear entre I_p vs. $v^{1/2}$54

FIGURA 4.5 - Análise das componentes (catódica (-) e anódica(-) e a corrente resultante (-)) no voltamogramas de SW para uma solução de LIN $7,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em eletrólito suporte tampão BR pH 2,0, $f = 50$ s⁻¹, $\alpha = 50$ mV e $\Delta E_s = 3$ mV.55

FIGURA 4.6 - Voltamogramas de SW obtidos por sucessivas adições de LIN ($4,7 \times 10^{-7}$ (1), $5,6 \times 10^{-7}$ (2), $9,2 \times 10^{-7}$ (3), $1,5 \times 10^{-6}$ (4), $1,9 \times 10^{-6}$ (5), $2,4 \times 10^{-6}$ (6), $3,3 \times 10^{-6}$ (7), $4,1 \times 10^{-6}$ (8) e $6,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (9)) em tampão BR pH 2,0, $f = 75$ Hz, $\alpha = 40$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV. Curva analítica inserida.56

FIGURA 4.7 - Voltamogramas de DP obtidos para sucessivas adições de LIN ($5,6 \times 10^{-7}$ (1), $9,2 \times 10^{-7}$ (2), $1,5 \times 10^{-6}$ (3), $1,9 \times 10^{-6}$ (4), $2,4 \times 10^{-6}$ (5), $3,3 \times 10^{-6}$ (6), $4,1 \times 10^{-6}$ (7), $5,0 \times 10^{-6}$ (8), $6,6 \times 10^{-6}$ (9), $9,0 \times 10^{-6}$ (10) e $1,1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (11)) em tampão BR pH 2,0, $t = 3$ mV s⁻¹; $\alpha = 100$ mV; $v = 15$ mV s⁻¹. Inserida curva analítica.....57

FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos para uma solução de LIN $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ sobre o BDDE (-) e sobre o PtNPs/BDDE (-) em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ ($v = 50$ mV s⁻¹, $\Delta E_s = 3$ mV).59

FIGURA 4.9 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de LIN ($2,1 \times 10^{-6}$ (1), $2,7 \times 10^{-6}$ (2), $3,3 \times 10^{-6}$ (3), $3,8 \times 10^{-6}$ (4), $5,3 \times 10^{-6}$ (5), $6,6 \times 10^{-6}$ (6), $9,4 \times 10^{-6}$ (7), $1,5 \times 10^{-5}$ (8), $2,0 \times 10^{-5}$ (9), $2,6 \times 10^{-5}$ (10) e $3,7 \times 10^{-5}$ (11), $6,4 \times 10^{-5}$ (12) e $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (13)) em tampão BR pH 2,0, $f = 50 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$. Inserida a curva analítica do LIN empregando o eletrodo de PtNP/BDDE por SWV.....61

FIGURA 4.10 - Voltamogramas de DP em diferentes concentrações de LIN ($6,1 \times 10^{-7}$ (1), $9,0 \times 10^{-7}$ (2), $1,5 \times 10^{-6}$ (3), $2,1 \times 10^{-6}$ (4), $2,7 \times 10^{-6}$ (5), $3,3 \times 10^{-6}$ (6), $3,8 \times 10^{-6}$ (7), $5,3 \times 10^{-6}$ (8), $6,6 \times 10^{-6}$ (9), $9,4 \times 10^{-6}$ (10), $1,5 \times 10^{-5}$ (11), $2,1 \times 10^{-5}$ (12), $2,6 \times 10^{-5}$ (13), $3,2 \times 10^{-5}$ (14), $3,7 \times 10^{-5}$ (15), $6,4 \times 10^{-5}$ (16) e $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (17)) em tampão BR pH 2,0. Inserida curva analítica do LIN empregando o eletrodo de PtNP/BDDE por DPV ($t = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\alpha = 100 \text{ mV}$; $v = 7,5 \text{ mV s}^{-1}$).62

FIGURA 5.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) GCE e (B) PtNPs-DHP/GCE.....71

FIGURA 5.2 - Perfis voltamétricos obtidos por voltametria cíclica em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$: Comparação entre os eletrodos de Pt (—) e PtNPs-DHP/GCE (---).72

FIGURA 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução do herbicida LIN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,2; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, empregando (—) Pt-DHP/GCE, (---) Pt, (---) GCE e (---) DHP/GCE.73

FIGURA 5.4 – Mecanismo proposto para a oxidação do LIN.74

FIGURA 5.5 - Voltamogramas de DP para diferentes concentrações de LIN ((1) $2,6 \times 10^{-7}$, (2) $5,3 \times 10^{-7}$, (3) $7,6 \times 10^{-7}$, (4) $9,9 \times 10^{-7}$, (5) $1,9 \times 10^{-6}$, (6) $2,8 \times 10^{-6}$, (7) $4,5 \times 10^{-6}$ e (8) $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 ($\alpha = 75 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $t = 10 \text{ ms}$). Inserido: Curva analítica do LIN empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.....76

FIGURA 5.6 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de LIN ((1) $1,0 \times 10^{-9}$, (2) $2,0 \times 10^{-9}$, (3) $5,0 \times 10^{-9}$, (4) $7,5 \times 10^{-9}$, (5) $9,9 \times 10^{-9}$, (6) $1,9 \times 10^{-8}$, (7) $2,9 \times 10^{-8}$, (8) $3,8 \times 10^{-8}$, (9) $4,8 \times 10^{-8}$, (10) $5,6 \times 10^{-8}$, (11) $6,5 \times 10^{-8}$, (12) $7,4 \times$

$10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0. Inserido: Curva analítica do LIN empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.77

FIGURA 5.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de CBZ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,2; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ Pt (-), GCE (-), DHP/GCE (-) e PtNPs-DHP/GCE (-).81

FIGURA 5.8 – Mecanismo proposto para a oxidação de CBZ.81

FIGURA 5.9 - Curva analítica obtida para sucessivas adições de o CBZ ((1) $1,7 \times 10^{-7}$, (2) $2,6 \times 10^{-7}$, (3) $5,4 \times 10^{-7}$, (4) $7,6 \times 10^{-7}$, (5) $9,9 \times 10^{-7}$, (6) $1,9 \times 10^{-6}$, (7) $2,8 \times 10^{-6}$ e (8) $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) empregando o PtNPs-DHP/GCE por DPV em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 ($\alpha = 75 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $t = 5 \text{ ms}$).83

FIGURA 5.10 - Voltamogramas de SW para diferentes adições de CBZ ($5,0 \times 10^{-9}$ (1), $7,4 \times 10^{-9}$ (2), $9,9 \times 10^{-9}$ (3), $1,5 \times 10^{-8}$ (4), $2,0 \times 10^{-8}$ (5), $2,4 \times 10^{-8}$ (6), $2,9 \times 10^{-8}$ (7), $3,8 \times 10^{-8}$ (8), $4,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (9)) em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0. Inserido: Curva analítica do carbendazim empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.84

FIGURA 6.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) MWCNTs-DHP/GCE (B) NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (C) NiONPs/GCE.94

FIGURA 6.2 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura. Inserida: $\log I_p$ vs. $\log v$95

FIGURA 6.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de (A) DA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) EP $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ empregando GCE (-), MWCNTs-DHP/GCE (-) e NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (-). (C) Sobreposição dos voltamogramas obtidos para DA (-) e EP (-) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.97

FIGURA 6.4 - Voltamogramas cíclicos para (A) DA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) EP $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE em diferentes v : (1) 20; (2) 30; (3) 40; (4) 50; (5) 75; (6) 100; (7) 125; (8) 150; (9) 200 mV s^{-1} . Inset: I_p vs. $v^{1/2}$ 98

FIGURA 6.5 - Voltamogramas de DP obtidos em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 7,0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para (A) diferentes concentrações de EP ((1) 3,0 × 10⁻⁷, (2) 4,9 × 10⁻⁷, (3) 6,9 × 10⁻⁷, (4) 9,8 × 10⁻⁷, (5) 2,9 × 10⁻⁶, (6) 4,9 × 10⁻⁶, (7) 6,8 × 10⁻⁶ e (8) 9,7 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) fixando DA em 2,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ (B) diferentes concentrações de DA ((1) 7,0 × 10⁻⁸, (2) 1,0 × 10⁻⁷, (3) 3,0 × 10⁻⁷, (4) 4,9 × 10⁻⁷, (5) 6,9 × 10⁻⁷, (6) 9,8 × 10⁻⁷, (7) 2,9 × 10⁻⁶, (8) 4,9 × 10⁻⁶ e (9) 6,8 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) fixando EP em 1,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ e (C) diferentes concentrações de EP ((1) 3,0 × 10⁻⁷, (2) 4,9 × 10⁻⁷, (3) 6,8 × 10⁻⁷, (4) 9,7 × 10⁻⁷, (5) 2,9 × 10⁻⁶, (6) 4,8 × 10⁻⁶, (7) 6,7 × 10⁻⁶ e (8) 9,5 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) e DA ((1) 7,0 × 10⁻⁸, (2) 1,0 × 10⁻⁷, (3) 2,9 × 10⁻⁷, (4) 4,8 × 10⁻⁷, (5) 6,8 × 10⁻⁷, (6) 9,6 × 10⁻⁷, (7) 2,9 × 10⁻⁶ e (8) 4,7 × 10⁻⁶ mol L⁻¹). Inserida as respectivas curvas analíticas. 100

FIGURA 6.6 - Voltamogramas de SW obtidos em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 7,0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (A) para diferentes concentrações de EP ((1) 9,8 × 10⁻⁷; (2) 2,9 × 10⁻⁶, (3) 4,9 × 10⁻⁶, (4) 6,8 × 10⁻⁶, (5) 9,7 × 10⁻⁶, (6) 2,9 × 10⁻⁵, (7) 4,8 × 10⁻⁶ e (8) 6,8 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) fixando a concentração de DA em 2,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ (B) para diferentes concentrações de DA ((1) 7,0 × 10⁻⁸, (2) 1,0 × 10⁻⁷, (3) 3,0 × 10⁻⁷, (4) 4,9 × 10⁻⁷, (5) 6,9 × 10⁻⁷, (6) 9,8 × 10⁻⁷, (7) 2,9 × 10⁻⁶, (8) 4,9 × 10⁻⁶, (9) 6,8 × 10⁻⁶ e (10) 9,7 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) fixando a concentração de EP em 5,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ e (C) para diferentes concentrações de EP ((1) 7,0 × 10⁻⁷, (2) 9,8 × 10⁻⁷, (3) 2,9 × 10⁻⁶, (4) 4,9 × 10⁻⁶, (5) 6,8 × 10⁻⁶, (6) 9,7 × 10⁻⁶, (7) 2,9 × 10⁻⁵ e (8) 4,8 × 10⁻⁵ mol L⁻¹) e DA ((1) 7,0 × 10⁻⁸, (2) 1,0 × 10⁻⁷, (3) 3,0 × 10⁻⁷, (4) 4,9 × 10⁻⁷, (5) 6,8 × 10⁻⁷, (6) 9,6 × 10⁻⁷, (7) 2,8 × 10⁻⁶ e (8) 4,8 × 10⁻⁶ mol L⁻¹). Inserida as respectivas curvas analíticas..... 102

FIGURA 7.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) GF e (B) GR, Imagens obtidas por MET da superfície do GF (C e E) e do GR (E e F)..... 112

FIGURA 7.2 - Espectros Raman ($\lambda = 632$ nm com potência de 0.9 mW) empregando o grafeno (A) e para o grafite (B) utilizados para fabricação dos eletrodos de pasta. 113

FIGURA 7.3 - Espectros de XPS (regiões; C1s, (A e C) e O1s,(B e D)) para o GF e GR empregados na fabricação dos eletrodos de pasta. 114

FIGURA 7.4 – Voltamogramas cíclicos obtidos empregando GFPE (–) e GRPE (–) para (A), Hexacianoferrato(II) de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (C) cloreto de hexamin rutênio (III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; e (E) cloreto de hexacloroiridiato (III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, vs. SCE. (B), (D) e (F) mostram a análise da ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para cada sonda eletroquímica utilizada em (A), (C) e (E) respectivamente, empregando GFPE (■) e GRPE (●).116

FIGURA 7.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se GFPE (–) e GRPE (–) para (A), $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AU em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, vs. SCE. B e D mostram os gráficos de ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para cada analito utilizado (AA e AU) respectivamente, empregando GFPE (■) e GRPE (●).120

FIGURA 7.6 - Voltamogramas lineares obtidos para a construção da curva analítica para AA empregando GFPE (A) e GRPE (B) e as respectivas curvas de analíticas (F) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7) e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (C) e (D) mostram os voltamogramas obtidos para AA em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7) e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ e em (E) as respectivas curvas analíticas empregando GFPE (●) e GRPE (■).122

FIGURA 8.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do 3D-GF em diferentes ampliações: (A) $100 \mu\text{m}$; (B) $10 \mu\text{m}$ e (C) $1 \mu\text{m}$128

FIGURA 8.2 - Espectro Raman ($\lambda = 632 \text{ nm}$ com potência de 0.9 mW) para o 3D-GF.129

FIGURA 8.3 - Espectro de XPS (regiões; C1s, A e O1s, B) para o 3D-GF.130

FIGURA 8.4 - Fotografias do 3D-GF sendo introduzido em solução aquosa (A); e em (B) uma única gota de água deionizada sobre a superfície do 3D-GF, o qual exibe um ângulo de contato de 120° entre a superfície e a borda inferior da gota.131

FIGURA 8.5 - Fotografias obtidas empregando o 3D-GF no estudo da capacidade oleofílica: (A) gota de 3-octanol (com adição de iodo) sob a superfície aquosa; (B) 3D-GF posicionado; (C) 3D-GF é introduzido na gota de 3-octanol; (D) solução aquosa após o experimento.132

- FIGURA 8.6 - Imagens obtidas por MEV da superfície do 3D-RVC em diferentes magnitudes: (A) 100 μm e (B) 10 μm 133
- FIGURA 8.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando hexacianoferrato(II) de potássio $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para v de $5\text{--}500 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE. 134
- FIGURA 8.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando cloreto de hexamin rutênio (III) $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para v de $5\text{--}500 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE. 136
- FIGURA 8.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando ferroceno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em [C4mim][NTf2] para v de $5\text{--}500 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE. 137
- FIGURA 8.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (—) e 3D-GF (—) utilizando TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-3}$ em [C4mim][NTf2] para $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE. 138
- FIGURA 8.11 - Análise da ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para o primeiro pico do TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (A) [C4mim][NTf2]; (B) [C4mim][BF4]; e (C) [C4mim][PF6], empregando 3D-GF(●) e 3D-RVC (■). 139
- FIGURA 8.12 – Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-GF em: [C4mim][NTf2] (—); [C4mim][BF4] (—); e [C4mim][PF6] (—) para uma solução de TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (vs. SCE). 140

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO NANOMATERIAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE INTERESSE FARMACÊUTICO E AMBIENTAL

Nesta tese descreve-se o desenvolvimento de novos sensores utilizando nanomateriais. Inicialmente, um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados imobilizados em um filme de dihexadecil hidrogenofosfato foi proposto e aplicado para a determinação de diquat em águas naturais por voltametria de onda quadrada (SWV). A curva analítica apresentou uma faixa linear no intervalo de concentrações de $3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção ($3 \sigma_{\text{branco}}$ /inclinação da curva analítica) de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. O desempenho deste eletrodo proposto foi comparado com o desempenho do eletrodo impresso (screen printed) comercial. Em seguida, a determinação de linuron em amostras de águas naturais e em produtos comerciais foi realizada com sucesso utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro, apresentando ampla faixa linear, boa repetibilidade, sensibilidade e estabilidade. Além disso, o eletrodo teve suas características analíticas comparadas com o mesmo eletrodo modificado com nanopartículas de platina. Um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de dihexadecil hidrogenofosfato contendo nanopartículas de platina foi desenvolvido para a determinação de linuron e carbendazim em amostras de águas naturais, suco de laranja e produto comercial. As voltametrias de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV) foram avaliadas, sendo que os limites de detecção obtidos foram de $6,1 \times 10^{-10}$ e $1,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para linuron e carbendazim utilizando a SWV, respectivamente, sendo os resultados obtidos concordantes a um nível de confiança de 95 % com os resultados obtidos empregando-se cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de dihexadecil hidrogenofosfato contendo nanopartículas de óxido de níquel e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados foi fabricado e aplicado na determinação simultânea de dopamina e epinefrina por DPV. As curvas analíticas obtidas apresentaram faixas lineares de $7,0 \times 10^{-8}$ a $4,8 \times 10^{-6}$ e $3,0 \times 10^{-7}$ a $9,5 \times 10^{-6}$ para dopamina e epinefrina, respectivamente. Analisaram-se três diferentes

amostras sintéticas de fluidos biológicos a saber: fluido pulmonar, cerebrospinal e soro humano, os quais apresentaram desvio padrão relativos aceitáveis para os testes de adição e recuperação. Nesta tese também foram fabricados eletrodos de pasta de grafeno e de pasta de grafite. Inicialmente, o grafeno e grafite foram caracterizados morfologicamente (RAMAN e XPS), assim como as pastas obtidas. Ademais, os sensores propostos foram caracterizados eletroquimicamente empregando-se o hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio(III) e hexacloroiridiato (III) de sódio. Construíram-se curvas analíticas para o ácido ascórbico e ácido úrico e observou-se que não houve vantagens analíticas significativas quando se substitui o grafeno pelo grafite nas pastas. A eletroquímica dos eletrodos tridimensionais de grafeno e carbono vítreo reticulado foi explorada pela primeira vez neste trabalho. Observou-se que, devido à natureza hidrofóbica do eletrodo tridimensional de grafeno, a sua aplicação não é favorável em soluções aquosas. Por outro lado, este material apresentou boas características eletroquímicas utilizando líquidos iônicos como eletrólito suporte, apresentando uma melhor velocidade de transferência heterogênea de elétrons e maior magnitude de corrente quando se empregaram as seguintes sondas eletroquímicas: hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio (III), ferroceno e N,N,N',N'-tetrametil-para-fenilenediamina.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS USING NANOMATERIALS FOR THE DETERMINATION OF PHARMACEUTICAL AND ENVIRONMENTAL SPECIES

In this work the development of new sensors using nanomaterials is described. Glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles and functionalized multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl phosphate film was fabricated and applied to determine diquat in natural water samples by square wave voltammetry (SWV). The analytical curve was linear in the diquat concentration range from 3.1×10^{-8} to 3.0×10^{-6} mol L⁻¹ with a limit of detection ($3 \sigma_{\text{blank}}/\text{slope}$ of analytical curve) of 1.4×10^{-8} mol L⁻¹. The performance of this electrode was compared with a commercially screen printed electrode from dropsens. The determination of linuron in natural water samples and commercial products was successfully performed using the boron doped diamond with good linear range, repeatability, sensitivity and stability. Moreover, the electrode had the analytical characteristics compared with the same electrode modified with platinum nanoparticles. A glassy carbon electrode with dihexadecyl phosphate film containing platinum nanoparticles was developed to determine linuron and carbendazim in natural waters, orange juice and commercial products by pulse differential voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV) techniques. The detection limits obtained were 6.1×10^{-10} and 1.5×10^{-9} mol L⁻¹ for linuron and carbendazim using SWV, respectively, and the obtained results were in agreement at a 95% confidence level with those results obtained using a high performance liquid chromatography method. Glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles and functionalized multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl phosphate film was fabricated and applied to the simultaneous determination of dopamine and epinephrine by DPV. The analytical curve obtained shown a linear range from 7.0×10^{-8} to 4.8×10^{-6} and 3.0×10^{-7} to 9.5×10^{-6} mol L⁻¹ for dopamine and epinephrine, respectively. Both analytes were determined in three different synthetic samples of biological fluids (lung fluid, cerebrospinal fluid and human serum) with an acceptable relative standard deviation for the addition and recovery test.

Graphene and graphite paste electrodes were also investigated in this thesis. Initially, graphene and graphite were characterized morphologically (RAMAN and XPS), as the obtained pastes. Moreover, the proposed paste electrodes were characterized electrochemically through well-known electrochemical probes as hexacyanoferrate (II) potassium, hexamine ruthenium chloride (III) and hexachloroiridiate (III) sodium. After this study, analytical curves for ascorbic and uric acids were built. It was observed that no significant analytical advantages were obtained when graphite was replaced by graphene in the pastes. The electrochemical of graphene and reticulated vitreous carbon three-dimensional electrodes was first explored in this work. It was observed that due to the hydrophobic nature of the graphene three-dimensional electrode, its application is not favorable in aqueous solutions. Furthermore, this material showed good electrochemical characteristics using ionic liquids as supporting electrolyte, better HET and higher current to electrochemical probes hexacyanoferrate (II) potassium, hexamine ruthenium (III) chloride, ferrocene and N,N,N',N'-tetramethyl-*p*-phenylenediamine compared with the three-dimensional reticulated vitreous carbon electrode.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	2
1.1	Nanopartículas metálicas.....	2
1.2	Nanotubos de carbono.....	5
1.2.1	Síntese dos nanotubos de carbono	8
1.2.2	Tratamento químico dos nanotubos de carbono	9
1.3	Dihexadecilhidrogenofosfato	11
1.4	Grafeno.....	11
1.4.1	Síntese do grafeno	12
1.5	Eletrodos tridimensionais baseados em carbono	14
1.6	Líquido iônico	15
1.7	Diquat	16
1.8	Linuron.....	18
1.9	Carbendazim	20
1.10	Dopamina	21
1.11	Epinefrina	21
1.11.1	Métodos analíticos para a determinação silmultânea de dopamina e epinefrina.....	22
2	OBJETIVOS.....	25
3	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro, nanotubos de carbono e filme de dihexadecil hidrogenofosfato para a determinação de diquat	27
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
3.2	PARTE EXPERIMENTAL	27
3.2.1	Reagentes	27
3.2.2	Medidas eletroquímicas	28
3.2.3	Célula eletroquímica	28
3.2.4	Eletrodos	28
3.2.5	Morfologia.....	28
3.2.6	Funcionalização dos nanotubos de carbono (tratamento ácido)	28
3.2.7	Preparação das nanopartículas de ouro	29
3.2.8	Preparação do sensor AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	29
3.2.9	Preparação das amostras de arroz fortificadas.....	30
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

3.3.1	Caracterização morfológica do eletrodo modificado AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE	30
3.3.2	Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE	31
3.3.3	Comportamento eletroquímico do Diquat sobre os diferentes eletrodos	33
3.3.4	Determinação de Diquat por voltametria de pulso diferencial (DPV) com AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	35
3.3.5	Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial	35
3.3.6	Determinação de Diquat por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE	36
3.3.7	Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada ..	39
3.3.8	Determinação de Diquat por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o AuNPs-MWCNTs/SPE	40
3.3.9	Determinação de Diquat por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o AuNPs-MWCNTs/SPE	41
3.3.10	Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação de Diquat empregando AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	42
3.3.11	Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação ...	43
3.3.12	Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura.....	44
3.4	CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 3	45
4	Comparação do desempenho analítico do eletrodo de diamante dopado com boro com o eletrodo de diamante dopado com boro modificado com nanopartículas de platina na determinação de linuron em amostras de água naturais e produto comercial.....	48
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48
4.2	PARTE EXPERIMENTAL	48
4.2.1	Reagentes	48
4.2.2	Medidas eletroquímicas e análises cromatográficas.....	48
4.2.3	Célula eletroquímica	49
4.2.4	Eletrodos	49
4.2.5	Morfologia.....	49
4.2.6	Síntese das nanopartículas de platina	49
4.2.7	Tratamento do eletrodo de BDDE	49
4.2.8	Preparação das amostras.....	50
4.2.9	Método de referência.....	50
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

4.3.1	Efeito do pré-tratamento do BDDE sobre a resposta eletroquímica do linuron.....	50
4.3.2	Caracterização física do eletrodo PtNPs/BDDE	51
4.3.3	Efeito do eletrólito e da velocidade de varredura sobre a resposta eletroquímica para o linuron	53
4.3.4	Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o BDDE	54
4.3.5	Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) para a determinação de linuron	55
4.3.6	Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para a determinação de linuron.....	56
4.3.7	Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação de linuron empregando BDDE.....	58
4.3.8	Caracterização eletroquímica e comparação entre o BDDE e PtNP/BDDE	58
4.3.9	Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o PtNP/BDDE	60
4.3.10	Determinação de linuron por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o PtNP/BDDE	61
4.3.11	Comparação entre BDDE e PtNP/BDDE	62
4.3.12	Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação ...	63
4.3.13	Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos neste estudo com os encontrados na literatura	64
4.4	CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 4	65
5	Eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de dihexadecil hidrogenofosfato e nanopartículas de platina para a determinação de linuron e carbendazim	68
5.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	68
5.2	PARTE EXPERIMENTAL	68
5.2.1	Reagentes	68
5.2.2	Equipamentos.....	68
5.2.3	Célula eletroquímica	69
5.2.4	Eletrodos	69
5.2.5	Morfologia.....	69
5.2.6	Síntese das nanopartículas de platina	69
5.2.7	Preparação do eletrodo PtNPs-DHP/GCE	70
5.2.8	Amostras	70

5.2.9 Método de referência.....	70
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.3.1 Caracterização física do eletrodo modificado PtNPs-DHP/GCE	71
5.3.2 Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado PtNPs-DHP/GCE ...	72
5.3.3 Resposta eletroquímica do linuron sobre o eletrodo PtNPs-DHP/GCE	73
5.3.4 Efeito do eletrólito suporte	74
5.3.5 Determinação de linuron por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o PtNPs-DHP/GCE	75
5.3.6 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial	75
5.3.7 Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE	76
5.3.8 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada ..	77
5.3.9 Comparação entre as técnicas DPV e SWV para a determinação de linuron	78
5.3.10 Estudo de interferentes em potencial e aplicação do método empregando o PtNPs-DHP/GCE na determinação de linuron em amostras de águas naturais e amostra comercial	78
5.3.11 Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos no método proposto com os resultados encontrados em outros trabalhos da literatura	79
5.3.12 Resposta eletroquímica do carbendazim sobre o eletrodo PtNPs-DHP/GCE	80
5.3.13 Efeito do pH.....	81
5.3.14 Determinação de carbendazim por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE	82
5.3.15 Curva analítica empregando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial	82
5.3.16 Determinação de carbendazim por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE	83
5.3.17 Curva analítica empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada	84
5.3.18 Comparação entre as técnicas DPV e SWV para a determinação de carbendazim	85
5.3.19 Estudo de interferentes em potencial e aplicação do método empregando o PtNPs-DHP/GCE na determinação de carbendazim em amostras de águas naturais e de suco de laranja comercial	86
5.3.20 Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura.....	87
5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 5	87

6 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de óxido de níquel, nanotubos de carbono e filme de dihexadecil hidrogenofosfato para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina.....	90
6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	90
6.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	90
6.2.1 Reagentes.....	90
6.2.2 Medidas eletroanalíticas.....	91
6.2.3 Célula eletroquímica.....	91
6.2.4 Eletrodos.....	91
6.2.5 Morfologia.....	91
6.2.6 Funcionalização dos nanotubos de carbono (tratamento ácido).....	91
6.2.7 Preparação das nanopartículas de óxido de níquel e do sensor NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	92
6.2.8 Preparação das amostras sintéticas de fluidos biológicos.....	92
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
6.3.1 Caracterização morfológica do eletrodo modificado NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	93
6.3.2 Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	94
6.3.3 Comportamento eletroquímico da dopamina e epinefrina nos diferentes eletrodos.....	95
6.3.4 Determinação simultânea de dopamina e epinefrina por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando-se NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	98
6.3.5 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial.....	99
6.3.6 Determinação simultânea de dopamina e epinefrina por voltametria de onda quadrada (SWV) com NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	101
6.3.7 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada.....	101
6.3.8 Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação simultânea de dopamina e epinefrina empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.....	103
6.3.9 Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação ...	104
6.3.10 Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura.....	105
6.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 6.....	107
7 Fabricação de eletrodos a base de carbono: grafite vs. grafeno.....	109
7.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	109
7.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	109

7.2.1	Reagentes	109
7.2.2	Medidas eletroanalíticas	109
7.2.3	Célula eletroquímica	110
7.2.4	Eletrodos	110
7.2.5	Morfologia.....	110
7.2.6	Preparação das pastas de grafeno e de grafite	111
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
7.3.1	Caracterização física dos eletrodos de pasta de grafeno e de pasta de grafite	111
7.3.2	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de pasta de grafeno e pasta de grafite	115
7.3.3	Comportamento eletroquímico do ácido áscorbico e ácido úrico empregando-se os eletrodos de pasta de grafeno e de pasta de grafite	119
7.3.4	Determinação de ácido ascórbico e ácido úrico por voltametria linear empregando o eletrodo de pasta de grafeno e de pasta de grafite	120
7.4	CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 7	123
8	Estudo morfológico e eletroquímico de eletrodos 3D baseados em carbono visando sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos em meios aquosos e não aquosos	125
8.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	125
8.2	PARTE EXPERIMENTAL	125
8.2.1	Reagentes	125
8.2.2	Medidas eletroquímicas	126
8.2.3	Célula eletroquímica	126
8.2.4	Eletrodos	126
8.2.5	Morfologia.....	126
8.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
8.3.1	Caracterização física do eletrodo 3D-GF	127
8.3.2	Caracterização morfológica do eletrodo 3D de carbono vítreo reticulado	132
8.3.3	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de 3D-GF e 3D-RVC em meio aquoso.....	134
8.3.4	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de 3D-GF e 3D-RVC em meio não-aquoso.....	137
8.4	CONCLUSÕES	140
9	CONCLUSÕES GERAIS.....	142
9.1	CONCLUSÕES GERAIS	142

10REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146
------------------------------------	-----

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas metálicas

A nanotecnologia tem se revelado como uma nova fronteira do conhecimento científico, congregando técnicas, conhecimentos e conceitos fundamentais da química, física, ciência dos materiais e bioquímica, entre outras. A concepção e o estudo de arquiteturas supramoleculares, ou seja, nano e microestruturas com forma, tamanho e composição superficial conhecida e controlada, tem sido objeto de grande interesse e um dos principais propulsores dos avanços verificados na área da nanotecnologia. De maneira direta, pode-se apoiar a nanociência e nanotecnologia sobre um grande pilar: o fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material¹.

Nanopartículas (NPs) são compostos formados por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho bastante reduzido (entre 1 a 100 nm) e intermediário entre o átomo e o sólido estendido². Como consequência de seu tamanho finito, diferentes propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas. Desta maneira, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (bulk), possibilitando a potencial aplicação em vários campos tecnológicos³⁻⁵. Como exemplos de nanomateriais, podem-se destacar os nanotubos, nanofios, nanopartículas de semicondutores e metais, grafeno entre outros. As NPs têm sido amplamente estudadas para o emprego em áreas distintas, a saber: ambiental, farmacêutica, médica, cosmética, energética entre outras^{6,7}.

O estudo das NPs não é trivial, tanto do ponto de vista experimental quanto do teórico, pois o tamanho extremamente reduzido dificulta sua caracterização pelo meio das técnicas convencionais. Além disso, é importante a obtenção de amostras com distribuição estreita de tamanho, ou seja, amostras ideais^{4,8}.

Estudos provam que as NPs em sistemas ideais são suscetíveis de formar arranjos bi e tridimensionais. Estas estruturas aglomeradas possuem propriedades físicas e químicas diferentes das nanopartículas isoladas e do equivalente macroscópico⁸. Tais propriedades podem ser amplamente exploradas

na busca de sensores eletroquímicos com maior sensibilidade e seletividade para determinadas espécies de interesse.

NPs apresentam alta área superficial e, portanto, alta energia superficial. Durante a síntese, as partículas tendem a se aglomerarem e crescerem, diminuindo assim a energia total do sistema. Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir NPs não-aglomeradas, normalmente se utilizam dois mecanismos básicos de estabilização: (i) repulsão por cargas elétricas e/ou (ii) adição de um material estabilizante. No primeiro caso, as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada e, no segundo caso, as partículas não se agregam por possuírem nas suas superfícies um agente protetor, conhecido como passivante. O passivante impede a aglomeração das partículas fazendo uso do efeito estérico. Dentre os materiais usados como passivantes, podem ser citados os surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares, apolares e polímeros^{8,9}. NPs metálicas passivadas por diferentes moléculas orgânicas têm sido estudadas nos últimos anos, no que diz respeito a métodos de síntese, influência da camada passivadora nas propriedades, e interações entre NPs para formar supercristais¹⁰⁻¹⁴. A obtenção de amostras nanoestruturadas próximas a um sistema modelo é extremamente difícil e, sendo assim, o estudo para a obtenção de novos materiais nanoparticulados é de extrema importância.

De maneira geral, existem duas formas para a produção de NPs. Os métodos físicos ou também comumente denominados de *top down*, que consistem na fragmentação das partículas no estado macro até chegarem à escala nanométrica. Já as sínteses químicas ou *bottom up*, apoiam-se em reações químicas e utilização de precursores moleculares ou atômicos¹⁵. Na FIGURA 1.1 é apresentado um esquema representativo das duas estratégias de obtenção de NPs. O grande benefício do método *bottom up* é de ser mais fácil e propiciar maior controle do tamanho e forma, alcançando-se assim partículas de tamanho menor do que as obtidas pelo método *top down*.

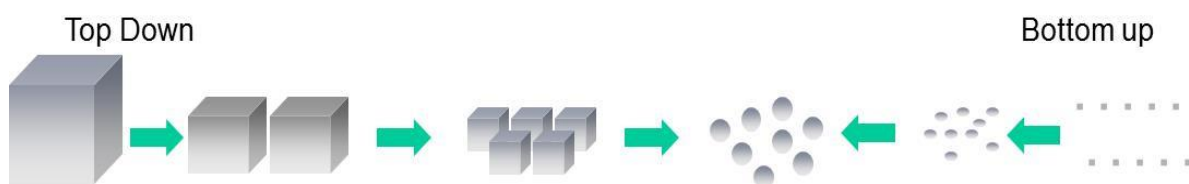
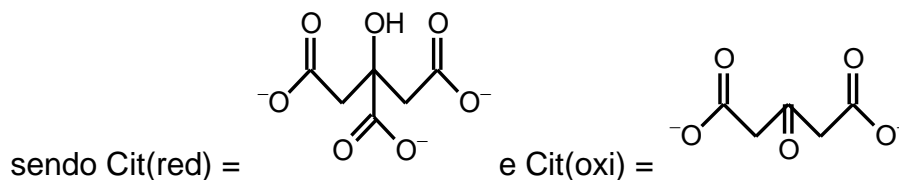
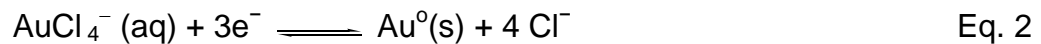
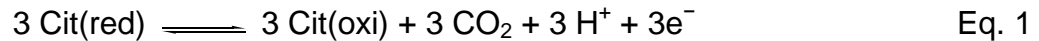


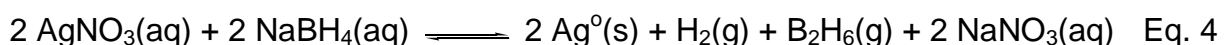
FIGURA 1.1 – Representação esquemática das rotas de obtenção de NPs pelos métodos *top down* e *bottom up*.

O método mais empregado de obtenção de diversas NPs (ouro, prata, platina, ródio) é o método de TURKEVICH¹⁶ ou também chamado de método do citrato, que consiste em uma reação de óxido-redução (em meio aquoso) entre o citrato e o sal solúvel do cátion metálico de interesse, como o cloreto ácido de ouro(III) (HAuCl₄), por exemplo. A Equação 3 apresenta a reação de óxido-redução entre o citrato e o sal de ouro:



Este procedimento é simples, rápido, reproduzível (capaz de gerar NPs com tamanhos de 20 nm aproximadamente), de baixo custo e seguro (reação realizada em meio aquoso). Outra substancial vantagem do método proposto por Turkevich é que o ânion (citrato) além de se comportar como redutor do sal metálico é também o agente estabilizante das NPs, não sendo necessária desta maneira a adição de estabilizantes¹⁶. Além do citrato, outros agentes redutores podem ser empregados, dentre eles o ácido ascórbico ou ácido tartárico.

Um método também empregado na síntese de NPs é a redução através do uso do borohidreto de sódio^{16,17} utilizando íons citrato como estabilizante. Outra maneira de se estabilizar as NPs pode ser realizada através da adição de excesso de borohidreto de sódio, onde, o borohidreto permanecerá adsorvido na superfície das NPs, que se encontrarão carregadas negativamente, dificultando assim, a agregação das NPs devido à repulsão entre elas. A Equação 4 apresenta a reação de óxido-redução entre o borohidreto e o sal de prata na síntese de NPs de prata (AgNPs):



Um outro método que tem sido muito empregado nos últimos anos na obtenção de nanopartículas de ouro (AuNPs) é o Método de BRUST¹⁷, onde o meio reacional bifásico (água-tolueno) em presença de um alcanotiol promove a reação de redução entre os íons AuCl_4^- e o borohidreto. Com este método, pode-se obter AuNPs com dimensões variando de 1–3 nm aproximadamente, que se apresentam estáveis durante várias semanas.

No campo da eletroquímica, arranjos de NPs vêm sendo desenvolvidos como superfícies catalíticas para células combustíveis e o conceito de nanoeletrodo (onde cada nanopartícula se comporta como um nanoeletrodo sendo o sinal de corrente obtido uma somatória de todos os nanoeletrodos presentes na superfície do substrato) introduzido nos últimos anos¹⁸. A diminuição de um eletrodo para a escala nanométrica melhora substancialmente o transporte de massa devido à contribuição da difusão radial. Desta forma, o desempenho dos nanoeletrodos tem sido satisfatório em procedimentos eletroanalíticos¹⁹⁻²².

A construção de eletrodos modificados com NPs metálicas é realizada principalmente pela deposição eletroquímica do metal, na forma de NPs, na superfície do eletrodo. Porém, a modificação a partir de NPs quimicamente produzidas também é relatada. A modificação com NPs empregando a formação de filmes na superfície eletródica tem sido explorada²³. Esse procedimento permite a utilização de nanomateriais bem caracterizados e com tamanhos controlados. Em adição, as NPs sintetizadas possuem uma camada de “passivação”, que é empregada para inibir a agregação das partículas formadas. Em geral, essa camada é composta por alguma espécie orgânica, de forma que a utilização desse material na formação de filmes na superfície de eletrodos permite também avaliar o efeito dessas espécies na resposta voltamétrica do sistema frente a diferentes analitos.

1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (do inglês: Carbon Nanotubes – CNTs) se tornaram alvo de grande pesquisa nos últimos anos, especialmente no desenvolvimento e avaliação de sensores e biossensores para diversas aplicações em eletroanalítica²⁴⁻²⁹. Isso ocorreu, particularmente, devido às suas propriedades físicas e químicas notáveis, como elevada área superficial, alta resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, facilidade em promover a

transferência eletrônica e diminuição do potencial de trabalho (eletrocatalise), além da possibilidade de modificações para se ancorar nanopartículas metálicas/óxido metálicos sobre sua superfície³⁰⁻³².

Os CNTs são classificados quanto ao número de paredes existentes em sua estrutura: nanotubos de carbono de parede simples (do inglês: Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês: Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs) que apresentam duas ou mais paredes. Os CNTs podem ter diâmetros variando entre 1 a 2 nm (SWCNTs) e no máximo 100 nm (MWCNTs). Na FIGURA 1.2 são apresentadas as duas principais formas de CNTs.

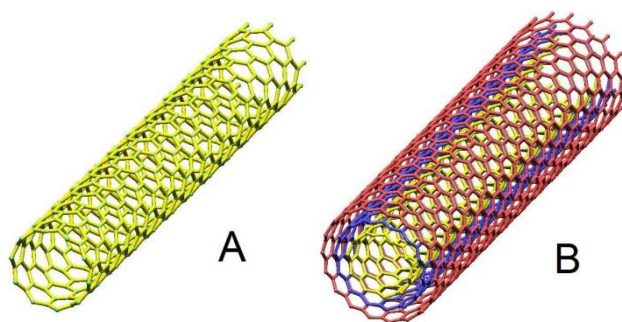


FIGURA 1.2 - Representação esquemática das principais formas de CNTs: (A) SWCNTs e (B) MWCNTs. Figura retirada da Tese de VICENTINI³³.

Conforme apresentado, uma das notáveis características que fazem com que os CNTs sejam amplamente empregados na modificação de eletrodos é a capacidade que este material possui em promover a transferência eletrônica com grande facilidade, o que ocasiona uma vantagem nas propriedades de detecção dos sensores eletroquímicos como por exemplo o efeito eletrocatalítico (diminuição do potencial de trabalho e o aumento de sinal analítico) para inúmeras substâncias eletroativas^{25,26,28,29}.

O efeito eletrocatalítico implica em um possível aumento da seletividade do sensor, uma vez que, a diminuição do potencial de trabalho, pode acarretar na diminuição da interferência de concomitantes eletroativos presentes na solução da amostra²⁹, contribuindo desta maneira para a melhora do desempenho dos eletrodos modificados (EMs) com CNTs frente aos eletrodos de carbono convencionais. Ademais, os EMs com CNTs apresentam-se em sua maioria quimicamente inertes em alguns tipos de eletrólitos suporte²⁹.

Como citado anteriormente, os CNTs possuem características electrocatalíticas, isto se deve ao mecanismo de transporte de elétrons, que pode apresentar aspectos de metal ou semicondutor variando de acordo com o esqueleto obtido (zigzag, armchair e quiral). No entanto, para se assimilar as distintas estruturas dos CNTs, deve-se projetar uma folha de grafeno enrolada de forma a produzir um cilindro (este possuindo uma estrutura determinada). Assim, é estabelecido um vetor quiral (\vec{C}_h), que diferencia o CNT. Esse vetor (\vec{C}_h) é função de duas componentes, os vetores unitários da rede hexagonal, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e os índices de Hamada (n,m), dois números inteiros³⁴. Desta maneira, o vetor quiral (\vec{C}_h) é definido como $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, conforme apresentado na FIGURA 1.3. A direção de dobramento da folha de grafeno é definida pelo vetor quiral (\vec{C}_h) e pelo ângulo quiral θ ³⁵.

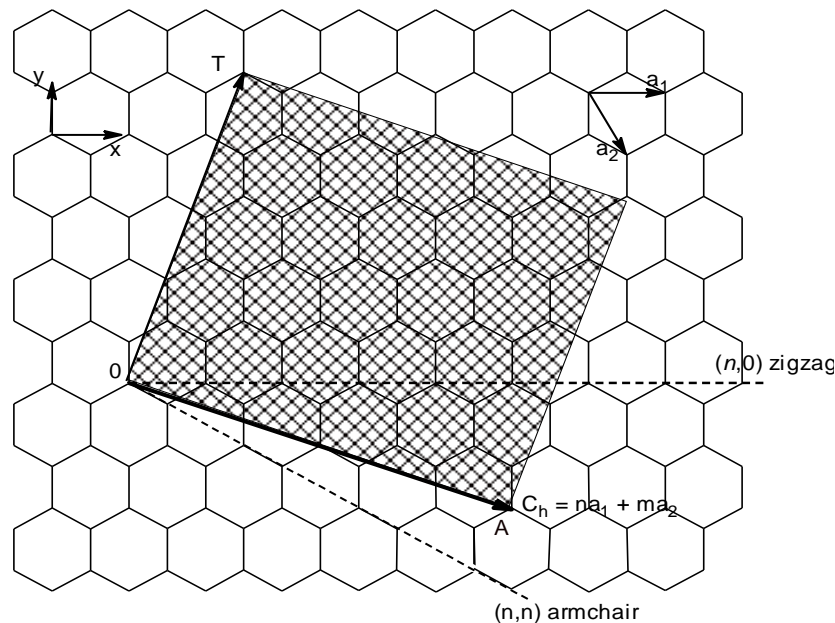


FIGURA 1.3 - Esquema da representação dos vetores unitários (\vec{a}_1) e (\vec{a}_2), vetor quiral (\vec{C}_h) e vetor de translação (\vec{T}) sobre uma folha de grafeno. Figura retirada da dissertação de QUINTERO³⁶

Os CNTs também são classificados quanto à quiralidade, que é definida a partir dos valores de n e m e além do ângulo quiral (θ), que varia entre 0° e 30° . As estruturas possíveis estão apresentadas na FIGURA 1.4, e são elas: zigzag ($n \neq m = 0$; $\theta = 30^\circ$), armchair ($n = m$; $\theta = 0^\circ$) e quiral ($n \neq m \neq 0$; $0^\circ < \theta < 30^\circ$). Baseado na classificação supracitada, os CNTs podem apresentar propriedades metálicas (quando os índices de Hamada (n,m) são múltiplos de três) ou caso contrário apresentam características de semicondutor. Assim, os CNTs do tipo

armchair apresentam propriedades metálicas, os do tipo zig-zag propriedades de semicondutor e os do tipo quiral podem mostrar propriedades metálicas ou de semicondutores.

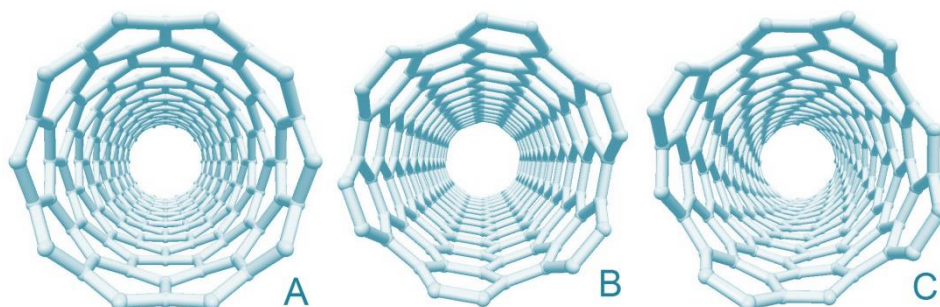


FIGURA 1.4 – Representação de SWCNTs exibindo diferentes quiralidades: (A) zig-zag ($\theta = 30^\circ$), (B) armchair ($\theta = 0^\circ$) e (C) quiral ($0^\circ < \theta < 30^\circ$). Figura retirada da tese de VICENTINI³³

1.2.1 Síntese dos nanotubos de carbono

Existem diversos métodos de síntese de CNTs, dentre os mais empregados pode-se citar a ablação a laser (vaporização a laser), pirólise em arco voltaico e deposição química em fase vapor (do inglês: Chemical Vapor Deposition – CVD). Contudo esses métodos apresentam dois problemas que podem interferir na repetibilidade do uso de sensores, sendo que, eles deixam resíduos dos catalisadores e geram carbono amorfo conjuntamente aos CNTs³⁷.

A síntese por ablação a laser é baseada na vaporização de um material carbonáceo sob altas temperaturas comumente de 1200°C criada por um laser perante a pressão controlada. É também aplicado um gás inerte, hélio ou argônio, para o resfriamento do carbono vaporizado. Em seguida, os CNTs são guardados em um tubo refrigerado que se situa fora do forno de vaporização. Neste método são empregados diversos materiais catalíticos como ferro (Fe) e cobalto (Co) para dopar antecipadamente o material carbonáceo, obtendo-se desta maneira SWCNTs após o processo de vaporização³⁸.

O conceito da descarga por arco voltaico é baseado na formação de um arco elétrico no meio de dois eletrodos de grafite separados em média por 1 mm, em atmosfera de gás inerte (hélio ou argônio) e sob pressão reduzida. A elevada corrente que é atravessada entre os eletrodos (entre 50 e 120 A) em um potencial de 30 V, acarreta a formação de um plasma de alta temperatura ($> 3000^\circ\text{C}$). Desta maneira, o carbono é sublimado e condensado rapidamente produzindo os CNTs³⁹.

Esta técnica pode ser utilizada para síntese dos dois tipos de CNTs (SWCNTs e MWCNTs). Para confecção de SWCNTs, emprega-se o grafite dopado com diversos metais, como ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), e ítrio (Y). Este método foi utilizado por Iijima em 1991 quando ele sintetizou os MWCNTs pela primeira vez⁴⁰.

A metodologia que utiliza a deposição química em fase vapor (CVD) é a mais empregada atualmente e se baseia no aquecimento de um substrato (entre 800–1100°C) alterado com partículas metálicas catalíticas, em atmosfera inerte, com o objetivo de decompor o gás precursor. Dentro do reator dois gases são mesclados, hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃) com um gás precursor: metano (CH₄), etileno (C₂H₄) ou acetileno (C₂H₂). Desta maneira, as ligações covalentes dos gases precursores são quebradas e os átomos livres se deslocam para as bordas das partículas metálicas, onde os CNTs são crescidos. Diversos metais são utilizados para tal modificação do substrato, entre eles partículas de Fe, Co, Ni ou misturas desses metais⁴¹. O benefício do método CVD é a oportunidade de se controlar melhor as variáveis da síntese, assim, há eficiência na obtenção de grandes quantidades de CNTs de boa qualidade com maior teor de purezas⁴².

1.2.2 Tratamento químico dos nanotubos de carbono

Uma das maiores dificuldades no uso de CNTs é devido a sua baixa solubilidade em vários solventes, dentre eles, água e álcoois. Para superar esta limitação, há diversos métodos de tratamento químico ou de funcionalização dos CNTs que promovem o aparecimento de diversos grupos funcionais polares sobre a sua superfície. Dentre eles, destacam-se a exposição ao ozônio⁴³, vapor de água⁴⁴, dióxido de carbono⁴⁵, peróxido de hidrogênio⁴⁶, plasma de oxigênio⁴⁷, ácido nítrico concentrado³⁷, ácido clorídrico concentrado⁴⁸ ou misturas de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados^{37,48-51}.

Os procedimentos predominantes na literatura fazem o uso de ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico concentrados ou a mistura dos dois últimos ácidos, devido à alta eficiência na funcionalização⁵¹ e a possibilidade de eliminação de possíveis interferentes metálicos oriundos da síntese dos CNTs^{52,53}. Paralelamente, há a formação de grupos funcionais como grupos carboxilas (–COOH), hidroxilas (–OH), quinonas (–C(=O)), nitros (–NO₂), aminas (–NH₂) ou sulfônicos (–SO₃H) nas extremidades ou nos defeitos das paredes da estrutura dos CNTs^{37,48,51-54}, tornando-os hidrofílicos e com alta reatividade. Na FIGURA 1.5 é ilustrado uma representação

dos CNTs antes e após tratamento ácido. Há abertura da extremidade do tubo e aparecimento de defeitos na estrutura, além da incorporação de grupos funcionais como discutido.

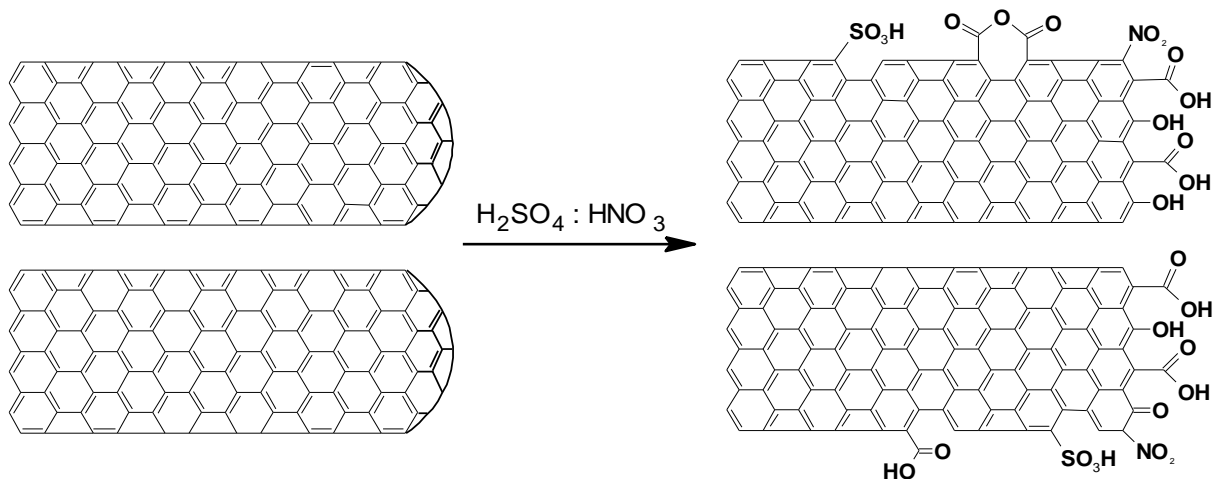


FIGURA 1.5 – Representação esquemática da incorporação dos grupos funcionais nos CNTs, pelo tratamento químico com mistura de ácidos HNO_3 e H_2SO_4 . Figura adaptada da dissertação de QUINTERO³⁶.

A existência destes grupos funcionais que são formados nos planos de borda do CNTs acarretam aumento da solubilidade e principalmente da velocidade de transferência eletrônica^{54,55}. Após o tratamento ácido/oxidante, estes planos aparecem justamente nos defeitos ao longo dos tubos e nas bordas dos CNTs. A literatura relata que o transporte eletrônico ocorre no plano basal⁵⁴, ou seja, sem se espalhar ao longo do comprimento do tubo, pois os elétrons não se chocam com os átomos da rede, promovendo a condução de correntes através de grandes extensões²⁴. Esta associação entre a condução balística e a presença dos planos de borda faz com que os CNTs sejam ótimos materiais que mediam a transferência de elétrons.

Assim, devido as propriedades supramencionadas diversos eletrodos empregando CNTs são descritos na literatura para as mais diversas aplicações⁵⁶⁻⁶¹, tais como, glicose, frutose, colesterol, compostos fenólicos, peróxido de hidrogênio, alcoóis, pesticidas, fármacos, metais, etc.

1.3 Dihexadecilhidrogenofosfato

Dihexadecilhidrogenofosfato (DHP) é um surfactante hidrofóbico, que apresenta duas cadeias de hidrocarbonetos longas ligadas a um grupo fosfato, que se polimerizam em estruturas múltiplas de bicamada semelhantes às bicamadas lipídicas, apresentando um comportamento entre um gel e um cristal líquido. Devido a este comportamento, o DHP apresenta a habilidade de dispersar moléculas ou espécies hidrofóbicas, tais como os nanotubos de carbono, a fim de preparar um filme estável e homogêneo^{62,63}. Vem sendo demonstrado que após a evaporação do solvente, um filme uniforme e estável CNT-DHP pode ser obtido sobre a superfície de eletrodo, onde os nanotubos de carbono são retidos dentro da cadeia polimérica^{63,64}.

1.4 Grafeno

O grafeno (GF) é considerado atualmente um dos materiais mais finos do mundo, o qual apresenta uma camada única de átomos de carbono dispostos a partir de ligações hexagonais em uma estrutura bidimensional (2D). O amplo estudo do GF começou após dois artigos científicos publicados por NOVOSELOV e colaboradores. O primeiro em 2004⁶⁵, onde os autores desenvolveram um método simples (“scotch tape”) para obtenção de apenas algumas camadas de GF, método este utilizado até hoje como protocolo para produções em larga escala. O segundo artigo publicado em 2005 foi um dos mais importantes no estudo do GF; sendo que, pela primeira vez, foi apresentada uma única folha de GF sem quaisquer contaminações, o qual foi chamada de “pristine”. Além disto, os autores ainda avaliaram as propriedades elétricas da folha de GF gerada a partir do método proposto^{66,67}.

Após estas publicações, o GF passou a ser amplamente explorado em uma vasta gama de aplicações, tais como o armazenamento e geração de energia, fabricação de sensores e em nano-dispositivos elétricos, devido principalmente às suas propriedades eletrônicas (e.g. alta mobilidade de elétrons $200\ 000\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ e condutividade de aproximadamente $2,0 \times 10^2\ \text{S}\ \text{m}^{-1}$), previamente relatadas na literatura^{65,68-70}.

O comportamento e desempenho eletroanalítico do GF e estruturas relacionadas têm sido amplamente estudados na detecção de bisfenol A⁷¹, dopamina⁷², hidrazina⁷³, morfina⁷⁴, heroína⁷⁴, vanilina⁷⁵ entre outros⁷⁶⁻⁷⁹. É

interessante notar que, nos exemplos supracitados (e em muitos outros artigos na literatura), o efeito de eletrocatalise do GF é comparado apenas com o substrato (geralmente eletrodo de carbono vítreo (GCE)) e não a outros materiais carbonáceos relevantes, como grafite pirolítico altamente ordenado (do inglês: Highly ordered pyrolytic graphite ou highly oriented pyrolytic graphite – HOPG), grafite ou óxido de grafeno (do inglês: Graphene Oxide – GO)⁸⁰.

As principais limitações do uso de GF são de natureza experimental. O primeiro problema é como conectar eletricamente uma única folha de GF, e em segundo lugar como reduzir ou prevenir a agregação de folhas de GF à sua configuração de menor energia (grafite), devido às fortes interações π - π entre as folhas de GF^{81,82}. Este último efeito reduz o GF (*single layer*) em *quasi*-grafeno o qual consiste em duplas e/ou multi-camadas (folhas), que normalmente ocorre quando se tenta imobilizar o GF sobre a superfície do eletrodo. Os problemas da agregação do GF podem limitar significativamente o desempenho dos dispositivos eletroquímicos baseados neste material. Por exemplo, o uso de derivados do GF em baterias e supercapacitores apresenta uma redução da área ativa e diminuição no espaçamento entre as folhas de GF individuais à medida que o número de camadas aumenta, reduzindo assim as capacidades de intercalação de Li e, conseqüentemente, o desempenho do dispositivo⁸³.

1.4.1 Síntese do grafeno

Atualmente uma área de pesquisa promissora e em amplo desenvolvimento é a procura de novos métodos de preparação de GF⁶⁹, objetivando-se obter folhas de GF de alta qualidade (livre de impurezas, grande área superficial e volume) e boa repetibilidade. Os métodos para síntese de GF podem ser divididos em dois grandes grupos: os métodos físicos e químicos.

Dentre os métodos físicos, pode-se citar a esfoliação mecânica (*scotch tape* ou com auxílio de ultrassom) e abertura de nanotubos de carbono. Os trabalhos envolvendo métodos químicos estão presentes em maior número na literatura sendo baseados na redução de GO por diferentes métodos^{69,84-86}. Contudo, o mais conhecido e seguro é o método de HUMMERS que consiste em dispersar grafite em um meio concentrado de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio com aquecimento de 45°C⁸⁵. Outro método empregado para a obtenção de GF é o CVD ou crescimento epitaxial, em diferentes substratos metálicos como

platina⁸⁷⁻⁸⁹, cobalto⁹⁰, rutênio⁹¹, irídio⁹² e níquel^{93,94}. Vale ressaltar ainda que existem outros métodos orgânicos de síntese do GF^{69,70,80,86,95}.

É importante salientar que cada método apresenta suas vantagens e desvantagens em termos de qualidade e quantidade de GF produzido. Contudo, poucos métodos produzem folhas de GF que apresentam potencial para aplicação em todas as áreas das ciências, desta maneira, deve-se ter em mente que a escolha do método de produção está relacionado à sua aplicação^{69,70,80}.

Entre os métodos supracitados, a esfoliação mecânica é utilizada para análises das propriedades físicas do GF, pois o material produzido apresenta camadas únicas ou poucas camadas⁸⁴. Este método envolve a clivagem de uma amostra de grafite (geralmente grafite pirolítico altamente ordenado – HOPG) com uma fita adesiva de celofane⁶⁵. Este processo permite o isolamento a baixo custo de folhas de GF que apresentam alta qualidade^{65,95}, no entanto, desvantagens como a má reprodutibilidade, baixo rendimento e a necessidade de um processo intenso de trabalho, resultam em uma dificuldade para implementar o processo de produção industrial. Além disso, os possíveis danos (interrompendo a superfície basal, isto é, a geração de aresta/defeitos) e contaminação das amostras de GF, particularmente com o adesivo utilizado na fita baseada em celofane, torna este método menos atraente para a investigação eletroquímica de GF puro.

Um método de síntese alternativo, que é comumente utilizado, devido à facilidade de produção, alto rendimento e baixo custo, é a esfoliação do grafite. Flocos do material são dispersos em diferentes solventes com o auxílio ou não de surfactante e levados a um banho ultrassônico⁹⁵⁻⁹⁷, pode-se citar por exemplo o uso do colato de sódio^{97,98} que forma camadas de encapsulamento estáveis em cada lado das folhas de GF. O sucesso da clivagem com aplicação do ultrassom depende da escolha correta dos solventes e agentes tensoativos, bem como a frequência, amplitude do ultrassom e tempo do procedimento^{96,99}.

Outro método de síntese consiste no uso de aerossol de etanol que entra em contato direto com um plasma de argônio (a pressão atmosférica) por uma escala de tempo de aproximadamente 10^{-1} s, onde as gotas de etanol tendem a evaporar e dissociar-se no plasma formando uma matéria sólida que através de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia Raman foi confirmado como sendo folhas de GF altamente ordenadas de qualidade muito similar ao GF obtido por meio da esfoliação mecânica do HOPG^{100,101}. A

produção de GF empregando esse método foi pioneira, pois não há o uso de precursores e/ou substratos de apoio, e demonstrou a viabilidade da síntese em larga escala¹⁰⁰.

Outra via de síntese de GF muito utilizada atualmente é baseada na redução do GO^{80,95}. O método de HUMMERS, por exemplo, envolve imersão de grafite em pó em uma solução de ácido sulfúrico e de permanganato potássio para produzir GO^{85,95}. Após a formação do GO, a suspensão é levada a um banho ultrassônico afim de se obter camadas únicas. Finalmente, GO é quimicamente, termicamente ou eletroquimicamente reduzido para produzir GF^{70,95}. É importante salientar que a maioria do GF utilizado em eletroquímica é produzido por redução química de GO. No entanto, este procedimento produz GF com muitos defeitos estruturais (formação de bordas e permanência de grupos funcionais), comprometendo a reprodutibilidade do material sintetizado, o que acarreta em complicações na verdadeira contribuição desse material para a eletroquímica, uma vez que não se trata de GF “pristine”^{86,102,103}.

O outro método químico amplamente utilizado é o CVD, e as vantagens deste método são: rapidez, baixo custo e pode ser facilmente adaptado para a escala industrial⁶⁹. No entanto, a redução do GF apresenta, muitas vezes, defeitos parciais na estrutura podendo conter impurezas de grafite e/ou metais. Este método apresenta variantes, pois diferentes metais podem ser utilizados como substratos, assim como, diferentes gases podem fornecer o carbono para a síntese do GF⁶⁹.

1.5 Eletrodos tridimensionais baseados em carbono

Uma abordagem para amenizar os problemas mencionados anteriormente na seção 1.4, é a utilização de espumas de grafeno tridimensionais (3D-GF, ver FIGURA 8.1) para aplicações eletroquímicas, onde GF é incorporado numa estrutura geométrica macroscópica, de tal modo que as propriedades eletrônicas benéficas relatadas sobre o GF possam ser aplicadas sem acarretar nos problemas acima indicados.

CHENG *et al.*¹⁰⁴ apresentaram 3D-GF fabricadas usando um esqueleto de níquel em que o GF foi fabricado via CVD, o esqueleto de níquel subjacente foi então utilizado para início da reação e ajuda no depósito do material. A parte utilizada para o desenvolvimento do sensor é bem acima do esqueleto de níquel, de maneira a obter uma estrutura de GF livre de qualquer contaminante. A estrutura

apresentou GF de alta qualidade com uma excelente condutividade elétrica, bem superior ao das estruturas obtidas a partir de folhas de GF macroscópicas derivadas quimicamente¹⁰⁴. Os mesmos autores também relataram que este material revestido ou não com Teflon apresenta características hidrofóbicas¹⁰⁵. Um ângulo de contato de 129,95° foi observada na 3D-GF, que aumentou para 150,21° (maior hidrofobicidade) após o tratamento com Teflon.

Os autores supracitados utilizaram a estrutura 3D-GF como um suporte para o óxido de cobalto¹⁰⁶ e para o óxido de zinco¹⁰⁷, exibindo capacitâncias específicas de 1100 F/g (densidade de corrente de 10 A g⁻¹), e 400 F/g (a uma densidade de corrente de 6,7 A g⁻¹), respectivamente. Este grupo de pesquisa também utilizou estas estruturas híbridas para aplicações eletroquímica, como a detecção de [Fe(CN)₆]³⁻, dopamina¹⁰⁷ e glicose¹⁰⁶.

1.6 Líquido iônico

Os líquidos iônicos (do inglês: Ionic Liquids – ILs) são constituídos por um cátion orgânico de volume relativamente grande e um ânion orgânico ou inorgânico geralmente de menor tamanho, e que são líquidos a uma temperatura inferior a 100°C¹⁰⁸.

Os ILs são diferenciados dos típicos sais inorgânicos por sua fraca interação interiônica, baixa energia de retículo cristalino, baixas temperaturas de fusão e baixa pressão de vapor. Em compensação, os sais inorgânicos comumente utilizados apresentam uma alta temperatura de fusão de cerca de 1000°C, a qual provém de uma forte atração eletrostática entre os íons, refletindo suas elevadas energias reticulares. A fraca atração eletrostática entre os íons que compõem os ILs é gerada a partir da diferença de tamanho entre um cátion volumoso e um ânion pequeno.

Uma vez que, os ILs são compostos orgânicos, estes apresentam interações de van der Waals (entre as cadeias alifáticas), ligações de hidrogênio fracas (entre grupos polares das cadeias carbônicas do cátion e do ânion) e interações do tipo π–π (entre anéis aromáticos) que refletem nas baixas energias reticulares. Como resultado, muitos destes sais permanecem no estado líquido a temperatura ambiente¹⁰⁹⁻¹¹¹. Por exemplo, o NaCl apresenta ponto de fusão aproximadamente de 800°C, contudo quando substitui-se o sódio por 1-butil-3-metilimidazol (BMIM) o ponto de fusão decresce para um valor por volta de 60°C¹¹².

Quando os ILs apresentam ânions de tamanho menores, como por exemplo, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- e CF_3COO^- , estes exibem uma forte miscibilidade em água. Já anions maiores como o PF_6^- e o Tf_2N^- deixam o IL imiscível em água (com exceção dos ânions BF_4^- e CF_3SO_3^-). Assim é possível observar quão fortemente dependente dos ânions é esta propriedade^{113,114}. Entretanto, esta característica ainda esta relacionada com a estrutura dos cátions existente no IL, pois ela diminui com o aumento do comprimento do cátion (cadeia alquílica)¹⁰⁹.

Assim, dependendo para qual aplicação os ILs serão empregados, por exemplo, em síntese (orgânica ou inorgânica), catálise, extração e/ou separação, reações enzimáticas, dispositivos eletroquímicos (baterias, capacitores, células a combustível, células fotovoltaicas e sensores eletroquímicos), as propriedades físico-químicas dos ILs, como por exemplo, viscosidade, densidade, miscibilidade em água, podem ser obtidas de maneira controlada através da combinação de cátions e ânions^{109-111,115}.

A utilização dos ILs no desenvolvimento de novos métodos eletroquímicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos, sendo uma área em acelerado desenvolvimento. Contudo em sua maioria, os ILs são utilizados como modificadores de sensores (gases, íon-seletivos, voltamétricos e biossensores^{111,116,117}). No presente trabalho os ILs foram empregados como solução eletrolítica devido a imiscibilidade dos eletrodos 3D.

1.7 Diquat

Diquat (DQ) FIGURA 1.6 (1,1'-etileno-2,2'-bipiridina-dibrometo) é um herbicida de contato rápido e eficiente. Na sua maioria é utilizado no controle de ervas daninhas mas pode também ser utilizado na dessecação de vários tipos de cultura entre elas a soja e o trigo. A sua atividade baseia-se na formação de radicais que provocam a peroxidação de lipídios e danos nas membranas celulares da planta podendo assim promover a dessecação das plantas em um curto espaço de tempo^{118,119}.

Este herbicida foi introduzido no mercado pela Imperial Chemical Industries em 1958, sendo comercializado como pó ou como solução 50% em água com agentes ativadores de superfície. Desta maneira, está entre os pesticidas mais

usados para o controle de erva daninha. Quando é liberado no meio ambiente, o DQ adere de maneira rápida e eficiente¹¹⁸.

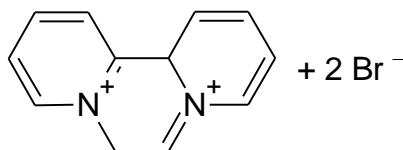


FIGURA 1.6 – Estrutura molecular do diquat.

A exposição prolongada ao DQ acarreta em diversos problemas a saúde podendo produzir pequenas irritações na boca, pele e vias respiratórias, a exposição por longos períodos pode causar tosse crônica, dor no tórax e hemorragias nasais. O envenenamento através de DQ pode causar falência renal aguda, danos ao fígado, dificuldades respiratórias e em caso mais graves hemorragias cerebrais¹²⁰.

Diversos procedimentos são encontrados na literatura para a determinação de DQ tais como, espectrofotometria¹²¹⁻¹²³, eletroquímica¹²⁴⁻¹³¹, eletroforese capilar^{132,133} e por cromatografia líquida de alta eficiência^{134,135}. A seguir são descritos alguns trabalhos de maior relevância para a determinação eletroquímica de DQ.

O comportamento voltamétrico do DQ foi estudado em meio aquoso por MELO *et al.*¹²⁸ utilizando o eletrodo baseado em amálgama dental (utilizada em restauração odontológica que apresenta composição percentual igual de Hg/Ag (m/m)) para a determinação em amostras de águas e de batata. Para realizar este procedimento os autores utilizaram a voltametria de onda quadrada (SWV) sendo a análise referente aos dois picos de redução do DQ. Através dos melhores parâmetros definidos obtiveram uma linearidade de $4,96 \times 10^{-7}$ a $5,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O procedimento proposto foi comparado com o método de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV-vis onde os autores conseguiram recuperações de 70 a 130%.

Um método voltamétrico com o auxílio de ferramentas quimiométricas, como a PLS, foi desenvolvido por DIAZ *et al.*¹²⁵ para a determinação da oxidação de DQ na presença ou não de Paraquat, e para tanto os autores utilizaram a voltametria de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV), obtendo para ambas as

técnicas uma curva analítica na região de 0,5 a 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com limite de detecção de 0,45 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

LU e SUN¹²⁷ propuseram um método baseado na voltametria de pulso diferencial utilizando o GCE modificado com filme de Nafion[®]. Para obter uma melhora no sinal analítico, promoveram a pré-concentração do analito durante 4 minutos em meio de permanganato de potássio 0,001 mol L⁻¹, desta maneira, o método apresentou uma boa sensibilidade e um intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-9}$ a $4,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $1,1 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

WALCARIUS e LAMBERTS¹²⁹ utilizaram o eletrodo de gota de mercúrio estática para a determinação de DQ em amostras de águas e de batatas. A absorção do herbicida foi feita progressivamente por difusão controlada. Após os estudos de parâmetros relacionados a técnica, a medida da variação de corrente permitiu a determinação em uma faixa linear de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com limite de detecção de $1,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

1.8 Linuron

As feniluréias são utilizadas em culturas pré- e pós- emergentes e pode persistir em água durante alguns dias ou semanas, dependendo das condições ambientais, tais como, a temperatura e/ou pH¹³⁶, uma vez que, a degradação através da atividade microbiana é muito lenta e a acumulação de níveis tóxicos podem ocorrer facilmente.

Linuron (LIN) FIGURA 1.7 [3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilureia] é uma das feniluréias comerciais mais importantes, e amplamente utilizada para o controle seletivo de ervas daninhas de folha larga e gramíneas em culturas de frutas ou de campo de cereais¹³⁷. A exposição durante longos períodos de tempo ao LIN pode ocasionar diversos problemas a saúde, podendo variar de pequenas irritações na boca a problemas endócrinos, principalmente na produção de testosterona, onde a falta deste hormônio esta relacionada com a perda de massa óssea e muscular, e também ao sistema reprodutor masculino, que pode variar desde a perda de libido e em caso mais grave a infertilidade^{138,139}.

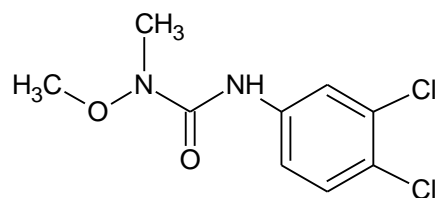


FIGURA 1.7 – Estrutura molecular do linuron.

Diversos procedimentos espectrofotométrico¹⁴⁰, eletroquímicos^{137,141-144} por eletroforese capilar¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ e por cromatografia líquida de alta eficiência¹⁴⁸⁻¹⁵² podem ser encontrados na literatura para a determinação de LIN. A seguir são descritos alguns trabalhos de maior relevância para a determinação eletroquímica de LIN.

HERNANDEZ *et al.*¹⁴³ usando DPV e um eletrodo de pasta de carbono modificado com 20% m/m de sepiolita determinaram LIN em amostras de água de rio. Após os estudos dos parâmetros, a medida da variação da corrente de pico permitiu a determinação em uma faixa linear de $4,0 \times 10^{-9}$ a $2,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $1,2 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

HUEBRA *et al.*¹⁴⁴ determinaram LIN em extratos de solo utilizando um microeletrodo de fibra de carbono. Através dos melhores parâmetros definidos obtiveram uma linearidade de $3,6 \times 10^{-7}$ a $5,3 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $3,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O procedimento proposto foi comparado à cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV-vis onde os autores conseguiram recuperações de 98,1%.

ĐORDEVIĆ *et al.* desenvolveram dois procedimentos para detectar LIN em amostras de águas de rio e em uma formulação comercial usando um tricresilo de fosfato como modificador para o eletrodo de pasta de carbono no primeiro procedimento¹³⁷, e para o segundo procedimento compararam a resposta eletroquímica de um GCE e um eletrodo de carbono vítreo dopado com boro¹⁴².

LIMA *et al.* empregaram um eletrodo de pasta de carbono para determinação eletroquímica de LIN em água e em extratos vegetais¹⁴¹. Os autores obtiveram uma faixa linear de concentração variando de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $9,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, utilizando SWV como técnica eletroanalítica. Foi obtido recuperações entre 98-103% e o método também foi comparado com a cromatografia líquida de alta eficiência.

1.9 Carbendazim

Carbendazim FIGURA 1.8 (CBZ) (metil-1H-benzo-[d]-imidazol-2-il-carbamato), é um fungicida da classe dos benzimidazóis largamente utilizado no controle sistemático de doenças em diversas culturas entre elas cereais e cítricos¹⁵³. Ele também é utilizado em tratamentos pós-colheita e no armazenamento de alimentos¹⁵⁴. A sua função é a inibição do crescimento de fungos, uma vez que, interfere na formação do fuso durante a mitose¹⁵⁵.

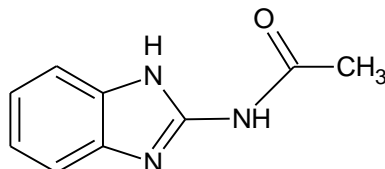


FIGURA 1.8 – Estrutura molecular do carbendazim.

A intoxicação por CBZ através da exposição a este fungicida durante longos períodos de tempo pode acarretar em diversos problemas a saúde humana, variando de pequenas irritações no corpo a problemas endócrinos, principalmente no sistema reprodutor tanto masculino como feminino^{156,157}. Pesquisas também mostraram que a exposição prolongada pode levar a problemas na formação/deformação de cromossomos, sendo assim considerado um potente agente mutagênico e por fim há relatos na diminuição da produção de linfócitos^{158,159}.

Existem diversos relatos na literatura para a determinação de CBZ por detecção espectrofotométrica¹⁶⁰⁻¹⁶², cromatografia líquida de alta eficiência¹⁶³⁻¹⁶⁶, eletroquímica¹⁶⁷⁻¹⁷² e eletroforese capilar^{146,173,174}. Abaixo são apresentados alguns trabalhos em eletroquímica para a determinação de CBZ.

SUNDARI *et al.*¹⁶⁹ apresentaram um método para a determinação de CBZ em águas naturais e amostras de solo por voltametria adsortiva de pulso diferencial usando um GCE modificado com CNTs funcionalizados. O limite de detecção foi de $5,2 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ com uma faixa linear entre $5,2 \times 10^{-11}$ a $2,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. As recuperações de CBZ ficaram entre 82 e 93%.

ASHRAFI *et al.*¹⁶⁷ utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificada com Tricresil fosfato para determinação de CBZ. Em condições ótimas o procedimento apresentou faixa linear variando de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹,

com limite de detecção de $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, foram também testadas amostras de águas naturais a quais apresentaram recuperação de 101,9%.

Um método voltamétrico utilizando uma mistura de GO e CNTs como modificadores da superfície do GCE para a determinação de CBZ foi proposto por LUO *et al.*¹⁶⁸. Neste sensor foi obtido uma faixa linear de $1,0 \times 10^{-8}$ a $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $5,0 \times 10^{-9}$, após a otimização dos parâmetros instrumentais (concentração da dispersão, eletrólito suporte, pH, tempo de acumulação e velocidade de varredura).

1.10 Dopamina

A dopamina FIGURA 1.9 (DA), 2-(3,4,dihidroxi-fenil)etilamina, é um importante neurotransmissor da classe das catecolaminas e é o precursor imediato da noradrenalina. Além disso, é comumente empregada em emergências hospitalares como agente vasoconstritor e hipertensor^{175,176}. A DA é sintetizada no corpo humano nos neurônios a partir do aminoácido tirosina que é convertido a L-DOPA¹⁷⁷. Posteriormente a L-DOPA é descarboxilada para só então formar a DA. Depois de sintetizada, as vesículas sinápticas armazenam a DA, até que o terminal nervoso receba um impulso elétrico, então as vesículas se direcionam para a membrana do neurônio e liberam o neurotransmissor na fenda sináptica. Após atravessar essa fenda a DA interage com receptores específicos na membrana do próximo neurônio.

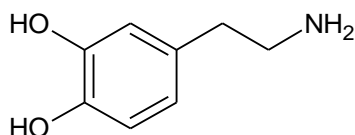


FIGURA 1.9 – Estrutura molecular da dopamina.

Muitas doenças do sistema nervoso estão relacionadas com os níveis de DA no organismo, dentre elas a depressão, o Mal de Parkinson (baixas concentrações) e esquizofrenia^{175,176}. Os métodos para a determinação de DA e epinefrina simultaneamente serão apresentados no item 1.11.1.

1.11 Epinefrina

A Epinefrina FIGURA 1.10 (EP) ou adrenalina (4-(1-hidroxi-2-(metilamino)etil)-1,2-benzenodiol), é um importante neurotransmissor excitatório da

classe das catecolaminas. Ela foi isolada pela primeira vez em 1901 por Takamine e Aldrich, e sintetizada 3 anos depois por STOLZ e DALKIN. A ação da EP está vinculada diretamente às condições externas, como diferentes tipos de estresse, onde ela é secretada na corrente sanguínea causando um aumento nos batimentos cardíacos e na pressão arterial, colocando assim, o corpo em modo de alerta para qualquer adversidade que possa vir a ocorrer.

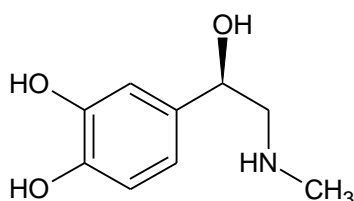


FIGURA 1.10 – Estrutura molecular da epinefrina.

A EP é utilizada em diversos tipos de tratamentos hospitalares, como ataques do coração, asma, glaucoma, além de ser utilizada no tratamento de emergência para reações alérgicas leves ou severas, como choque anafilático¹⁷⁸. Entretanto, algumas doenças estão correlacionadas com as variações da concentração de EP, como bronquite asmática, infarto do miocárdio, diabetes, hipertensão arterial, além de tumores neuroendócrinos¹⁷⁹.

1.11.1 Métodos analíticos para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina

Alguns métodos são descritos na literatura para a determinação de simultânea de DA e EP tais como espectrofotometria¹⁸⁰, eletroforese capilar¹⁸¹, e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas¹⁸². Entretanto, alguns desses procedimentos são de alto custo, enquanto outros são trabalhosos e/ou requerem profissionais com alta capacitação, pois envolvem diversas etapas analíticas.

Diversos métodos eletroanalíticos¹⁸³⁻¹⁸⁸ podem ser encontrados na literatura para a determinação de simultânea de DA e EP, como por exemplo, o trabalho de ZHANG *et al.*¹⁸³ que propuseram um método voltamétrico de onda quadrada utilizando GCE modificado com um composto de AuNPs e polidopamina. A redução dos analitos foram observada em torno de $-0,2$ V (EP) e $0,2$ V (DA). Os autores obtiveram uma resposta linear entre $1,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com

limite de detecção de $1,0 \times 10^{-7}$ para EP. E para DA obteve-se uma faixa linear de $1,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com limite de detecção de $8,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Outro método analítico foi proposto por WANG *et al.*¹⁸⁷ para a determinação simultânea de DA e EP em amostras de fármaco. Neste trabalho, os autores observaram que o uso do GCE modificado com politaurina, propiciava a determinação dos analitos através das correntes de oxidação com boa resolução. Sob ótimas condições os autores obtiveram uma faixa linear de $2,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e os limites de detecção obtidos foram de $3,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para EP e DA, respectivamente.

LI *et al.*¹⁸⁶ propuseram um procedimento utilizando um GCE modificado com filme de ácido caféico para a determinação simultânea de DA e EP por voltametria cíclica (CV) em amostras farmacêuticas. Foram estudados para o desenvolvimento deste procedimento todos os parâmetros relacionados a técnica, obtendo-se uma linearidade para ambos os analitos de $1,0 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-7}$ e $2,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ para DA e EP, respectivamente.

OBJETIVOS

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram utilizar nanomateriais como os nanotubos de carbono, grafeno e nanopartículas metálicas (ouro, platina e óxido de níquel) no desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos para a determinação de amostras ambientais e farmacêuticas.

**ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM
NANOPARTÍCULAS DE OURO, NANOTUBOS DE CARBONO E
FILME DE DIHEXADECIL HIDROGENOFOSFATO PARA A
DETERMINAÇÃO DE DIQUAT**

CAPÍTULO 3

3 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro, nanotubos de carbono e filme de dihexadecil hidrogenofosfato para a determinação de diquat

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver e avaliar um sensor eletroquímico a partir da modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) com nanopartículas de ouro (AuNPs) decorando/ancoradas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNTs) em filme de dihexadecil hidrogenofosfato (DHP) (AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE) para a determinação de diquat (DQ) e comparar com um eletrodo screen printed (SPE) modificado com AuNPs-MWCNTs (obtido comercialmente).

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes

Dihexadecil hidrogenofosfato, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (20-30 nm de diâmetro, espessura da parede 1-2 nm e 0,5-2,0 μm de comprimento e grau de pureza $\geq 95\%$), ácido tetracloroáurico (III) (HAuCl_4), citrato de sódio e diquat foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Os sais NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 utilizados para preparar o eletrólito suporte, tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 6,0), foram adquiridos da Merck. Todos os outros produtos químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida em um sistema Milli-Q (resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). A solução estoque de DQ 0,001 mol L^{-1} foi preparada em solução de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 6,0). O AuNPs-MWCNTs/SPE (DRP-110CNT-GNP) foi adquirido da “Dropsens” (Llanera, Asturias, Espanha).

3.2.2 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram executadas com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT12 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie e os dados foram obtidos usando o software GPES 4.9.

A determinação do pH das soluções de trabalho foi feita empregando-se um pHmetro digital ORION, modelo EA 940, conectado a um eletrodo combinado de vidro Digimed com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹).

3.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®]. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25 ± 3 °C.

3.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o sensor AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE ou AuNPs-MWCNTs/SPE, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência à qual todos os potenciais foram referidos.

3.2.5 Morfologia

A caracterização da dispersão contendo MWCNTs, DHP e AuNPs foi realizada empregando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução, utilizando um equipamento modelo JEOL JEM 2200 FS com feixe de elétrons de 220 kV. Um suporte de SiO₂ foi utilizado para a imobilização da dispersão de MWCNTs-DHP, AuNPs-DHP e AuNPs-MWCNTs-DHP, usando-se o mesmo procedimento de preparação dos eletrodos de trabalho.

3.2.6 Funcionalização dos nanotubos de carbono (tratamento ácido)

Foram utilizados 500 mL dos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados na proporção 3:1 v/v, respectivamente para funcionalização de 100 mg de MWCNTs. A

solução ácida contendo os MWCNTs foi deixada sob agitação magnética por 12 h à temperatura de 25 ± 1 °C. Posteriormente, os MWCNTs foram lavados com água deionizada até pH próximo de 7,0 (neutro). Uma centrífuga foi utilizada para a separação dos MWCNTs da água de lavagem e, com o auxílio de uma bomba peristáltica, a água sobrenadante foi removida. Por fim, secaram-se os MWCNTs funcionalizados por 6 h em uma estufa a 120 °C. Como visto na Seção 1.2.2, o tratamento ácido promove o aparecimento de grupos polares hidrofílicos na superfície dos nanotubos, tais como grupos carboxilas ($-\text{COOH}$), hidroxilas ($-\text{OH}$), quinonas ($-\text{C}(=\text{O})$), nitros ($-\text{NO}_2$), aminas ($-\text{NH}_2$) ou sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) nas extremidades ou nos defeitos das paredes da estrutura dos nanotubos^{37,48-51}.

3.2.7 Preparação das nanopartículas de ouro

A dispersão das nanopartículas de ouro (AuNPs) foi preparada empregando-se o método proposto por TURKEVICH (ou método do citrato)¹⁶. O sal de citrato foi utilizado tanto como agente redutor como estabilizante para as nanopartículas confeccionadas. As AuNPs foram sintetizadas em um balão de fundo redondo contendo 100 mL de uma solução aquosa de HAuCl_4 $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} a 90 °C. Em seguida foram adicionados 3 mL de uma solução de citrato de sódio $3,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} com pH ajustado em 3,0. Esta mistura foi mantida sob constante agitação e aquecimento durante 3 min. A cor da solução mudou de amarelo claro para vermelho escuro, obtendo-se dessa forma a dispersão coloidal das AuNPs. Em seguida, o meio reacional foi rapidamente resfriado em banho de gelo até a temperatura ambiente. As AuNPs foram transferidas para um frasco âmbar e armazenadas em temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

3.2.8 Preparação do sensor AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

Inicialmente, um eletrodo de carbono vítreo (GCE, 3 mm de diâmetro) foi polido com suspensões de micropartículas de alumina de 0,30 e 0,05 μm , respectivamente. Em seguida, este foi lavado abundantemente com álcool etílico e água ultrapura. O GCE foi então levado a banho ultrassônico em álcool isopropílico durante 3 min e, posteriormente, com água ultrapura por cerca de 5 min. Por fim, deixou-se secar à temperatura de 25 ± 3 °C.

Uma massa de 1,0 mg de MWCNTs e 1,0 mg de DHP foram adicionadas em 1,0 mL de uma solução coloidal de AuNPs e a mistura submetida a

ultrassom durante 30 min de modo a formar uma suspensão estável de AuNPs-MWCNTs-DHP. Esta suspensão foi armazenada em frasco âmbar e a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 10 μL da suspensão de AuNPs-MWCNTs-DHP sobre a superfície do GCE com o auxílio de uma micropipeta e deixou-se secar à temperatura ambiente durante 2 horas. Então, o GCE modificado foi colocado em uma célula eletroquímica contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ e foram aplicados vinte ciclos na faixa de potencial de trabalho de -0,3 a 0,7 V a 100 mV s⁻¹ usando-se CV.

3.2.9 Preparação das amostras de arroz fortificadas

Amostras de arroz tipo 1 (A) e arroz tipo japonês (B) foram adquiridos de mercados da cidade de São Carlos. Uma amostra de 25 g foi adicionada em um béquer, e, em seguida, uma alíquota de 2,0 mL de uma solução padrão de DQ 1,0 $\times 10^{-2}$ mol L⁻¹ foi cuidadosamente adicionada à amostra. Esperou-se cerca de 30 min para a secagem da amostra, e, por fim, a amostra foi lavada com 10 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 6,0, a qual foi realizada por 10 vezes (totalizando 100 mL). Todas as soluções foram utilizadas sem qualquer pré-tratamento e foram preparadas diariamente para as medidas. A concentração de DQ em cada amostra foi determinada pelo método de adição de padrão. Para cada amostra, três determinações foram realizadas, e os desvios-padrão foram calculados.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização morfológica do eletrodo modificado AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

Inicialmente foi realizado o estudo de caracterização da dispersão proposta empregando-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A funcionalização ou pré-tratamento químico dos CNTs faz com que haja frequentemente o aparecimento de centros reativos, em particular, extremidades funcionais ou defeitos dos nanotubos que pode aumentar a sensibilidade.

Analisando-se as imagens de MET na FIGURA 3.1A, observa-se que as AuNPs obtidas pelo método sintético químico apresentaram valores de diâmetro em torno de 17,5 nm. Na FIGURA 3.1B é possível visualizar o filme obtido de AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE, sendo que as AuNPs aparecem encrustadas nas

paredes do nanotubo, podendo assim aumentar consideravelmente a condução eletrônica e a área ativa do eletrodo proposto.

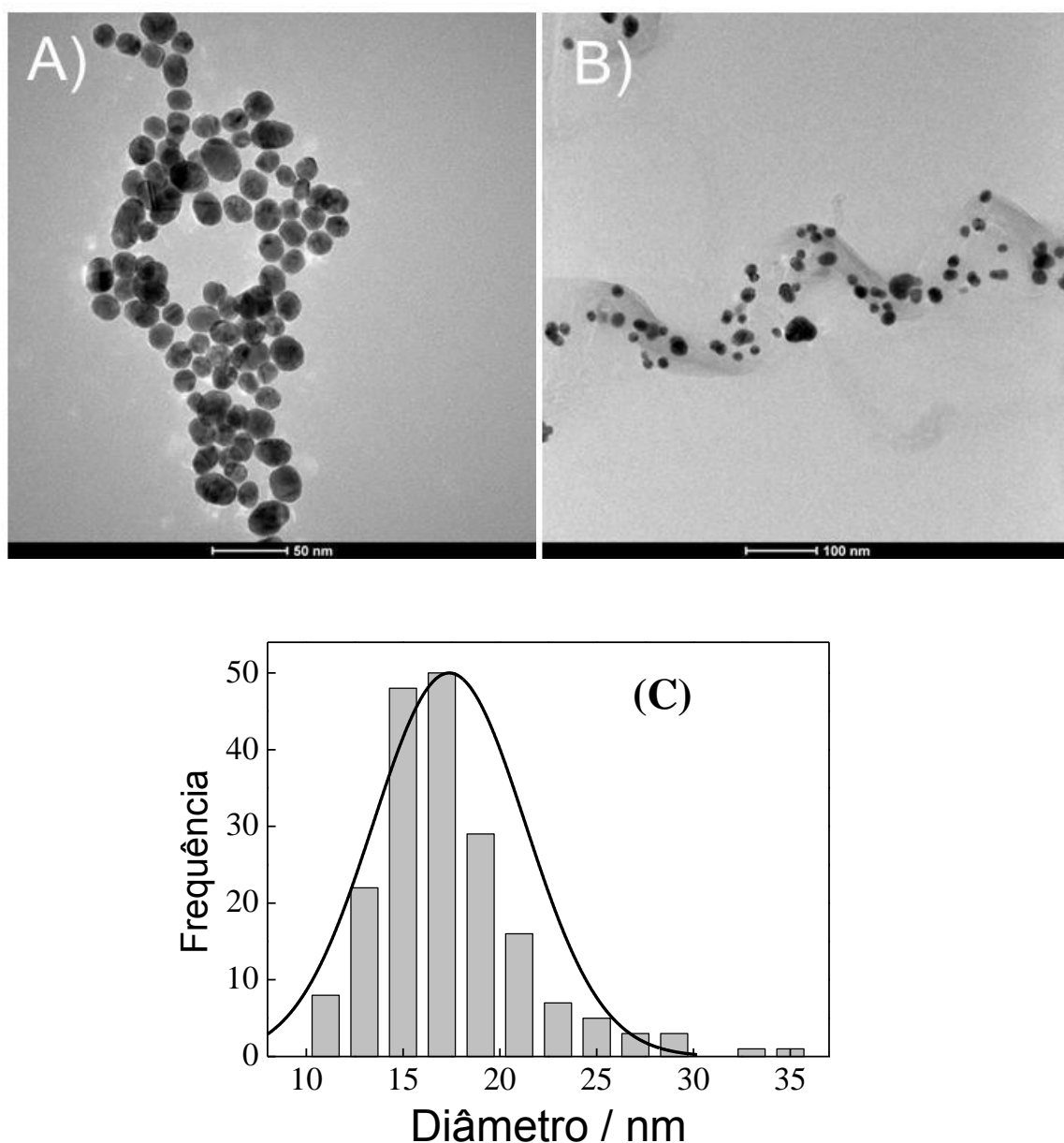


FIGURA 3.1 - Imagens obtidas por MET da superfície do: (A) AuNPs-DHP e (B) AuNPs-MWCNTs-DHP (C) Histograma do número de AuNPs vs. diâmetro.

3.3.2 Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

As áreas eletroativas dos eletrodos GCE, MWCNTs-DHP/GCE e AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE foram estimadas em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em presença de hexacianoferrato (II) de potássio $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, aplicando-se a equação de Randles-Ševčík^{189,190} (Equação 5) para um processo reversível:

$$I_p = \pm 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Eq. 5}$$

Na FIGURA 3.2 são apresentados os voltamogramas obtidos empregando-se uma velocidade de varredura de potencial de 100 mV s^{-1} . Como pode ser observado, o eletrodo modificado com AuNPs e MWCNTs (AuNPs-MWCNTs-DHP) apresentou um maior sinal analítico. Após este estudo, variou-se a velocidade de varredura de potenciais (v) de 10 a 500 mV s^{-1} . Os dados obtidos foram adicionados na eq. 5, onde, I_{pa} é a corrente de pico anódica (A), n é o número de elétrons envolvidos na reação redox, A é a área eletroativa (cm^2), D é o coeficiente de difusão de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($6,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁹¹, v é a velocidade de varredura de potencial (V s^{-1}) e C é a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução (mol cm^{-3}). Com os valores dos coeficientes angulares obtidos a partir das curvas de I_{pa} vs. $v^{1/2}$ foi possível estimar a área eletroativa dos eletrodos. Desta maneira foi calculada a área eletroativa para os seguintes eletrodos: GCE, MWCNTs-DHP/GCE e AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE. As respectivas áreas eletroativas encontradas foram de 0,050, 0,063, e $0,075 \text{ cm}^2$. A combinação dos MWCNTs com o DHP aumentou a área eletroativa do eletrodo em 26% em comparação ao GCE. Este aumento pode ser atribuído a grande área superficial dos MWCNTs, contudo o maior aumento foi observado com a utilização das AuNPs com o filme de MWCNTs e DHP, onde o aumento foi em torno de 50%, devido ao aumento de sítios eletroativos expostos dos MWCNTs em combinação com a área das AuNPs encrustadas^{30,32,192}.

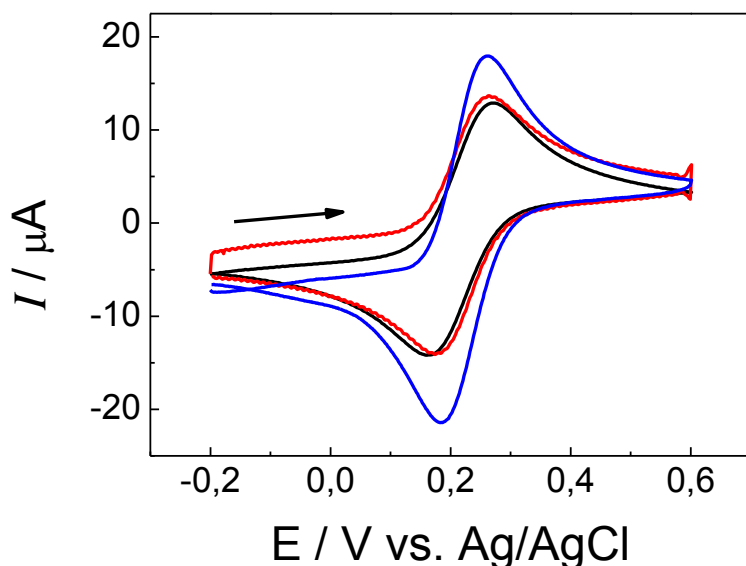


FIGURA 3.2 – Voltamogramas cíclicos, após subtração do branco, para os eletrodos GCE (—), MWCNTs-DHP/GCE (—), AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE (—), para uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3.3 Comportamento eletroquímico do Diquat sobre os diferentes eletrodos

A redução do DQ nos diferentes eletrodos (GCE (—), MWCNTs-DHP/GCE (—), AuNPs/GCE (—), AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE (—), FIGURA 3.4) foi investigada empregando-se a técnica de DPV. Como pode ser observado na FIGURA 3.4, o voltamograma empregando o MWCNTs-DHP/GCE (—) apresentou dois picos de redução provenientes dos processos eletroquímicos já bem discutidos na literatura (FIGURA 3.3), contudo quando utilizado AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE observou-se apenas um pico de redução para o DQ, em um potencial de $-0,56 \text{ V}$, uma possível explicação para este fato, é a sobreposição dos dois picos devido a incorporação das AuNPs ao filme de MWCNTs-DHP.

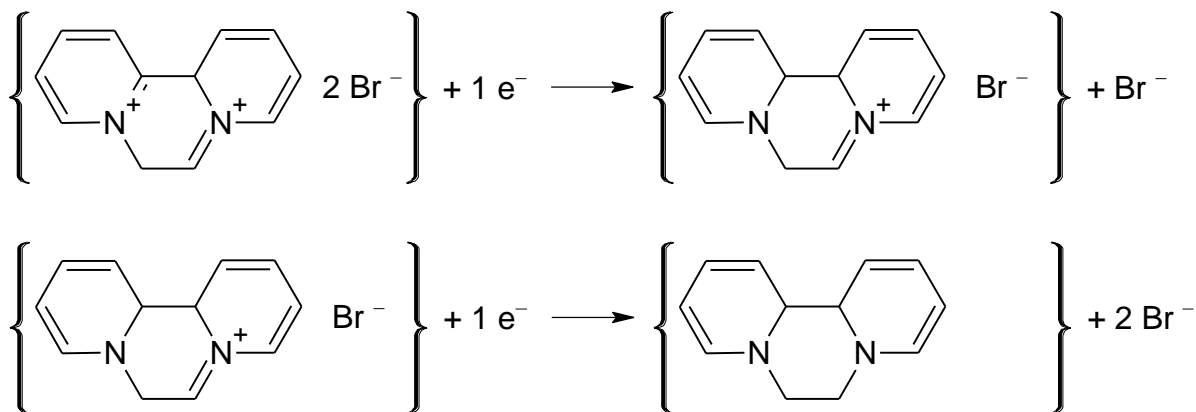


FIGURA 3.3 – Mecanismo proposto para a redução de Diquat.

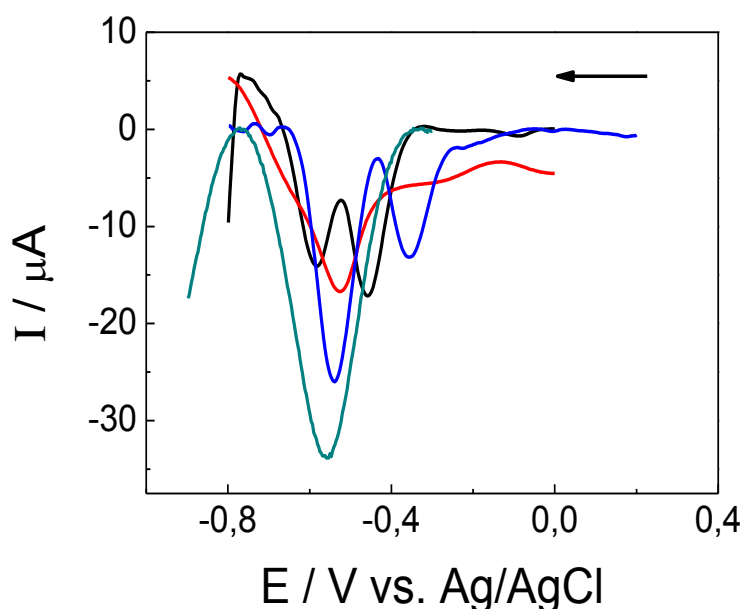


FIGURA 3.4 - Voltamogramas obtidos por DPV para uma solução de DQ $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ nos diferentes eletrodos: GCE (—), MWCNTs-DHP/GCE (—), AuNPs/GCE (—), AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE (—), em eletrólito suporte tampão fosfato pH 6,0, incremento de potencial = 50 mV, tempo de pulso = 10 ms, velocidade de varredura = 10 mV s^{-1} .

Para o estudo do efeito do eletrólito suporte as seguintes soluções foram avaliadas: ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Selecionou-se o tampão fosfato por proporcionar uma melhor resposta analítica (maior corrente de pico catódica) e perfil voltamétrico bem definido. Após este estudo, otimizou-se a concentração do tampão ideal e o seu pH, sendo avaliado as concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e valores de pH de 3,0 a 10. O melhor sinal analítico e melhor perfil voltamétrico foi

obtido em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0), sendo este tampão selecionado para os experimentos posteriores.

3.3.4 Determinação de Diquat por voltametria de pulso diferencial (DPV) com AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

As respostas voltamétricas obtidas empregando o eletrodo proposto foram avaliadas por meio da técnica de DPV. Diversos parâmetros como incremento de potencial, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram avaliados para se conseguir os melhores resultados em termos de repetibilidade e sensibilidade do método.

Na TABELA 3.1 são apresentados os parâmetros avaliados na otimização da técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para a determinação de DQ empregando o eletrodo AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE.

TABELA 3.1 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de DPV empregando o eletrodo AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação de DQ

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Incremento de potencial, α (mV)	10 a 150	75
Tempo de pulso, t (ms)	5 a 25	15
Velocidade de varredura, ν (mV s ⁻¹)	2,5 a 25	20

3.3.5 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial

Após a avaliação e seleção dos parâmetros da técnica de DPV, os voltamogramas no intervalo de potencial de -0,3 a -0,8 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, tempo de pulso de 15 ms e incremento de potencial de 75 mV foram obtidos para o DQ no intervalo de concentração de 1,8 × 10⁻⁷ a 3,2 × 10⁻⁶ mol L⁻¹. A curva analítica obtida representada pela equação ΔI_p (μA) = 0,74 + 2,88 × 10⁶ [DQ] (mol L⁻¹), r = 0,995, apresentou um limite de detecção de 5,6 × 10⁻⁸ mol L⁻¹ (LD = 3s/m, onde onde s é o desvio padrão da média aritmética de 10 brancos e m o valor do coeficiente angular da curva analítica). Na FIGURA 3.5 são apresentados os voltamogramas obtidos por DPV para a construção da curva analítica, descontando-se o branco, utilizando-se concentrações de DQ de 1,8 × 10⁻⁷ a 3,2 × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

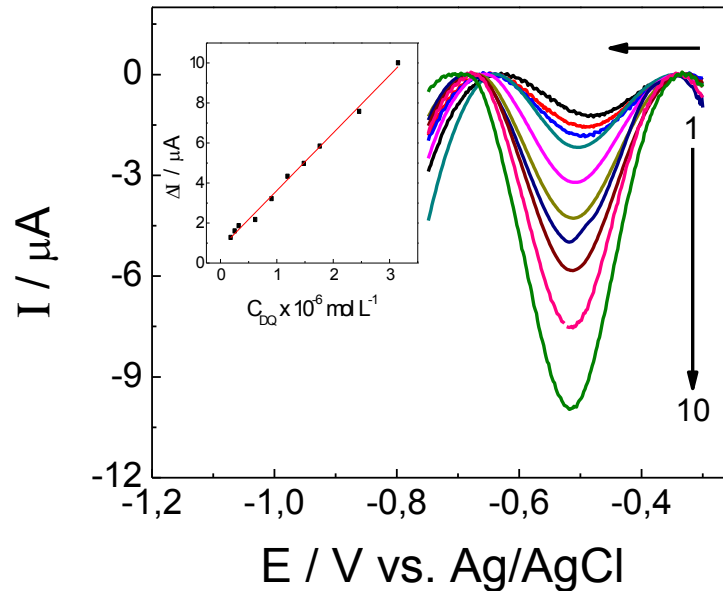


FIGURA 3.5 - Voltamogramas por DP obtidos para a construção da curva analítica do DQ empregando o eletrodo proposto para as seguintes concentrações de DQ $1,8 \times 10^{-7}$ (1), $2,5 \times 10^{-7}$ (2), $3,2 \times 10^{-7}$ (3), $6,2 \times 10^{-7}$ (4), $9,1 \times 10^{-7}$ (5), $1,2 \times 10^{-6}$ (6), $1,5 \times 10^{-6}$ (7), $1,8 \times 10^{-6}$ (8), $2,5 \times 10^{-6}$ (9) e $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (10). O eletrólito suporte empregado foi tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $t = 15 \text{ ms}$ e $\alpha = 75 \text{ mV}$ e a inserção é a curva analítica obtida.

3.3.6 Determinação de Diquat por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

Na FIGURA 3.6 são mostradas as duas componentes de corrente (catódica (-) e anódica(-)) e a corrente resultante (-) para uma solução de Diquat $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) e os parâmetros previamente otimizados da SWV: $f = 75 \text{ Hz}$, $\alpha = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$. Pode ser observado que as duas componentes de corrente contribuem para a corrente total (sinal analítico), um comportamento característico de sistemas reversíveis ou *quasi-reversíveis*. Outrossim, este comportamento pode indicar que a técnica empregada (SWV) pode vir a ser mais sensível do que outras técnicas eletroanalíticas.

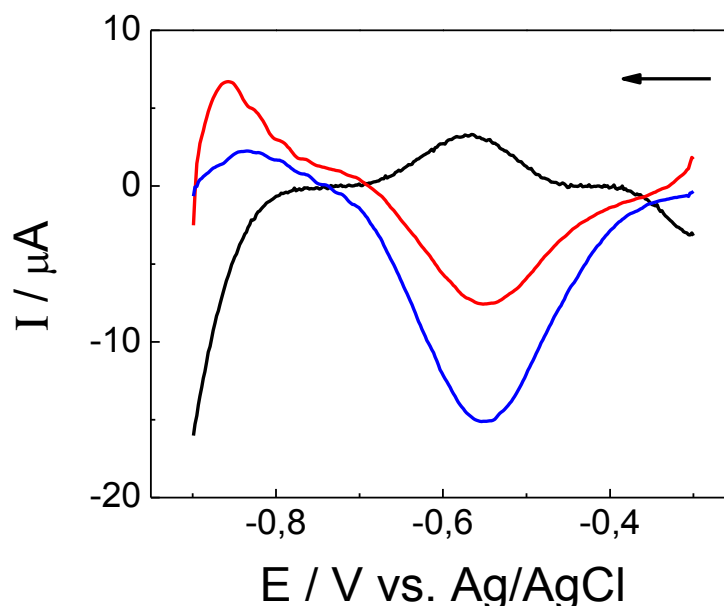


FIGURA 3.6 – Análise das componentes (catódica (-) e anódica(-) e a corrente resultante (-)) no voltamogramas de SW para uma solução de DQ $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0), $f = 50 \text{ Hz}$, $\alpha = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$

De acordo com a teoria da SWV¹⁹³⁻¹⁹⁵, é possível retirar informações sobre o tipo de transporte de massa envolvido, bem como, o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação por meio da análise da frequência. Desta maneira, observou-se que a intensidade da corrente de pico variou linearmente com a raiz quadrada da frequência empregada (FIGURA 3.7), o que é característico de processos onde o transporte de massa é controlado por difusão.

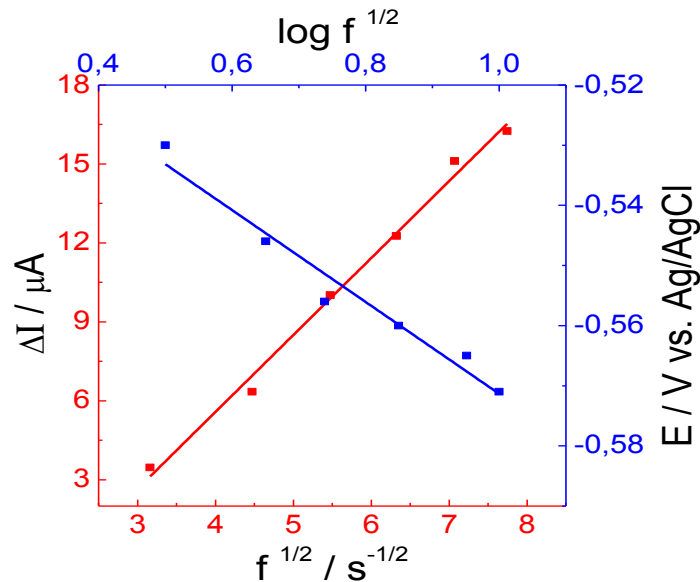


FIGURA 3.7 – Em vermelho, dependência da I_p vs. $f^{1/2}$. Em azul dependência do E vs. $\log f$.

Outra informação do sistema que pode ser obtida pela análise da frequência aplicada (FIGURA 3.7) refere-se ao número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação, como pode ser observado analisando-se a eq. 6. Após os cálculos efetuados obteve-se que o número de elétrons transferidos na reação é igual a 2. Este valor está em consonância com os valores reportados na literatura^{129,131}.

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log \left(f^{1/2} \right)} = -2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{Eq. 6}$$

O efeito dos diversos parâmetros relacionados à técnica de SWV (frequência de pulso, amplitude de potencial e incremento de varredura de potencial) sobre o potencial de pico e a corrente de pico para a determinação de DQ foram estudados e otimizados. Na TABELA 3.2 são apresentados os parâmetros estudados para a voltametria de onda quadrada e os valores selecionados para cada parâmetro.

TABELA 3.2 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de SWV empregando o eletrodo AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação de DQ

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Frequência, f (Hz)	10 a 150	75
Amplitude, α (mV)	10 a 150	75
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 a 5	3

3.3.7 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada

Após a otimização das condições operacionais para o procedimento proposto, medidas voltamétricas foram feitas utilizando soluções padrão de DQ em diferentes concentrações para se obter uma curva analítica. As medidas foram obtidas no intervalo de potencial de $-0,3$ a $-0,9$ V vs. Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) com frequência de 75 Hz, amplitude 75 mV e incremento de varredura de 3 mV. Na FIGURA 3.8 são apresentados os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica utilizando-se concentrações de DQ de $3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, resultando em uma equação linear $\Delta I_p (\mu\text{A}) = 0,58 + 9,86 \times 10^6 [\text{DQ}] (\text{mol L}^{-1})$, $r = 0,996$, com limite de detecção de $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

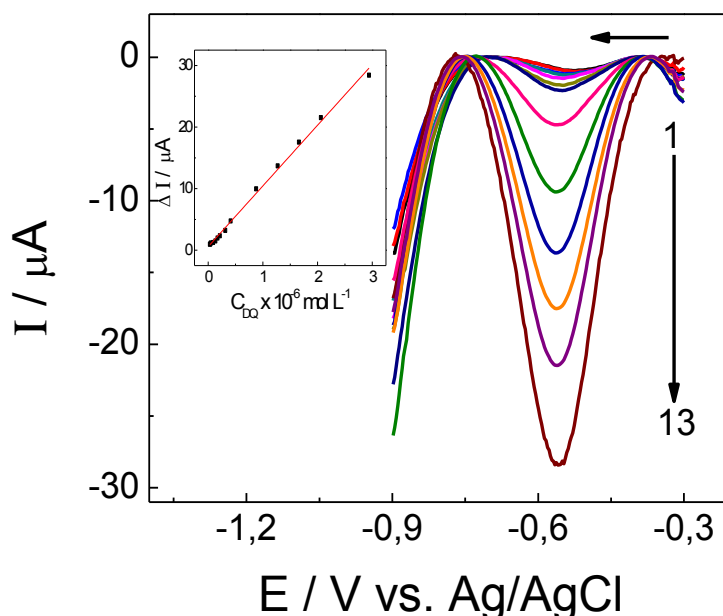


FIGURA 3.8 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de DQ ($3,1 \times 10^{-8}$ (1), $4,1 \times 10^{-8}$ (2), $4,9 \times 10^{-8}$ (3), $9,1 \times 10^{-8}$ (4), $1,3 \times 10^{-7}$ (5), $1,7 \times 10^{-7}$ (6), $2,1 \times 10^{-7}$ (7), $3,1 \times 10^{-7}$ (8), $4,1 \times 10^{-7}$ (9), $8,8 \times 10^{-7}$ (10), $1,3 \times 10^{-6}$ (11), $1,7 \times 10^{-6}$ (12), $2,1 \times 10^{-6}$ (13) e $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) para a construção da curva analítica em eletrólito suporte tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, $f = 75 \text{ Hz}$, $\alpha = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$, inserida curva analítica.

3.3.8 Determinação de Diquat por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o AuNPs-MWCNTs/SPE

Realizou-se também experimentos para comparar os resultados obtidos empregando o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE com aqueles obtidos com um eletrodo impresso comercial (screen printed electrode – SPE) que apresentava a mesma modificação a base de MWCNTs e AuNPs, com exceção do uso do DHP. Desta maneira construiu-se a curva analítica para o DQ, utilizando as mesmas condições empregadas anteriormente para a técnica de DPV (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , tempo de pulso de 15 ms e incremento de potencial de 75 mV). A curva analítica obtida apresentou dois intervalos de concentração lineares como pode ser observado na FIGURA 3.9. As concentrações das soluções de DQ usadas para a construção das curvas analíticas foram de $3,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As regiões de concentração que o sinal analítico variou linearmente com as concentrações foram: de $3,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obedecendo a seguinte equação: $\Delta I_{p1} (\mu\text{A}) = -7,27 - 1,42 \times 10^7 [\text{DQ}] (\text{mol L}^{-1})$,

$r = 0,910$; e de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obedecendo a seguinte equação: ΔI_{p2} (μA) = $-2,23 \times 10^1 - 1,59 \times 10^6 [\text{DQ}]$ (mol L⁻¹), $r = 0,953$. O limite de detecção foi de $1,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

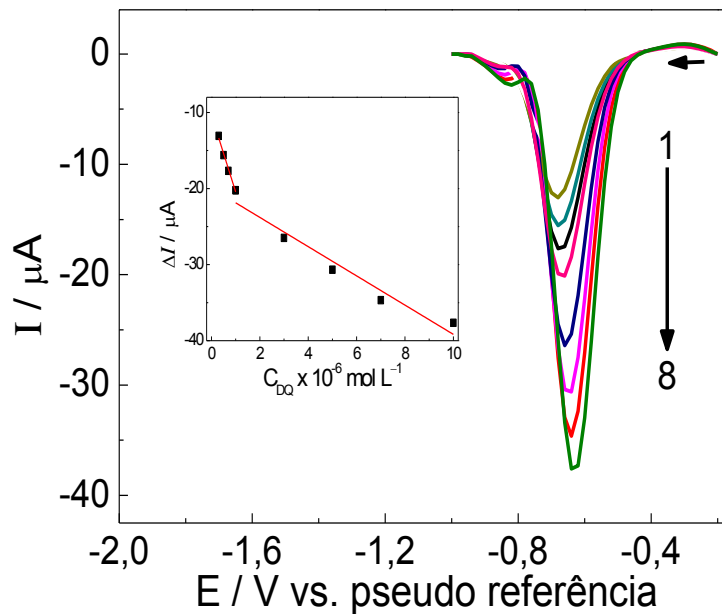


FIGURA 3.9 - Voltamogramas de DP obtidos para a construção da curva analítica do DQ empregando o eletrodo comercial AuNPs-MWCNTs/SPE para as seguintes concentrações de DQ (1) $3,0 \times 10^{-7}$; (2) $5,0 \times 10^{-7}$; (3) $7,0 \times 10^{-7}$; (4) $1,0 \times 10^{-6}$; (5) $3,0 \times 10^{-6}$; (6) $5,0 \times 10^{-6}$; (7) $7,0 \times 10^{-6}$ e (8) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, sendo o eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6,0, $v = 20$ mV s⁻¹, $t = 15$ ms e $\alpha = 75$ mV, inserida a curva analítica.

3.3.9 Determinação de Diquat por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o AuNPs-MWCNTs/SPE

Utilizando as mesmas das condições operacionais para o procedimento empregando o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE, medidas voltamétricas foram feitas utilizando soluções- padrão de DQ e o eletrodo comercial AuNPs-MWCNTs/SPE em diferentes concentrações para se obter uma curva analítica. As medidas foram obtidas no intervalo de potencial de $-0,4$ a $-0,9$ V vs. Ag/AgCl (pseudo-referência) com frequência de 75 Hz, amplitude 75 mV e incremento de varredura de 3 mV. Na FIGURA 3.10 é apresentado os voltamogramas obtidos por SWV para a construção da curva analítica utilizando-se as concentrações de DQ de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, a qual resultou em duas equações lineares: ΔI_{p1} (μA) = $-2,13 \times 10^1 - 9,27 \times 10^7 [\text{DQ}]$ (mol L⁻¹), $r = 0,942$ (no intervalo de concentrações de $5,0 \times 10^{-8}$ a

$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), e $\Delta I_{p2} (\mu\text{A}) = -1,41 \times 10^2 - 7,29 \times 10^6 [\text{DQ}] (\text{mol L}^{-1})$, $r = 0,940$ (no intervalo de concentrações de $3,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). O limite de detecção obtido foi de $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

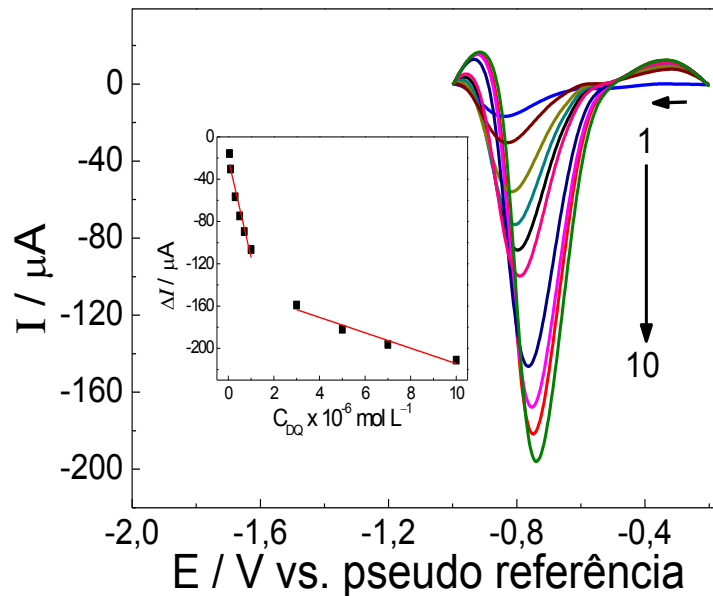


FIGURA 3.10 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de DQ ((1) $5,0 \times 10^{-8}$; (2) $1,0 \times 10^{-7}$; (3) $3,0 \times 10^{-7}$; (4) $5,0 \times 10^{-7}$; (5) $7,0 \times 10^{-7}$; (6) $1,0 \times 10^{-6}$; (7) $3,0 \times 10^{-6}$; (8) $5,0 \times 10^{-6}$; (9) $7,0 \times 10^{-6}$ e (10) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) usadas para a construção da curva analítica em eletrólito suporte tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, $f = 75 \text{ Hz}$, $\alpha = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$, inserida curva analítica.

Baseados nos resultados obtidos em relação a sensibilidade, faixa linear e limite de detecção. Observa-se que em ambos os casos os eletrodos comerciais não apresentaram qualquer vantagem para a determinação de DQ, quando e desta maneira os experimentos a seguir foram realizados com o eletrodo proposto (AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE).

3.3.10 Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação de Diquat empregando AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE

Após os resultados não satisfatórios com o eletrodo comercial, e tendo em vista a otimização de todos os parâmetros relacionados às duas técnicas propostas e a construção das curvas analíticas para a determinação de DQ empregando o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE, foi possível realizar uma comparação

entre todos os resultados obtidos. Na TABELA 3.3 observa-se os dados relacionados as técnicas de SWV e DPV para a determinação de DQ.

TABELA 3.3 - Comparação entre as técnicas voltamétricas SWV e DPV propostas na determinação de DQ

Parâmetros	SWV	DPV
Equação da reta	$0,6 + 9,9 \times 10^6 [\text{DQ}] \text{ mol}$	$0,7 + 2,9 \times 10^6 [\text{DQ}] \text{ mol}$
ΔI_p (μA)	L^{-1}	L^{-1}
Limite de detecção (mol L^{-1})	$1,4 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-8}$
Linearidade (mol L^{-1})	$3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-8}$ a $9,9 \times 10^{-7}$
Sensibilidade ($\mu\text{A mol}^{-1} \text{L}$)	$9,9 \times 10^6$	$2,9 \times 10^6$

Após os experimentos com as diferentes técnicas optou-se por trabalhar com a SWV para os experimentos futuros por apresentar sensibilidade e faixa linear maiores quando comparado com a técnica de DPV, além de fornecer o menor limite de detecção para determinação de DQ.

A repetibilidade do procedimento proposto foi determinada por meio de medidas voltamétricas consecutivas ($n = 10$) de uma solução de DQ $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, sendo o desvio padrão relativo (RSD) obtido de 3,8 %. Também foi estudado a reprodutibilidade do procedimento a partir de medidas realizadas para a mesma solução de DQ acima mencionada utilizando 5 diferentes filmes em dias distintos. O RSD obtido foi igual a 4,9%.

3.3.11 Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação

Para o estudo de interferentes em potencial foi observado o comportamento voltamétrico do pesticida na presença de substâncias possivelmente presentes nas amostras analisadas como: amido, frutose e sacarose. Os testes foram realizados a partir da adição dos possíveis contaminantes em uma concentração 10 vezes superior ao do analito ($7,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). Não foi observada interferência significativa destes compostos no sinal analítico, uma vez que os valores de RSD obtidos variaram de +3,2 a -5,3%.

No estudo de adição e recuperação do analito (TABELA 3.4) do DQ foram realizados experimentos em triplicata, por meio de adições sucessivas de alíquotas de solução padrão do analito às amostras de arroz previamente fortificadas que passaram pelo procedimento de extração.

TABELA 3.4 - Estudos de adição e recuperação de DQ em amostras comerciais de arroz

Amostras	Adicionado	Recuperado	%
Arroz tipo 1	$1,0 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-8} \pm 0,1$	97,6
	$5,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7} \pm 0,2$	107
Arroz tipo japonês	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7} \pm 0,1$	102
	$5,3 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7} \pm 0,3$	92,8

Nos estudos de adição e recuperação obteve-se uma porcentagem de recuperação variando de 92,8 a 107 %. Estes valores indicam que não houve interferência significativa da matriz das amostras na determinação de DQ no procedimento proposto.

3.3.12 Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura

Na TABELA 3.5 estão apresentados os parâmetros analíticos do procedimento proposto comparado a diversos métodos já descritos na literatura usando diferentes sensores para a determinação de DQ.

TABELA 3.5 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores para determinação de DQ

Eletrodo	Faixa linear (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Referência
DAE	$4,9 \times 10^{-7}$ a $5,6 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^{-8}$	128
Nafion/GCE	$3,0 \times 10^{-9}$ a $4,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9}$	127
MDE	$5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-8}$	129
HBDDE	$9,9 \times 10^{-8}$ a $9,9 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-10}$	124
CPE-Kaolin	$3,0 \times 10^{-9}$ a $9,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-10}$	130
AuME	–	$3,9 \times 10^{-8}$	131
AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE	$3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-8}$	Este trabalho

DAE: amálgama dentária; CPE: eletrodo de pasta de carbono; GCE: eletrodo de carbono vítreo; MDE: eletrodo de gota pendente de mercúrio; HBDDE: diamante altamente dopado com boro; AuME: microeletrodo de ouro.

Observa-se que o método proposto empregando-se o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE apresentou uma ampla faixa linear e limites de detecção menores que alguns trabalhos na literatura^{128,129,131}, contudo alguns trabalhos apresentaram limites de detecção menores que o procedimento proposto^{124,127,130}. Desta maneira observa-se que o trabalho aqui apresentado pode ser aplicado na determinação de DQ em amostras de arroz.

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 3

Neste trabalho as AuNPs foram incorporadas ao filme de MWCNTs-DHP/GCE com sucesso, e esta incorporação forneceu um efeito sinérgico ao combinar a alta condutividade e o aumento da área eletroativa das AuNPs com a atividade eletrocatalítica e/ou aumento do sinal analítico promovido pelos MWCNTs. O sensor proposto foi utilizado na determinação de DQ por SWV com respostas lineares na faixa de concentração de $3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e limite de detecção de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, além de apresentar boa repetibilidade. O sensor AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE foi aplicado para a determinação de DQ em amostras de arroz obtidas do comércio local, com bons resultados. Além disso, foi realizada a comparação dos parâmetros analíticos obtidos empregando-se eletrodo proposto

com aqueles de um eletrodo comercial, o AuNPs-MWCNTs/SPE, sendo que o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE apresentou melhor sensibilidade e menor limite de detecção do que o eletrodo disponível comercialmente.

COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO COM O ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE PLATINA NA DETERMINAÇÃO DE LINURON EM AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E PRODUTO COMERCIAL

CAPÍTULO 4

4 Comparação do desempenho analítico do eletrodo de diamante dopado com boro com o eletrodo de diamante dopado com boro modificado com nanopartículas de platina na determinação de linuron em amostras de água naturais e produto comercial

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver um sensor modificando a superfície de um eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE) com nanopartículas de platina (PtNPs) (PtNPs/BDDE) e comparar a resposta analítica com o BDDE não modificado para a determinação de linuron.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Reagentes

Cloreto de platina (IV) (PtCl_4), citrato de sódio, linuron e ácido sulfúrico foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Para o preparo do tampão Britton-Robinson (BR) utilizou-se soluções de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH final da solução foi ajustado com hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, de modo a obter o valor do pH igual a 4,0. Para o tampão fosfato foram utilizados volumes adequados de soluções de fosfato de sódio dibásico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e fosfato de sódio monobásico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir o pH de interesse.

4.2.2 Medidas eletroquímicas e análises cromatográficas

As medidas eletroquímicas foram executadas com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT12 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie e os dados foram tratados usando o software GPES 4.9.

A determinação dos pHs das soluções de trabalho foi feita empregando-se um pHmetro digital ORION, modelo EA 940, conectado a um eletrodo combinado de vidro Digimed com um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo modelo LC-10AT Shimadzu com detector de UV-VIS modelo SPD-M10AVP.

4.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®]. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25 ± 3 °C.

4.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o BDDE ou PtNPs/BDDE, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência à 25 °C, ao qual todos os potenciais foram referidos.

4.2.5 Morfologia

A superfície do PtNPs/BDDE foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução, empregando-se um equipamento modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) com feixe de elétrons de 25 keV. Um disco de diamante dopado com boro foi usado para a eletrodeposição de PtNPs, usando-se o mesmo processo de preparação dos eletrodos de trabalho.

4.2.6 Síntese das nanopartículas de platina

As nanopartículas de platina foram eletroquimicamente sintetizadas empregando-se o método proposto por HUTTON *et al.*¹⁹⁶, sendo aplicado um potencial de -940 mV vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) em uma solução de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ PtCl₄ em meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹) durante 5 s.

4.2.7 Tratamento do eletrodo de BDDE

Para o estudo do pré-tratamento do eletrodo, realizou-se um pré-tratamento anódico e outro catódico sobre o eletrodo de diamante dopado com boro. No estudo do pré-tratamento anódico foi aplicada no eletrodo uma densidade de corrente de 500 mA cm⁻² por 20 s em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, e, no estudo do pré-tratamento catódico -500 mA cm⁻² por 80 s. Escolhido o tratamento catódico para o desenvolvimento do método eletroanalítico para o analito, o seguinte procedimento foi realizado antes de se iniciar as medidas voltamétricas diariamente.

Inicialmente fez-se pré-tratamento anódico (500 mA cm^{-2} por 10 s), seguido do tratamento catódico (-500 mA cm^{-2} por 80 s).

4.2.8 Preparação das amostras

Amostras de água natural (A e B) foram coletadas em A – Nascente do Rio Ribeirão Piraí, coletadas em 08/05/2012, coordenadas: latitude – 23.26201° e longitude – 47.05790° e Foz Salto do Rio Jundiá, coletadas em 24/02/2012, coordenadas: latitude – 23.21055° e longitude – 47.29176° . Uma alíquota fixa de 25 mL de cada uma das amostras foi transferida para quatro balões volumétricos de 50 mL. Em seguida, uma alíquota de 5,0 mL de uma solução padrão de LIN $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi cuidadosamente adicionada a estes balões. O volume final foi completado com as próprias amostras e posteriormente diluídas de acordo com a necessidade. Então, as amostras foram agitadas, a fim de homogeneizar as soluções. Todas as soluções foram utilizadas sem qualquer pré-tratamento e foram preparadas diariamente para as medidas. A concentração de LIN em cada amostra foi determinada pelo método de adição de padrão. Para cada amostra, três determinações foram realizadas, e os desvios-padrão foram calculados. A última amostra (comercial) (C) foi obtida do comércio local e seguiu o mesmo procedimento de preparo acima descrito.

4.2.9 Método de referência

O método comparativo empregado para a determinação de LIN foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com uma coluna cromatográfica Shim-Pack CLC-ODS ($4.6 \text{ nm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \text{ }\mu\text{m}$) com a fase móvel metanol/água/acetoneitrila (40:40:20, v/v/v) com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$ e detector em comprimento de onda de 250 nm^{141} .

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Efeito do pré-tratamento do BDDE sobre a resposta eletroquímica do linuron

Inicialmente, avaliou-se qual tipo de pré tratamento (catódico ou anódico) sobre o BDDE forneceria uma melhor a resposta eletroquímica para a determinação do LIN. Como pode ser observado na FIGURA 4.1, o tratamento

catódico proporcionou um aumento da magnitude de corrente de pico e um melhor perfil voltamétrico do pico de oxidação. Baseados em estudos de impedância, Suffredini *et al.*¹⁹⁷ verificaram que há um decréscimo do sinal analítico quando era realizado um pré tratamento anódico no BDDE. Esta mesma tendência foi observada nos estudos deste trabalho, uma vez que, o pré-tratamento anódico (grupos preferencialmente em oxigênio) apresentou menor incremento de corrente. Assim, nos estudos futuros, foram realizados pré-tratamentos catódicos no eletrodo, previamente às medidas voltamétricas. Este tipo de tratamento do eletrodo foi suficiente para se trabalhar de 8 a 10 horas sem decréscimo do sinal analítico nem modificação do perfil voltamétrico.

Em seguida, estudou-se o tempo de pré-tratamento catódico sobre o BDDE, variando-se de 30 a 120 s. O maior sinal de corrente foi obtido para o tempo de 80 s e, após este tempo, houve um pequeno decréscimo da magnitude de corrente (10%). Assim, selecionou-se 80 s de pré tratamento catódico como tempo ideal para os experimentos futuros.

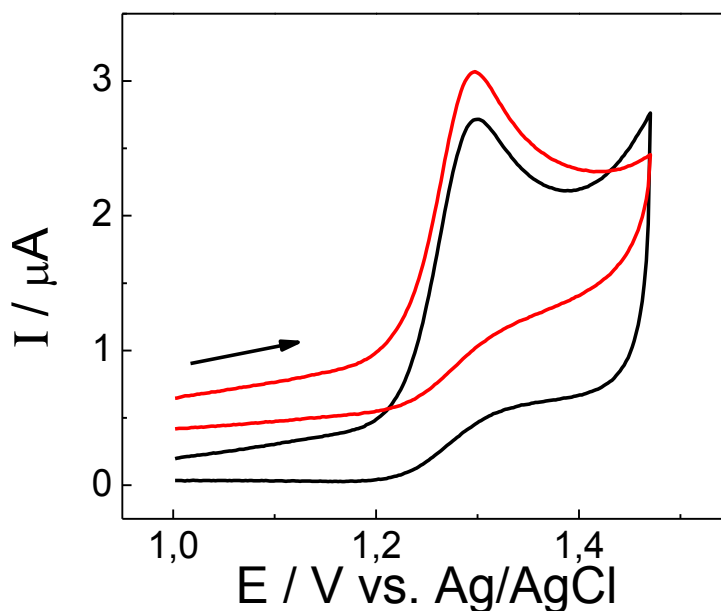


FIGURA 4.1 - Voltamogramas cíclicos do BDDE para uma solução de LIN $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com pré-tratamento catódico (-) e anódico (+) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E_s = 3\text{mV}$).

4.3.2 Caracterização física do eletrodo PtNPs/BDDE

Inicialmente, o tamanho e a morfologia das PtNPs (sobre a superfície do BDDE) foi caracterizada empregando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na FIGURA 4.2A pode-se observar a superfície do BDDE, a qual apresenta

cristais irregulares característicos do BDDE. Na FIGURA 4.2B, é possível observar dois tipos de partículas, cristais irregulares relacionados ao BDDE e pequenas partículas (branco) que podem ser atribuídas as PtNPs. Também analisou-se a distribuição das PtNPs, e um histograma relacionando o número de PtNPs em função do diâmetro das nanopartículas é mostrado na FIGURA 4.3. O diâmetro médio das nanopartículas foi de 13,4 nm, sendo que 84,6% das PtNPs apresentaram tamanhos variando de 7,5 a 22,5 nm, mostrando assim, que apesar de empregar-se o método de eletrodeposição para a obtenção das PtNPs, houve uma regularidade do tamanho destas nanopartículas.

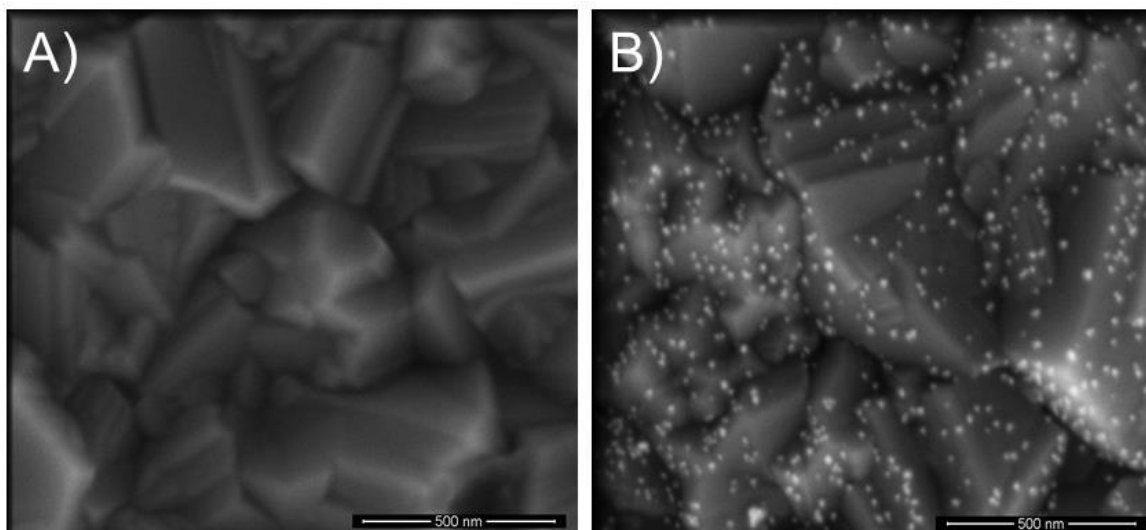


FIGURA 4.2 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) BDDE e (B) PtNPs/BDE.

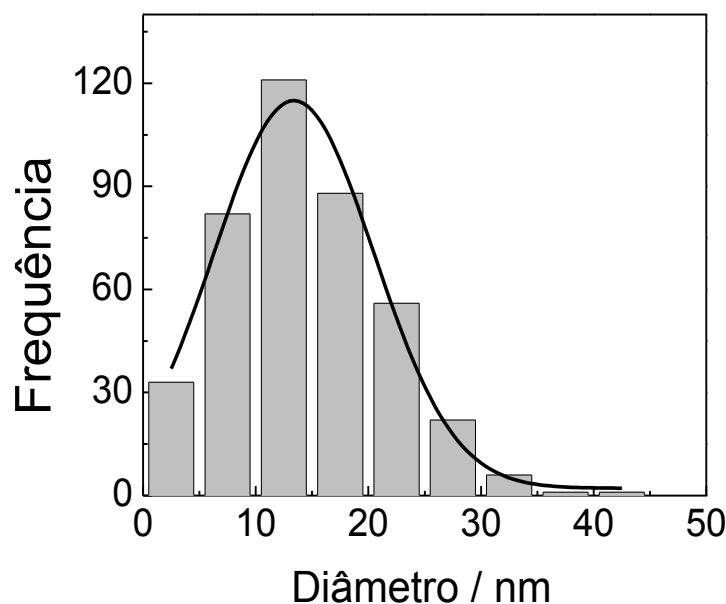


FIGURA 4.3 - Histograma relacionando o número de PtNPs obtidas sobre a superfície do BDDE em função de seu diâmetro em nanômetros.

4.3.3 Efeito do eletrólito e da velocidade de varredura sobre a resposta eletroquímica para o linuron

Experimentos iniciais para o LIN foram realizados variando-se o pH do tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de 2,0 a 5,0. O pH ótimo selecionado foi igual a 2,0. Em seguida, avaliou-se qual o melhor eletrólito suporte, a saber: tampão Britton-Robinson (BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ácido nítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (acidificado com HNO_3). O melhor sinal analítico e melhor perfil voltamétrico foi obtido em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 2,0), sendo este tampão selecionado para os experimentos posteriores.

O efeito da velocidade da varredura foi estudado na faixa de 5 a 500 mV s^{-1} para uma solução padrão de LIN $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se o BDDE em tampão BR pH 2,0 (FIGURA 4.4). Como pode ser observado, há um aumento da corrente de pico e um deslocamento para potenciais maiores com o aumento da velocidade de varredura de potencial. A variação da corrente de pico anódica foi linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (inserção na FIGURA 4.4), indicando assim que a oxidação do linuron é controlada por difusão.

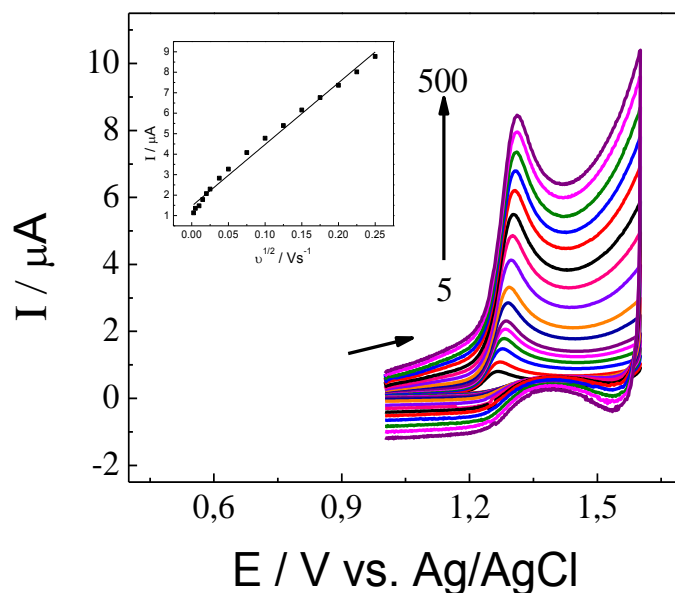


FIGURA 4.4 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução padrão de LIN $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2,0) empregando o BDDE pré-tratado catódicamente em diferentes v : 5 – 500 mV s^{-1} . Inserção: Dependência linear entre I_p vs. $v^{1/2}$.

4.3.4 Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o BDDE

Pode-se observar na FIGURA 4.5 as componentes de corrente (catódica (-) e anódica(+)) e a resultante (-) para o LIN empregando o BDDE. O analito apresenta apenas a contribuição da componente direta para a obtenção da corrente resultante, um comportamento característico de sistemas irreversíveis.

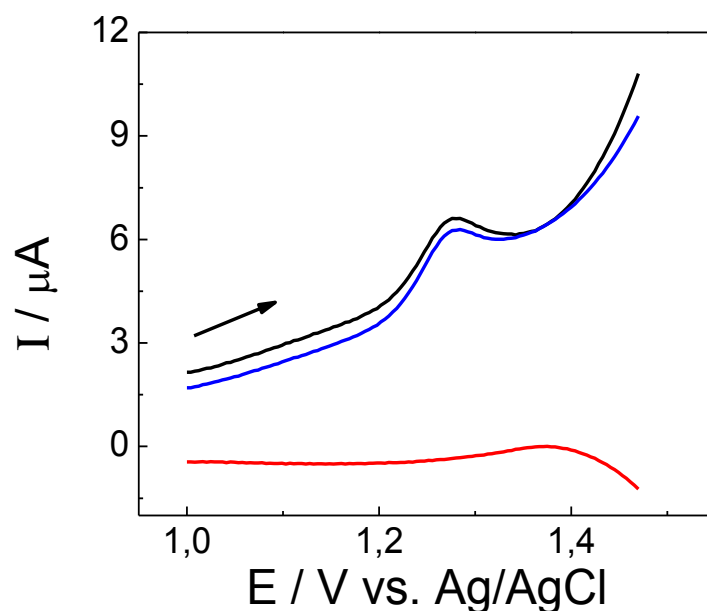


FIGURA 4.5 - Análise das componentes (catódica (-) e anódica(+)) e a corrente resultante (-) no voltamogramas de SW para uma solução de LIN $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte tampão BR pH 2,0, $f = 50 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$.

4.3.5 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) para a determinação de linuron

Para a determinação de LIN utilizando a SWV, foram avaliados e otimizados diversos parâmetros instrumentais como, frequência, amplitude e incremento de potencial, sempre se buscando um melhor compromisso entre potencial de pico, corrente de pico e repetibilidade dos sinais analíticos. Na TABELA 4.1 são apresentados os parâmetros estudados e os valores ótimos selecionados.

TABELA 4.1 - Parâmetros investigados de SWV e os valores selecionados para a determinação de LIN

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Frequência, f (Hz)	10 – 150	75
Amplitude, α (mV)	10 – 75	40
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 – 5	4

Após a seleção dos parâmetros mostrados na TABELA 4.1, a saber: frequência de 75 Hz, amplitude 40 mV e incremento de varredura de 4 mV, obteve-

se os voltamogramas de onda quadrada no intervalo de potencial de 1,0 a 1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) na faixa de concentração de LIN de $4,6 \times 10^{-7}$ a $6,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para a construção da curva analítica. Na FIGURA 4.6 são apresentados os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica, descontando-se o branco, para a seguinte faixa de concentração deste analito: $4,7 \times 10^{-7}$ a $6,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. A equação que representa a reta obtida foi: $\Delta I_p (\mu A) = 7,13 \times 10^{-1} + 2,46 \times 10^5 [LIN] \text{ mol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação igual a 0,999 e com um limite de detecção de $1,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

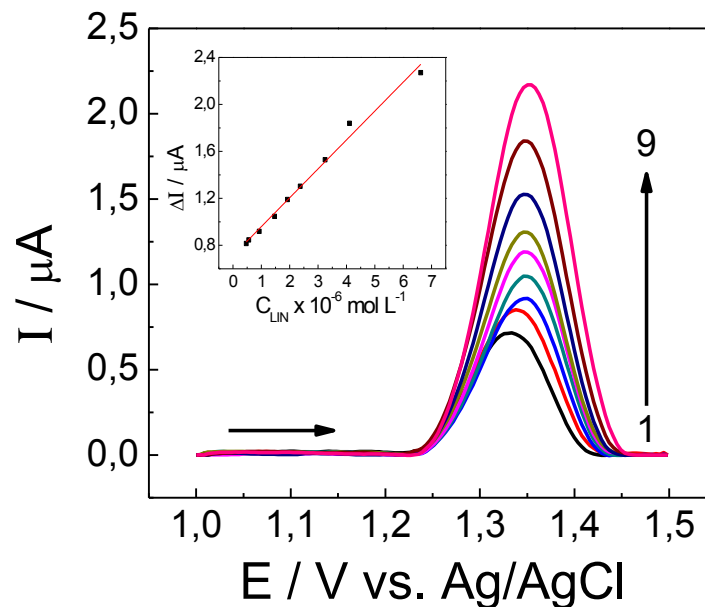


FIGURA 4.6 - Voltamogramas de SW obtidos por sucessivas adições de LIN ($4,7 \times 10^{-7}$ (1), $5,6 \times 10^{-7}$ (2), $9,2 \times 10^{-7}$ (3), $1,5 \times 10^{-6}$ (4), $1,9 \times 10^{-6}$ (5), $2,4 \times 10^{-6}$ (6), $3,3 \times 10^{-6}$ (7), $4,1 \times 10^{-6}$ (8) e $6,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (9)) em tampão BR pH 2,0, $f = 75$ Hz, $\alpha = 40$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV. Curva analítica inserida.

4.3.6 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para a determinação de linuron

A DPV também foi utilizada para desenvolver um método de determinação do pesticida LIN, e, objetivando-se selecionar as melhores condições experimentais, alguns parâmetros analíticos e instrumentais foram avaliados. Os efeitos desses parâmetros sobre o pico de potencial e correntes de pico para a determinação de LIN foram avaliados e otimizados. Na TABELA 4.2 são apresentados os valores selecionados para os parâmetros estudados.

TABELA 4.2 - Parâmetros instrumentais investigados para DPV e os valores selecionados para a determinação de LIN.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Tempo de modulação, t (ms)	3 – 20	3
Amplitude, a (mV)	10 – 150	100
Velocidade, v (mV s^{-1})	2 – 20	15

Uma vez definidas as melhores condições de trabalho (valores apresentados na TABELA 4.2) para a determinação de LIN empregando-se o BDDE, foram feitas medidas voltamétricas no intervalo de potencial de 1,0 a 1,7 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). Na FIGURA 4.7 observa-se os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica descontando o branco das medidas realizadas, utilizando-se as concentrações de LIN de $5,6 \times 10^{-7}$ a $1,1 \times 10^{-5}$ (11). A curva analítica obtida para o linuron obedece a seguinte equação: $\Delta I_p (\mu\text{A}) = 1,85 + 7,70 \times 10^5 [\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$, $r = 0,999$, com limite de detecção de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

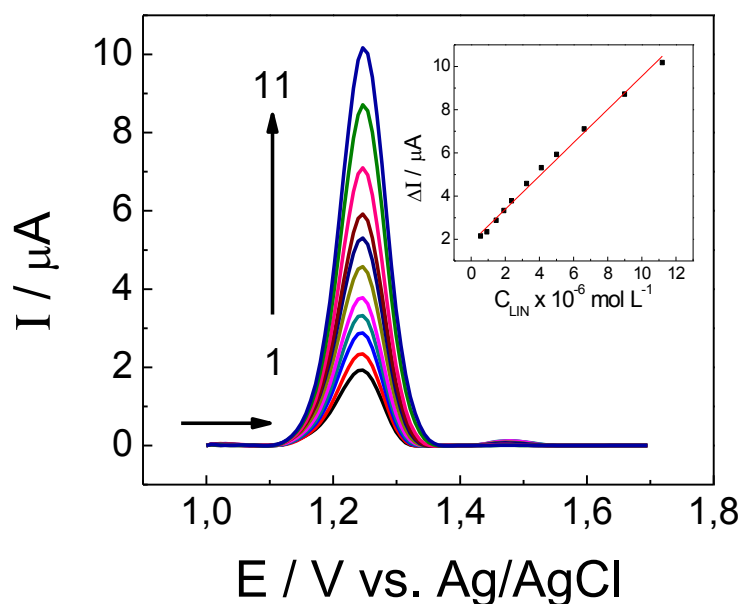


FIGURA 4.7 - Voltamogramas de DP obtidos para sucessivas adições de LIN ($5,6 \times 10^{-7}$ (1), $9,2 \times 10^{-7}$ (2), $1,5 \times 10^{-6}$ (3), $1,9 \times 10^{-6}$ (4), $2,4 \times 10^{-6}$ (5), $3,3 \times 10^{-6}$ (6), $4,1 \times 10^{-6}$ (7), $5,0 \times 10^{-6}$ (8), $6,6 \times 10^{-6}$ (9), $9,0 \times 10^{-6}$ (10) e $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (11)) em tampão BR pH 2,0, $t = 3 \text{ mV s}^{-1}$; $\alpha = 100 \text{ mV}$; $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$. Inserida curva analítica.

4.3.7 Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação de linuron empregando BDDE

Após a obtenção dos resultados referentes à otimização de todos os parâmetros relacionados às técnicas eletroanalíticas propostas e a construção das respectivas curvas analíticas para a determinação de LIN foi possível então fazer uma comparação entre os resultados obtidos. Na TABELA 4.3 são apresentados os parâmetros analíticos obtidos empregando-se as técnicas propostas para a determinação de LIN.

TABELA 4.3 - Comparação entre os parâmetros analíticos das técnicas propostas na determinação de LIN empregando o BDDE

Parâmetros	SWV	DPV
Equação da reta ΔI_p (μA)	$0,7 + 2,5 \times 10^5[\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$	$1,8 + 7,7 \times 10^5[\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$
Limite de detecção (mol L^{-1})	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$
Linearidade (mol L^{-1})	$4,7 \times 10^{-7}$ a $6,6 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-7}$ a $1,1 \times 10^{-5}$
Sensibilidade ($\mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$)	$2,5 \times 10^5$	$7,7 \times 10^5$

Após os experimentos com as diferentes técnicas optou-se trabalhar com a DPV nos experimentos futuros por apresentar maior sensibilidade e faixa linear mais ampla, quando comparado com a técnica de SWV.

A repetibilidade intra-dias foi determinada por medidas sucessivas no mesmo dia ($n = 10$) para uma solução padrão de LIN $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando os parâmetros ótimos selecionados para DPV. O RSD obtido foi de 0,56%. No estudo da repetibilidade inter-dias ($n=5$) para a mesma concentração do analito um RSD igual a 2,10 % foi obtido, indicando assim alta repetibilidade.

4.3.8 Caracterização eletroquímica e comparação entre o BDDE e PtNP/BDDE

Inicialmente, empregou-se a síntese das PtNPs pelo método eletroquímico proposto por HUTTON *et al.* como citado na seção 4.2.6. As NPs geradas apresentaram excelente aderência sobre o BDDE e boa repetibilidade do

sinal analítico. Após a síntese das PtNPs, medidas de CV foram realizadas, para avaliar a potencialidade do uso das mesmas na determinação do LIN. Na FIGURA 4.8 pode-se observar a comparação entre os voltamogramas obtidos para o BDDE (—) e para o PtNP/BDDE (—).

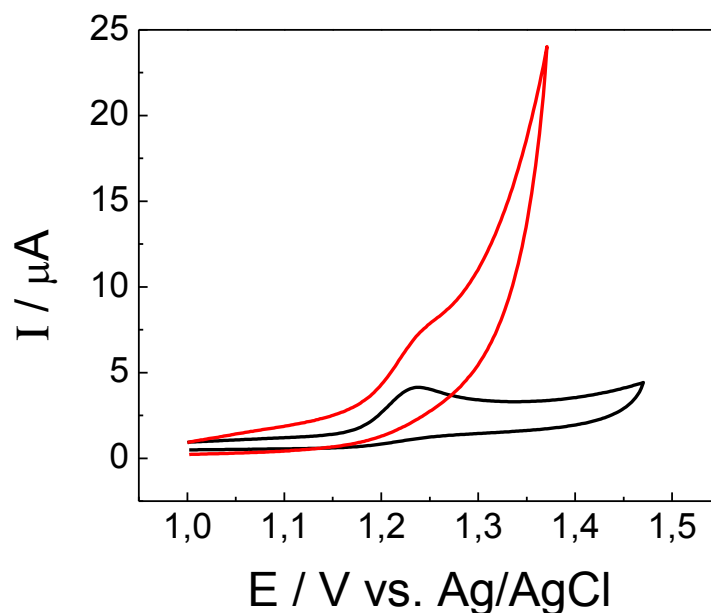


FIGURA 4.8 - Voltamogramas cíclicos para uma solução de LIN $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o BDDE (—) e sobre o PtNPs/BDDE (—) em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E_s = 3\text{mV}$).

Observa-se que ocorre a evolução do gás H_2 em um potencial de oxidação bem abaixo quando comparado com o BDDE, bem como, decresce a intensidade de corrente. Uma possível explicação para este fato é a passivação dos grupos presentes na superfície do BDDE (relembrando que o pré-tratamento catódico apresenta predominantemente terminações em hidrogênio) com a adição das PtNPs. Contudo, a diminuição do sinal analítico, pode não caracterizar uma perda de sensibilidade, então de modo a avaliar o emprego do PtNP/BDDE na determinação de LIN realizou-se estudos de otimização dos parâmetros referentes à SWV e DPV e posteriormente construídas as respectivas curvas analíticas, e assim, comparou-se os parâmetros analíticos obtidos empregando o BDDE e o PtNP/BDDE.

4.3.9 Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando o PtNP/BDDE

Foram avaliados e otimizados diversos parâmetros instrumentais da técnica de SWV (frequência, amplitude e incremento de potencial) para a determinação de LIN. Na TABELA 4.4 são apresentados os parâmetros estudados e os valores ótimos selecionados.

TABELA 4.4 - Parâmetros instrumentais investigados para SWV e os valores selecionados para a determinação de LIN

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Frequência, f (s^{-1})	10 – 75	50
Amplitude, α (mV)	10 – 75	50
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 – 7	4

Após a otimização dos parâmetros instrumentais que envolvem a SWV, a curva analítica (FIGURA 4.9) foi construída a partir de 13 sucessivas adições de LIN de $2,1 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5}$. Observa-se na FIGURA 4.9 que a resposta apresentou duas linearidades para o LIN, na qual a primeira linearidade ($2,1 \times 10^{-6}$ a $9,4 \times 10^{-6}$) responde de acordo com a equação ΔI_p (μA) = $0,64 + 3,54 \times 10^5$ [LIN] mol L⁻¹ e a segunda região linear ($1,5 \times 10^{-5}$ a $9,0 \times 10^{-5}$) é representada pela equação ΔI_p (μA) = $0,18 + 9,96 \times 10^4$ [LIN] mol L⁻¹ e o limite de detecção foi $8,2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

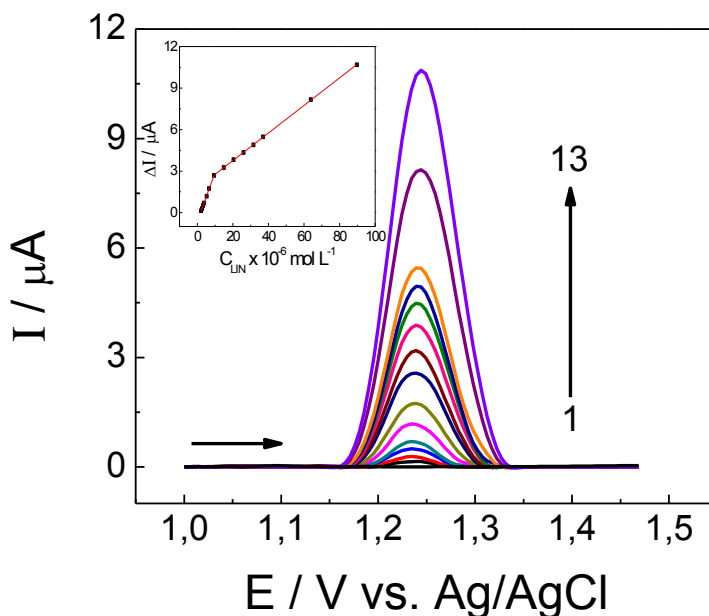


FIGURA 4.9 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de LIN ($2,1 \times 10^{-6}$ (1), $2,7 \times 10^{-6}$ (2), $3,3 \times 10^{-6}$ (3), $3,8 \times 10^{-6}$ (4), $5,3 \times 10^{-6}$ (5), $6,6 \times 10^{-6}$ (6), $9,4 \times 10^{-6}$ (7), $1,5 \times 10^{-5}$ (8), $2,0 \times 10^{-5}$ (9), $2,6 \times 10^{-5}$ (10) e $3,7 \times 10^{-5}$ (11), $6,4 \times 10^{-5}$ (12) e $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (13)) em tampão BR pH 2,0, $f = 50$ s⁻¹, $\alpha = 50$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV. Inserida a curva analítica do LIN empregando o eletrodo de PtNP/BDDE por SWV.

4.3.10 Determinação de linuron por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o PtNP/BDDE

A DPV também foi utilizada para desenvolver o método para a determinação de LIN empregando o PtNP/BDDE, sendo a seleção das melhores condições experimentais e parâmetros instrumentais investigados. Assim, o efeito de cada um destes parâmetros sobre o potencial e intensidade do pico anódico para o pesticida foram estudados e selecionados como apresentado na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 Parâmetros instrumentais de DPV estudados e os valores selecionados para a determinação de LIN

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Tempo de modulação, t (ms)	3 – 25	10
Amplitude, α (mV)	10 – 150	100
Velocidade, ν (mV s ⁻¹)	2 – 20	7,5

Após a otimização dos parâmetros envolvidos na DPV, a curva analítica foi construída pela adição de pequenas alíquotas da solução padrão de LIN. O valor obtido para o limite de detecção foi de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Na FIGURA 4.10 são apresentados os voltamogramas de DP obtidos variando-se a concentração de LIN de $6,1 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5}$. Do mesmo modo que a SWV, a curva analítica para DPV apresentou duas linearidades, a primeira ($6,1 \times 10^{-7}$ a $1,5 \times 10^{-5}$) representada pela equação $\Delta I_p (\mu\text{A}) = 0,10 + 6,54 \times 10^5 [\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$ e a segunda ($1,5 \times 10^{-5}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ por $\Delta I_p (\mu\text{A}) = 0,53 + 1,73 \times 10^5$).

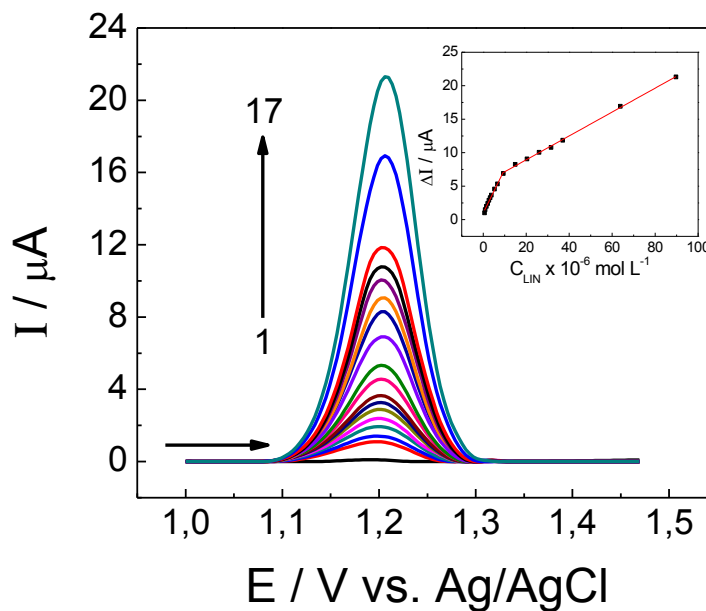


FIGURA 4.10 - Voltamogramas de DP em diferentes concentrações de LIN ($6,1 \times 10^{-7}$ (1), $9,0 \times 10^{-7}$ (2), $1,5 \times 10^{-6}$ (3), $2,1 \times 10^{-6}$ (4), $2,7 \times 10^{-6}$ (5), $3,3 \times 10^{-6}$ (6), $3,8 \times 10^{-6}$ (7), $5,3 \times 10^{-6}$ (8), $6,6 \times 10^{-6}$ (9), $9,4 \times 10^{-6}$ (10), $1,5 \times 10^{-5}$ (11), $2,1 \times 10^{-5}$ (12), $2,6 \times 10^{-5}$ (13), $3,2 \times 10^{-5}$ (14), $3,7 \times 10^{-5}$ (15), $6,4 \times 10^{-5}$ (16) e $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (17)) em tampão BR pH 2,0. Inserida curva analítica do LIN empregando o eletrodo de PtNP/BDDE por DPV ($t = 10 \text{ mV s}^{-1}$; $\alpha = 100 \text{ mV}$; $\nu = 7,5 \text{ mV s}^{-1}$).

4.3.11 Comparação entre BDDE e PtNP/BDDE

Na TABELA 4.6 estão apresentados os resultados obtidos após a otimização de todos os parâmetros relacionados a determinação de LIN, empregando os eletrodos propostos. Observa-se que os melhores resultados foram obtidos utilizando a DPV com o BDDE sem a modificação com PtNP.

TABELA 4.6 - Comparação entre as características analíticas obtidas para BDD e BDD-PtNP para as diferentes técnicas eletroanalíticas estudadas.

Eletrodo	Técnica	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Faixa linear (mol L⁻¹)	Sensibilidade ($\mu\text{A/mol}^{-1}\text{L}$)
BDDE	SWV	$1,2 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-7}$ a $6,6 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^5$
BDDE	DPV	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$ a $1,1 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^5$
PtNP/BDDE	SWV	$8,2 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-6}$ a $9,4 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^5$
PtNP/BDDE	DPV	$1,8 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-7}$ a $9,4 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^5$

Após esta comparação, optou-se por trabalhar com a DPV utilizando como eletrodo de trabalho o BDDE para os experimentos futuros, por apresentar sensibilidade maior e ampla faixa linear.

Foi realizado o estudo da repetibilidade (inter- e intra-dias), para 10 medidas ($n = 10$) de uma solução de LIN $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, sendo obtidos RSDs igual a 0,56 % e 1,10% para medidas intra- e inter-dias, respectivamente.

4.3.12 Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação

Na TABELA 4.7 são apresentados os resultados obtidos para o estudo de adição e recuperação de LIN. Os experimentos foram realizados em triplicata, por meio de adições sucessivas de alíquotas de solução padrão do analito às amostras de águas naturais previamente fortificadas (A1 e A2) e na amostra comercial (A3). Pode-se concluir que as matrizes das amostras não apresentaram interferência significativa nas determinações deste analito, uma vez que os resultados variaram de 90 a 105 %. A variação dos valores da concentração obtida pela análise empregando o método proposto e o método de comparativo esta relacionada na TABELA 4.8, pode-se concluir que os resultados estão em boa concordância com um t calculado ($t_{\text{exp}} = 1,80$) foi menor que o valor de t crítico ($t_{\text{crítico}} = 3.18$, $\alpha = 0.05$) a um nível de 95% de confiança.

TABELA 4.7 - Adição e recuperação de LIN em amostras de águas naturais e comerciais fortificadas

Amostra	Linuron / 10^{-6} mol L ⁻¹		
	Adicionado	Recuperado	%
A1	1,1	1,1±0,2	100±2
	3,2	3,3±0,1	105±1
	5,6	5,4±0,1	96,4±1
A2	1,1	1,0±0,2	90,9±2
	3,2	3,3±0,2	105±2
	5,6	5,8±0,3	104±2
A3	1,1	1,0±0,2	90,9±2
	3,2	3,2±0,2	100±2
	5,6	5,4±0,3	96,4±2

TABELA 4.8 - Determinação de LIN em amostras de água natural fortificadas e comercial usando o método comparativo e o método proposto

Amostras	Método comparativo ($\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)	Método proposto ($\times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)	Erro %
A1	0,98 ±0,01	0,97 ±0,02	-2,81
A2	1,04 ±0,06	1,08 ±0,02	5,90
A3	1,08 ±0,04	0,96 ±0,03	-14,3

N=3

4.3.13 Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos neste estudo com os encontrados na literatura

Na TABELA 4.9 estão apresentados os parâmetros analíticos do procedimento proposto comparados a diversos métodos já descritos na literatura usando diferentes sensores para a determinação de LIN.

TABELA 4.9 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores para determinação de LIN

Eletrodo	Limite de detecção (nmol L⁻¹)	Faixa linear (nmol L⁻¹)	Referência
CPE	92	103 a 1240	¹⁴¹
CM	320	361 a 5260	¹⁴⁴
CPE/Sepiolita	300	–	¹⁴³
CPE/Tricresil fosfato	1500	5050 a 177000	¹³⁷
GCE	1000	28000 a 130000	¹⁴²
BDGCE	600	5000 a 100000	¹⁴²
BDDE	180	560 a 11000	Este trabalho

CPE – eletrodo de pasta de carbono; CM – Microfibras de carbono; Sepiolita – $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$; GCE – Eletrodo de carbono vítreo; BDGC – eletrodo de carbono vítreo dopado com boro.

Nota-se que o procedimento proposto empregando o BDDE apresentou um limite de detecção inferior aos obtidos com os sensores apresentados em diversos artigos na literatura^{137,142-144} e ligeiramente superior ao obtido empregando-se o eletrodo de pasta de carbono¹⁴¹. Desta maneira pode-se concluir que o método proposto pode ser aplicado com algumas vantagens em comparação que aqueles métodos supracitados.

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 4

Neste trabalho foi realizada a comparação entre o BDDE e o PtNPs/BDDE para a determinação de LIN. A técnica de DPV mostrou-se sensível para a determinação do pesticida com o BDDE e o método apresentou um baixo limite de detecção quando comparado a outros trabalhos descritos na literatura. Os resultados demonstraram que o emprego das PtNPs não ofereceu vantagens como modificador do BDDE, como o aumento do sinal analítico e deslocamento do potencial de oxidação para potenciais mais próximos de 0,0 V, Uma possível explicação para este fato é o envenenamento do eletrodo devido a passivação dos grupos presentes na superfície do BDDE (relembrando que o pré-tratamento

catódico apresenta predominantemente terminações em hidrogênio) com a adição das PtNPs. O BDDE pode ser aplicado para a determinação de LIN em amostras de águas naturais e amostras comerciais apresentando baixo erro relativo em relação ao método comparativo e excelente repetibilidade.

**ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM UM FILME
DE DIHEXADECIL HIDROGENOFOSFATO E NANOPARTÍCULAS DE
PLATINA PARA A DETERMINAÇÃO DE LINURON E CARBENDAZIM**

CAPÍTULO 5

5 Eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de dihexadecil hidrogenofosfato e nanopartículas de platina para a determinação de linuron e carbendazim

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver um sensor eletroquímico modificando a superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) com um filme de dihexadecil hidrogenofosfato contendo nanopartículas de platina (PtNPs) para a determinação de linuron (LIN) e carbendazim (CBZ).

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Reagentes

Cloreto de platina (IV) (PtCl_4), citrato de sódio, linuron, carbendazim e ácido sulfúrico foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Para o preparo de tampão Britton-Robinson (BR) a solução foi preparada utilizando-se soluções de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH final da solução foi ajustado com hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ para pH igual a 4,0. Para o tampão fosfato foram utilizados volumes adequados de soluções de fosfato de sódio dibásico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e fosfato de sódio monobásico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até atingir o pH desejado. Todos os outros produtos químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

5.2.2 Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram executadas com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT12 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie e os dados foram tratados usando o software GPES 4.9.

Os valores dos pHs das soluções de trabalho foram determinados empregando-se um pHmetro digital ORION, modelo EA 940, conectado a um eletrodo combinado de vidro Digimed com um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo modelo LC-10AT Shimadzu com detector de UV-VIS modelo SPD-M10AVP.

5.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®], contendo orifícios para a desoxigenação da amostra com nitrogênio. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25 ± 3 °C.

5.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o sensor PtNPs-DHP/GCE e o GCE ($\Phi = 3$ mm), uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência à 25 °C, à qual todos os potenciais foram referidos.

5.2.5 Morfologia

A superfície do filme contendo nanopartículas de platina foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução, utilizando um equipamento modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) com feixe de elétrons de 25 keV. Um disco de carbono vítreo foi usado para a deposição de um filme de DHP e PtNPs, usando-se o mesmo processo de preparação dos eletrodos de trabalho.

5.2.6 Síntese das nanopartículas de platina

As PtNPs foram sintetizadas pelo método de TURKEVICH¹⁶ e foram obtidas adicionando-se 4,0 mL de uma solução aquosa de PtCl₄ 0,05 mol L⁻¹ em 200 mL de água destilada a 85°C, sob agitação. Em seguida, a esta solução foram adicionados 2,0 mL de solução de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹. Essa mistura foi mantida sob constante agitação durante 7 min. Em seguida, o meio reacional foi rapidamente resfriado em banho de gelo até a temperatura ambiente. As PtNPs foram transferidas para um frasco âmbar e armazenadas em temperatura ambiente.

5.2.7 Preparação do eletrodo PtNPs-DHP/GCE

Inicialmente, um eletrodo de GCE (3 mm de diâmetro) foi polido com suspensões de micropartículas de alumina de 0,30 e 0,05 μM , respectivamente em um pano para polimento. Em seguida, este foi lavado abundantemente com álcool etílico e água ultrapura. O GCE foi então sonificado em álcool isopropílico durante 3 min e posteriormente com água ultrapura por cerca de 5 min. Por fim, deixou-se secar à temperatura ambiente 25 ± 1 °C.

Uma massa de 1,0 mg de DHP foi adicionada a 1,0 mL de uma solução de PtNPs e a mistura foi submetida ao ultrassom durante 30 min de modo a formar uma suspensão estável de PtNPs-DHP. Essa suspensão foi armazenada em frasco âmbar e a temperatura ambiente. Em seguida, adicionaram-se 10 μL da suspensão de PtNPs-DHP sobre a superfície do GCE com o auxílio de uma micropipeta e deixou-se secar à temperatura ambiente durante 2 h. Então, o GCE modificado foi colocado em uma célula eletroquímica contendo H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e submetido a 50 ciclos de $-0,5$ a $+1,2$ V (vs. Ag/AgCl) a $v = 100$ mV s^{-1} com a finalidade de remover possíveis impurezas orgânicas adsorvidas em sua superfície.

5.2.8 Amostras

As amostras utilizadas (água natural e de produto comercial) foram as mesmas empregadas na Seção 4.2.8 e as amostras de suco de laranja utilizadas na determinação de CBZ foram adquiridas no mercado local, sendo aplicadas sem nenhum pré-tratamento.

5.2.9 Método de referência

O método de referência para a determinação de LIN foi o mesmo aplicado na seção 4.2.9. Para as análises do CBZ a fase móvel consistiu em metanol/água (55:45, v/v) com vazão de 0,8 mL min^{-1} , com volume de injeção de 20 μL e detector em comprimento de onda de 280 nm.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização física do eletrodo modificado PtNPs-DHP/GCE

As imagens de MEV foram empregadas para caracterizar as PtNPs utilizadas neste trabalho. Essas medidas foram realizadas sob o substrato de GCE sem filme e contendo o filme de PtNPs-DHP.

Na FIGURA 5.1A observa-se a superfície do eletrodo de carbono vítreo sem modificação. Na FIGURA 5.1B é apresentado o filme de PtNPs-DHP sobre GCE, e observa-se nitidamente que as nanopartículas estão distribuídas homogeneamente sobre a superfície do eletrodo apresentando uma forma quase esférica com diâmetro médio de aproximadamente de 39 nm. Outrossim, é possível observar partículas cúbicas de aproximadamente entre 200-500 nm do DHP que não sofreram polimerização ou ainda os cristais do eletrólito suporte após a evaporação do solvente.

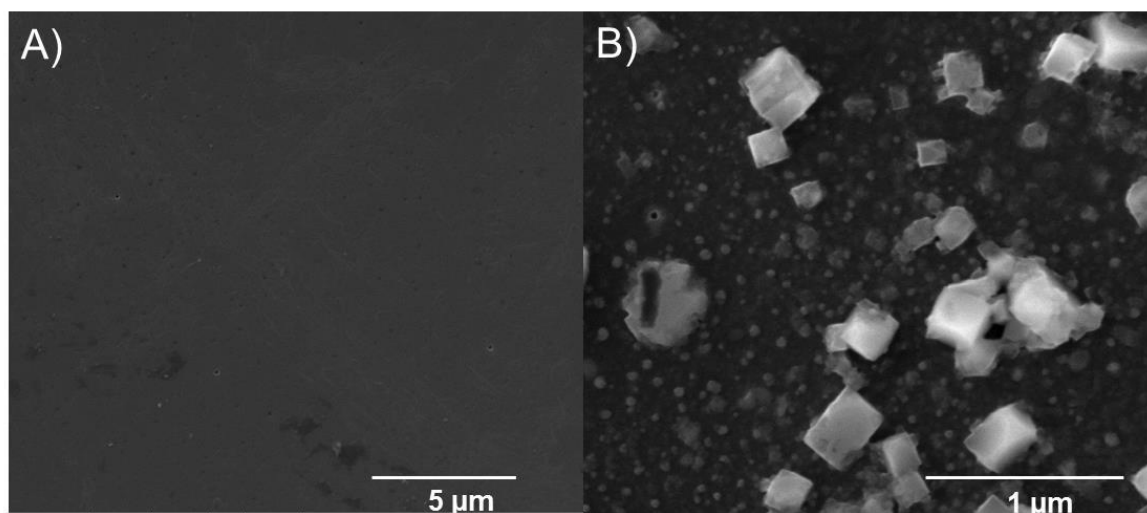


FIGURA 5.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) GCE e (B) PtNPs-DHP/GCE.

O eletrodo de GCE modificado com o filme de PtNPs-DHP também foi caracterizado por energia dispersiva de raios-X (EDX). Observou-se a presença de carbono (94,11%), oxigênio (4,55%), platina (0,29%), cloro (1,02%) e fósforo (0,02%), que estava de acordo com as expectativas, considerando os reagentes empregados na preparação do filme. É importante notar que a alta porcentagem de carbono encontrada na análise por EDX se deve ao GCE utilizado como substrato.

5.3.2 Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado PtNPs-DHP/GCE

Inicialmente, estudou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo PtNPs-DHP/GCE em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Na FIGURA 5.2 é apresentada uma comparação entre o perfil voltamétrico dos eletrodos Pt (—) e PtNPs-DHP/GCE (—), sendo possível notar para o voltamograma referente ao eletrodo de platina os picos característicos da adsorção/dessorção de hidrogênio ($-0,2$ a $+0,15\text{V}$) e a formação de óxidos de platina em aproximadamente $+0,75\text{V}$. Além disso, pode ser também observado a diminuição das correntes anódica e catódica para o eletrodo PtNPs-DHP/GCE, contudo mantendo os picos em $+0,75 \text{ V}$ e $+0,40 \text{ V}$.

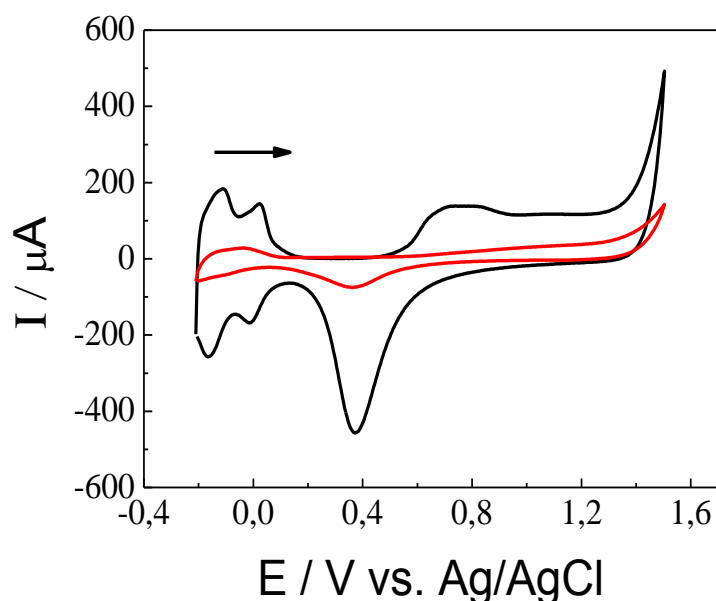


FIGURA 5.2 - Perfis voltamétricos obtidos por voltametria cíclica em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$: Comparação entre os eletrodos de Pt (—) e PtNPs-DHP/GCE (—).

As áreas eletroativas dos eletrodos GCE, PtNPs-DHP/GCE foram estimadas em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de hexacianoferrato (III) de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se a equação de Randles-Ševčík^{189,190} (Equação 5, apresentada na Seção 3.3.2) para um processo reversível.

Os coeficientes angulares dos gráficos de I_p vs. $\nu^{1/2}$ para o processo de oxidação (dados não apresentados) foram: $1,85 \times 10^{-5}$, $3,22 \times 10^{-6}$ e $1,27 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ e as áreas eletroativas obtidas foram $0,028$, $0,005$ e $0,020 \text{ cm}^2$ para GCE, DHP/GCE e PtNPs-DHP/GCE, respectivamente. Há uma diferença

significativa entre as áreas eletroativas do GCE e PtNPs-DHP/GCE, e este resultado também foi observado na literatura^{198,199}. Uma possível explicação para este resultado, seria que o filme formado devido a polimerização do DHP não é um bom condutor elétrico e a presença das partículas de DHP que não polimerizaram presentes na superfície do eletrodo dificultariam a difusão da espécie eletroativa.

5.3.3 Resposta eletroquímica do linuron sobre o eletrodo PtNPs-DHP/GCE

Inicialmente, na determinação do herbicida LIN, além do eletrodo proposto neste trabalho (—), também foram avaliados outros eletrodos, como o de Pt (—), GCE(—) e o DHP/GCE(—). Na FIGURA 5.3 é possível observar os perfis voltamétricos (0 a +1,5V) dos eletrodos mencionados. Observa-se que o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE apresentou um pico de oxidação no potencial de +1,2 V e os demais eletrodos (GCE e DHP/GCE) um discreto pico de oxidação no mesmo potencial. Já o eletrodo de Pt não apresentou sinal na mesma região citada.

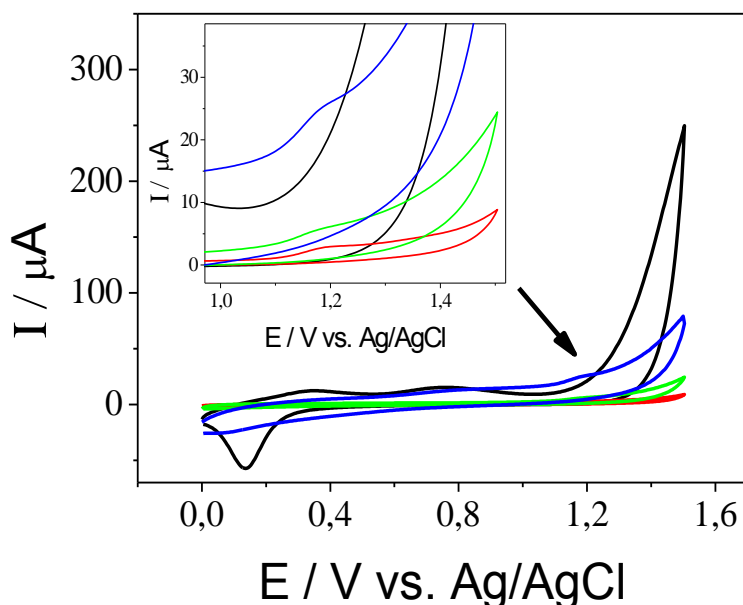


FIGURA 5.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução do herbicida LIN $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,2; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, empregando (—) Pt-DHP/GCE, (—) Pt, (—) GCE e (—) DHP/GCE.

O mecanismo proposto para a oxidação LIN (FIGURA 5.4) é baseado na dimerização, envolvendo dois elétrons e dois prótons, em que o dímero é ligado ao nitrogênio mais próximo ao anel aromático. Este mecanismo é semelhante ao de um outro pesticida (diuron)^{200,201}, que apresenta uma pequena diferença na estrutura

(grupo metoxi no nitrogênio mais distante do anel aromático), e o potencial de oxidação também é próximo, ca. 0,85 V para diuron e 1,2 V para linuron.

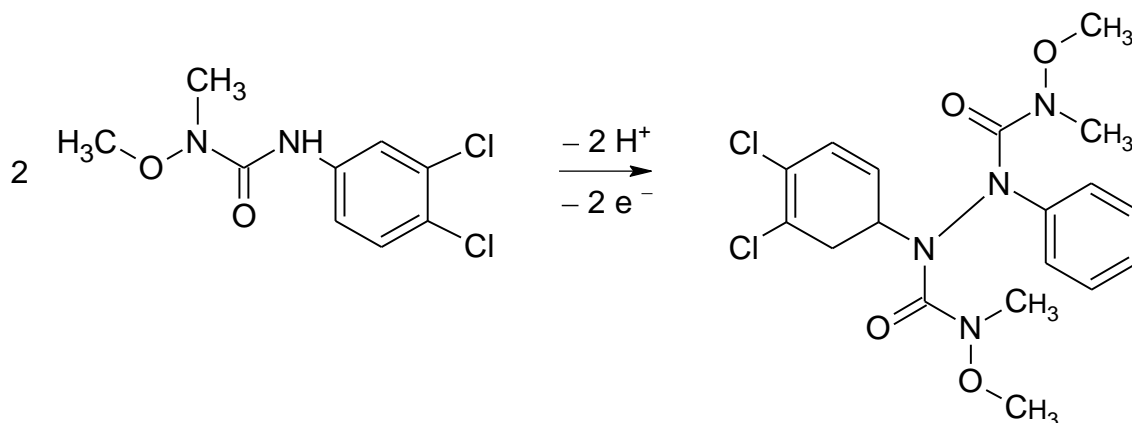


FIGURA 5.4 – Mecanismo proposto para a oxidação do LIN.

5.3.4 Efeito do eletrólito suporte

Inicialmente, estudo-se o efeito do pH, no intervalo de 2 a 10, na determinação do herbicida LIN utilizando a técnica de SWV. Observou-se que na região de oxidação do LIN (+1,2 V), as soluções mais ácidas (pH_s 2,0, 3,0 e 4,0) apresentaram maiores magnitudes de correntes anódica. Apesar da oxidação do LIN ter ocorrido em um potencial mais positivo, em pH 3,0, o aumento de corrente nesta condição foi muito maior do que para os demais pHs, e, portanto, foi selecionado para os demais experimentos. O decaimento da corrente de pico anódico foi observado à medida que o pH da solução foi aumentado.

Após o estudo do pH em meio de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, também foram estudados outros eletrólitos suporte na mesma concentração e no mesmo valor de pH (pH 3,0), a saber: tampão BR e o ácido acético. Os melhores resultados (maior magnitude da corrente anódica e melhor perfil voltamétrico) foram obtidos empregando-se o tampão fosfato (pH 3).

O efeito do tempo de pré-concentração do analito LIN em condições de circuito aberto também foi estudado, na faixa de 30 a 300 s. O tempo de pré-concentração escolhido foi o de 270s, uma vez que, para tempos superiores a este, a corrente de pico anódica manteve-se praticamente constante, indicando assim a saturação da superfície do eletrodo PtNPs-DHP/GCE com as moléculas do analito.

5.3.5 Determinação de linuron por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando o PtNPs-DHP/GCE

As respostas voltamétricas do herbicida LIN sobre o eletrodo proposto foram avaliadas por meio da técnica de DPV. Os parâmetros da técnica, a saber: incremento de potencial, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram avaliados para se obter os melhores resultados em termos de potencial de pico e corrente de pico, além de melhor definição do voltamograma obtido.

Na TABELA 5.1 são apresentados os parâmetros instrumentais avaliados na otimização da técnica de DPV empregando PtNPs-DHP/GCE para a determinação de LIN.

TABELA 5.1 - Parâmetros experimentais da técnica de DPV avaliados empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de LIN

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Incremento de potencial, α (mV)	10 a 150	75
Tempo de pulso, t (ms)	5 a 20	10
Velocidade de varredura, v (mV s ⁻¹)	2,5 a 25	20

5.3.6 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial

Após a avaliação dos parâmetros da técnica, foram realizadas sucessivas medidas empregando-se a DPV no intervalo de potencial de +0,6 a +1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, tempo de pulso de 10 ms e incremento de potencial de 75 mV. A curva analítica, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, apresentou uma resposta linear para LIN na faixa de concentração de $2,6 \times 10^{-7}$ a $7,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, obedecendo a equação $\Delta I_p (\mu A) = 1,42 \times 10^1 + 1,34 \times 10^6 [LIN] / \text{mol L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,989 e limite de detecção de $5,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. Na FIGURA 5.5 são apresentados os voltamogramas obtidos por DPV para a construção da curva analítica, descontando-se o branco e utilizando-se a faixa linear de LIN supramencionadas.

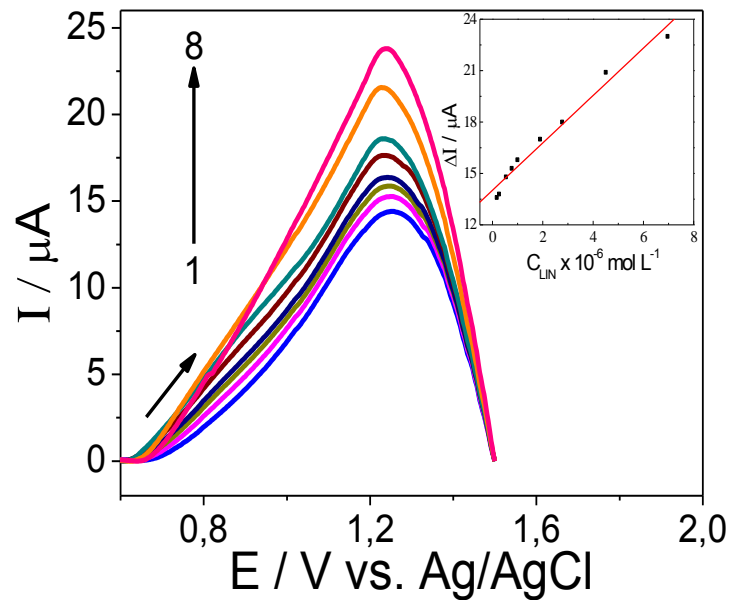


FIGURA 5.5 - Voltamogramas de DP para diferentes concentrações de LIN ((1) $2,6 \times 10^{-7}$, (2) $5,3 \times 10^{-7}$, (3) $7,6 \times 10^{-7}$, (4) $9,9 \times 10^{-7}$, (5) $1,9 \times 10^{-6}$, (6) $2,8 \times 10^{-6}$, (7) $4,5 \times 10^{-6}$ e (8) $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 ($\alpha = 75 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $t = 10 \text{ ms}$). Inserido: Curva analítica do LIN empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.

5.3.7 Determinação de linuron por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE

O efeito dos diversos parâmetros instrumentais relacionados à técnica de SWV (frequência de pulso, amplitude de potencial e incremento de varredura de potencial) sobre o potencial de pico e/ou corrente de pico, para a determinação de LIN foram estudados e otimizados. Na TABELA 5.2 apresentam-se os parâmetros estudados para a SWV e os valores ótimos obtidos para cada parâmetro instrumental.

TABELA 5.2 - Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de SWV empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de LIN

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Frequência, f (Hz)	10 a 150	50
Amplitude, α (mV)	10 a 150	40
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 a 10	7,5

5.3.8 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada

Após a otimização das condições operacionais para o procedimento proposto, medidas voltamétricas por SWV foram realizadas empregando-se soluções padrão de LIN em diferentes concentrações para se obter a respectiva curva analítica. As medidas foram feitas no intervalo de potencial de +0,7 a +1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com frequência de 50 Hz, amplitude de 40 mV e incremento de varredura de 7,5 mV e em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 3,0). O PtNPs-DHP/GCE proposto apresentou uma curva analítica com resposta linear para LIN variando de 1,0 × 10⁻⁹ a 7,4 × 10⁻⁸ mol L⁻¹, segundo a equação $\Delta I_p (\mu A) = 0,64 + 1,56 \times 10^8 [LIN] / \text{mol L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,999 e limite de detecção de 6,1 × 10⁻¹⁰ mol L⁻¹. Na FIGURA 5.6 são apresentados os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica utilizando-se as concentrações de LIN de 1,0 × 10⁻⁹ a 7,4 × 10⁻⁸ mol L⁻¹.

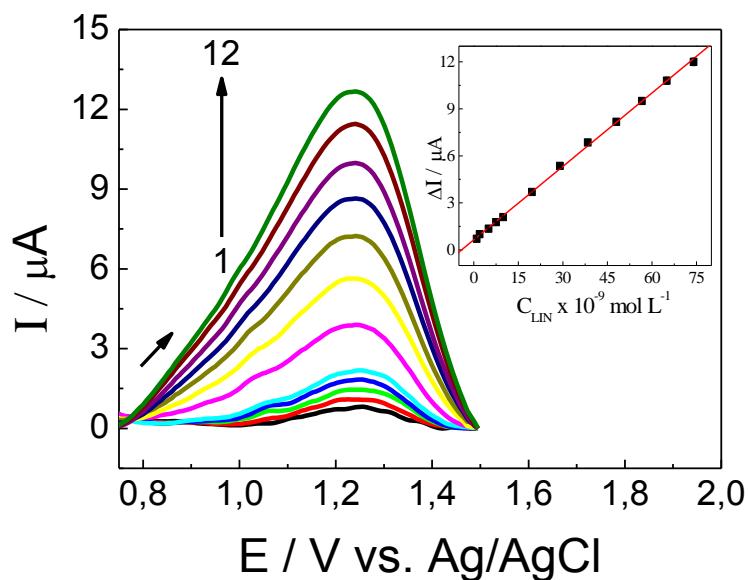


FIGURA 5.6 - Voltamogramas de SW para sucessivas adições de LIN ((1) 1,0 × 10⁻⁹, (2) 2,0 × 10⁻⁹, (3) 5,0 × 10⁻⁹, (4) 7,5 × 10⁻⁹, (5) 9,9 × 10⁻⁹, (6) 1,9 × 10⁻⁸, (7) 2,9 × 10⁻⁸, (8) 3,8 × 10⁻⁸, (9) 4,8 × 10⁻⁸, (10) 5,6 × 10⁻⁸, (11) 6,5 × 10⁻⁸, (12) 7,4 × 10⁻⁸ mol L⁻¹), em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0. Inserido: Curva analítica do LIN empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.

5.3.9 Comparação entre as técnicas DPV e SWV para a determinação de linuron

Na TABELA 5.3 são apresentadas uma comparação dos parâmetros analíticos obtidos (curvas analíticas, LD e sensibilidade) na determinação do herbicida LIN empregando-se as duas técnicas voltamétricas empregadas. Diante dos resultados apresentados, optou-se por utilizar a SWV nas determinações das amostras uma vez que esta técnica apresentou excelente linearidade em baixas concentrações do analito e menor limite de detecção, além de uma maior sensibilidade.

TABELA 5.3 - Comparação entre as técnicas propostas para determinação de LIN

Parâmetros	SWV	DPV
Equação da reta $\Delta I_p/(\mu A)$	$0,6 + 1,6 \times 10^8 [\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$	$1,4 \times 10^1 + 1,3 \times 10^6 [\text{LIN}] \text{ mol L}^{-1}$
Limite de detecção (mol L^{-1})	$6,1 \times 10^{-10}$	$5,5 \times 10^{-8}$
Linearidade (mol L^{-1})	$1,0 \times 10^{-9}$ a $7,4 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-7}$ a $7,0 \times 10^{-6}$
Sensibilidade ($\mu A \text{ mol}^{-1} \text{ L}$)	$1,6 \times 10^8$	$1,3 \times 10^6$

A repetibilidade intra-dia ($n = 10$) e inter-dias ($n = 5$) utilizando uma concentração de LIN $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ foram avaliadas para o sensor PtNPs-DHP/GCE. Os valores de RSD para repetibilidade intra- e inter-dias foram de 1,78% e 1,64% respectivamente, indicando a boa estabilidade do filme na determinação de LIN. O número de determinações com a utilização de apenas um filme foi de 50, considerando uma diminuição do sinal de até 5% sobre a resposta do sinal analítico.

5.3.10 Estudo de interferentes em potencial e aplicação do método empregando o PtNPs-DHP/GCE na determinação de linuron em amostras de águas naturais e amostra comercial

A interferência de espécies, tais como cátions dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), cátions metálicos dos metais de

transição (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), ácido húmico e vermicomposto na determinação de LIN foi avaliada por SWV em uma solução tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) em presença de LIN $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ enriquecida concomitantemente com cada interferente em potencial. Os resultados mostraram que, para todas as espécies testadas uma alteração inferior a 10% na resposta analítica por SWV foi observada e desta forma essas espécies não interferem de forma significativa na determinação de linuron usando o eletrodo proposto na concentração avaliada.

Amostras de águas naturais (A e B) e uma amostra comercial (C) foram analisadas a fim de avaliar a aplicabilidade do método proposto. Para a determinação do LIN foi utilizado o método de adição de padrão. Na TABELA 5.4 são apresentados os resultados obtidos empregando-se os procedimentos voltamétrico e cromatográfico (método comparativo) para todas as amostras analisadas. Foi obtido um erro relativo variando de -14,3 e 5,90% a um nível de confiança de 95% (teste-t ($t_{\text{calculado}} = 0,658$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,303$). Convém lembrar que antes de se aplicar o teste-t pareado, era realizado o teste F.

TABELA 5.4 - Resultados obtidos na determinação de LIN em amostras de águas naturais e amostra comercial empregando os métodos comparativo (HPLC) e proposto (SWV).

Amostras	Método comparativo ($\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)	Método proposto ($\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)	Erro %
A	1,00 \pm 0,01	0,97 \pm 0,02	-2,81
B	1,02 \pm 0,06	1,08 \pm 0,02	5,90
C	1,10 \pm 0,04	0,94 \pm 0,03	-14,3

5.3.11 Comparação entre os parâmetros analíticos obtidos no método proposto com os resultados encontrados em outros trabalhos da literatura

Na TABELA 5.5 são apresentados os parâmetros analíticos obtidos empregando-se o método proposto e aqueles obtidos empregando-se diversos métodos já descritos na literatura usando diferentes eletrodos para a determinação de LIN.

TABELA 5.5 - Comparação dos parâmetros analíticos de diferentes eletrodos para determinação de LIN

Eletrodo	Limite de detecção (nmol L ⁻¹)	Faixa linear (nmol L ⁻¹)	Referência
CPE	92	103 a 1240	141
CM	320	361 a 5260	144
CPE/Sepiolita	300	-	143
CPE/Tricresil fosfato	1500	5050 a 177000	137
GCE	1000	28000 a 130000	142
BDGC	600	5000 a 100000	142
PtNPs-DHP/GCE	0,6	1,0 a 74	Este trabalho

CPE – Eletrodo de pasta de carbono; CM – Microfibras de carbono; Sepiolita $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$; GCE – Eletrodo de carbono vítreo; BDGC – eletrodo de carbono vítreo dopado com boro.

Nota-se que o método proposto empregando-se o PtNPs-DHP/GCE apresentou um limite de detecção muito inferior aos obtidos com os métodos empregando-se diversos eletrodos e métodos descritos na literatura^{137,141-144}. As vantagens do método proposto empregando-se o eletrodo PtNPs-DHP/GCE como simplicidade de preparação e parâmetros analíticos, mostram a importância do método desenvolvido para a determinação direta de LIN em amostras de água ou amostras comerciais.

5.3.12 Resposta eletroquímica do carbendazim sobre o eletrodo PtNPs-DHP/GCE

Os mesmos estudos voltamétricos apresentados para o herbicida LIN foram também empregados para o fungicida carbendazim (CBZ). Em estudo preliminar, empregou-se a técnica de CV e eletrodos diversos como o de Pt (–), GCE (–), DHP/GCE (–) e PtNPs-DHP/GCE (–). Na FIGURA 5.7 são apresentados os perfis voltamétricos obtidos para o CBZ. Pode-se observar a ocorrência de um processo de oxidação em potencial de +0,90 V, e empregando o eletrodo PtNPs-DHP/GCE, um pico anódico com maior magnitude de corrente foi observado.

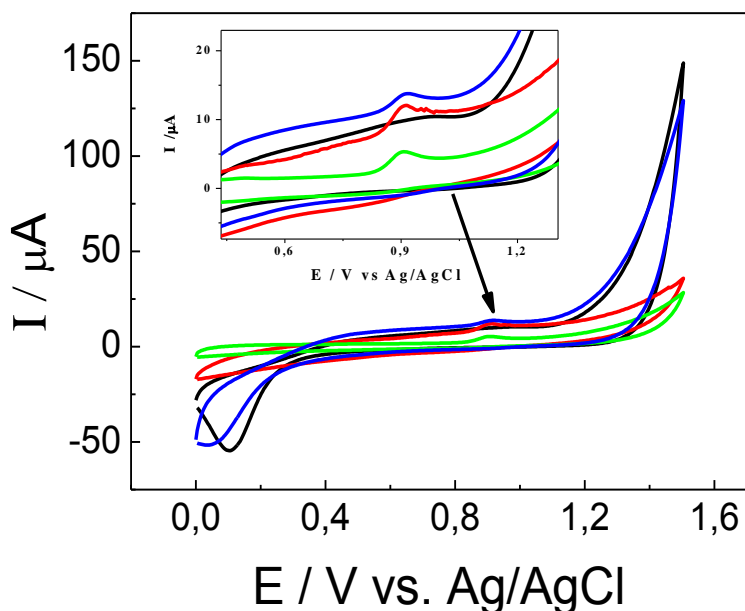


FIGURA 5.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de CBZ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,2; $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ Pt (-), GCE (-), DHP/GCE (-) e PtNPs-DHP/GCE (-).

O mecanismo proposto para a oxidação do CBZ foi proposto inicialmente por LUO e colaboradores¹⁶⁸ e esta relacionado com a oxidação eletrocatalítica do grupo imina no anel benzimidazol do CBZ como pode ser observado na FIGURA 5.8.

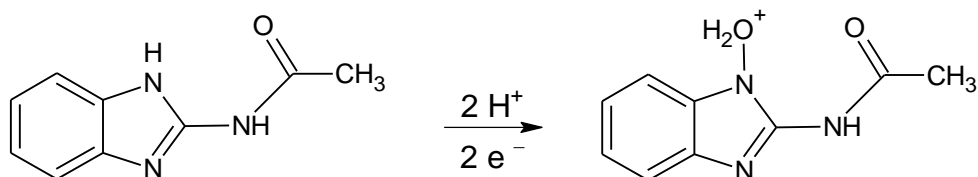


FIGURA 5.8 – Mecanismo proposto para a oxidação de CBZ.

5.3.13 Efeito do pH

Inicialmente, estudou-se o intervalo de pH entre 2,0 e 10,0 utilizando a técnica de SWV. Observou-se que no potencial de oxidação do CBZ (+0,95 V), no pH 4,0 foi observado uma maior magnitude da corrente anódica. Estes estudos foram também investigados em outros eletrólitos suporte, a saber: tampão BR e tampão acetato nos mesmos valores de pH e concentração do tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que os melhores resultados em termos de sinal de

corrente anódica e perfil voltamétrico, foram obtidos utilizando-se o tampão BR, sendo então este eletrólito selecionado.

O tempo de pré-concentração do analitos sob potencial de circuito aberto também foi estudado. A faixa estudada foi de 30 a 330 s, e o melhor tempo escolhido foi o de 300 s.

5.3.14 Determinação de carbendazim por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE

As respostas voltamétricas obtidas empregando-se o eletrodo proposto foram avaliadas por meio da técnica de DPV. Diversos parâmetros instrumentais como incremento de potencial, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram avaliados para se conseguir os melhores resultados em termos de repetibilidade e sensibilidade.

Na TABELA 5.6 são apresentados os parâmetros avaliados na otimização da técnica de DPV empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de CBZ.

TABELA 5.6 - Parâmetros instrumentais investigados da DPV e os valores selecionados para a determinação de CBZ

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Amplitude, α (mV)	10 – 150	75
Velocidade de varredura, ν (mV s ⁻¹)	2,0 – 20	20
Tempo de modulação, t (ms)	2,0 – 20	5

5.3.15 Curva analítica empregando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial

Após a avaliação dos parâmetros analíticos foram realizadas sucessivas medidas por DPV para diferentes concentrações de CBZ no intervalo de potencial de +0,7 a +1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, tempo de pulso de 5 ms e incremento de potencial de 75 mV. A curva analítica apresentou uma resposta linear (FIGURA 5.9) para CBZ na faixa de concentração de $1,7 \times 10^{-7}$ a $4,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de acordo com a equação

$\Delta I_p (\mu A) = 3,30 \times 10^1 + 4,72 \times 10^5 [CBZ] / \text{mol L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,962 e um limite de detecção de $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

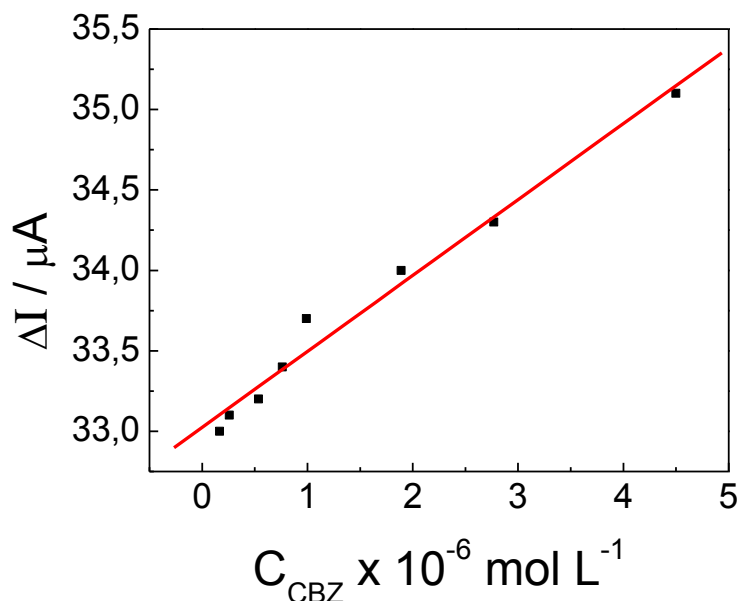


FIGURA 5.9 - Curva analítica obtida para sucessivas adições de o CBZ ((1) $1,7 \times 10^{-7}$, (2) $2,6 \times 10^{-7}$, (3) $5,4 \times 10^{-7}$, (4) $7,6 \times 10^{-7}$, (5) $9,9 \times 10^{-7}$, (6) $1,9 \times 10^{-6}$, (7) $2,8 \times 10^{-6}$ e (8) $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) empregando o PtNPs-DHP/GCE por DPV em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 ($\alpha = 75 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $t = 5 \text{ ms}$).

5.3.16 Determinação de carbendazim por voltametria de onda quadrada (SWV) empregando-se o PtNPs-DHP/GCE

O efeito dos diversos parâmetros instrumentais da técnica de SWV (frequência de pulso, amplitude de potencial e incremento de varredura de potencial) sobre o potencial de pico e/ou corrente de pico para a determinação de CBZ foram avaliados e selecionados como apresentados na TABELA 5.7.

TABELA 5.7 - Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de SWV empregando o PtNPs-DHP/GCE para a determinação de CBZ.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor selecionado
Frequência, f (Hz)	10 – 200	125
Amplitude, α (mV)	10 – 150	75
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 – 10	10

5.3.17 Curva analítica empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada

Após a otimização das condições operacionais para o procedimento proposto, medidas voltamétricas foram realizadas empregando-se soluções padrão de CBZ em diferentes concentrações para se obter uma curva analítica. As medidas foram obtidas no intervalo de potencial de +0,7 a +1,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com freqüência de 125 Hz, amplitude 75 mV e incremento de varredura de 10 mV. O eletrodo proposto, utilizando-se a técnica de SWV, apresentou uma curva analítica para CBZ no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-9}$ a $4,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, segundo a equação $\Delta I_p (\mu\text{A}) = 7,86 + 6,21 \times 10^8 [\text{CBZ}] / \text{mol L}^{-1}$, com coeficiente de correlação de 0,999 e um limite de detecção de $4,6 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Na FIGURA 5.10 são apresentados os voltamogramas obtidos para a construção da curva analítica empregando-se as concentrações de carbendazim de no intervalo de concentração mencionado.

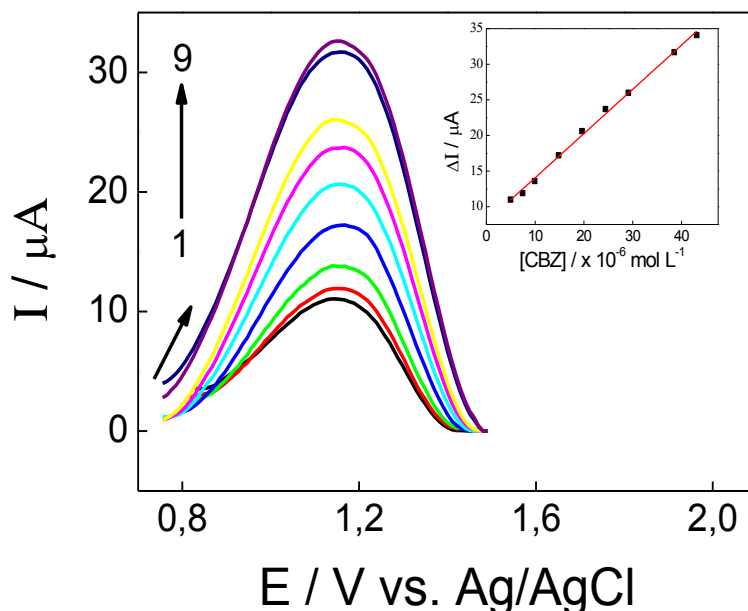


FIGURA 5.10 - Voltamogramas de SW para diferentes adições de CBZ ($5,0 \times 10^{-9}$ (1), $7,4 \times 10^{-9}$ (2), $9,9 \times 10^{-9}$ (3), $1,5 \times 10^{-8}$ (4), $2,0 \times 10^{-8}$ (5), $2,4 \times 10^{-8}$ (6), $2,9 \times 10^{-8}$ (7), $3,8 \times 10^{-8}$ (8), $4,3 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (9)) em tampão BR 0,1 mol L⁻¹ pH 4,0. Inserido: Curva analítica do carbendazim empregando-se o eletrodo de PtNPs-DHP/GCE.

5.3.18 Comparação entre as técnicas DPV e SWV para a determinação de carbendazim

Na TABELA 5.8 são apresentados os resultados obtidos empregando-se as duas técnicas voltamétricas. Diante dos resultados apresentados, optou-se por utilizar a SWV nas análises das amostras devido a técnica apresentar melhor faixa linear em baixas concentrações, menor limite de detecção, maior sensibilidade e um melhor perfil voltamétrico.

TABELA 5.8 - Comparação entre as técnicas voltamétricas propostas na determinação de CBZ

Parâmetros	SWV	DPV
Equação da reta		
ΔI_p (μA)	$7,9 + 6,2 \times 10^8 [\text{CBZ}] \text{ mol L}^{-1}$	$3,3 \times 10^1 + 4,7 \times 10^5 [\text{CBZ}] \text{ mol L}^{-1}$
Limite de detecção (mol L^{-1})	$1,5 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-7}$
Linearidade (mol L^{-1})	$5,0 \times 10^{-9}$ a $4,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7}$ a $4,5 \times 10^{-6}$
Sensibilidade ($\mu\text{A mol}^{-1} \text{ L}$)	$6,2 \times 10^8$	$4,7 \times 10^8$

A repetibilidade intra-dia ($n = 10$) para um eletrodo e a repetibilidade inter-dias ($n = 5$) utilizando a concentração do CBZ $2,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ foram avaliadas empregando-se o PtNPs-DHP/GCE. Os valores de RSD para as repetibilidades foram de 3,92% e 4,93%, respectivamente, indicando a boa estabilidade do filme para a determinação de CBZ. Além disso, foi avaliado o número de determinações possíveis com a utilização de um filme, o valor obtido foi de 35 determinações, considerando uma diminuição do sinal de até 5% sobre a resposta inicial do sinal analítico.

5.3.19 Estudo de interferentes em potencial e aplicação do método empregando o PtNPs-DHP/GCE na determinação de carbendazim em amostras de águas naturais e de suco de laranja comercial

A interferência em potencial de espécies como íons dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), alguns íons dos metais de transição do bloco d da tabela periódica (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), ácido húmico, vermicomposto, ácido ascórbico e ácido cítrico na determinação de carbendazim foi avaliada por SWV. Nestas determinações, uma solução do tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0) na presença de carbendazim $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ foi enriquecida concomitantemente com cada um dos interferentes em potencial. Os resultados, mostraram que, para todas as espécies testadas uma variação inferior a 10% na resposta do eletrodo (por SWV) foi observada e desta forma essas espécies não apresentaram uma interferência significativa na determinação de carbendazim pelo método proposto.

Amostras de águas naturais (A e B) e de suco de laranja (1 e 2) foram analisadas empregando-se o método proposto. Na TABELA 5.9 são apresentados os resultados obtidos empregando-se os métodos voltamétrico e cromatográfico (método comparativo) para todas as amostras analisadas é possível observar que o erro obtido variou de -5,16 a 15,6% a um nível de confiança de 95% (teste-T ($t_{\text{calculado}} = 1,658$ e $t_{\text{tabelado}} = 4,303$). Convém lembrar que antes de se aplicar o teste-t pareado, eram realizados o teste F.

TABELA 5.9 - Resultados obtidos na determinação de carbendazim em amostras de águas naturais e de suco de laranja utilizando os métodos comparativo (HPLC) e proposto (SWV).

Amostras	Método comparativo (nmolL^{-1})	Método proposto (nmolL^{-1})	Erro %
A	$25,9 \pm 0,1$	$28,5 \pm 0,0$	10,0
B	$25,7 \pm 0,0$	$29,7 \pm 0,1$	15,6
1	$16,3 \pm 0,0$	$17,3 \pm 0,0$	6,33
2	$16,7 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,1$	-5,16

5.3.20 Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura

Na TABELA 5.10 estão apresentados os parâmetros analíticos obtidos empregando-se o método proposto e aqueles obtidos nos métodos já descritos na literatura usando diferentes eletrodos na determinação voltamétrica de CBZ.

TABELA 5.10 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por diferentes sensores eletroquímicos para a determinação de CBZ

Eletrodo	Faixa linear (nmol L⁻¹)	Limite de detecção (nmol L⁻¹)	Referência
MWCNTs/GCE	0,052 a 260000	0,052	169
CPE/tricresil fosfato	500 a 10000	300	167
GO-MWCNTs/GCE	10 a 4000	5	168
BDDE	500 a 1500	120	170
MWCNTs-RM/GCE	200 a 20000	9	171
FC	170 a 2100	78	172
PtNPs-DHP/GCE	5 a 43	1,5	Este trabalho

MWCNTs: nanotubos de carbono de paredes múltiplas; CPE: eletrodo de pasta de carbono; GO: óxido de grafeno; BDDE: eletrodo de diamante dopado com boro; FC: fibras de carbono.

É possível observar que o método voltamétrico proposto apresentou um dos menores limite de detecção^{167,168,170-172} dentre outros trabalhos, contudo apresentou a menor faixa linear de concentrações entre todos. No entanto, estas características não impediram que o eletrodo aqui proposto pudesse ser empregado com sucesso na determinação de CBZ em amostras de águas naturais e suco de laranja.

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 5

Neste trabalho uma dispersão de DHP e PtNPs sintetizadas quimicamente foi adicionada à superfície de um GCE para construção de um sensor voltamétrico para a determinação de LIN e CBZ. Empregando-se o método proposto foi possível determinar o herbicida LIN e o fungicida CBZ em diferentes amostras. A

resposta analítica foi estável para o sensor proposto (exceto empregando a DPV para a determinação de CBZ). Os resultados foram comparados com aqueles obtidos empregando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, e não foi observado diferenças significativas entre os resultados obtidos. Além disso, o sensor exibiu boas propriedades analíticas como boa estabilidade de resposta, excelente repetibilidade, ótima faixa linear de quantificação para concentrações extremadamente baixas para ambos os analitos (nível nanomolar) e com um número de determinações com um único filme variando de 35 a 50, para CBZ e LIN respectivamente.

ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM UM FILME DE DIHEXADECIL HIDROGENOFOSFATO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL E NANOTUBOS DE CARBONO PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE DOPAMINA E EPINEFRINA

CAPÍTULO 6

6 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de óxido de níquel, nanotubos de carbono e filme de dihexadecil hidrogenofosfato para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina

6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver um sensor eletroquímico a partir da modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) com nanopartículas de óxido de níquel (do inglês: nickel oxide nanoparticles – NiONPs) decorando/ancoradas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (MWCNTs) em filme de dihexadecil hidrogenofosfato (DHP) (NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE) para a determinação simultânea de dopamina (DA) e epinefrina (EP).

6.2 PARTE EXPERIMENTAL

6.2.1 Reagentes

Dihexadecil hidrogenofosfato, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (20-30 nm de diâmetro, espessura da parede 1-2 nm e 0,5-2 μm de comprimento e grau de pureza $\geq 95\%$), nitrato de níquel, acetato de sódio, ácido acético, dopamina e epinefrina foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Os sais NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 utilizados para preparar o eletrólito suporte, tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0), foram adquiridos da Merck. Todos os outros produtos químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (resistividade $> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$). As soluções estoque de dopamina e epinefrina 0,001 mol L^{-1} foram preparadas em solução de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0), que foi obtido utilizando de forma adequada soluções de NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 0,1 mol L^{-1} .

6.2.2 Medidas eletroanalíticas

As medidas eletroanalíticas foram feitas empregando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT12 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie, sendo os dados tratados usando-se o software GPES 4.9.

A determinação dos pHs das soluções foi realizada empregando-se um pHmetro digital ORION, modelo EA 940, conectado a um eletrodo combinado de vidro Digimed com um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹).

6.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®]. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25 ±1 °C.

6.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o sensor NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência à qual todos os potenciais foram referidos.

6.2.5 Morfologia

A caracterização da superfície dos filmes de DHP contendo MWCNTs e NiONPs-MWCNTs foi realizada empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução, utilizando um equipamento modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) com feixe de elétrons de 25 keV. Um disco de carbono vítreo foi utilizado para a imobilização da dispersão de MWCNTs-DHP e NiONPs-MWCNTs-DHP, usando-se o mesmo processo de preparação dos eletrodos de trabalho.

6.2.6 Funcionalização dos nanotubos de carbono (tratamento ácido)

A funcionalização dos nanotubos de carbono ocorreu de maneira idêntica à apresentada na seção 3.2.6.

6.2.7 Preparação das nanopartículas de óxido de níquel e do sensor NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

Inicialmente, foram adicionados 8 μL da dispersão de MWCNTs-DHP na superfície do GCE. Após a completa evaporação do solvente (25°C durante 2 h), o eletrodo modificado (MWCNTs-DHP/GCE) obtido foi submetido ao processo de eletrodeposição das NiONPs. Em uma primeira etapa, o eletrodo foi condicionado por varredura cíclica de potencial entre 0 a $-0,8\text{ V}$ durante 40 ciclos a uma $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ em tampão acetato (pH 4) contendo $0,002\text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de níquel²⁰². E por fim, o eletrodo foi colocado em outra célula eletroquímica a qual continha uma solução de NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e submetido novamente a varredura cíclica de potencial entre 0 a $+0,6\text{ V}$ durante 40 ciclos em $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ para que ocorresse a eletrodissolução e passivação (formação das NiONPs) sobre o MWCNTs-DHP/GCE²⁰².

6.2.8 Preparação das amostras sintéticas de fluidos biológicos

As amostras sintéticas de fluidos biológicos foram preparadas de acordo com a literatura²⁰³⁻²⁰⁶. A amostra de fluido pulmonar²⁰⁶ foi preparada utilizando os seguintes reagentes: MgCl_2 $0,050\text{ g/L}$, NaCl $3,21\text{ g/L}$, Na_2HPO_4 $0,071\text{ g/L}$, Na_2SO_4 $0,039\text{ g/L}$, CaCl_2 $0,128\text{ g/L}$, citrato de sódio $0,077\text{ g/L}$, NaOH $6,00\text{ g/L}$, ácido cítrico $20,8\text{ g/L}$, glicina $0,059\text{ g/L}$, tartarato de sódio $0,90\text{ g/L}$, lactato de sódio $0,085\text{ g/L}$ e piruvato de sódio $0,086\text{ g/L}$.

A amostra de fluido cérebro espinhal²⁰³ foi preparada homogeneizando em água desionizada os seguintes reagentes em um balão volumétrico de 250 mL : $2,100\text{ g}$ de NaCl, $0,075$ de KCl, $0,082\text{ g}$ de CaCl_2 , $0,230\text{ g}$ de glicose, $0,440\text{ g}$ NaHCO_3 e $0,020\text{ g}$ de uréia.

A amostra de soro sintético²⁰⁴ foi produzida adicionando os seguintes reagentes em um balão volumétrico de 250 mL : $1,30\text{ g}$ de NaCl, $0,16\text{ g}$ de NaHCO_3 , $2,30\text{ mg}$ de glicina, $3,5\text{ mg}$ de triptofan, $3,7\text{ mg}$ de tirosina, $3,2\text{ mg}$ de serina, $6,6\text{ mg}$ de fenilalanina, $9,1\text{ mg}$ de lisina, $6,3$ de histidina, 29 mg de ácido aspártico, 10 mg de arginina e $9,1\text{ mg}$ de alanina, sendo o volume completado com água. Todas as amostras de fluido biológico foram utilizadas imediatamente após a sua preparação.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Caracterização morfológica do eletrodo modificado NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

Inicialmente foi realizado o estudo da caracterização morfológica do eletrodo proposto empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como citado anteriormente, a funcionalização ou pré-tratamento químico dos nanotubos de carbono faz com que ocorra o aparecimento de centros reativos, em particular, extremidades funcionais ou defeitos dos nanotubos que podem aumentar a sensibilidade nas determinações eletroquímicas.

Analisando-se as imagens de MEV na FIGURA 6.1a, observa-se que os MWCNTs funcionalizados e imobilizados em DHP não apresentam nenhuma rugosidade na sua superfície somente nas terminações. Na FIGURA 6.1B é possível visualizar o filme proposto NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE onde, as nanopartículas de óxido de níquel aparecem encrustadas nas paredes do nanotubo conferindo a este uma maior rugosidade, podendo assim aumentar consideravelmente a condução eletrônica e a área ativa do eletrodo proposto. Para uma melhor visualização das nanopartículas obtidas, foi realizada a deposição das mesmas sobre o GCE como pode ser observado na FIGURA 6.1C, as nanopartículas obtidas apresentaram um tamanho médio de 45,3 nm.

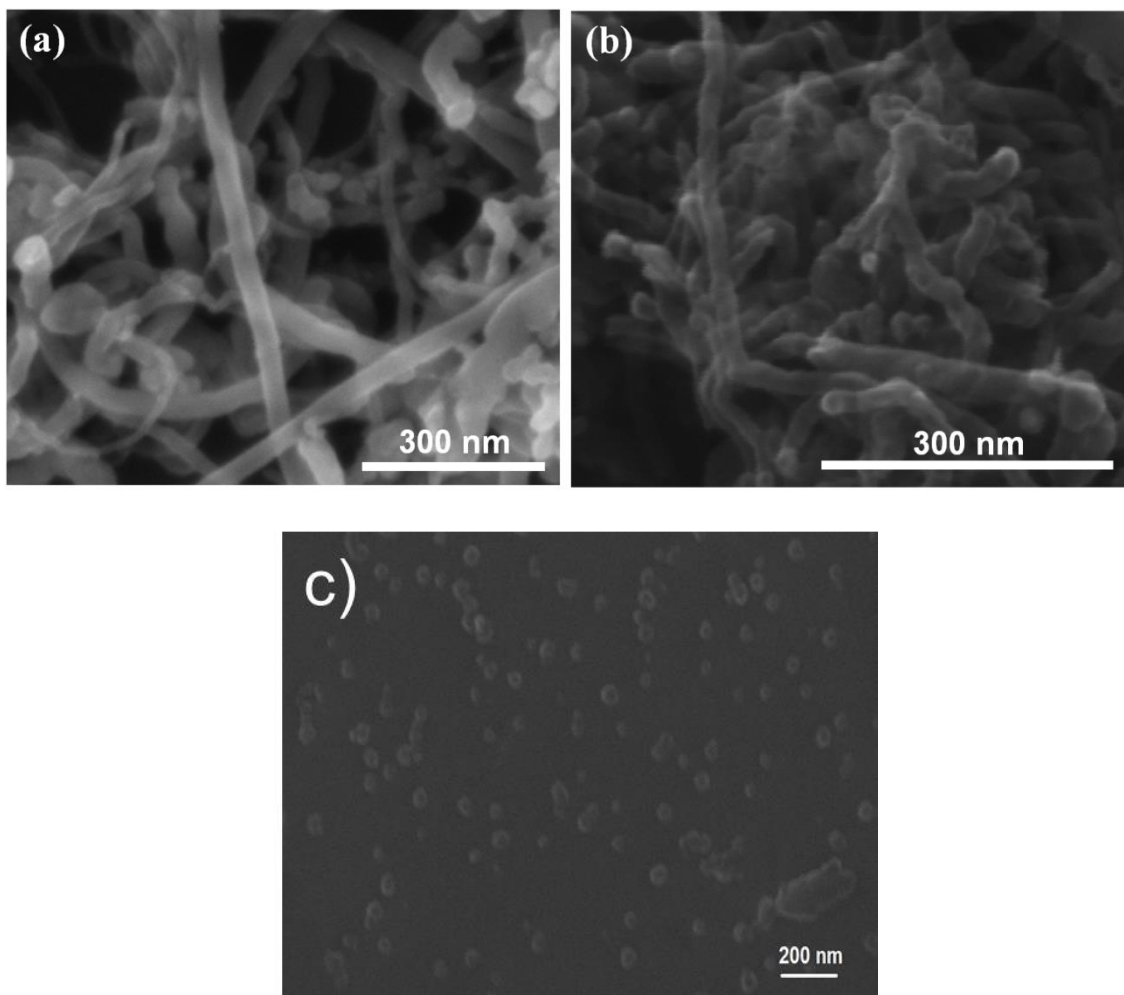


FIGURA 6.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) MWCNTs-DHP/GCE (B) NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (C) NiONPs/GCE.

6.3.2 Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

O preparo do NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE foi realizado adaptando-se o procedimento proposto na literatura como citado na seção 6.2.7.

A formação das nanopartículas de óxido de níquel foi confirmada também pelos estudos do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE em NaOH 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. É possível observar na FIGURA 6.2 os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura os quais apresentam um processo reversível, que é representado pela equação abaixo (Eq. 7)²⁰²:



Ni(OH)_2 é gerado durante o processo de eletrodissolução e passivação e, subsequentemente, é oxidado em meio alcalino (pico anódico) para NiO(OH) ; e no pico catódico são reduzidas para Ni(OH)_2 após a inversão do sentido de varredura do potencial. O gráfico inserido na FIGURA 6.2 é mostrada a correlação do $\log I_p$ vs. $\log v$, apresentou um coeficiente angular de 0,968, indicando assim processo adsortivo^{202,207}.

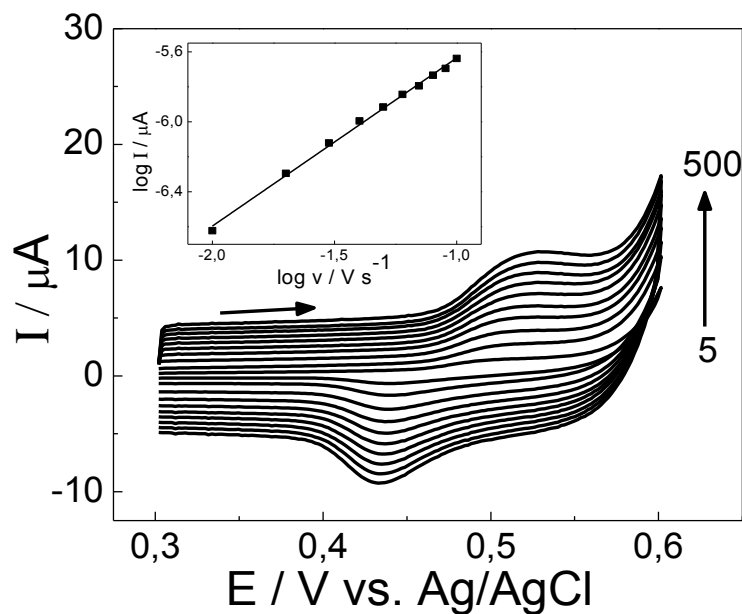


FIGURA 6.2 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE em $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura. Inserida: $\log I_p$ vs. $\log v$.

6.3.3 Comportamento eletroquímico da dopamina e epinefrina nos diferentes eletrodos

O GCE (–), MWCNTs-DHP/GCE (–) e NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (–) foram utilizados para investigar o comportamento eletroquímico da DA e EP por voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na FIGURA 6.3(A) (DA), 6.3(B) (EP) e 6.3(C) (para ambos analitos empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE). Para o GCE, pode ser observado pequenos picos de oxidação e redução. Após a incorporação do filme de MWCNTs-DHP na superfície do GCE, o sinal analítico teve um aumento considerável e um decréscimo nos potenciais de oxidação e redução, processo característico do efeito eletrocatalítico dos MWCNTs. Contudo, o uso das NiONPs combinado com o filme de MWCNTs-DHP mostrou um aumento de corrente anódica na ordem de 70 % e catódica em 45% quando comparado com o MWCNTs-DHP/GCE. O aumento da corrente pode

ser explicado pela interação entre os NiONPs e os grupos-OH das catecolaminas²⁰⁸⁻²¹⁰, que leva a um aumento da concentração de analito na superfície do eletrodo.

Entretanto, um dos maiores problemas da determinação simultânea das catecolaminas utilizando métodos eletroanalíticos é a sobreposição dos picos anódicos (FIGURA 6.3C). Ademais, a presença de um número elevado de concomitantes em concentrações elevadas nas amostras biológicas como por exemplo, ácido ascórbico e ácido úrico²¹¹ pode causar interferências na determinações destes analitos. Uma alternativa que pode solucionar ou diminuir a interferência destas substâncias concomitantes é utilizar os picos de redução da EP e DA (FIGURA 6.3C), onde a separação dos picos é em torno de 360 mV (EP = -192 mV e DA = 171 mV). Esta separação de picos pode proporcionar uma boa resolução para as determinações simultâneas dos analitos.

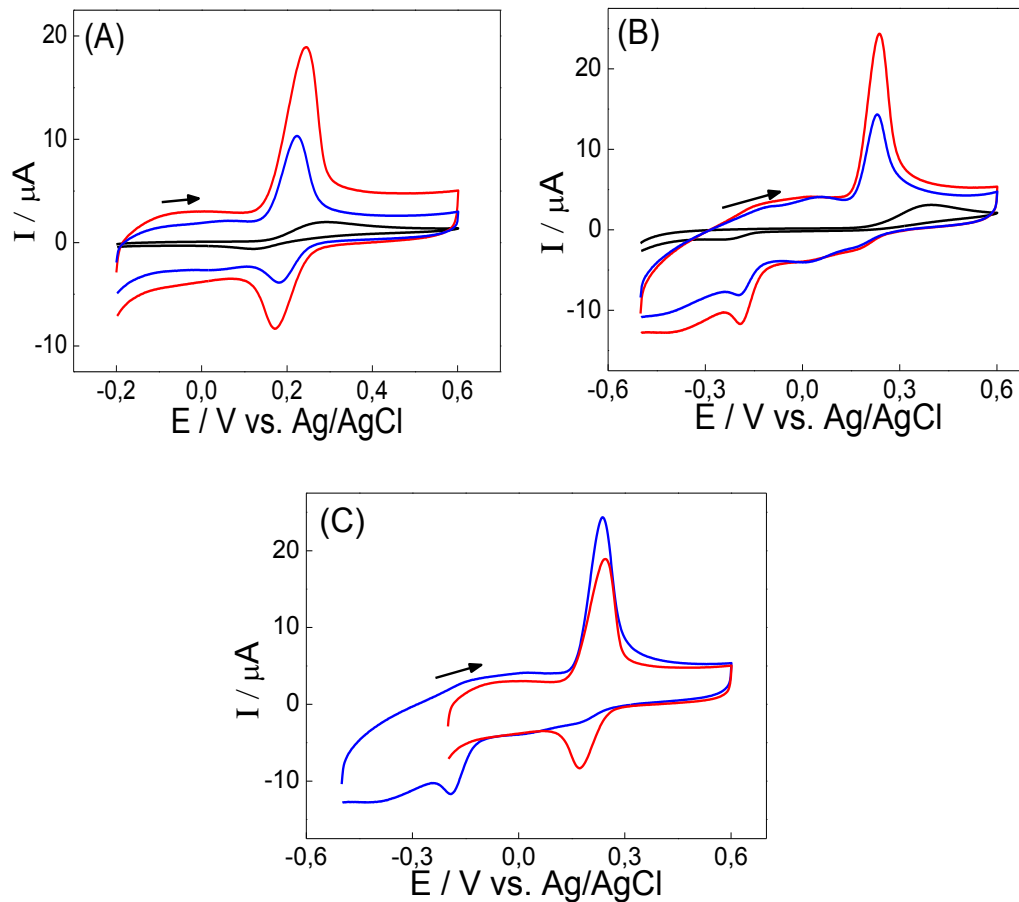


FIGURA 6.3 - Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de (A) DA $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) EP $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$ empregando GCE (—), MWCNTs-DHP/GCE (—) e NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (—). (C) Sobreposição dos voltamogramas obtidos para DA (—) e EP (—) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE.

Após os estudos do comportamento eletroquímico da EP e DA nos diferentes eletrodos de trabalho, foram estudadas outras características eletroquímicas. O efeito da velocidade de varredura sobre a corrente de pico é mostrado no gráfico de magnitude de pico (I_p) vs. $\nu^{1/2}$ (FIGURA 6.4A e 6.4B) e equações seguintes: EP (pico catódico), $I_p \text{ (A)} = -3,60 \times 10^{-5} \text{ A}/(\text{V s}^{-1})^{0,5} + 3,54 \times 10^{-6} \text{ A}$ ($r = 0,995$); EP (pico anódico), $I_p \text{ (A)} = 9,12 \times 10^{-5} \text{ A}/(\text{V s}^{-1})^{0,5} - 2,97 \times 10^{-6} \text{ A}$ ($r = 0,998$); DA (pico catódico), $I_p \text{ (A)} = -7,46 \times 10^{-5} \text{ A}/(\text{V s}^{-1})^{0,5} + 1,04 \times 10^{-5} \text{ A}$ ($r = 0,996$); DA (pico anódico), $I_p \text{ (A)} = 1,10 \times 10^{-4} \text{ A}/(\text{V s}^{-1})^{0,5} - 8,67 \times 10^{-6} \text{ A}$ ($r = 0,997$). Como pode ser observado, há uma resposta linear em todos os casos, indicando processos difusionais. Além disso, como esperado para modelos semi-infinitos governados pela equação de Randles-Ševčík, a análise de $\log I_p$ vs. $\log \nu$

revelou coeficientes angulares de 0,44 (EP pico catódico), 0,54 (EP pico anódico), 0,53 (pico catódico) e 0,48 (DA pico anódico), corroborando assim que não há impedimento da difusão das espécies na camada delgada.

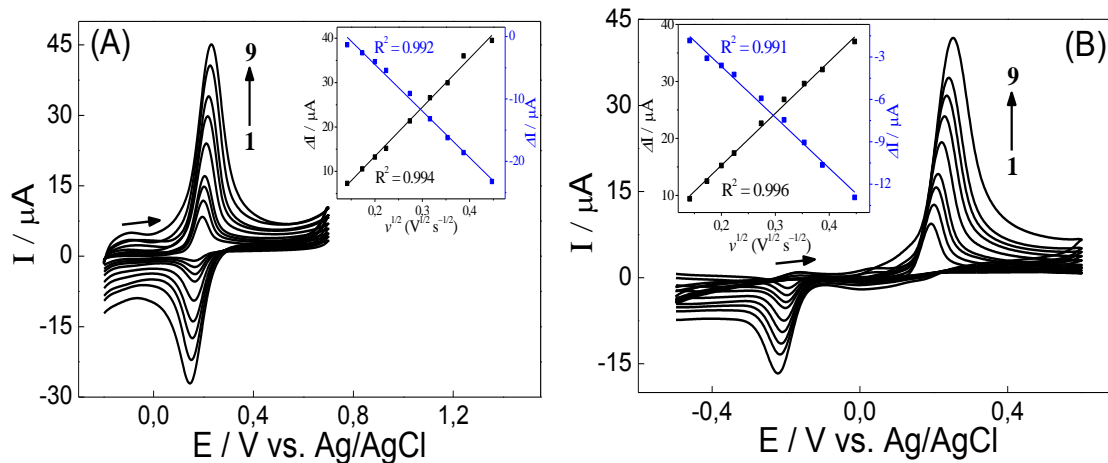


FIGURA 6.4 - Voltamogramas cíclicos para (A) DA $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) EP $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato em 0.2 mol L^{-1} (pH 7.0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE em diferentes v : (1) 20; (2) 30; (3) 40; (4) 50; (5) 75; (6) 100; (7) 125; (8) 150; (9) 200 mV s^{-1} . Inset: I_p vs. $v^{1/2}$.

6.3.4 Determinação simultânea de dopamina e epinefrina por voltametria de pulso diferencial (DPV) empregando-se NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

As respostas voltamétricas obtidas empregando-se o eletrodo proposto foram avaliadas por meio da técnica de DPV. Dentre os parâmetros analisados estão o incremento de potencial, amplitude de pulso e velocidade de varredura, os quais foram avaliados para se conseguir os melhores resultados em termos de incremento de sinal analítico.

Na TABELA 6.1 são apresentados os parâmetros instrumentais avaliados na otimização da técnica empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação de simultânea de DA e EP empregando a DPV.

TABELA 6.1. Parâmetros instrumentais avaliados para a técnica de DPV empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação simultânea de DA e EP.

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Incremento de potencial, α (mV)	10 a 100	90
Tempo de pulso, t (ms)	5 a 30	25
Velocidade de varredura, v (mV s ⁻¹)	2,5 a 25	7,5

6.3.5 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de pulso diferencial

Inicialmente, após a avaliação dos parâmetros instrumentais, foram realizadas sucessivas medidas de DPV no intervalo de potencial de +0,4 a -0,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) com velocidade de varredura de 7,5 mV s⁻¹, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 90 mV, a partir das quais foram construídas três curvas analíticas utilizando ambos analitos. A primeira variando apenas EP e mantendo fixa a concentração de DA, a segunda variando DA e mantendo fixa a concentração de EP, e a terceira variando a concentração de ambos os analitos EP e DA.

A primeira curva analítica foi construída variando a concentração de EP de $3,0 \times 10^{-7}$ a $9,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e mantendo-se constante a concentração de DA em $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Na obtenção da segunda curva analítica variou-se a concentração de DA de $7,0 \times 10^{-8}$ a $6,8 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e fixou-se a concentração de EP em $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A partir dos voltamogramas coletados (FIGURA 6.5A e 6.5B) pode-se observar que a corrente de pico catódica manteve-se praticamente constante para os analitos que estavam com a concentração fixa (RSD 3.4% e 2.4% para DA e EP, respectivamente), demonstrando assim a não interferência de um composto sobre o outro durante as medidas eletroanalíticas.

Após esta etapa, construiu-se a curva analítica (FIGURA 6.5C) variando a concentração de ambos analitos, onde obteve-se para EP uma faixa de concentração linear entre $3,0 \times 10^{-7}$ e $9,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, sendo representado pela equação da curva ΔI_p (μA) = - 1,18 - $9,03 \times 10^5$ [EP] (mol L⁻¹) ($r = 0,993$) e limite de detecção de $8,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. A curva analítica para DA apresentou uma linearidade entre $7,0 \times 10^{-8}$ e $4,8 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, obedecendo a equação da curva

ΔI_p (μA) = $-0,55 - 1,85 \times 10^6 [\text{DA}]$ (mol L^{-1}) ($r = 0,994$), com limite de detecção de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

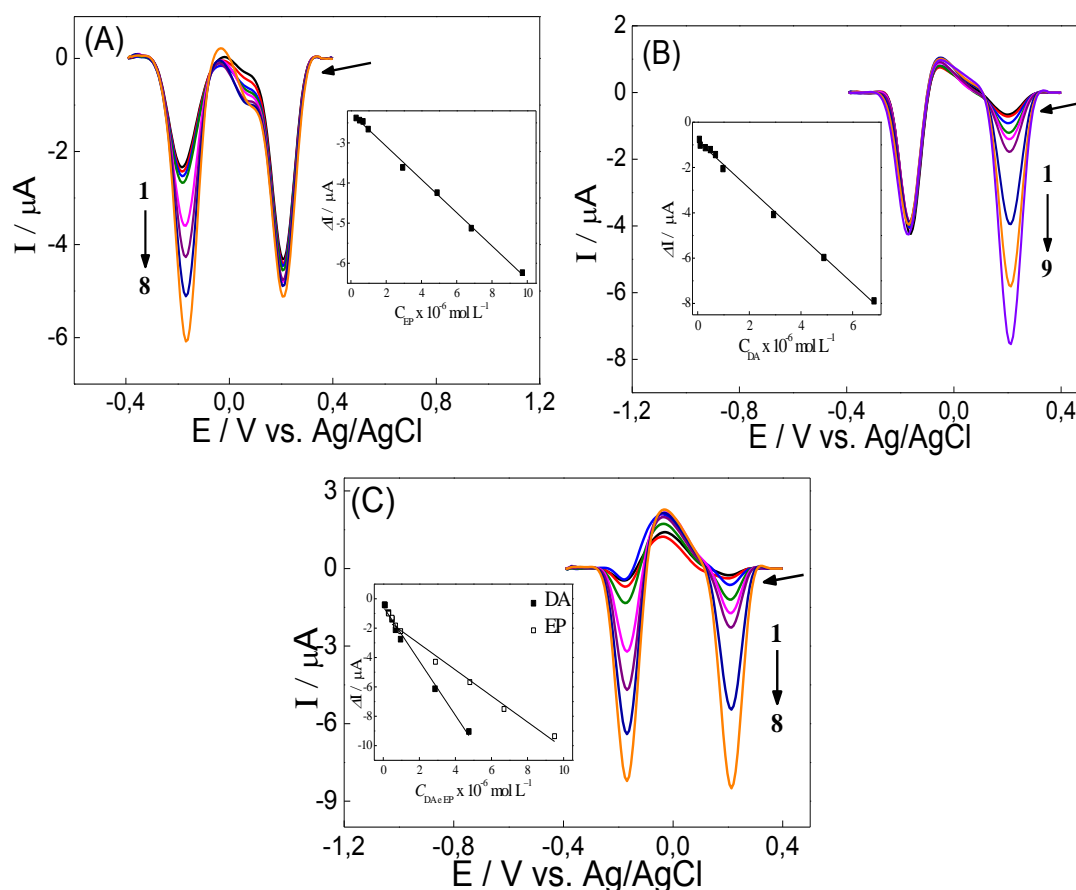


FIGURA 6.5 - Voltamogramas de DP obtidos em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para (A) diferentes concentrações de EP ((1) $3,0 \times 10^{-7}$, (2) $4,9 \times 10^{-7}$, (3) $6,9 \times 10^{-7}$, (4) $9,8 \times 10^{-7}$, (5) $2,9 \times 10^{-6}$, (6) $4,9 \times 10^{-6}$, (7) $6,8 \times 10^{-6}$ e (8) $9,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fixando DA em $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (B) diferentes concentrações de DA ((1) $7,0 \times 10^{-8}$, (2) $1,0 \times 10^{-7}$, (3) $3,0 \times 10^{-7}$, (4) $4,9 \times 10^{-7}$, (5) $6,9 \times 10^{-7}$, (6) $9,8 \times 10^{-7}$, (7) $2,9 \times 10^{-6}$, (8) $4,9 \times 10^{-6}$ e (9) $6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fixando EP em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (C) diferentes concentrações de EP ((1) $3,0 \times 10^{-7}$, (2) $4,9 \times 10^{-7}$, (3) $6,8 \times 10^{-7}$, (4) $9,7 \times 10^{-7}$, (5) $2,9 \times 10^{-6}$, (6) $4,8 \times 10^{-6}$, (7) $6,7 \times 10^{-6}$ e (8) $9,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e DA ((1) $7,0 \times 10^{-8}$, (2) $1,0 \times 10^{-7}$, (3) $2,9 \times 10^{-7}$, (4) $4,8 \times 10^{-7}$, (5) $6,8 \times 10^{-7}$, (6) $9,6 \times 10^{-7}$, (7) $2,9 \times 10^{-6}$ e (8) $4,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Inserida as respectivas curvas analíticas.

6.3.6 Determinação simultânea de dopamina e epinefrina por voltametria de onda quadrada (SWV) com NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

O efeito dos diversos parâmetros estudados relacionados à técnica de SWV (frequência de pulso, amplitude de potencial e incremento de varredura de potencial) sobre o potencial de pico e/ou corrente de pico, para a determinação simultânea de DA e EP foram estudados e otimizados. Na TABELA 6.2 são apresentados os parâmetros estudados para a SWV e os valores selecionados para cada parâmetro.

TABELA 6.2 - Parâmetros experimentais avaliados para a técnica de SWV empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina.

Parâmetro	Faixa estudada	Selecionado
Frequência, f (Hz)	10 a 100	10
Amplitude, α (mV)	5 a 100	90
Incremento de varredura, ΔE_s (mV)	1 a 10	9

6.3.7 Curva analítica empregando a técnica de voltametria de onda quadrada

Para SWV, os experimentos foram realizados de maneira similar a DPV (seção 6.3.5), onde foram testados inicialmente a interferência em potencial (FIGURA 6.6A e B) de um analito sobre o outro. A curva analítica para EP mantendo-se fixa a concentração de DA em $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, foi linear de $9,8 \times 10^{-7}$ a $6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a curva analítica para DA com a concentração de EP fixa em $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, foi linear no intervalo de $7,0 \times 10^{-8}$ a $9,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os RSDs obtidos para as medidas do pico de corrente das concentrações fixas foram de 15,6% e 4,6 % para DA e EP, respectivamente.

Por fim, construiu-se a curva analítica (FIGURA 6.6C) variando-se a concentração de ambos analitos simultaneamente, onde obteve-se para EP uma faixa de concentração linear entre $7,0 \times 10^{-7}$ e $4,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sendo a equação da curva $\Delta I_p (\mu\text{A}) = -1,91 - 3,94 \times 10^5 [\text{EP}] (\text{mol L}^{-1})$ ($r = 0,994$) e limite de detecção de $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e para DA uma linearidade de $7,0 \times 10^{-8}$ a $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$,

sendo a equação da curva $\Delta I_p (\mu\text{A}) = -5,33 - 3,83 \times 10^6 [\text{DA}] (\text{mol L}^{-1})$ ($r = 0,991$) e limite de detecção de $3,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

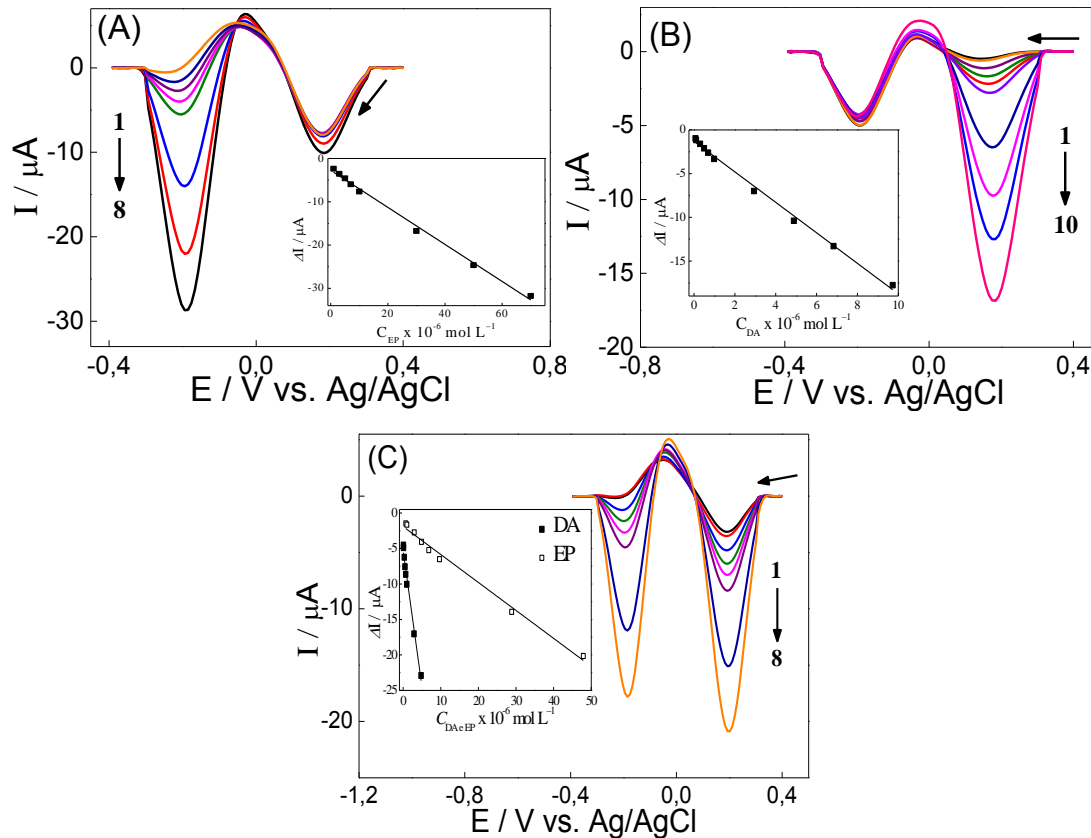


FIGURA 6.6 - Voltamogramas de SW obtidos em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7.0) empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE (A) para diferentes concentrações de EP ((1) $9,8 \times 10^{-7}$; (2) $2,9 \times 10^{-6}$, (3) $4,9 \times 10^{-6}$, (4) $6,8 \times 10^{-6}$, (5) $9,7 \times 10^{-6}$, (6) $2,9 \times 10^{-5}$, (7) $4,8 \times 10^{-6}$ e (8) $6,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fixando a concentração de DA em $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (B) para diferentes concentrações de DA ((1) $7,0 \times 10^{-8}$, (2) $1,0 \times 10^{-7}$, (3) $3,0 \times 10^{-7}$, (4) $4,9 \times 10^{-7}$, (5) $6,9 \times 10^{-7}$, (6) $9,8 \times 10^{-7}$, (7) $2,9 \times 10^{-6}$, (8) $4,9 \times 10^{-6}$, (9) $6,8 \times 10^{-6}$ e (10) $9,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) fixando a concentração de EP em $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (C) para diferentes concentrações de EP ((1) $7,0 \times 10^{-7}$, (2) $9,8 \times 10^{-7}$, (3) $2,9 \times 10^{-6}$, (4) $4,9 \times 10^{-6}$, (5) $6,8 \times 10^{-6}$, (6) $9,7 \times 10^{-6}$, (7) $2,9 \times 10^{-5}$ e (8) $4,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e DA ((1) $7,0 \times 10^{-8}$, (2) $1,0 \times 10^{-7}$, (3) $3,0 \times 10^{-7}$, (4) $4,9 \times 10^{-7}$, (5) $6,8 \times 10^{-7}$, (6) $9,6 \times 10^{-7}$, (7) $2,8 \times 10^{-6}$ e (8) $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Inserida as respectivas curvas analíticas.

6.3.8 Comparação entre as técnicas SWV e DPV na determinação simultânea de dopamina e epinefrina empregando NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

Após a otimização de todos os parâmetros instrumentais relacionados às duas técnicas propostas e a construção das curvas analíticas para a determinação de simultânea de DA e EP foi possível realizar uma comparação entre todos os resultados obtidos. Na TABELA 6.3 observa-se os dados relacionados às técnicas propostas para a determinação de DA e EP.

TABELA 6.3 - Comparação entre os parâmetros analíticos das técnicas voltamétricas estudadas (DPV e SWV) para a determinação simultânea de DA e EP empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

Analito	Parâmetros analíticos	Técnica	
		SWV	DPV
DA	Sensibilidade ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	$3,8 \times 10^6$	$1,8 \times 10^6$
	Limite de detecção (mol L^{-1})	$3,9 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8}$
	Faixa linear (mol L^{-1})	$7,0 \times 10^{-8}$ a $4,8 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-8}$ a $4,8 \times 10^{-6}$
EP	Sensibilidade ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	$3,9 \times 10^5$	$9,0 \times 10^5$
	Limite de detecção (mol L^{-1})	$4,8 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-8}$
	Faixa linear (mol L^{-1})	$7,0 \times 10^{-7}$ a $4,8 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-7}$ a $9,5 \times 10^{-6}$

Após o estudo da aplicação das duas técnicas voltamétricas optou-se trabalhar com a técnica DPV nos experimentos futuros por apresentar maior

sensibilidade e menor limite de detecção para a determinação de EP quando comparado com a técnica SWV e uma diferença não marcante para a determinação de DA.

A repetibilidade intra-dia foi determinada a partir de consecutivas medidas ($n = 10$) de solução contendo DA e EP na concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os RSDs obtidos foram de 3,2% e 1,2% para DA e EP, respectivamente. Também foi estudado a repetibilidade inter-dias ($n = 3$), sendo os RSDs obtidos iguais a 4,8% e 7,0% para DA e EP, respectivamente. Observou-se também que a vida útil do eletrodo é de aproximadamente 40 determinações por filme. Após este número de determinações ocorre uma queda superior a 5% no incremento do sinal analítico.

6.3.9 Estudo de interferentes em potencial e teste de adição e recuperação

Para o estudo dos interferentes em potencial foi observado o comportamento voltamétrico das catecolaminas (DA e EP) na presença de substâncias possivelmente presentes nas amostras biológicas como o ácido ascórbico e ácido úrico. Os testes foram realizados a partir da adição dos possíveis concomitantes em uma concentração 10 vezes superior ao do analito ($5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Não foi observada interferência significativa dos compostos, uma vez que, os resultados obtidos foram apresentaram uma interferência de +1,2% e +2,1% para ácido úrico e -3,3% e +0,8% para ácido ascórbico sobre os sinais analíticos de DA e EP, respectivamente.

Para estudo de adição e recuperação (TABELA 6.4) da DA e EP foram realizados experimentos em triplicata, por meio de adições sucessivas de alíquotas de solução padrão do analito às amostras de fluido biológico (cérebrospinal, pulmonar e soro).

TABELA 6.4 - Estudo de adição e recuperação de DA e EP em amostras de fluidos biológicos empregando o NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE

Amostra	Adicionado ($\times 10^{-6}$ mol L ⁻¹)	Recuperado ($\times 10^{-6}$ mol L ⁻¹)	Recuperação (%)	
Fluido Cerebroespinal	nível 1	DA: 0,50	0,49 \pm 0,03	98,0
		EP: 0,70	0,75 \pm 0,07	107
	nível 2	DA: 1,00	1,11 \pm 0,04	111
		EP: 1,40	1,36 \pm 0,04	97,1
Soro humano	nível 1	DA: 0,50	0,51 \pm 0,07	102
		EP: 0,70	0,76 \pm 0,08	109
	nível 2	DA: 1,00	1,08 \pm 0,03	108
		EP: 1,40	1,43 \pm 0,01	102
Fluido pulmonar	nível 1	DA: 0,50	0,49 \pm 0,04	98,0
		EP: 0,70	0,68 \pm 0,04	97,1
	nível 2	DA: 1,00	1,13 \pm 0,04	113
		EP: 1,40	1,46 \pm 0,06	104

Considerando-se as determinações apresentadas na TABELA 6.4, observa-se que as recuperações variaram entre 97,1% e 113%, podendo-se concluir que o método pode ser aplicado para a determinação simultânea de DA e EP nas amostras analisadas sem interferência significativa da matriz destas amostras.

6.3.10 Comparação dos parâmetros analíticos obtidos com outros trabalhos da literatura

Observa-se na TABELA 6.5 que a curva analítica empregando-se o eletrodo NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE apresentou uma faixa linear de duas décadas para DA e de aproximadamente duas décadas para EP. O limite de detecção obtido neste

trabalho foi inferior a de outros apresentados na literatura^{184-187,212,213} para determinação simultânea de DA e EP.

TABELA 6.5 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos usando diferentes sensores eletroquímicos para a determinação simultânea de DA e EP

Eletrodo	Faixa linear (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Referência
PLA/GCE	DA: $8,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ EP: $5,0 \times 10^{-7}$ a $5,0 \times 10^{-5}$	DA: $4,0 \times 10^{-7}$ EP: $1,0 \times 10^{-7}$	212
PAIUCPE	DA: $8,0 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ EP: $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-4}$	DA: $1,7 \times 10^{-7}$ EP: $3,2 \times 10^{-7}$	185
Poli(ácido caféico)/GCE	DA: $1,0 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ EP: $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-5}$	DA: $2,0 \times 10^{-7}$ EP: $1,0 \times 10^{-7}$	186
Poli(taurina)/GCE	DA: $1,0 \times 10^{-6}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ EP: $2,0 \times 10^{-6}$ a $6,0 \times 10^{-4}$	DA: $1,0 \times 10^{-7}$ EP: $3,0 \times 10^{-7}$	187
α -CD-CNTs/GCE	DA: $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ EP: $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3}$	DA: $1,0 \times 10^{-6}$ EP: $5,0 \times 10^{-7}$	184
Poly(ácido isonicotinico)/CPE	DA: $8,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ EP: $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$	DA: $2,0 \times 10^{-5}$ EP: $1,0 \times 10^{-6}$	213
NiONPs- MWCNTs- DHP/GCE	DA: $7,0 \times 10^{-8}$ a $4,8 \times 10^{-6}$ EP: $3,0 \times 10^{-7}$ a $9,5 \times 10^{-6}$	DA: $5,0 \times 10^{-8}$ EP: $8,2 \times 10^{-8}$	Este trabalho

PLA – poli(L-arginina); GCE – glassy carbon electrode; PAIUCPE – ultrafina pasta de carbono pré-anodizada; α -CD - α -ciclodextrina; CNTs – nanotubos de carbono; CPE – eletrodo de pasta de carbono

6.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 6

Neste trabalho as NiONPs foram sintetizadas com sucesso a partir da adaptação de um procedimento da literatura. O sensor eletroquímico NiONPs-MWCNTs-DHP/GCE foi empregado com sucesso na determinação de DA e EP simultaneamente por DPV em diferentes amostras sintéticas de fluidos biológicos com recuperações destes analitos nos testes de adição e recuperação em um intervalo aceitável para este tipo de amostras biológicas.

**FABRICAÇÃO DE ELETRODOS A BASE DE CARBONO: GRAFITE
VS. GRAFENO**

CAPÍTULO 7

7 Fabricação de eletrodos a base de carbono: grafite vs. grafeno

7.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver e comparar sensores eletroquímicos a partir da fabricação de eletrodos de pasta de grafite (GR) e grafeno (GF).

7.2 PARTE EXPERIMENTAL

7.2.1 Reagentes

Hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio e hexacloroiridiato (III), ácido ascórbico e ácido úrico foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Os sais NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 utilizados para preparar o eletrólito suporte, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) + $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram adquiridos da Merck. Todos os outros produtos químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (resistividade > $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

O GF foi adquirido da “Graphene Supermarket” (Reading, UK), e sua nomenclatura na empresa é “Graphene Nanopowder: 12 nm Flakes”. Este material é feito inteiramente de folhas de GF não oxidadas, reduzidas ou modificadas quimicamente. As folhas de GF foram sintetizadas pelo tratamento mecânico/térmico do GR, apresentando um tamanho médio de 4500 nm ($1500\text{-}10000 \text{ nm}$).

O pó de GR foi obtido da empresa ‘Gwent Group’ (Pontypool, UK) (P2010808P2, lote número: 2080512.05), e da mesma maneira que o GF, o GR não sofreu previa oxidação, redução ou modificação química.

7.2.2 Medidas eletroanalíticas

As medidas eletroanalíticas foram executadas com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 101 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie e os dados foram tratados usando o software GPES 4.9.

A determinação dos pHs das soluções foi realizada empregando-se um pHmetro de bancada 827 da metrohm, conectado a um eletrodo combinado de vidro com um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

7.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®]. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o sensor de pasta de grafeno (GFPE) ou pasta de grafite (GRPE), uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência à qual todos os potenciais foram referidos.

7.2.5 Morfologia

A caracterização das pastas de GF e GR foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento modelo JEOL JSM-840, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e as análises de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês: Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX) foram realizadas utilizando um equipamento JEOL JEM-2010.

Para as medidas de espectroscopia Raman os materiais foram adicionados em um substrato de Si/SiO₂, as medidas foram realizadas empregando um espectrômetro LabRam (Jobin-Ivon) acoplado a um microscópio confocal (100x lentes objetivas) com laser He-Ne operando a 632 nm com potência de 0.9 mW para evitar o aquecimento da amostra. As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês: X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) foram realizadas utilizando um equipamento K-Alpha, Thermo Scientific XPS utilizando radiação Al-K (1486.6 eV) monocromatizada.

7.2.6 Preparação das pastas de grafeno e de grafite

Inicialmente, foram homogeneizados 850 mg do material (GF ou GR) e 350 mg de óleo mineral (Nujol) (70,8:29,2 m/m) em um béquer (10 mL). A homogeneização ocorreu durante 30 min. Em seguida, uma massa do material (GF ou GR) obtido foi inserido em uma seringa de injeção para insulina (90 mm de altura e diâmetro interno de aproximadamente 2,6 mm). No lugar no embolo plástico foi inserido um embolo de latão com ponta de cobre para promover o contato elétrico entre a pasta e o cabo elétrico do potenciostato. Antes de cada medida, uma nova superfície era polida em folha de papel tipo A4.

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.3.1 Caracterização física dos eletrodos de pasta de grafeno e de pasta de grafite

Inicialmente, foi efetuada a caracterização morfológica do GF e GR utilizando as análises de MEV e MET. Pode-se observar nas FIGURA 7.1A C e 7.1 E as imagens obtidas para o GF, evidenciando que o material consiste em uma mistura de folhas individuais e/ou poucas camadas sobrepostas, que exibem um tamanho microcristalino intraplano, com comprimento entre 1400 e 3000 nm e de espessura de aproximadamente 0,34 nm, indicando a presença combinada de GF de camada única e *quasi*-grafeno (2-5 folhas de GF)²¹⁴. Quando comparado com o GF (uma única folha) o material aqui empregado se comporta quase idealmente, uma vez que, o GF pristine apresenta comprimento variando de 50 a 3000 nm e espessura de 0,34 nm^{82,215}.

Nas FIGURA 7.1B, 7.1D e 7.1 F observam-se as imagens de MEV e MET para o GR, ficando também aqui evidenciado que os comprimentos das folhas são similares aquelas observadas para o GF. Ademais, quando as espessuras dos materiais são comparadas, nota-se que o GR apresenta uma espessura superior (>> 2.72 nm), que corresponde a 8 ou mais folhas de GF, um comportamento esperado para este tipo de material.

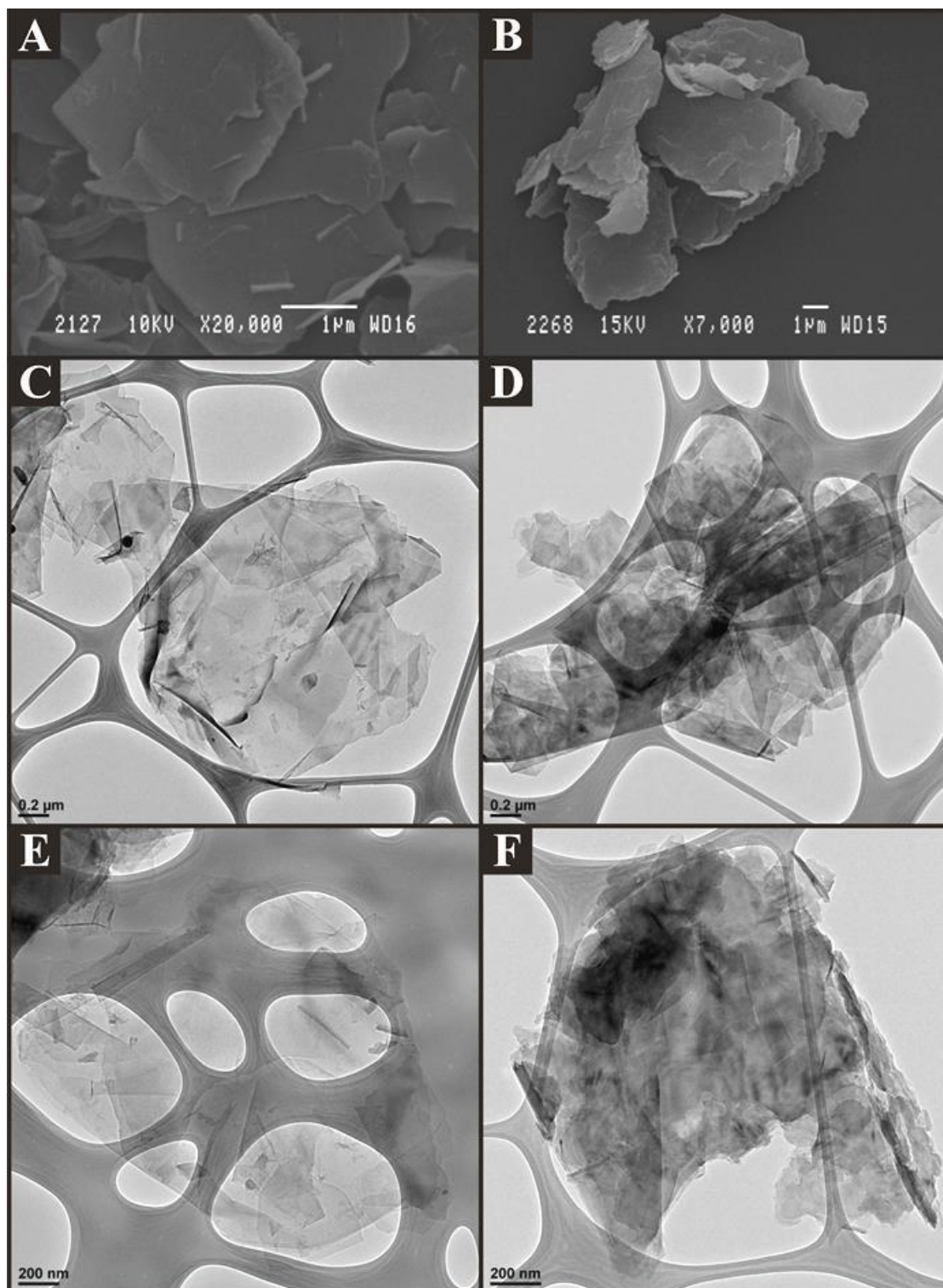


FIGURA 7.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do: (A) GF e (B) GR, Imagens obtidas por MET da superfície do GF (C e E) e do GR (E e F)

As análises por espectroscopia Ramam foram realizadas empregando-se os materiais na forma de pó. Na FIGURA 7.2A é apresentado o espectro Raman obtido para o GF. Pode ser observado dois picos característicos, um

aproximadamente em 1579 cm^{-1} e um segundo em 2687 cm^{-1} . Estes picos são relacionados às bandas G e 2D(G'), respectivamente. É importante notar a alta simetria do pico referente a banda 2D (G'), indicando que a superfície do material é composta por uma única ou poucas folhas de GF (como pode ser observado na FIGURA 7.1 MEV e MET)²¹⁶⁻²¹⁸. Além disso, a proporção entre a intensidade das bandas G e 2D (G'), também é um forte indicativo que a superfície do material é composta por uma única ou poucas folhas de GF²¹⁶⁻²¹⁸. A presença de uma pequena banda D em 1335 cm^{-1} indica um pequeno número de defeitos estruturais (defeitos basais). Entretanto, a pequena intensidade desta banda sugere uma presença ordenada de folhas de GF que apresentam pouca interação entre si, o que é um indicativo da alta qualidade do material, por ser o mais próximo ao encontrado na natureza (grafeno pristine).

Na FIGURA 7.2B é possível observar os resultados obtidos na espectroscopia Raman para o GR. Nota-se claramente duas bandas, uma em aproximadamente 1579 cm^{-1} e outra em 2670 cm^{-1} , sendo atribuídas as bandas G e 2D (G'), como citado anteriormente. A banda 2D (G') se apresenta levemente assimétrica, indicando assim, a presença de varias folhas de GF em sua superfície (novamente concordando com a FIGURA 7.1), o que é esperado para as amostras desse material e também para materiais como HOPG. Além disso, assim como o GF, a proporção entre a intensidade da banda G e 2D fornecem informações sobre a composição da amostra. No caso do GR pode-se observar que há indícios de multi camadas de GF (corroborando com as informações obtidas nas micrografias de MEV e MET).

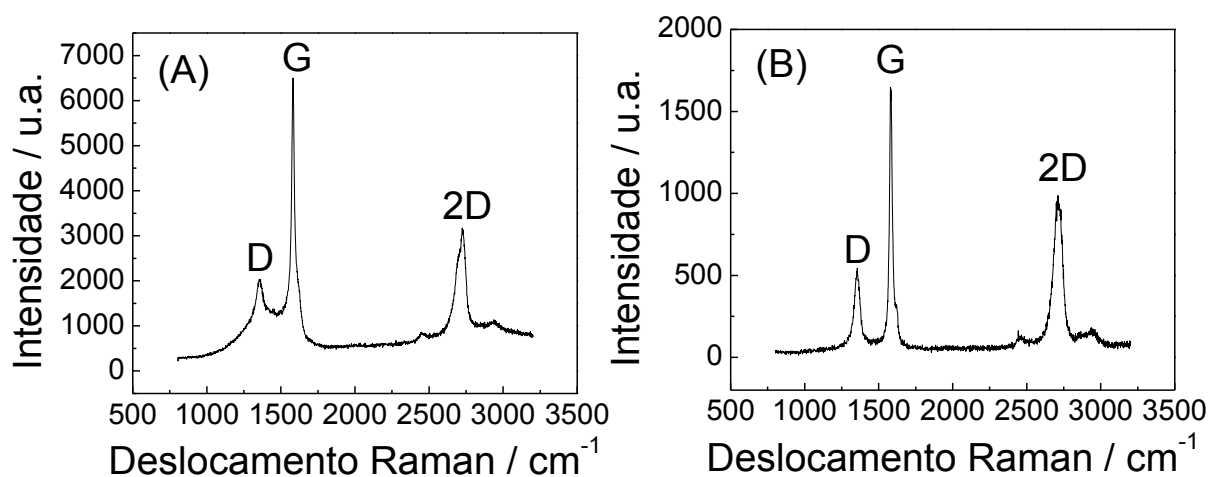


FIGURA 7.2 - Espectros Raman ($\lambda = 632\text{ nm}$ com potência de 0.9 mW) empregando o grafeno (A) e para o grafite (B) utilizados para fabricação dos eletrodos de pasta.

O último experimento realizado para a caracterização estrutural dos materiais foi a análise de XPS (FIGURA 7.3). A deconvolução do espectro relacionado ao GF, apresentou valores de 96,75 % e 3,25 % de carbono e oxigênio, respectivamente. A porcentagem de carbono é correspondida por 71,8 % em 284,5 eV, que é relacionado a grupo C–C; 16,9 % em 285,6 eV, relativo aos grupos C–C, C=C e C–H, 4,6 % em 287,9 eV e 3,4 % em 290,7 eV ambos correspondentes aos grupos C–O e C=O, respectivamente. Para o oxigênio as análises mostraram 1,97 % em 531,8 eV correspondente a grupos C–OH, C=O e C–O e 1,28 % em 533,4 eV que esta relacionado aos grupos O=C–O e C–O.

A deconvolução do espectro para o GR revelou que o material é composto por 97,9 % de carbono e 2,1 % de oxigênio. O carbono apresentou 75,5 % em 284,5 eV, 15,4 % em 285,8 eV, 3,8 % em 288,3 eV e 3,2 % em 290,8 eV. No caso do oxigênio, 0,94 e 1,16 % em 531,7 e 533,1 eV, respectivamente.

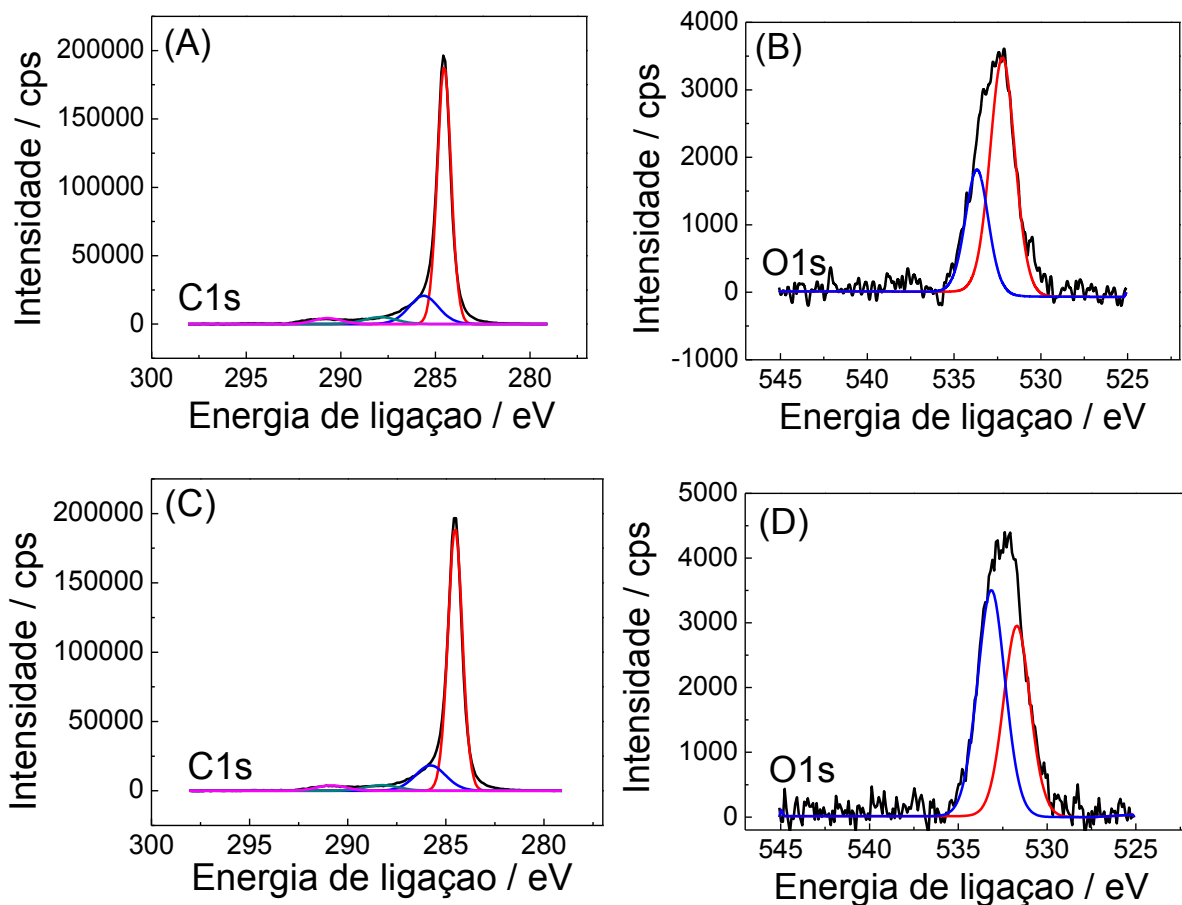


FIGURA 7.3 - Espectros de XPS (regiões; C1s, (A e C) e O1s,(B e D)) para o GF e GR empregados na fabricação dos eletrodos de pasta.

7.3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de pasta de grafeno e pasta de grafite

Primeiramente, realizou-se a caracterização eletroquímica dos GFPE (do inglês: Graphene paste electrode) e GRPE (do inglês: Graphite paste electrode), empregando-se sondas eletroquímicas conhecidas e amplamente utilizadas tanto de transferência de elétrons de esfera interna (hexacianoferrato(II) de potássio) como externa (cloreto de hexamin rutênio(III) e hexacloroiridiato (III))^{82,219,220}. Na FIGURA 7.4A são apresentados os voltamogramas cíclicos típicos obtidos em cada um dos respectivos eletrodos de pasta utilizando a sonda redox de esfera interna (hexacianoferrato(II) de potássio). É possível observar um par de picos redox bem definidos, com separação de pico (ΔE_p) de aproximadamente 153,8 e 393,1 mV, para o GFPE e GRPE, respectivamente ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ vs. SCE). Observou-se que os valores ΔE_p obtidos estão de acordo com a literatura²²¹. Curiosamente, as comparações dos voltamogramas indicaram que, em termos de sinal analítico (ou seja, a altura da corrente de pico) as magnitudes são semelhantes para ambos os eletrodos de pasta (FIGURA 7.4B), contudo é evidente uma corrente capacitiva bem maior para o GFPE.

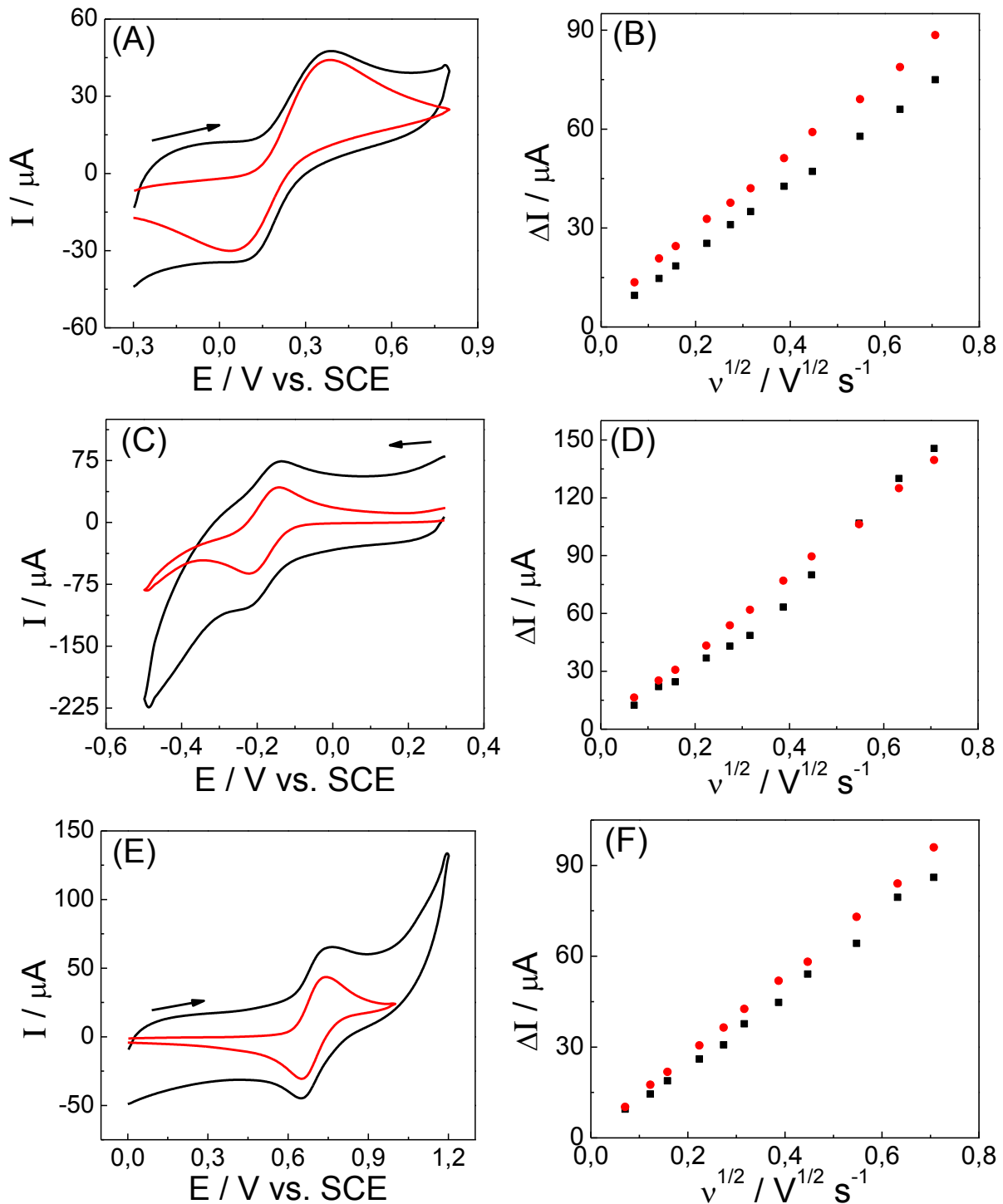


FIGURA 7.4 – Voltamogramas cíclicos obtidos empregando GFPE (—) e GRPE (—) para (A), Hexacianoferrato(II) de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (C) cloreto de hexamin rutênio (III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; e (E) cloreto de hexacloroiridiato (III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, vs. SCE. (B), (D) e (F) mostram a análise da ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para cada sonda eletroquímica utilizada em (A), (C) e (E) respectivamente, empregando GFPE (■) e GRPE (●).

Com o intuito de avaliar se as respostas voltamétricas obtidas apresentavam características difusionais ou não-difusionais, foram obtidos voltamogramas cíclicos variando a velocidade de varredura de potencial para cada eletrodo proposto empregando como sonda eletroquímica o hexacianoferrato(II) de potássio, sendo a corrente de pico monitorada vs. a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais. As seguintes equações lineares descrevem este comportamento: ΔI_p (A) = $1,24 \times 10^{-4} \text{ A}/(\text{Vs}^{-1})^{0,5} + 4,46 \times 10^{-6} \text{ A}$ (R = 0,99); ΔI_p (A) = $1,16 \times 10^{-4} \text{ A}/(\text{Vs}^{-1})^{0,5} + 5,10 \times 10^{-6} \text{ A}$ (R = 0,99) para o GFPE e GRPE, respectivamente. Em ambos os casos, pode-se observar uma resposta linear, indicando assim um processo difusional. Além disso, como esperado para modelos de difusão semi-infinita, regido pela equação de Randles-Ševčík, a análise de $\log \Delta I_p$ vs. $\log v$ revelou coeficientes angulares de 0,43 e 0,41, para GFPE e GRPE, respectivamente, indicando assim a ausência de efeitos adsorptivos (as sondas eletroquímicas não ficam aderidas ou ocluídas no material)^{82,222}.

Em seguida, avaliou-se o comportamento eletroquímico para sondas redox de transferência de elétrons de esfera externa empregando os eletrodos propostos. Nas FIGURA 7.4C e 7.4D observam-se os voltamogramas cíclicos obtidos para o cloreto de hexamin rutênio (III) e cloreto de hexacloroiridiato (III), ambos em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Estes apresentaram um par de picos redox bem definidos com um ΔE_p de aproximadamente 61,7 e 63,1 mV para o GFPE e GRPE e para o hexacloroiridiato (III) obteve-se um ΔE_p de 90.3 and 87.9 mV para o GFPE e GRPE, respectivamente. Todos os valores estão em concordância com os valores apresentados na literatura²²⁰. Como observado anteriormente, as correntes de pico também não variaram significativamente quando utilizado os dois eletrodos propostos (FIGURA 7.4 D e 7.4 F). Foram estudados também, para ambas as sondas eletroquímicas, qual foi o tipo de processo envolvido na transferência de elétrons. Em ambos os casos, uma resposta linear entre ΔI_p e $v^{1/2}$ foi observada indicando que um processo difusional é predominante.

Em seguida, foi avaliado a qualidade do material utilizado na construção dos eletrodos. Para esta avaliação foi estudada a velocidade de transferência heterogênea de elétrons (HET), uma vez que, um menor valor ΔE_p representa um aumento da reversibilidade da sonda redox levando a uma rápida HET de um dado material, comportamento de interesse para o desenvolvimento de um eletrodo para ser aplicado em determinações de interesse⁸².

No caso das sondas redox de transferência de elétrons de esfera externa utilizadas, não houve mudanças significativas observadas na reversibilidade entre o GPPE e GRPE. Em ambos os casos, observou-se ΔE_p de magnitudes similares. É importante salientar que a resposta eletroquímica de um sistema composto por sondas eletroquímicas de transferência de elétrons de esfera externa é sensível principalmente para a estrutura eletrônica do material empregado na confecção do eletrodo (locais reativos no material)²²³. O caso de materiais à base de grafite, os planos de borda²²³ não são influenciados pelo estado da superfície (ausência/presença de oxigênio ou à presença de materiais adsorvidos na superfície). Desta maneira, pode-se concluir que ambos os eletrodos apresentam estruturas eletrônicas semelhantes, ou seja, planos de bordas.

No caso da sonda redox de transferência de elétrons de esfera interna utilizada, houve uma pequena diminuição no valor de ΔE_p para a GFPE em comparação ao verificado no GRPE, indicando assim melhora na HET. Diferentemente do caso acima mencionado, as sondas de transferência de elétrons de esfera interna são sensíveis às mudanças na superfície do eletrodo, como por exemplo a presença de espécies químicas na superfície (grupos funcionais ou impurezas), o que pode, assim, acarretar em um efeito benéfico ou não na resposta eletroquímica⁸². No presente trabalho, o GFPE deve possuir alguns grupos funcionais oxigenados em sua superfície distintos daqueles encontrados na GRPE, resultando em desempenho eletroquímico distinto.

A constante de transferência heterogênea de elétrons (k_0), foi estimada para os dois eletrodos empregando-se o método proposto por Nicholson²²⁴ (equação 8) para sistemas *quasi-reversíveis*, utilizando o cloreto de hexamin rutênio (III) como sonda eletroquímica:

$$\psi = k^0 [\pi D n \omega F / (RT)]^{-1/2} \quad \text{Eq. 8}$$

sendo ψ o parâmetro cinético, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons envolvidos no processo, F a constante de Faraday, R a constante dos gases e T a temperatura. O parâmetro cinético, ψ , é tabelado em função do valor de ΔE_p a uma temperatura de 298,15 K, para um processo de um elétron (onde o coeficiente de transferência, $\alpha = 0.5$)⁸². A partir dos dados fornecidos²²⁴ obteve-se a seguinte equação 9:

$$\psi = (-0.6288 + 0.021X) / (1 - 0.017X) \quad \text{Eq. 9}$$

sendo X igual a ΔE_p , sendo este empregado na determinação de ψ em função de ΔE_p obtido experimentalmente. E por fim, o coeficiente angular do gráfico ψ vs. $v^{-1/2}$ forneceu os valores de k_0 . Os valores obtidos foram iguais a 0.188 e 0.184 cm s^{-1} para GFPE e GRPE (utilizando $D = 9,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o cloreto de hexamin rutênio (III) em KCl 0,1 mol L^{-1})^{215,225}. Observa-se que os valores obtidos são similares, indicando assim que ambas as pastas apresentam propriedades eletrônicas similares e desempenhos eletroquímicos semelhantes.

Assim, é evidente que, em termos da estrutura eletrônica, o GFPE e GRPE são similares. Isto provavelmente se deve ao processo de fabricação da pasta, onde as folhas de GF se coalescem resultando na formação de múltiplas estruturas de GF em camadas (ou seja GR). Como resultado das folhas GF coalescentes o GFPE fabricado possui estrutura semelhante a de um GRPE, resultando em características eletroquímicas semelhantes, assim, não há vantagens da utilização de GF perante o GR para a confecção de pastas para a construção de sensores eletroquímicos.

7.3.3 Comportamento eletroquímico do ácido áscorbico e ácido úrico empregando-se os eletrodos de pasta de grafeno e de pasta de grafite

O GFPE e GRPE foram empregados para investigar o comportamento eletroquímico do AA e do AU por CV. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na FIGURA 7.5A e B ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Observou-se que os picos de oxidação do AA e AU foram de 0,303 V, 0,374 V, 0,345 V e 0,403 V empregando-se os eletrodos GFPE e GRPE, respectivamente. É evidente também que em ambos os casos (AA e AU) a análise da corrente de pico anódica revelou magnitudes semelhantes (FIGURA 7.5B e 7.5D, respectivamente). Vale ressaltar que, mais uma vez, observou-se o caráter capacitivo do GFPE.

Foram estudados também, para ambos analitos, (FIGURA 7.5B e 7.5 D) qual foi o tipo de processo envolvido na transferência de elétrons. Em ambos os casos observou-se uma linearidade no gráfico que relaciona a corrente de pico

anódica vs. raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial, indicando que o processo difusional foi predominante.

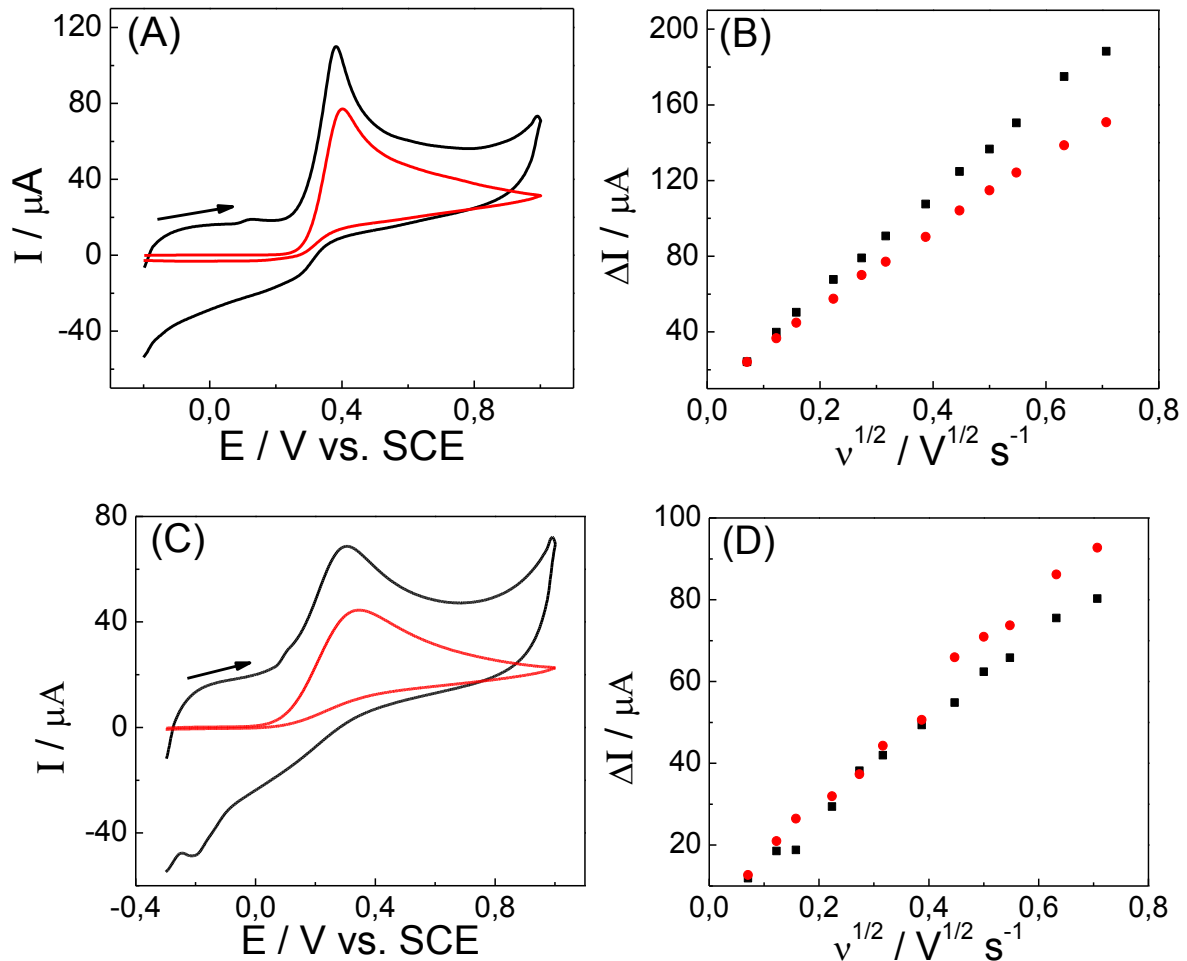


FIGURA 7.5 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se GFPE (—) e GRPE (—) para (A), $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AU em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AA em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, vs. SCE. B e D mostram os gráficos de ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para cada analito utilizado (AA e AU) respectivamente, empregando GFPE (■) e GRPE (●).

7.3.4 Determinação de ácido ascórbico e ácido úrico por voltametria linear empregando o eletrodo de pasta de grafeno e de pasta de grafite

Medidas voltamétricas foram feitas utilizando soluções padrão de AA e AU (FIGURA 7.6A e 7.6C) em diferentes concentrações para se obter uma curva analítica. As medidas foram obtidas no intervalo de potencial de $-0,2$ a $+0,9 \text{ V}$ vs. SCE com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. O GFPE, utilizando a técnica de voltametria de varredura

linear, apresentou uma resposta linear (FIGURA 7.6F) para o AA na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, segundo a equação ΔI_p (μA) = $-1,63 \times 10^{-7} + 5,15 \times 10^{-2}$ [AA] /mol L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,992 e limite de detecção de $1,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Para AU foi obtido uma resposta linear (FIGURA 7.6E) na faixa de concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, segundo a equação ΔI_p (μA) = $3,78 \times 10^{-8} + 1,08 \times 10^{-1}$ [UA] /mol L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,994 e limite de detecção de $1,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Já o GRPE, empregando-se também a voltametria de varredura linear (FIGURA 7.6B e 7.6D), apresentou uma curva analítica (FIGURA 7.6F) para o AA na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, segundo a equação ΔI_p (μA) = $-7,25 \times 10^{-8} + 4,14 \times 10^{-2}$ [AA] /mol L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,998 e limite de detecção de $5,1 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Para AU (FIGURA 7.6E) foi obtido uma resposta linear na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, segundo a equação ΔI_p (μA) = $5,50 \times 10^{-8} + 7,48 \times 10^{-2}$ [UA] /mol L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,999 e limite de detecção de $5,8 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

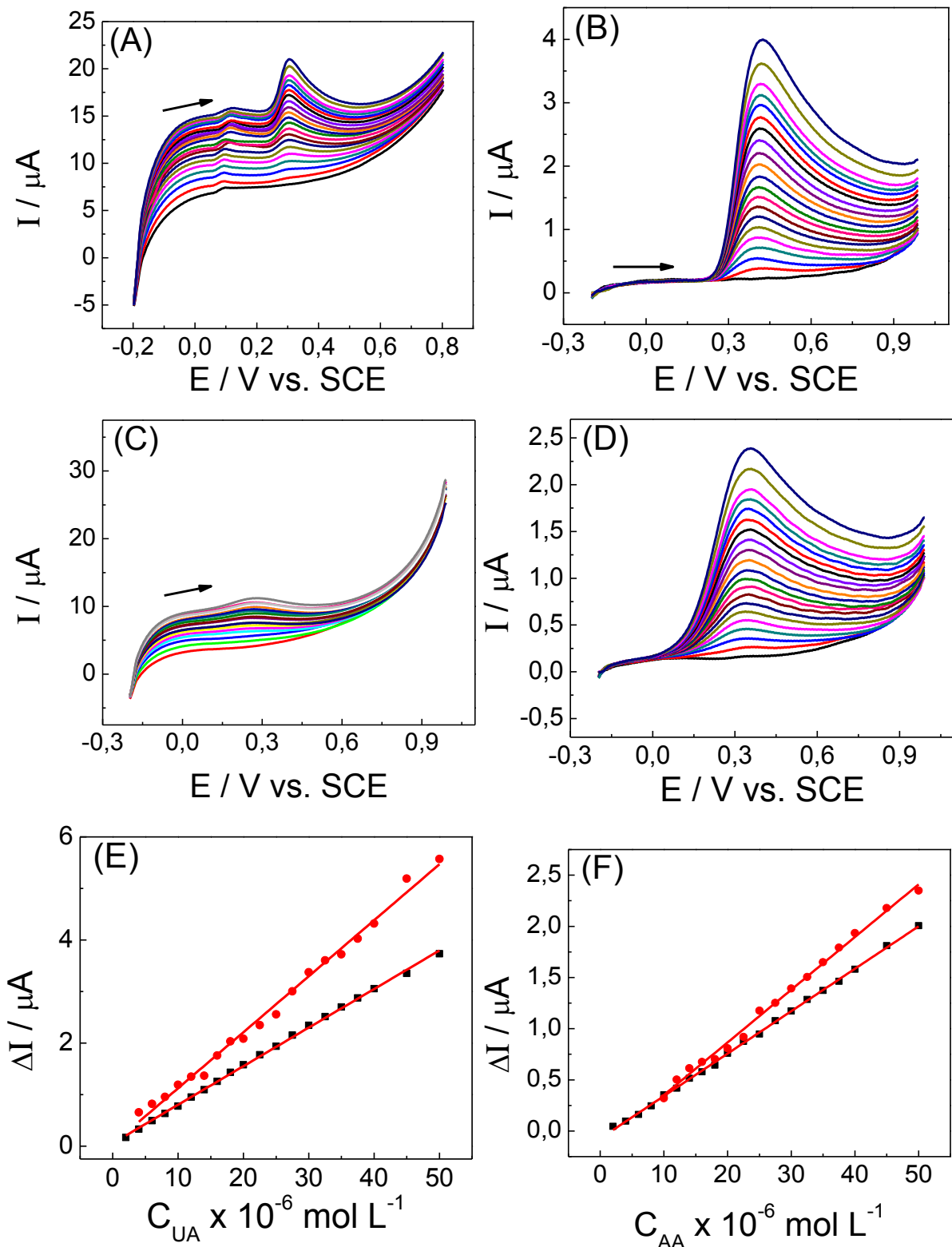


FIGURA 7.6 - Voltamogramas lineares obtidos para a construção da curva analítica para AA empregando GFPE (A) e GRPE (B) e as respectivas curvas de analíticas (F) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (C) e (D) mostram os voltamogramas obtidos para AA em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ e em (E) as respectivas curvas analíticas empregando GFPE (●) e GRPE (■).

A repetibilidade foi determinada a partir de consecutivas medidas ($n = 3$) de solução contendo AA na concentração de $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O RSD obtido foi de 2,4 % e 2,7 % para o GFPE e GRPE, respectivamente. Também foi estudado a repetibilidade para a determinação de AU, sendo o valor de RSD obtido de 1,8% e 2,1% para o GFPE e GRPE, respectivamente.

7.4 CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 7

Neste trabalho os GFPE e GRPE foram confeccionados com sucesso. Realizou-se um amplo estudo morfológico para a caracterização tanto do material como dos eletrodos de pasta utilizados. Também realizou-se a análise do material pelo uso de sondas eletroquímicas bem conhecidas. Após a construção das curvas analíticas para ambos analitos, pode-se observar que não há vantagem significativa quando se emprega o GFPE como alternativa para o uso do GRPE, uma vez que, os resultados apresentados não mostraram melhor desempenho analítico. Desta maneira, levando-se em consideração os custos de produção destes eletrodos, tem-se que o eletrodo de grafite possui um custo bem menor que o eletrodo de pasta de grafeno (1,48US\$ (R\$ 3,29) vs 4,95 US\$ (R\$11,00) por grama de material).

**ESTUDO MORFOLÓGICO E ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS 3D
BASEADOS EM CARBONO VISANDO SUA APLICAÇÃO NO
DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS EM MEIOS
AQUOSOS E NÃO AQUOSOS**

CAPÍTULO 8

8 Estudo morfológico e eletroquímico de eletrodos 3D baseados em carbono visando sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos em meios aquosos e não aquosos

8.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar a morfologia e o comportamento dos sensores eletroquímicos 3D de grafeno (do inglês: tridimensional graphene electrode – 3D-GF) e de carbono vítreo reticulado (do inglês: tridimensional reticulated vitreous carbon – 3D-RVC) em meio aquoso e não aquoso de líquido iônico, e suas potencialidades para uso em eletroquímica.

8.2 PARTE EXPERIMENTAL

8.2.1 Reagentes

Hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio (III) e ferroceno, 1-butil-3-metilimidazol tetrafluoroborato, N,N,N',N'-tetrametil-para-fenilenediamina (TMPD), [C4mim][BF₄], 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato, [C4mim][PF₆] e 1-butil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida, [C4mim][NTf₂] foram adquiridos da Sigma–Aldrich. Os sais NaH₂PO₄ e Na₂HPO₄ utilizados para preparar o eletrólito suporte, tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) + KCl 0,1 mol L⁻¹, foram adquiridos da Merck. Todos os outros produtos químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida por um sistema Milli-Q (resistividade > 18 MΩcm).

O eletrodo de 3D-GF foi adquirido da “Graphene Supermarket” (Reading, UK), e sua nomenclatura na empresa é “Graphene 3D foam”. Este material é feito inteiramente de folhas de GF não oxidadas, reduzidas ou modificadas quimicamente que foram sintetizadas sobre um esqueleto de níquel. Para o uso do material recortou-se este nas medidas 0.8 cm × 1.0 cm × 0.12 cm. O eletrodo 3D-RVC foi adquirido da companhia The Electrosynthesis Company Inc., Lancaster, NY, USA. Para seu uso o material foi recortado de maneira que obteve-

se as seguintes dimensões: 1.0 cm × 1.0 cm × 0.5 cm, após o corte do material nenhum outro pré-tratamento foi empregado.

8.2.2 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas empregando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 101 (Utrecht, Holanda) Autolab Ecochemie e os dados foram tratados usando o software GPES 4.9.

A determinação dos pHs das soluções foi realizada empregando-se um pHmetro de bancada 827 da metrohm, conectado a um eletrodo combinado de vidro com um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

8.2.3 Célula eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 20 mL, confeccionada em vidro borossilicato e equipada com uma tampa de Teflon[®]. Uma alíquota de 10 mL de eletrólito suporte foi sempre adicionada para a realização das medidas eletroquímicas. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada de 25 ± 1 °C.

8.2.4 Eletrodos

Utilizou-se um sistema de três eletrodos, com o eletrodo de trabalho sendo o sensor 3D-GF ou 3D-RVC, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência à qual todos os potenciais foram referidos.

8.2.5 Morfologia

Para a caracterização do eletrodo 3D-GF ou 3D-RVC medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) empregando-se um equipamento modelo JEOL JSM-840.

Para as medidas de Espectroscopia Raman os materiais foram adicionados em um substrato de Si/SiO₂, as medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro LabRam (Jobin-Ivon) acoplado a um microscópio confocal (lentes objetivas 100x) com laser He-Ne operando a 632 nm com potência de 0.9 mW para

evitar o aquecimento da amostra. As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas utilizando um equipamento K-Alpha, Thermo Scientific XPS utilizando radiação Al-K (1486.6 eV) monocromatizada.

8.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.3.1 Caracterização física do eletrodo 3D-GF

Considerou-se primeiramente a caracterização estrutural do 3D-GF. A partir das imagens obtidas por MEV, observa-se na FIGURA 8.1 que o material possui estrutura macro-porosa 3D bem definida, com um diâmetro de poro médio de aproximadamente 200 μm . Uma inspeção mais detalhada no GF, pode-se observar uma superfície lisa com pequenas rachaduras, mantendo a topologia de superfície e arquitetura semelhante ao substrato de níquel empregado na síntese do GF (crescimento do GF via CVD). Também é evidente, a partir das imagens de MEV, a presença de ondulações e rugas nos contornos das folhas de GF, que são propriedades inerentes da estrutura 3D, devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica do níquel e do GF (convém aqui lembrar que o método utilizado na fabricação do GF foi o CVD)²²⁶. Na FIGURA 8.1, também é possível observar pequenas rachaduras/defeitos na macroestrutura do 3D-GF, que são inevitáveis devido ao processo de fabricação. No entanto, tais defeitos (FIGURA 8.1B) proporcionam o aumento da transferência de elétrons na macroestrutura do 3D-GF, como os planos de borda.

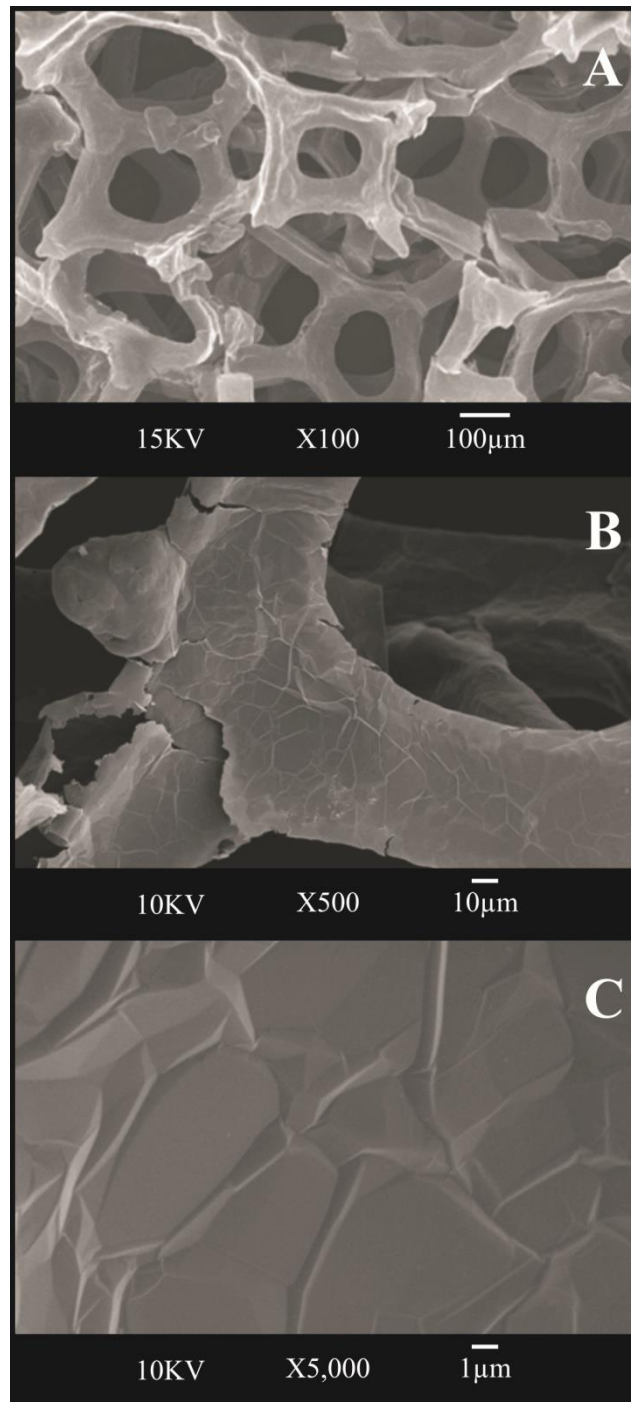


FIGURA 8.1 - Imagens obtidas por MEV da superfície do 3D-GF em diferentes ampliações: (A) 100 μm; (B) 10 μm e (C) 1 μm

A caracterização do 3D-GF por espectroscopia Raman também foi realizada. Na FIGURA 8.2 observam-se dois picos característicos, um em 1581 cm^{-1} e outro em 2684 cm^{-1} , que são atribuídas as bandas G e 2D (G'), respectivamente. É possível notar que, a alta simetria dos picos da banda 2D (G') indica que a superfície é constituída por poucas folhas de GF (consistentes com as imagens de

MEV, FIGURA 8.1). Além disso, a proporção da intensidade das bandas G e 2D, indica também que o 3D-GF é composto por poucas folhas de GF. A inexistência de uma banda D sugere que o GF é de alta qualidade, e livre de defeitos (sem defeitos de plano basal), e os dados obtidos neste experimento estão em concordância com os apresentados anteriormente na literatura^{104,105}. Desta maneira, o 3D-GF pode ser denominado *quasi-grafeno*, já que se desvia do verdadeiro GF puro/pristine (monocamada), mas não apresenta estrutura de múltiplas camadas (grafite).

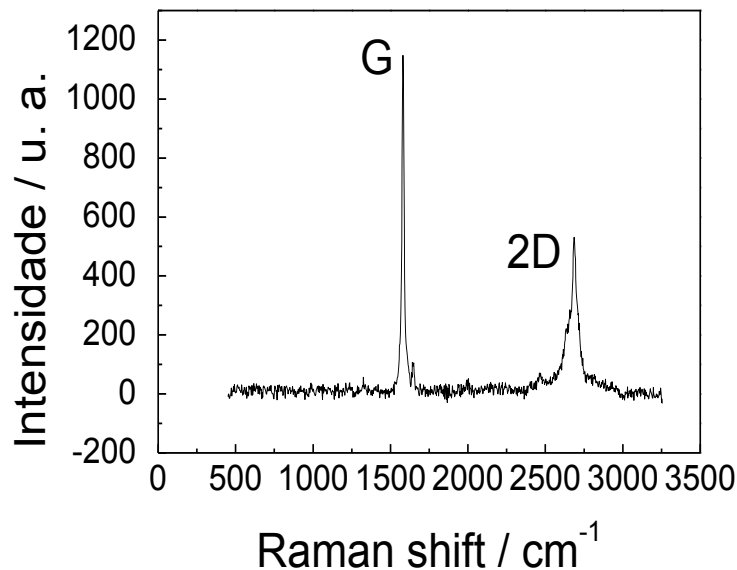


FIGURA 8.2 - Espectro Raman ($\lambda = 632$ nm com potência de 0.9 mW) para o 3D-GF.

Em seguida, a análise de EDX foi realizada para determinar a composição elementar do 3D-GF, sendo constituído de 90,11% de carbono e 9,89% de oxigênio. Portanto, não há impurezas de níquel detectadas após a sua fabricação e, portanto, não são consideradas na contribuição para a atividade eletrocatalítica do eletrodo 3D-GF²²⁷.

Além disso, análise de XPS também foi realizada para o 3D-GF, onde a deconvolução dos espectros (FIGURA 8.3) revelou que 3D-GF é composto de 95% de carbono e 5% de oxigênio. O teor de carbono é compreendido em 80% que corresponde a banda em 284,6 eV, característica dos grupos de grafite, 14% em 286 eV e 1% em 289 eV, que correspondem as ligações C-O e C=O, respectivamente. O teor de oxigênio é formado por 3% em 531,7 eV, correspondentes as ligações C-OH e 2% de 533,3 eV, correspondentes aos grupos:

C=O, O=C-O e C-O. Novamente, vestígios de níquel não foram identificados em 710 eV.

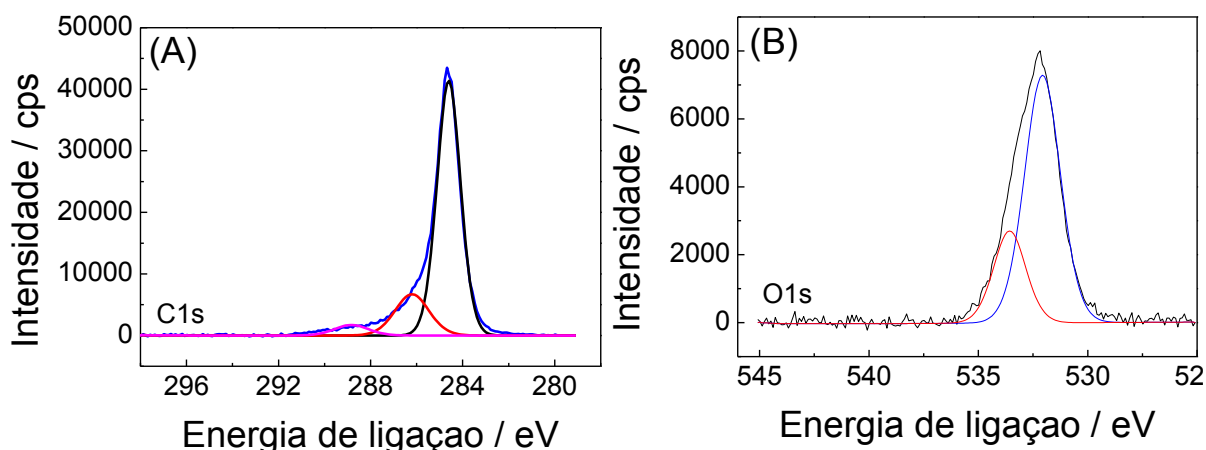


FIGURA 8.3 - Espectro de XPS (regiões; C1s, A e O1s, B) para o 3D-GF.

Na FIGURA 8.4 é mostrada uma fotografia do eletrodo de 3D-GF em uma tentativa de introduzi-lo em uma solução aquosa. Pode-se observar que o eletrodo apresenta alta hidrofobicidade, sendo que a repulsão entre a solução aquosa e o eletrodo, acarretou em um dobramento do eletrodo. Além disso, também foi adicionado uma gota de água sobre a superfície deste material e, esta permaneceu inalterada, não sendo assim absorvida pelo 3D-GF.

Como mostrado na FIGURA 8.4B, o ângulo de contato do material 3D-GF corresponde a $120^\circ (\pm 1^\circ)$. Já é bem conhecido na literatura que GF apresenta caráter hidrofóbico^{228,229}. Comparando-se o ângulo de contato determinado nesta tese com outros da literatura, para HOPG um ângulo de contato é de aproximadamente 91° e, com uma única folha de GF, tem-se um valor de $92,5^\circ$ ²²⁹. No caso do GF fabricado empregando-se a técnica CVD, o valor do ângulo de contato é igual $89,4^\circ$ ²³⁰. Em um outro trabalho, tem-se que as folhas de grafeno ($n = 3$, assim, *quasi-grafeno*) podem dar origem a uma super-hidrofobicidade (valores de ângulos de contato de 160° são encontrados na literatura²²⁸). Uma particular comparação do ângulo de contato obtido nessa tese (120°) pode ser feito com valores reportados por Dong *et al.*²³⁰ igual a $108,5^\circ$ para 3D-GF não modificado e por Singh *et al.*¹⁰⁵ um ângulo de contato de $134,86^\circ$ para o 3D-GF modificado com Teflon. Como observado, há alguma discrepância na literatura, o que talvez não seja surpreendente, dadas as várias abordagens que estão disponíveis para fabricação de GF.

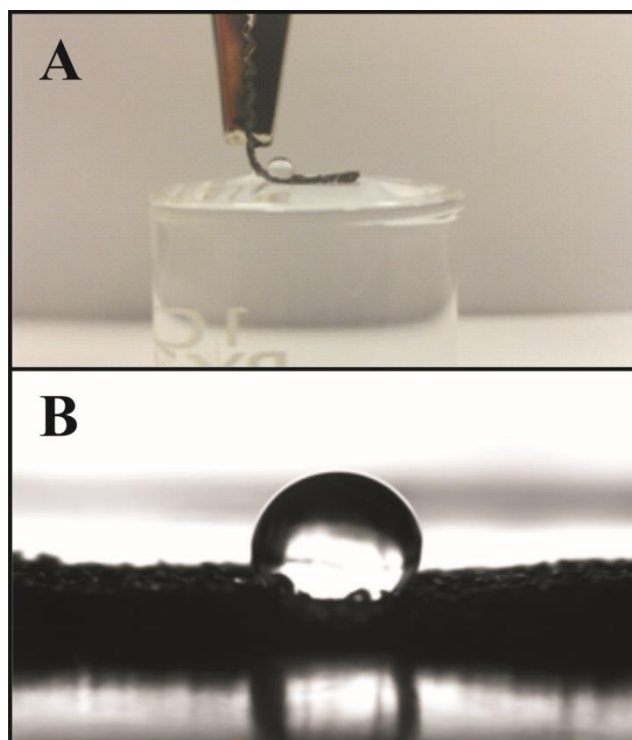


FIGURA 8.4 - Fotografias do 3D-GF sendo introduzido em solução aquosa (A); e em (B) uma única gota de água deionizada sobre a superfície do 3D-GF, o qual exibe um ângulo de contato de 120° entre a superfície e a borda inferior da gota.

Também foi feito um teste visual para se observar as propriedades oleofílicas deste material, como mostrado na FIGURA 8.5. Neste teste, empregou-se o 3-octanol e iodo para produzir um melhor contraste da imagem. Verifica-se que o 3-octanol permaneceu sobre a superfície da água até entrar em contato com o material (3D-GF) quando é imediatamente absorvido, sendo que esta característica já vem sendo explorada na literatura²³⁰.

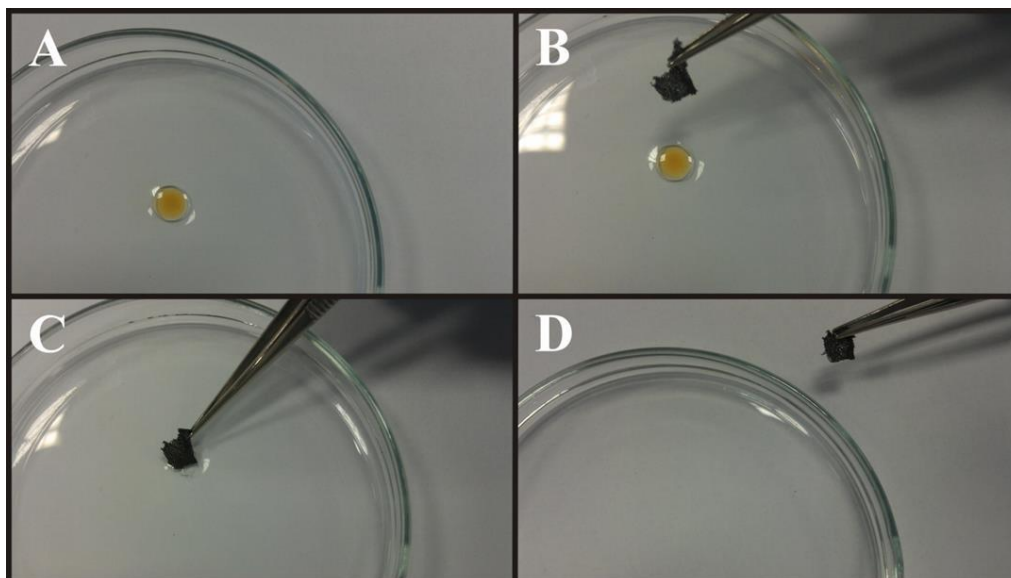


FIGURA 8.5 - Fotografias obtidas empregando o 3D-GF no estudo da capacidade oleofílica: (A) gota de 3-octanol (com adição de iodo) sob a superfície aquosa; (B) 3D-GF posicionado; (C) 3D-GF é introduzido na gota de 3-octanol; (D) solução aquosa após o experimento.

8.3.2 Caracterização morfológica do eletrodo 3D de carbono vítreo reticulado

As imagens de MEV do carbono vítreo reticulado 3D são mostradas na FIGURA 8.6. Pode-se observar que a estrutura deste material é muito similar ao grafeno 3D, revelando uma estrutura macro-porosa 3D bem definida (FIGURA 8.6A), com um diâmetro médio de poro de aproximadamente $400 \mu\text{m}$ (note que um fator de correção é empregado entre as duas estruturas para permitir a comparação direta dos dados voltamétricos). Na FIGURA 8.6B é possível observar que diferente do grafeno 3D, a estrutura não apresenta nenhum tipo de rachadura para a formação de planos de borda, uma vez que a superfície contínua lisa com um menor número de defeitos estruturais.

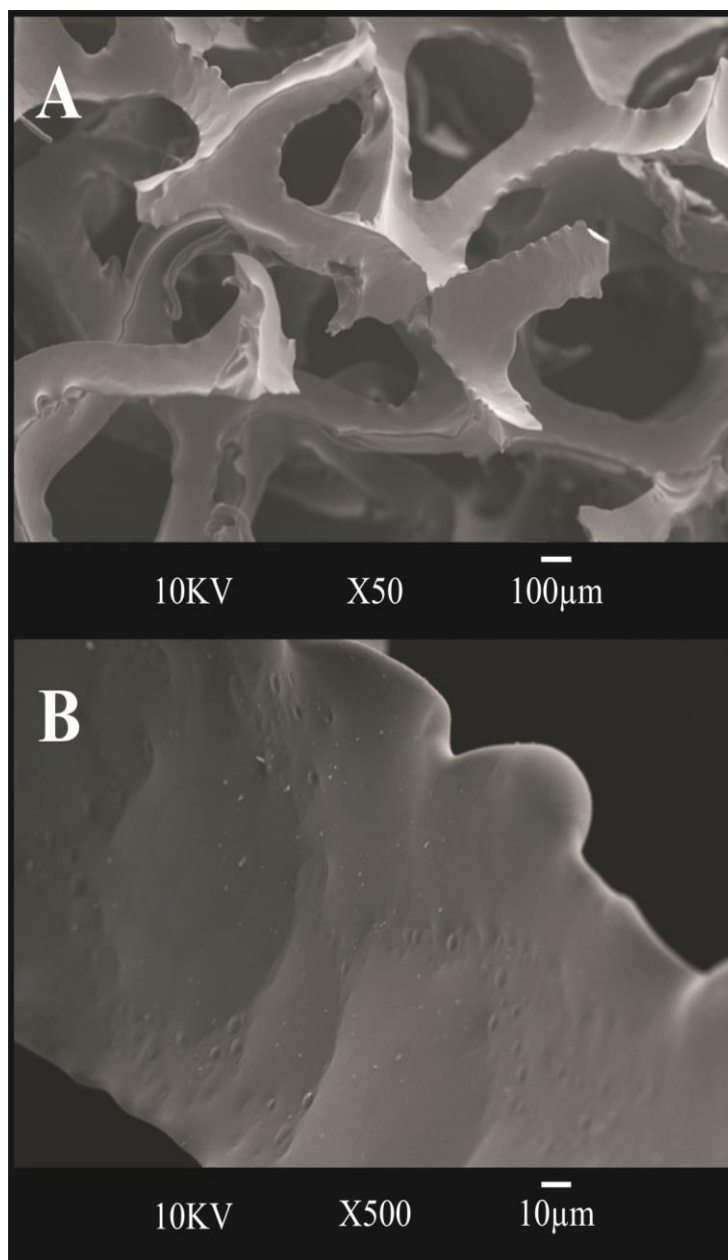


FIGURA 8.6 - Imagens obtidas por MEV da superfície do 3D-RVC em diferentes magnitudes: (A) 100 μm e (B) 10 μm.

O espectro Raman do 3D-RVC apresentou duas bandas características: D (1321 cm^{-1}) e G (1593 cm^{-1}) e uma grande banda G' em aproximadamente 2800 cm^{-1} ; que são amplamente relatadas na literatura como características do carbono vítreo²³¹.

Por último, foi realizada a análise de XPS para o 3D-RVC, que apresentou uma composição similar ao 3D-GF, porém com diferentes composições percentuais em termos do teor de carbono e oxigênio. A análise dos espectros de XPS deconvoluídos revelaram que a amostra é composta por 88,8 % de carbono,

69,2 % corresponderam em 284,6 eV, que é característica dos grupos de grafite a partir de ligações -CC - e -CH-, 15,6 % em 286 eV e 4 % em 289 eV, que correspondem a C=O e O=CO , respectivamente. O teor em oxigênio foi de 9,6 %, sendo eles divididos em 7,2 % em 531,7 eV, que correspondem aos grupos C-OH , e 2,4 % em 533,3 eV, que corresponde a grupos como -C=O, O= ligações CO-ou -CO. Ao contrário do 3D grafeno, impurezas (sulfureto) estavam presentes, a uma proporção de 1,6% em 170 eV referente a grupos C-S.

8.3.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de 3D-GF e 3D-RVC em meio aquoso

Primeiramente, realizou-se a caracterização eletroquímica dos eletrodos 3D-GF e 3D-RVC em meio aquoso pelo estudo da variação da velocidade de varredura. Na FIGURA 8.7A são apresentados os voltamogramas cíclicos típicos obtidos, para o 3D-RVC, que na $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ na presença de hexacianoferrato(II) de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Pode-se observar um par de picos redox bem definidos com um ΔE_p de 194,5 mV, estando em concordância com os valores relatados da literatura^{232,233}. Na FIGURA 8.7B observa-se os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo 3D-GF. Observa-se que há a formação de dois picos anódicos e apenas um catódico.

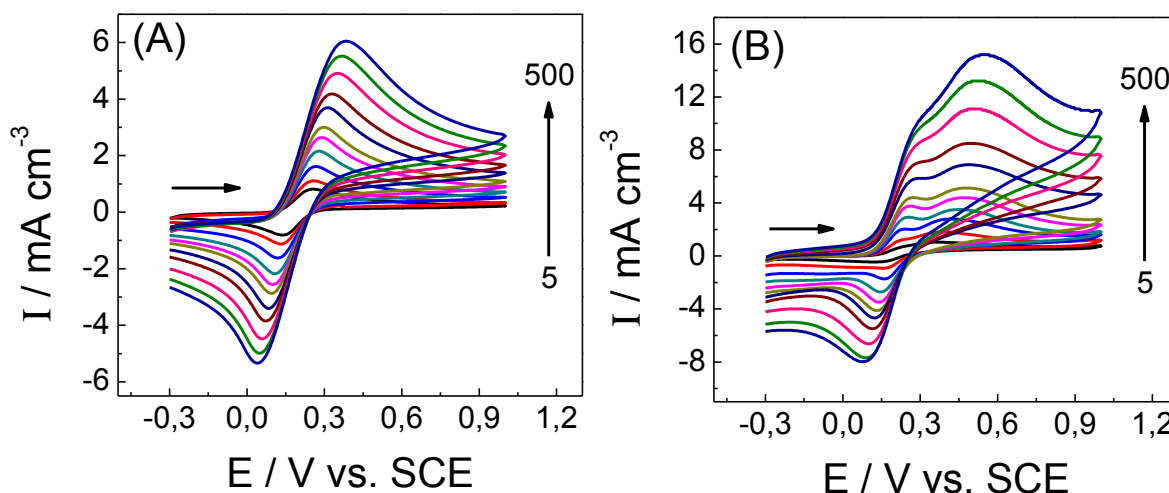


FIGURA 8.7 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando hexacianoferrato(II) de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para v de 5–500 mVs^{-1} , vs. SCE.

A corrente de pico foi monitorada como uma função da velocidade de varredura, com um gráfico da ΔI_p vs. $v^{1/2}$, revelando as seguintes equações: ΔI_p (A) = $4,25 \times 10^{-3} \text{ A}/(\text{Vs}^{-1})^{0,5} + 1,97 \times 10^{-4} \text{ A}$ (R = 0,99) 3D-RVC; ΔI_{p1} (A) = $4,23 \times 10^{-4} \text{ A}/(\text{Vs}^{-1})^{0,5} + 5,17 \times 10^{-6} \text{ A}$ (R = 0,99) e ΔI_{p2} (A) = $5,67 \times 10^{-4} \text{ A}/(\text{Vs}^{-1})^{0,5} + 1,78 \times 10^{-5} \text{ A}$ (R = 0,99) para o 3D-GF.

É notável que, em cada um dos casos, observou-se uma resposta linear, indicando processos eletroquímicos controlados por difusão. Além disso, como é esperado para o caso do modelo de difusão semi-infinito, regido pela equação de Randles-Ševčík, a análise de $\log \Delta I_p$ vs. $\log v$ apresentou os seguintes coeficientes angulares 0,44 e 0,54 (1º pico) e 0,53 (2º pico) para 3D-RVC e 3D-GF, respectivamente, indicando ausência de efeitos adsorptivos.

Não há ainda uma explicação da formação dos dois picos de oxidação da sonda eletroquímica usando-se o 3D-GF. No entanto, considerando-se os E_p obtidos 127,0 e 256,9 mV, respectivamente, em uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , pode-se inferir que o primeiro pico deve estar relacionado ao par redox empregado. O eletrodo 3D-GF apresenta um valor menor de ΔE_p do que o valor apresentado pelo 3D-RVC, o que é um indicativo de uma interação eletroquímica mais favorável na superfície do eletrodo, indicando assim uma melhora na cinética de transferência de elétrons.

Para complementar a caracterização eletroquímica, as respostas voltamétricas dos eletrodos 3D foram então estudadas para a sonda eletroquímica de cloreto de hexamin rutênio (III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os perfis voltamétricos obtidos empregando-se o eletrodo 3D-GF e 3D-RVC em diferentes velocidades de varredura são apresentados na FIGURA 8.8A e 8.8B, respectivamente. Note-se que, como esperado, nenhum dos dois eletrodos 3D exibiu comportamento adsorptivo quando utilizado em solução aquosa para a análise dos picos redox. Assim, as correntes de pico observadas são originadas a partir de um processo redox controlado pela difusão em ambos os casos.

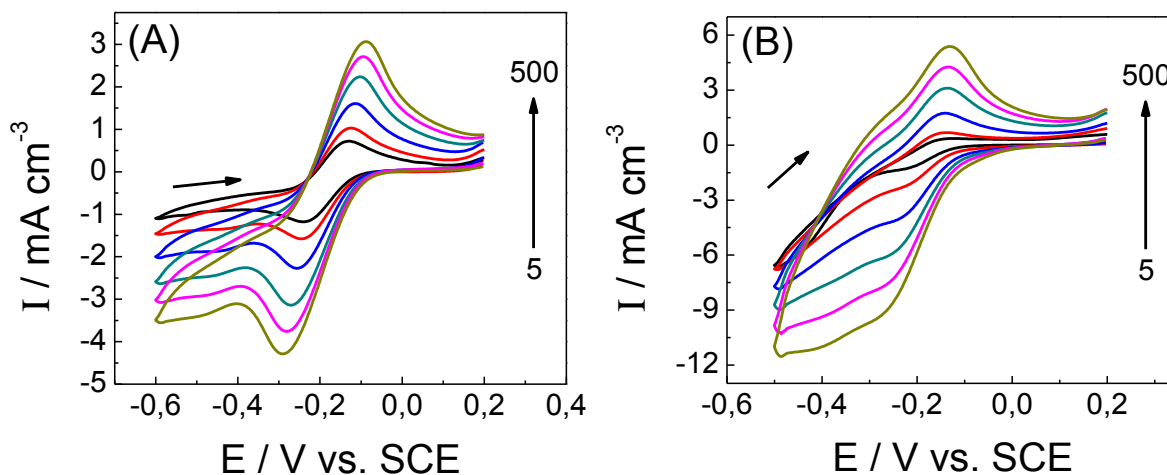


FIGURA 8.8 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando cloreto de hexamin rutênio (III) $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para v de $5\text{--}500 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE.

Um fator importante a ser considerado, são as velocidades de HET dos respectivos eletrodos, que é indicado pelos valores de ΔE_p obtidos, sendo que para valores menores ΔE_p há um aumento da reversibilidade do par redox, levando assim a uma maior HET do material utilizado como eletrodo e a espécie eletroativa na solução, favorecendo assim a sua aplicação em muitas determinações⁸². No caso da FIGURA 8.8, a análise dos valores de ΔE_p para o 3D-RVC (192,9 mV) e para o 3D-GF (134,3 mV), a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , revelou que o último exibe uma resposta eletroquímica melhor em termos de aumento da HET, e exibe também melhora na reversibilidade eletroquímica em relação ao primeiro eletrodo. Assim, em termos de HET, o 3D-GF se apresenta como uma promissora alternativa ao 3D-RVC comumente utilizado.

Comparações entre os voltamogramas cíclicos obtidos em velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} indicaram que, em termos do sinal analítico produzido (incremento da corrente de pico) o 3D-GF apresentou um maior sinal analítico quando comparado com o sinal analítico obtido empregando-se o 3D-RVC. No entanto, este resultado foi inesperado, uma vez que o incremento de corrente deveria ter sido de maior magnitude, uma vez que o eletrodo 3D-GF apresentou melhor cinética de transferência de elétrons.

8.3.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de 3D-GF e 3D-RVC em meio não-aquoso

Devido a alta hidrofobicidade do eletrodo 3D-GF, optou-se por estudar-se o comportamento eletroquímico dos dois eletrodos 3D empregando-se como sonda eletroquímica o ferroceno²³⁴⁻²³⁶ e como eletrólito suporte o líquido iônico [C4mim][NTf2]. Na FIGURA 8.9 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura que variaram entre 5 e 500 mV s⁻¹, vs. SCE utilizando ferroceno 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ em [C4mim][NTf2]. A partir destes voltamogramas foi realizado o estudo da corrente de pico vs. a raiz quadrada da velocidade de varredura que forneceu as seguintes equações de reta: ΔI_p (A) = 1,50 × 10⁻³ A/(Vs⁻¹)^{0,5} + 1,19 × 10⁻⁴ A (R = 0,99) e ΔI_p (A) = 6,25 × 10⁻³ A/(Vs⁻¹)^{0,5} + 3,66 × 10⁻⁶ A (R = 0,99) para o eletrodo 3D-RVC e 3D-GF, respectivamente. Mais uma vez, foi possível observar respostas lineares indicando que processos difusionais foram predominantes, o que também foi constatado pela análise de log ΔI_p vs. log v , sendo obtidos coeficientes angulares de 0,41 e 0,46 para 3D-RVC e 3D-GF, respectivamente.

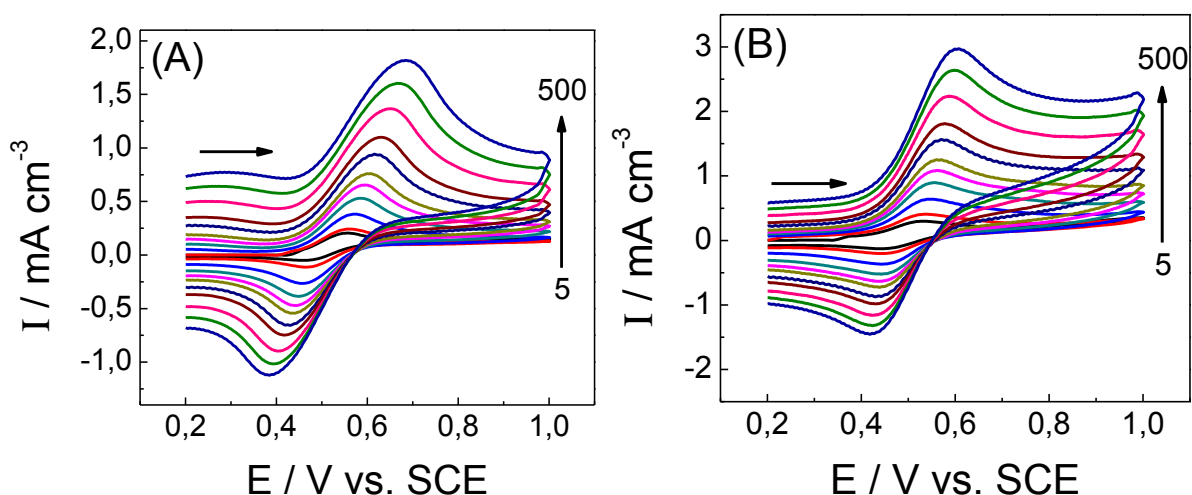


FIGURA 8.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (A) e 3D-GF (B) utilizando ferroceno 1,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ em [C4mim][NTf2] para v de 5–500 mVs⁻¹, vs. SCE.

Como discutido na seção 7.3.2, um importante indicador da qualidade do material é a HET; geralmente indicada pelos valores de ΔE_p , que neste caso foram aproximadamente de 119,6 mV e 163,5 mV utilizando uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ para 3D-RVC e 3D-GF, respectivamente. Após, estimou-se

o valor de k_0 para ambos os materiais a partir da equação 8 (ver seção 7.3.2), os valores obtidos foram de $8,2 \times 10^{-4}$ e $5,3 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ (utilizando coeficiente de difusão de $3,77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o ferroceno em $[\text{C4mim}][\text{NTf2}]$)²³⁷.

Em seguida, foi avaliado o comportamento eletroquímico do TMPD utilizando três diferentes líquidos iônicos $[\text{C4mim}][\text{NTf2}]$, $[\text{C4mim}][\text{BF4}]$ e $[\text{C4mim}][\text{PF6}]$. Na FIGURA 8.10 pode-se observar o perfil voltamétrico do TMPD utilizando-se como eletrólito suporte o $[\text{C4mim}][\text{NTf2}]$. Fica evidente em termos de HET, que o 3D-GF é superior ao 3D-RVC, uma vez que, apresenta valores de ΔE_p 134,3 mV e 119,6 mV contra ΔE_p de 302,7 mV e 312,5 mV ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), respectivamente. Estimou-se também os valores de k_0 (em relação ao primeiro par redox) em $31,7 \times 10^{-5}$ e $9,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o eletrodo de 3D-GF e 3D-RVC (coeficiente de difusão de $3,32 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para TMPD em $[\text{C4mim}][\text{NTf2}]$)²³⁸, mostrando a superioridade do 3D-GF para ser aplicado na confecção de eletrodos. Outra característica que chama a atenção no potencial do 3D-GF é a maior magnitude de corrente obtida, levando assim a um maior sinal analítico e em muitos casos, maior sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica).

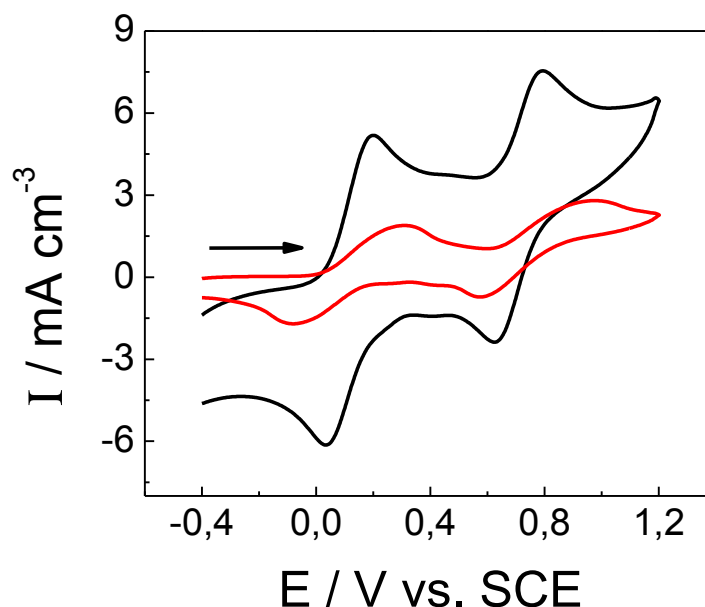


FIGURA 8.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-RVC (–) e 3D-GF (–) utilizando TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-3}$ em $[\text{C4mim}][\text{NTf2}]$ para $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, vs. SCE.

Na FIGURA 8.11 pode-se observar os gráficos de ΔI_p (primeiro par redox) vs. $v^{1/2}$ para ambos os eletrodos nos três diferentes líquidos iônicos. Como

citado, somente processos difusionais foram observados. Entretanto, é importante notar que conforme ocorre a mudança do ânion no líquido iônico (NTf2, BF4 ou PF6), a magnitude da corrente de pico varia. A explicação para este efeito está intrinsecamente relacionada às diferentes viscosidades dos líquidos iônicos empregados como eletrólito suporte ([C4mim][NTf2] = 52 mPa.s; [C4mim][BF4] = 112 mPa.s e [C4mim][PF6] = 371 mPa.s)²³⁹, sendo que o coeficiente de difusão (D) das espécies é inversamente proporcional à viscosidade (η), como é dado pela equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Eq. 10}$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e r o raio molecular da espécie difusional (assumindo que a molécula seja esférica).

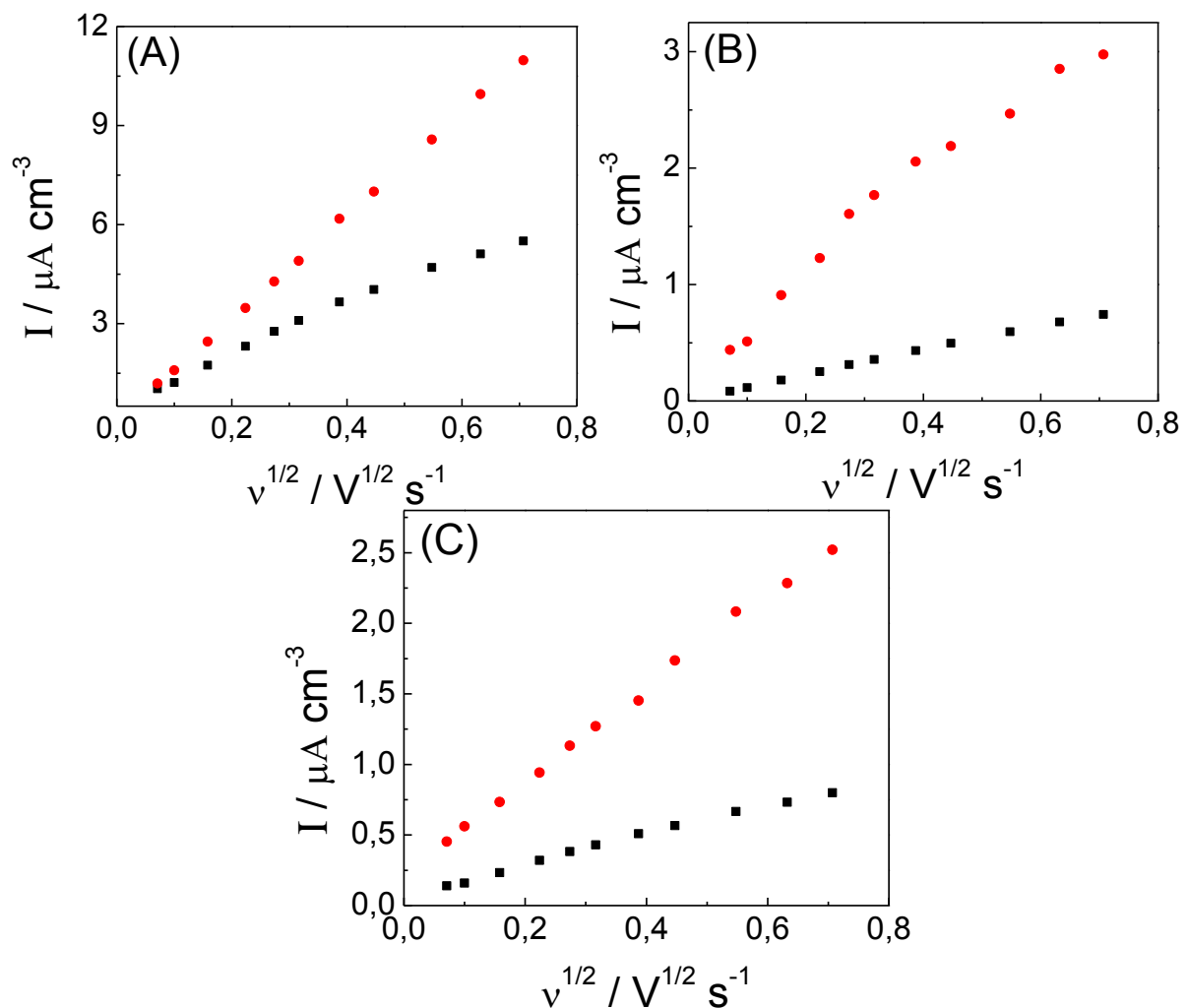


FIGURA 8.11 - Análise da ΔI_p vs. $v^{1/2}$ para o primeiro pico do TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (A) [C4mim][NTf2]; (B) [C4mim][BF4]; e (C) [C4mim][PF6], empregando 3D-GF (●) e 3D-RVC (■).

Desta maneira, como a corrente de pico está relacionada com o coeficiente de difusão (que se altera devido às diferentes viscosidades dos líquidos iônicos) por meio da equação de Randles–Ševčík, a corrente de pico diminui (FIGURA 8.12) à medida que a viscosidade do líquido iônico é aumentada.

E por fim, foi estimada a repetibilidade de ambos os eletrodos 3D para TMPD utilizando como eletrólito o [C4mim][NTf2]. O RSD obtido foi de 2,3 e 3,8 % (N = 4) para 3D-GF e 3D-RVC.

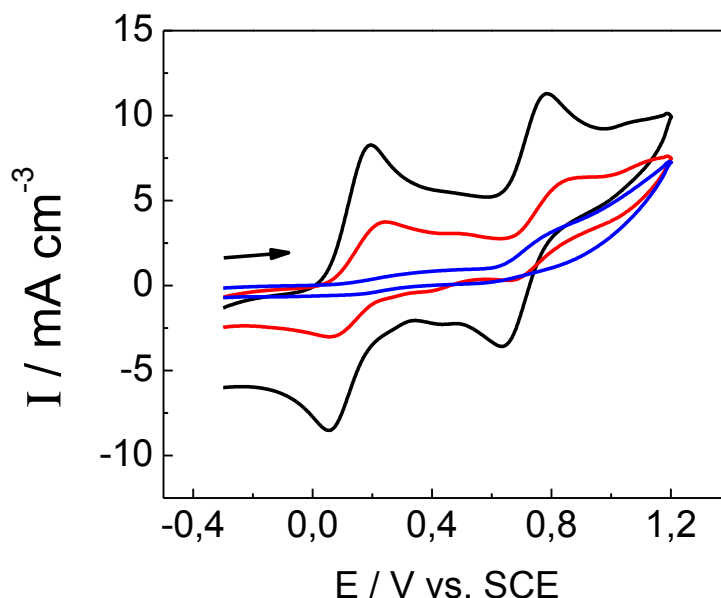


FIGURA 8.12 – Voltamogramas cíclicos obtidos empregando o 3D-GF em: [C4mim][NTf2] (–); [C4mim][BF4] (–); e [C4mim][PF6] (–) para uma solução de TMPD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ (vs. SCE).

8.4 CONCLUSÕES

Nesta tese foi explorada pela primeira vez a eletroquímica dos eletrodos de 3D-GF e 3D-RVC que, devido à natureza hidrofóbica do 3D-GF, a sua aplicação é inibida em soluções aquosas. Por outro lado, este material apresentou características eletroquímicas favoráveis utilizando líquidos iônicos como eletrólito suporte. Além disso, quando comparado com o 3D-RVC o eletrodo 3D-GF, apresentou uma melhor HET e maiores magnitudes de corrente, para sondas eletroquímicas conhecidas como o hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamino rutênio (III), ferroceno e N,N,N',N'-tetrametil-para-fenilenediamina (TMPD).

CONCLUSÕES GERAIS

CAPÍTULO 9



9 CONCLUSÕES GERAIS

9.1 CONCLUSÕES GERAIS

Novos sensores eletroquímicos foram desenvolvidos com êxito baseando-se em nanomateriais tais como: nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanopartículas de ouro, nanopartículas de platina, nanopartículas de óxido de níquel e grafeno. Os sensores foram empregados com sucesso na determinação de pesticidas e fármacos em diversas amostras biológicas e ambientais.

A incorporação das nanopartículas de ouro e de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em filme de dihexadecil hidrogenofosfato levou a um aumento da resposta analítica, contudo não observou-se diminuição do potencial de trabalho com a modificação do eletrodo. O método voltamétrico de onda quadrada empregando-se o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE apresentou uma curva analítica para diquat no intervalo de concentração de $3,1 \times 10^{-8}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com um limite de detecção de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Ademais, o método apresentou boa repetibilidade intra- e inter-dia. O sensor foi aplicado para a determinação de diquat em amostras de arroz obtidas do comércio local, com bons resultados. Além disso, foi realizada a comparação do eletrodo proposto com o AuNPs-MWCNTs/SPE, onde o AuNPs-MWCNTs-DHP/GCE apresentou uma melhor sensibilidade e um menor limite de detecção do que o eletrodo obtido comercialmente.

A comparação entre o eletrodo de diamante dopado com boro com adição ou não de nanopartículas de platina na sua superfície foi realizada com sucesso. Para a determinação de linuron, a técnica de voltametria de pulso diferencial apresentou baixo limite de detecção quando comparado a outros trabalhos descritos na literatura. Os resultados demonstraram que a eletrodeposição das nanopartículas de platina na superfície do BDD não ofereceu vantagens analíticas, como o aumento do sinal analítico e/ou deslocamento do potencial de oxidação para potenciais mais próximos de 0,0 V. Por fim, o eletrodo não modificado foi aplicado para a determinação de linuron em amostras de águas naturais e amostras comerciais apresentando baixo erro relativo em relação ao método comparativo.

O filme de DHP e nanopartículas de platina sintetizadas quimicamente, o qual foi adicionado à superfície do GCE para construção de um sensor

eletroquímico para a determinação de linuron e carbendazim em diferentes amostras. A resposta analítica foi estável para o sensor proposto (exceto empregando a voltametria de pulso diferencial na determinação de carbendazim). O sensor proposto apresentou excelente faixa de quantificação para ambos os analitos, permitindo a determinação dos analitos em nível nanomolar, e por fim os resultados foram satisfatoriamente comparados com aqueles obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

O filme de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanopartículas de óxido de níquel se mostrou como alternativa interessante para a determinação simultânea de dopamina e epinefrina utilizando-se os picos de redução, o que se apresenta como um diferencial, uma vez que, a maioria dos trabalhos apresentados na literatura empregam os picos de oxidação para estes analitos. Com o uso da voltametria de pulso diferencial foi possível a análise de três diferentes amostras sintéticas de fluidos biológicos com excelentes valores de recuperação para os testes de adição e recuperação. Ainda, neste trabalho, as nanopartículas de óxido de níquel foram sintetizadas com sucesso a partir da adaptação de um procedimento apresentado previamente na literatura.

Os eletrodos de pasta de grafeno e de grafite foram confeccionados com sucesso, e realizou-se um amplo estudo físico (MEV, MET, RAMAN e XPS) para a caracterização tanto do material como dos eletrodos de pasta utilizados. Ademais, analisou-se as pastas pelo uso de sondas eletroquímicas bem conhecidas como: hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio(III) e hexacloroiridiato (III). Após a construção das curvas analíticas para o ácido ascórbico e ácido úrico, pode-se observar que não há vantagem significativa quando se empregada o grafeno como alternativa para a confecção de eletrodos de pasta, uma vez que, os resultados apresentados não mostraram melhora significativa.

Foi explorado pela primeira vez o comportamento eletroquímico dos eletrodos tridimensionais de grafeno e carbono vítreo reticulado. Demonstrou-se que, devido à natureza hidrofóbica do eletrodo tridimensional de grafeno, a sua aplicação é inibida em soluções aquosas. Por outro lado, este material apresentou características eletroquímicas favoráveis empregando-se líquidos iônicos como eletrólito suporte. Além disso, quando comparado com o eletrodo tridimensional de carbono vítreo reticulado, apresentou melhor HET edensidade de corrente maior,

para as sondas eletroquímicas hexacianoferrato(II) de potássio, cloreto de hexamin rutênio (III), ferroceno e N,N,N',N'-tetrametil-para-fenilenediamina (TMPD).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 10

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZARBIN, A.J.G. "(Nano) materials chemistry". *Quim. Nova*, **30** (6): 1469, 2007.
 2. POOLE, C.P.J., *Introduction to nanotechnology* 2003, Willey interscience. p.
 3. BRUS, L. "Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory". *J. Phys. Chem.*, **90** (12): 2555, 1986.
 4. BRUST, M. & KIELY, C.J. "Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review". *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **202** (2-3): 175, 2002.
 5. WANG, Y. & HERRON, N. "Chemical effects on the optical-properties of semiconductor particles". *J. Phys. Chem.*, **91** (19): 5005, 1987.
 6. CHATTERJEE, S. & CHEN, A. "Voltammetric detection of the alpha-dicarbonyl compound: Methylglyoxal as a flavoring agent in wine and beer". *Anal. Chim. Acta.*, **751**: 66, 2012.
 7. TOKONAMI, S.; YAMAMOTO, Y.; SHIIGI, H. & NAGAOKA, T. "Synthesis and bioanalytical applications of specific-shaped metallic nanostructures: A review". *Anal. Chim. Acta.*, **716**: 76, 2012.
 8. ZANCHET, D.; HALL, B.D. & UGARTE, D. "Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles". *J. Phys. Chem. B*, **104** (47): 11013, 2000.
 9. COUTO, G.G.; KLEIN, J.J.; SCHREINER, W.H.; MOSCA, D.H.; DE OLIVEIRA, A.J.A. & ZARBIN, A.J.G. "Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties". *J. Colloid Interface Sci.*, **311** (2): 461, 2007.
 10. BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D.J. & WHYMAN, R. "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system". *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, (7): 801, 1994.
 11. HOU, Y.; KONDOH, H.; OHTA, T. & GAO, S. "Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles". *Appl. Surf. Sci.*, **241** (1-2): 218, 2005.
 12. LEGEAI, S.; SOROPOGUI, K.; CRETINON, M.; VITTORI, O.; DE OLIVEIRA, A.H.; BARBIER, F. & GRENIER-LOUSTALOT, M.F. "Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry". *Anal. Bioanal. Chem.*, **383** (5): 839, 2005.
 13. TARTAJ, P.; MORALES, M.D.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZALEZ-CARRENO, T. & SERNA, C.J. "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine". *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **36** (13): R182, 2003.
 14. WU, S.H. & CHEN, D.H. "Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol". *J. Colloid Interface Sci.*, **259** (2): 282, 2003.
 15. JU-NAM, Y. & LEAD, J.R. "Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications". *Sci. Total Environ.*, **400** (1-3): 396, 2008.
 16. TURKEVICH, J.; STEVENSON, P.C. & HILLIER, J. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discuss. Faraday Soc.*, (11): 55, 1951.
 17. BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D.J. & WHYMAN, R. "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system". *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, (7): 801, 1994.
 18. BARON, R.; CAMPBELL, F.W.; STREETER, I.; XIAO, L. & COMPTON, R.G. "Facile method for the construction of random nanoparticle arrays on a
-

- carbon support for the development of well-defined catalytic surfaces". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3** (5): 556, 2008.
19. MARIN, S. & MERKOCI, A. "Nanomaterials Based Electrochemical Sensing Applications for Safety and Security". *Electroanalysis*, **24** (3): 459, 2012.
 20. COX, J.T. & ZHANG, B. "Nanoelectrodes: Recent Advances and New Directions". *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **5**: 253, 2012.
 21. RASSAEI, L.; AMIRI, M.; CIRTIU, C.M.; SILLANPAA, M. & MARKEN, F. "Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring". *Trac-Trends Anal. Chem.*, **30** (11): 1704, 2011.
 22. CHOMOUCKA, J.; DRBOHLAVOVA, J.; MASARIK, M.; RYVOLOVA, M.; HUSKA, D.; PRASEK, J.; HORNA, A.; TRNKOVA, L.; PROVAZNIK, I.; ADAM, V.; HUBALEK, J. & KIZEK, R. "Nanotechnologies for society. New designs and applications of nanosensors and nanobiosensors in medicine and environmental analysis". *Int. J. Nanotechnol.*, **9** (8-9): 746, 2012.
 23. COMPTON, R.G.; WILDGOOSE, G.G.; REES, N.V.; STREETER, I. & BARON, R. "Design, fabrication, characterisation and application of nanoelectrode arrays". *Chem. Phys. Lett.*, **459** (1-6): 1, 2008.
 24. BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.A. & DE HEER, W.A. "Carbon nanotubes - the route toward applications". *Science*, **297** (5582): 787, 2002.
 25. GONG, K.P.; YAN, Y.M.; ZHANG, M.N.; SU, L.; XIONG, S.X. & MAO, L.Q. "Electrochemistry and electroanalytical applications of carbon nanotubes: A review". *Anal. Sci.*, **21** (12): 1383, 2005.
 26. MERKOCI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PEREZ, B.; DEL VALLE, M. & ALEGRET, S. "New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes". *Trac-Trends Anal. Chem.*, **24** (9): 826, 2005.
 27. RIVAS, G.A.; RUBIANES, M.D.; RODRIGUEZ, M.C.; FERREYRA, N.E.; LUQUE, G.L.; PEDANO, M.L.; MISCORIA, S.A. & PARRADO, C. "Carbon nanotubes for electrochemical biosensing". *Talanta*, **74** (3): 291, 2007.
 28. WANG, J. "Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review". *Electroanalysis*, **17** (1): 7, 2005.
 29. WILDGOOSE, G.G.; BANKS, C.E.; LEVENTIS, H.C. & COMPTON, R.G. "Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis". *Microchim. Acta*, **152** (3-4): 187, 2006.
 30. DAY, T.M.; UNWIN, P.R.; WILSON, N.R. & MACPHERSON, J.V. "Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks". *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (30): 10639, 2005.
 31. HRAPOVIC, S.; MAJID, E.; LIU, Y.; MALE, K. & LUONG, J.H.T. "Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds". *Anal. Chem.*, **78** (15): 5504, 2006.
 32. DAI, X.; WILDGOOSE, G.G.; SALTER, C.; CROSSLEY, A. & COMPTON, R.G. "Electroanalysis using macro-, micro-, and nanochemical architectures on electrode surfaces. Bulk surface modification of glassy carbon microspheres with gold nanoparticles and their electrical wiring using carbon nanotubes". *Anal. Chem.*, **78** (17): 6102, 2006.
 33. VICENTINI, F.C., Departamento de Química. São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2013. 112 p.
 34. HAMADA, N.; SAWADA, S. & OSHIYAMA, A. "New one-dimensional conductors - graphitic microtubules". *Phys. Rev. Lett.*, **68** (10): 1579, 1992.
-

35. BELIN, T. & EPRON, F. "Characterization methods of carbon nanotubes: a review". *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.*, **119** (2): 105, 2005.
 36. QUINTERO, J.A.A., Determinação voltamétrica de fibratos em formulações farmacêuticas utilizando eletrodos de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono. São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2012. 73 p.
 37. SHIRAZI, Y.; TOFIGHY, M.A.; MOHAMMADI, T. & PAK, A. "Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: purification and functionalization". *Appl. Surf. Sci.*, **257** (16): 7359, 2011.
 38. THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.J.; PETIT, P.; ROBERT, J.; XU, C.H.; LEE, Y.H.; KIM, S.G.; RINZLER, A.G.; COLBERT, D.T.; SCUSERIA, G.E.; TOMANEK, D.; FISCHER, J.E. & SMALLEY, R.E. "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes". *Science*, **273** (5274): 483, 1996.
 39. BETHUNE, D.S.; KIANG, C.H.; DEVRIES, M.S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J. & BEYERS, R. "Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls". *Nature*, **363** (6430): 605, 1993.
 40. IJIMA, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, **354** (6348): 56, 1991.
 41. LI, Y.L.; KINLOCH, I.A. & WINDLE, A.H. "Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis". *Science*, **304** (5668): 276, 2004.
 42. HERBST, M.H.; MACEDO, M.L.F. & ROCCO, A.M. "Technology of carbon nanotubes: Trends and perspectives of a multidisciplinary area". *Quim. Nova*, **27** (6): 986, 2004.
 43. BYL, O.; LIU, J. & YATES, J.T. "Etching of carbon nanotubes by ozone - A surface area study". *Langmuir*, **21** (9): 4200, 2005.
 44. XIA, W.; HAGEN, V.; KUNDU, S.; WANG, Y.M.; SOMSEN, C.; EGGELER, G.; SUN, G.G.; GRUNDMEIER, G.; STRATMANN, M. & MUHLER, M. "Controlled etching of carbon nanotubes by iron-catalyzed steam gasification". *Adv. Mater.*, **19** (21): 3648, 2007.
 45. TSANG, S.C.; HARRIS, P.J.F. & GREEN, M.L.H. "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon-dioxide". *Nature*, **362** (6420): 520, 1993.
 46. XU, C.L.; CHEN, J.F.; CUI, Y.; HAN, Q.Y.; CHOO, H.; LIAW, P.K. & WU, D.H. "Influence of the surface treatment on the deposition of platinum nanoparticles on the carbon nanotubes". *Adv. Eng. Mater.*, **8** (1-2): 73, 2006.
 47. LOBO, A.O.; RAMOS, S.C.; ANTUNES, E.F.; MARCIANO, F.R.; TRAVA-AIROLDI, V.J. & CORAT, E.J. "Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma". *Mater. Lett.*, **70**: 89, 2012.
 48. WANG, L.; FENG, S.A.; ZHAO, J.H.; ZHENG, J.F.; WANG, Z.J.; LI, L. & ZHU, Z.P. "A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups". *Appl. Surf. Sci.*, **256** (20): 6060, 2010.
 49. JIANG, X.; GU, J.; BAI, X.; LIN, L. & ZHANG, Y. "The influence of acid treatment on multi-walled carbon nanotubes". *Pigm. Resin. Technol.*, **38** (3): 165, 2009.
 50. KIM, B. & SIGMUND, W.M. "Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites". *Langmuir*, **20** (19): 8239, 2004.
-

51. SANTANGELO, S.; MESSINA, G.; FAGGIO, G.; RAHIM, S.H.A. & MILONE, C. "Effect of sulphuric-nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes". *J. Raman Spectrosc.*, **43** (10): 1432, 2012.
 52. MERISALU, M.; KRUSMA, J. & BANKS, C.E. "Metallic impurity free carbon nanotube paste electrodes". *Electrochem. Commun.*, **12** (1): 144, 2010.
 53. JONES, C.P.; JURKSCHAT, K.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R.G.; RIEHL, B.L. & BANKS, C.E. "Use of high-purity metal-catalyst-free multiwalled carbon nanotubes to avoid potential experimental misinterpretations". *Langmuir*, **23** (18): 9501, 2007.
 54. MASHETER, A.T.; ABIMAN, P.; WILDGOOSE, G.G.; WONG, E.; XIAO, L.; REES, N.V.; TAYLOR, R.; ATTARD, G.A.; BARON, R.; CROSSLEY, A.; JONES, J.H. & COMPTON, R.G. "Investigating the reactive sites and the anomalously large changes in surface pK(a) values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies". *J. Mater. Chem.*, **17** (25): 2616, 2007.
 55. JI, X.B.; KADARA, R.O.; KRUSMA, J.; CHEN, Q.Y. & BANKS, C.E. "Understanding the physicoelectrochemical properties of carbon nanotubes: current state of the art". *Electroanalysis*, **22** (1): 7, 2010.
 56. TROJANOWICZ, M. "Analytical applications of carbon nanotubes: a review". *Trac-Trends Anal. Chem.*, **25** (5): 480, 2006.
 57. AGUI, L.; YANEZ-SEDENO, P. & PINGARRON, J.M. "Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry - A review". *Anal. Chim. Acta.*, **622** (1-2): 11, 2008.
 58. JACOBS, C.B.; PEAIRS, M.J. & VENTON, B.J. "Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules". *Anal. Chim. Acta.*, **662** (2): 105, 2010.
 59. GARCIA, L.L.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; OLIVEIRA, G.G.; FATIBELLO-FILHO, O. & BANKS, C.E. "Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film". *Sens. Actuator B-Chem.*, **181**: 306, 2013.
 60. JANEGITZ, B.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; MARCOLINO, L.H.; SOUZA, S.P.N.; PEREIRA, E.R. & FATIBELLO-FILHO, O. "Development of a carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan for cadmium(II) and mercury(II) determination". *J. Electroanal. Chem.*, **660** (1): 209, 2011.
 61. VICENTINI, F.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; JANEGITZ, B.C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA, E.R. & FATIBELLO-FILHO, O. "Factorial design and response surface: voltammetric method optimization for the determination of Ag(I) employing a carbon nanotubes paste electrode". *Quim. Nova*, **34** (5): 825, 2011.
 62. WU, Y.H. "Nano-TiO₂/dihexadecylphosphate based electrochemical sensor for sensitive determination of pentachlorophenol". *Sens. Actuator B-Chem.*, **137** (1): 180, 2009.
 63. YAO, S.J.; XU, J.H.; WANG, Y.; CHEN, X.X.; XU, Y.X. & HU, S.S. "A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO₂ nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film". *Anal. Chim. Acta.*, **557** (1-2): 78, 2006.
 64. ARDILA, J.A.; OLIVEIRA, G.G.; MEDEIROS, R.A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Determination of gemfibrozil in pharmaceutical and urine samples by
-

- square-wave adsorptive stripping voltammetry using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl hydrogen phosphate film". *J. Electroanal. Chem.*, **690**: 32, 2013.
65. NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V. & FIRSOV, A.A. "Electric field effect in atomically thin carbon films". *Science*, **306** (5696): 666, 2004.
66. NOVOSELOV, K.S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.J.; KHOTKEVICH, V.V.; MOROZOV, S.V. & GEIM, A.K. "Two-dimensional atomic crystals". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102** (30): 10451, 2005.
67. REICH, E.S. "Nobel document triggers debate". *Nature*, **468** (7323): 486, 2010.
68. FITZER, E.; KOCHLING, K.H.; BOEHM, H.P. & MARSH, H. "Recommended terminology for the description of carbon as a solid - (iupac recommendations 1995)". *Pure Appl. Chem.*, **67** (3): 473, 1995.
69. SOLDANO, C.; MAHMOOD, A. & DUJARDIN, E. "Production, properties and potential of graphene". *Carbon*, **48** (8): 2127, 2010.
70. ZHU, Y.W.; MURALI, S.; CAI, W.W.; LI, X.S.; SUK, J.W.; POTTS, J.R. & RUOFF, R.S. "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications". *Adv. Mater.*, **22** (35): 3906, 2010.
71. NTSENDWANA, B.; MAMBA, B.B.; SAMPATH, S. & AROTIBA, O.A. "Electrochemical Detection of Bisphenol A Using Graphene-Modified Glassy Carbon Electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (4): 3501, 2012.
72. KIM, Y.R.; BONG, S.; KANG, Y.J.; YANG, Y.; MAHAJAN, R.K.; KIM, J.S. & KIM, H. "Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes". *Biosens. Bioelectron.*, **25** (10): 2366, 2010.
73. WANG, Y.; WAN, Y. & ZHANG, D. "Reduced graphene sheets modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media". *Electrochem. Commun.*, **12** (2): 187, 2010.
74. NAVAEI, A.; SALIMI, A. & TEYMOURIAN, H. "Graphene nanosheets modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of heroine, morphine and nospapine". *Biosens. Bioelectron.*, **31** (1): 205, 2012.
75. PENG, J.Y.; HOU, C.T. & HU, X.Y. "A Graphene-Based Electrochemical Sensor for Sensitive Detection of Vanillin". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2): 1724, 2012.
76. BROWNSON, D.A.C. & BANKS, C.E. "Graphene electrochemistry: Fabricating amperometric biosensors". *Analyst*, **136** (10): 2084, 2011.
77. GOH, M.S. & PUMERA, M. "Single-, Few-, and Multilayer Graphene Not Exhibiting Significant Advantages over Graphite Microparticles in Electroanalysis". *Anal. Chem.*, **82** (19): 8367, 2010.
78. GOH, M.S. & PUMERA, M. "Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles". *Anal. Bioanal. Chem.*, **399** (1): 127, 2011.
79. PUMERA, M. "Graphene in biosensing". *Mater. Today*, **14** (7-8): 308, 2011.
80. BROWNSON, D.A.C. & BANKS, C.E. "Graphene electrochemistry: an overview of potential applications". *Analyst*, **135** (11): 2768, 2010.
81. BROWNSON, D.A.C.; KAMPOURIS, D.K. & BANKS, C.E. "An overview of graphene in energy production and storage applications". *Journal of Power Sources*, **196**: 4873, 2011.
-

82. BROWNSON, D.A.C.; KAMPOURIS, D.K. & BANKS, C.E. "Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications". *Chemical Society Reviews*, **41**: 6944, 2012.
 83. YOO, E.; KIM, J.; HOSONO, E.; ZHOU, H.; KUDO, T. & HONMA, I. "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries". *Nano Lett.*, **8** (8): 2277, 2008.
 84. CHEN, D.; TANG, L.H. & LI, J.H. "Graphene-based materials in electrochemistry". *Chemical Society Reviews*, **39** (8): 3157, 2010.
 85. HUMMERS, W.S. & OFFEMAN, R.E. "Preparation of graphitic oxide". *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (6): 1339, 1958.
 86. PARK, S. & RUOFF, R.S. "Chemical methods for the production of graphenes". *Nat. Nanotechnol.*, **4** (4): 217, 2009.
 87. ENACHESCU, M.; SCHLEEF, D.; OGLETREE, D.F. & SALMERON, M. "Integration of point-contact microscopy and atomic-force microscopy: Application to characterization of graphite/Pt(111)". *Phys. Rev. B*, **60** (24): 16913, 1999.
 88. FUJITA, T.; KOBAYASHI, W. & OSHIMA, C. "Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface". *Surf. Interface Anal.*, **37** (2): 120, 2005.
 89. LAND, T.A.; MICHELY, T.; BEHM, R.J.; HEMMINGER, J.C. & COMSA, G. "Stm investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition". *Surf. Sci.*, **264** (3): 261, 1992.
 90. VAARI, J.; LAHTINEN, J. & HAUTOJARVI, P. "The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001)". *Catal. Lett.*, **44** (1-2): 43, 1997.
 91. SUTTER, P.W.; FLEGE, J.I. & SUTTER, E.A. "Epitaxial graphene on ruthenium". *Nat. Mater.*, **7** (5): 406, 2008.
 92. CORAUX, J.; N'DIAYE, A.T.; BUSSE, C. & MICHELY, T. "Structural coherency of graphene on Ir(111)". *Nano Lett.*, **8** (2): 565, 2008.
 93. PAPAGNO, L. & CAPUTI, L.S. "Determination of graphitic carbon structure adsorbed on Ni(110) by surface extended energy-loss fine structure analysis". *Phys. Rev. B*, **29** (3): 1483, 1984.
 94. TANAKA, T.; ITOH, A.; YAMASHITA, K.; ROKUTA, E. & OSHIMA, C. "Heteroepitaxial system of h-BN/monolayer graphene on Ni(111)". *Surf. Rev. Lett.*, **10** (4): 697, 2003.
 95. RUMMELI, M.H.; ROCHA, C.G.; ORTMANN, F.; IBRAHIM, I.; SEVINCLI, H.; BORRNERT, F.; KUNSTMANN, J.; BACHMATIUK, A.; POTSCHEKE, M.; SHIRAISHI, M.; MEYYAPPAN, M.; BUCHNER, B.; ROCHE, S. & CUNIBERTI, G. "Graphene: Piecing it Together". *Adv. Mater.*, **23** (39): 4471, 2011.
 96. KHAN, U.; O'NEILL, A.; LOTYA, M.; DE, S. & COLEMAN, J.N. "High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene". *Small*, **6** (7): 864, 2010.
 97. LOTYA, M.; KING, P.J.; KHAN, U.; DE, S. & COLEMAN, J.N. "High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions". *ACS Nano*, **4** (6): 3155, 2010.
 98. GREEN, A.A. & HERSAM, M.C. "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation". *Nano Lett.*, **9** (12): 4031, 2009.
 99. HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M.; BLIGHE, F.M.; SUN, Z.Y.; DE, S.; MCGOVERN, I.T.; HOLLAND, B.; BYRNE, M.; GUN'KO, Y.K.; BOLAND, J.J.; NIRAJ, P.; DUESBERG, G.; KRISHNAMURTHY, S.; GOODHUE, R.; HUTCHISON, J.; SCARDACI, V.; FERRARI, A.C. & COLEMAN, J.N. "High-
-

- yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite". *Nat. Nanotechnol.*, **3** (9): 563, 2008.
100. DATO, A.; LEE, Z.; JEON, K.J.; ERNI, R.; RADMILOVIC, V.; RICHARDSON, T.J. & FRENKLACH, M. "Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase". *Chem. Commun.*, (40): 6095, 2009.
101. DATO, A.; RADMILOVIC, V.; LEE, Z.; PHILLIPS, J. & FRENKLACH, M. "Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets". *Nano Lett.*, **8** (7): 2012, 2008.
102. FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; BROWNSON, D.A.C.; FATIBELLO-FILHO, O. & BANKS, C.E. "Exploring the origins of the apparent "electrocatalytic" oxidation of kojic acid at graphene modified electrodes". *Analyst*, **138** (16): 4436, 2013.
103. SHAO, Y.Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, I.A. & LIN, Y.H. "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review". *Electroanalysis*, **22** (10): 1027, 2010.
104. CHEN, Z.; REN, W.; GAO, L.; LIU, B.; PEI, S. & CHENG, H.-M. "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition". *Nat. Mater.*, **10**: 424, 2011.
105. SINGH, E.; CHEN, Z.; HOUSHMAND, F.; REN, W.; PELES, Y.; CHENG, H.-M. & KORATKAR, N. "Superhydrophobic graphene foams". *Small*, **9**: 75, 2013.
106. DONG, X.-C.; XU, H.; WANG, X.-W.; HUANG, Y.-X.; CHAN-PARK, M.B.; ZHANG, H.; WANG, L.-H.; HUANG, W. & CHEN, P. "3D Graphene Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection". *ACS Nano*, **6** (4): 3206, 2012.
107. DONG, X.C.; CAO, Y.F.; WANG, J.; CHAN-PARK, M.B.; WANG, L.H.; HUANG, W. & CHEN, P. "Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications". *RSC Adv.*, **2** (10): 4364, 2012.
108. SHIDDIKY, M.J.A. & TORRIERO, A.A.J. "Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems". *Biosens. Bioelectron.*, **26** (5): 1775, 2011.
109. ENDRES, F.; MACFARLANE, D. & ABBOTT, A., *Electrodeposition from Ionic Liquids* 2008, Wiley-VCH: Weinheim. 410 p.
110. FRANZOI, A.C.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S.K.; FERNANDES, S.C.; VIEIRA, I.C. & DUPONT, J. "Incorporation of ionic liquids in the construction of electrochemical sensors". *Quim. Nova*, **34** (6): 1042, 2011.
111. WEI, D. & IVASKA, A. "Applications of ionic liquids in electrochemical sensors". *Anal. Chim. Acta.*, **607** (2): 126, 2008.
112. ASIKKALA, J., Application of Ionic Liquids and Microwave Activation in Selected Organic Reactions. Oulu, Finland, Department of Chemistry - University of Oulu, 2008. 170 p.
113. ANTHONY, J.L.; MAGINN, E.J. & BRENNECKE, J.F. "Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water". *J. Phys. Chem. B*, **105** (44): 10942, 2001.
114. SEDDON, K.R.; STARK, A. & TORRES, M.J. "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids". *Pure Appl. Chem.*, **72** (12): 2275, 2000.
115. YANG, Z. & PAN, W.B. "Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis". *Enzyme Microb. Technol.*, **37** (1): 19, 2005.
116. GUPTA, M.K.; KHOKHAR, S.K.; PHILLIPS, D.M.; SOWARDS, L.A.; DRUMMY, L.F.; KADAKIA, M.P. & NAIK, R.R. "Patterned silk films cast from ionic liquid
-

- solubilized fibroin as scaffolds for cell growth". *Langmuir*, **23** (3): 1315, 2007.
117. WU, X.E.; ZHAO, F.; VARCOE, J.R.; THUMSER, A.E.; AVIGNONE-ROSSA, C. & SLADE, R.C.T. "Direct electron transfer of glucose oxidase immobilized in an ionic liquid reconstituted cellulose-carbon nanotube matrix". *Bioelectrochemistry*, **77** (1): 64, 2009.
118. PRESTON, C.; BALACHANDRAN, S. & POWLES, S.B. "Investigations of mechanisms of resistance to bipyridyl herbicides in arctotheca-calendula (L) levyns". *Plant Cell Environ.*, **17** (10): 1113, 1994.
119. SPRINGET, R.H., *The bipyridylum herbicides; their properties and use*. 1965. p.
120. TSAI, W.-T. "A review on environmental exposure and health risks of herbicide paraquat". *Toxicological & Environmental Chemistry*, **95** (2): 197, 2013.
121. LOPEZ-PAZ, J.L.; CATALA-ICARDO, M. & ANTON-GARRIDO, B. "Determination of diquat by flow injection-chemiluminescence". *Anal. Bioanal. Chem.*, **394** (4): 1073, 2009.
122. PEREZ-RUIZ, T.; MARTINEZ-LOZANO, C. & TOMAS, V. "Spectrofluorimetric determination of diquat by manual and flow-injection methods". *Anal. Chim. Acta.*, **244** (1): 99, 1991.
123. PEREZ-RUIZ, T.; MARTINEZ-LOZANO, C.; TOMAS, V. & FENOLL, J. "Sensitive determination of diquat by a kinetic method using the stopped-flow mixing technique". *Analyst*, **125** (12): 2372, 2000.
124. MELO, L.C.; DE SOUZA, D.; DE LIMA-NETO, P. & CORREIA, A.N. "Sensitive Determination of the Diquat Herbicide in Fresh Food Samples on a Highly Boron-Doped Diamond Electrode". *Electroanalysis*, **22** (21): 2502, 2010.
125. DIAZ, T.G.; CABANILLAS, A.G. & SALINAS, F. "Square-wave and differential pulse oxidative voltammetric determination of diquat and paraquat in alkaline medium". *Electroanalysis*, **12** (8): 616, 2000.
126. DOS SANTOS, L.B.O.; ABATE, G. & MASINI, J.C. "Developing a continuous flow-square wave voltammetry method for determination of atrazine in soil solutions using the hanging mercury drop electrode". *J. Braz. Chem. Soc.*, **17** (1): 36, 2006.
127. LU, T.W. & SUN, I.W. "Determination of diquat at a Nafion film modified glassy carbon electrode using electrocatalytic voltammetry". *Electroanalysis*, **12** (8): 605, 2000.
128. MELO, L.C.; SALAZAR-BANDA, G.R.; MACHADO, S.A.S.; DE LIMA-NETO, P.; DE SOUZA, D. & CORREIA, A.N. "A simple and sensitive detection of diquat herbicide using a dental amalgam electrode A comparison using the chromatographic technique". *Talanta*, **79** (5): 1216, 2009.
129. WALCARIUS A. & LAMBERTS L. "Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution". *J. Electroanal. Chem.*, **406**: 59, 1996.
130. EL MHAMMEDI, M.A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; BACHIRAT, R. & CHTAINI, A. "Accumulation and trace measurement of paraquat at kaolin-modified carbon paste electrode". *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.*, **30** (6): 833, 2010.
131. DE SOUZA, D. & MACHADO, S.A.S. "Study of the electrochemical behavior and sensitive detection of pesticides using microelectrodes allied to square-wave voltammetry". *Electroanalysis*, **18** (9): 862, 2006.
132. NUNEZ, O.; MOYANO, E.; PUIGNOU, L. & GALCERAN, M.T. "Sample stacking with matrix removal for the determination of paraquat, diquat and
-

- difenzoquat in water by capillary electrophoresis". *J. Chromatogr. A*, **912** (2): 353, 2001.
133. ZOUGAGH, M.; BOUABDALLAH, M.; SALGHI, R.; HORMATALLAH, A. & RIOS, A. "Supercritical fluid extraction as an on-line clean-up technique for rapid amperometric screening and alternative liquid chromatography for confirmation of paraquat and diquat in olive oil samples". *J. Chromatogr. A*, **1204** (1): 56, 2008.
134. DE ALMEIDA, R.M. & YONAMINE, M. "Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of the herbicides paraquat and diquat in plasma and urine samples". *J. Chromatogr. B*, **853** (1-2): 260, 2007.
135. PATEIRO-MOURE, M.; MARTINEZ-CARBALLO, E.; ARIAS-ESTEVEZ, M. & SIMAL-GANDARA, J. "Determination of quaternary ammonium herbicides in soils - Comparison of digestion, shaking and microwave-assisted extractions". *J. Chromatogr. A*, **1196**: 110, 2008.
136. LEONGONZALEZ, M.E. & TOWNSHEND, A. "Determination of organophosphorus and carbamate pesticide standards by liquid-chromatography with detection by inhibition of immobilized acetylcholinesterase". *J. Chromatogr. A*, **539** (1): 47, 1991.
137. DORDEVIC, J.; PAPP, Z.; GUZSVANY, V.; SVANCARA, I.; TRTIC-PETROVIC, T.; PURENOVIC, M. & VYTRAS, K. "Voltammetric Determination of the Herbicide Linuron Using a Tricresyl Phosphate-Based Carbon Paste Electrode". *Sensors*, **12** (1): 148, 2012.
138. QUEIROZ, E.K.R.D. & WAISSMANN, W. "Occupational exposure and effects on the male reproductive system". *Cadernos de Saúde Pública*, **22**: 485, 2006.
139. WILSON, V.S.; LAMBRIGHT, C.R.; FURR, J.R.; HOWDESHELL, K.L. & EARL GRAY JR, L. "The herbicide linuron reduces testosterone production from the fetal rat testis during both in utero and in vitro exposures". *Toxicology Letters*, **186** (2): 73, 2009.
140. TUNCELI, A.; BAG, H. & TURKER, A.R. "Spectrophotometric determination of some pesticides in water samples after preconcentration with *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on sepiolite". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **371** (8): 1134, 2001.
141. DE LIMA, F.; COZZI, F.; FIORUCCI, A.R.; CARDOSO, C.A.L.; ARRUDA, G.J. & FERREIRA, V.S. "Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode". *Talanta*, **83** (5): 1763, 2011.
142. DORDEVIC, J.S.; KALIJDIC, A.M.; KUMRIC, K.R.; JOVANOVIC, Z.M.; LAUSEVIC, Z.V. & TRTIC-PETROVIC, T.M. "Glassy carbon and boron doped glassy carbon electrodes for voltammetric determination of linuron herbicide in the selected samples". *Cent. Eur. J. Chem*, **10** (4): 1271, 2012.
143. HERNANDEZ, P.; VICENTE, J.; GONZALEZ, M. & HERNANDEZ, L. "Voltammetric determination of linuron at a carbon-paste electrode modified with sepiolite". *Talanta*, **37** (8): 789, 1990.
144. DE LA HUEBRA, M.J.G.; HERNANDEZ, P.; BALLESTEROS, Y. & HERNANDEZ, L. "Determination of linuron in soil by stripping voltammetry with a carbon fiber microelectrode". *Talanta*, **54** (6): 1077, 2001.
145. BARROSO, M.B.; KONDA, L.N. & MOROVJAN, G. "Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental and drinking water by capillary
-

- electrophoresis". *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography*, **22** (3): 171, 1999.
146. DA SILVA, C.L.; DE LIMA, E.C. & TAVARES, M.F.M. "Investigation of preconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis". *J. Chromatogr. A*, **1014** (1-2): 109, 2003.
147. WANG, Y.; XIAO, L. & CHENG, M. "Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection". *J. Chromatogr. A*, **1218** (50): 9115, 2011.
148. BONO, L. & MAGI, E. "Fast and Selective Determination of Pesticides in Water by Automated On-Line Solid Phase Extraction Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry". *Analytical Letters*, **46** (10): 1467, 2013.
149. KAUR, M.; MALIK, A.K. & SINGH, B. "Determination of Phenylurea Herbicides in Tap Water and Soft Drink Samples by HPLC-UV and Solid-Phase Extraction". *Lc Gc Europe*, **25** (3): 120, 2012.
150. MOU, R.-X.; CHEN, M.-X. & ZHI, J.-L. "Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization". *J. Chromatogr. B*, **875** (2): 437, 2008.
151. SARAJI, M. & TANSAZAN, N. "Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of phenylurea herbicides in water samples by HPLC-diode array detection". *Journal of Separation Science*, **32** (23-24): 4186, 2009.
152. VAN PINXTEREN, M.; BAUER, C. & POPP, P. "High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction". *J. Chromatogr. A*, **1216** (31): 5800, 2009.
153. SHABI, E.; SOLEL, Z. & PINKAS, Y. "Advantages and disadvantages of carbendazim injected into pear trees for scab control". *Plant Disease Reporter*, **63** (5): 376, 1979.
154. SOLEL, Z.; SANDLER, D. & DINOOR, A. "Mobility and persistence of carbendazim and thiabendazole applied to soil via drip irrigation". *Phytopathology*, **69** (12): 1273, 1979.
155. HAMMERSCHLAG, R.S. & SISLER, H.D. "Benomyl and methyl-2-benzimidazolecarbamate (mbc) - biochemical, cytological and chemical aspects of toxicity to *ustilago-maydis* and *saccharomyces-cerevesiae*". *Pest. Biochem. Physiol.*, **3** (1): 42, 1973.
156. NAKAI, M.; HESS, R.A.; MOORE, B.J.; GUTTROFF, R.F.; STRADER, L.F. & LINDER, R.E. "Acute and long-term effects of a single dose of the fungicide carbendazim (methyl 2-benzimidazole carbamate) on the male reproductive-system in the rat". *Journal of Andrology*, **13** (6): 507, 1992.
157. JEFFAY, S.C.; LIBBUS, B.L.; BARBEE, R.R. & PERREAULT, S.D. "Acute exposure of female hamsters to carbendazim (MBC) during meiosis results in aneuploid oocytes with subsequent arrest of embryonic cleavage and implantation". *Reproductive Toxicology*, **10** (3): 183, 1996.
158. BENTLEY, K.S.; KIRKLAND, D.; MURPHY, M. & MARSHALL, R. "Evaluation of thresholds for benomyl- and carbendazim-induced aneuploidy in cultured human lymphocytes using fluorescence in situ hybridization". *Mutation*
-

- Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **464** (1): 41, 2000.
159. MCCARROLL, N.E.; PROTZEL, A.; IOANNOU, Y.; STACK, H.F.; JACKSON, M.A.; WATERS, M.D. & DEARFIELD, K.L. "A survey of EPA/OPP and open literature on selected pesticide chemicals III. Mutagenicity and carcinogenicity of benomyl and carbendazim". *Mutat. Res.-Rev. Mutat. Res.*, **512** (1): 1, 2002.
160. MESZLENYI, G.; KORTVELYESSY, J.; JUHASZ, E. & LELKES, M. "Determination of carbendazim in benomyl using infrared spectrophotometry". *Analyst*, **115** (11): 1491, 1990.
161. NATH, A.; PATYAL, S.K. & DUBEY, J.K. "A new protocol for rapid sample preparation for spectrophotometric estimation of carbendazim residues in apple, tomato and mushroom". *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, **30** (4): 239, 1993.
162. REYES, J.F.G.; BARRALES, P.O. & DIAZ, A.M. "Gel-surface enhanced fluorescence sensing system coupled to a continuous-flow assembly for simultaneous monitoring of benomyl and carbendazim". *Anal. Chim. Acta.*, **493** (1): 35, 2003.
163. ARAUJO RIBEIRO, A.C.; GASPAR DE CARVALHO DORES, E.F.; SILVA AMORIM, R.S. & LOURENCETTI, C. "Pesticide residues in surface waters at the headwaters of sao lourenco river-mt, brazil: validation of a method using solid-phase extraction and liquid chromatography". *Quim. Nova*, **36** (2): 284, 2013.
164. CAMPILLO, N.; VINAS, P.; FEREZ-MELGAREJO, G. & HERNANDEZ-CORDOBA, M. "Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Tandem Mass Spectrometry for the Determination of Neonicotinoid Insecticides in Honey Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61** (20): 4799, 2013.
165. GILBERT-LOPEZ, B.; JAEN-MARTOS, L.; GARCIA-REYES, J.F.; VILLAR-PULIDO, M.; POLGAR, L.; RAMOS-MARTOS, N. & MOLINA-DIAZ, A. "Study on the occurrence of pesticide residues in fruit-based soft drinks from the EU market and morocco using liquid chromatography-mass spectrometry". *Food Control*, **26** (2): 341, 2012.
166. WEN, Y.; LI, J.; YANG, F.; ZHANG, W.; LI, W.; LIAO, C. & CHEN, L. "Salting-out assisted liquid-liquid extraction with the aid of experimental design for determination of benzimidazole fungicides in high salinity samples by high-performance liquid chromatography". *Talanta*, **106**: 119, 2013.
167. ASHRAFI, A.M.; DORDEVIC, J.; GUZSVANY, V.; SVANCARA, I.; TRTIC-PETROVIC, T.; PURENOVIC, M. & VYTRAS, K. "Trace Determination of Carbendazim Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (10): 9717, 2012.
168. LUO, S.; WU, Y. & GOU, H. "A voltammetric sensor based on GO-MWNTs hybrid nanomaterial-modified electrode for determination of carbendazim in soil and water samples". *Ionics*, **19** (4): 673, 2013.
169. SUNDARI, P.L.A.; PALANIAPPAN, S.P. & MANISANKAR, P. "Enhanced sensing of carbendazim, a fungicide on functionalized multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its determination in real samples". *Analytical Letters*, **43** (9): 1457, 2010.
-

170. FRANCA, R.F.; DE OLIVEIRA, H.P.M.; PEDROSA, V.A. & CODOGNOTO, L. "Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode". *Diam. Relat. Mat.*, **27-28**: 54, 2012.
 171. LI, J.Y. & CHI, Y.M. "Determination of carbendazim with multiwalled carbon nanotubes-polymeric methyl red film modified electrode". *Pest. Biochem. Physiol.*, **93** (3): 101, 2009.
 172. DE LA HUEBRA, M.J.G.; HERNANDEZ, P.; NIETO, O.; BALLESTEROS, Y. & HERNANDEZ, L. "Determination of carbendazim in soil samples by anodic stripping voltammetry using a carbon fiber ultramicroelectrode". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **367** (5): 474, 2000.
 173. GALHIANE, M.S.; RISSATO, S.R. & APON, B.M. "Design of a simple detection cell with extended optical path length for capillary electrophoresis: Application to multiresidue pesticide analysis". *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **28** (15): 2349, 2005.
 174. WU, Y.S.; LEE, H.K. & LI, S.F.Y. "Determination of carbendazim residues in grains by solid-phase extraction and micellar electrokinetic chromatography with ultraviolet detection". *Journal of Chromatographic Science*, **35** (11): 513, 1997.
 175. WIGHTMAN, R.M.; MAY, L.J. & MICHAEL, A.C. "Detection of dopamine dynamics in the brain". *Anal. Chem.*, **60** (13): 769A, 1988.
 176. BOULLIN, D.J.; ADAMS, C.B.T. & MOHAN, J. "Reversal of cerebral arterial spasm with dopamine". *Neuropathol. Appl. Neurobiol.*, **2** (6): 491, 1976.
 177. JOH, T.H. & HWANG, O. "Dopamine beta-hydroxylase - biochemistry and molecular-biology". *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **493**: 342, 1987.
 178. MICHAEL, D.J. & WIGHTMAN, R.M. "Electrochemical monitoring of biogenic amine neurotransmission in real time". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **19** (1-2): 33, 1999.
 179. BRAVO, E.L. & GIFFORD, R.W. "Current concepts - pheochromocytoma - diagnosis, localization and management". *N. Engl. J. Med.*, **311** (20): 1298, 1984.
 180. DEFTEREOS, N.T.; CALOKERINOS, A.C. & EFSTATHIOU, C.E. "Flow-injection chemiluminometric determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and L-dopa". *Analyst*, **118** (6): 627, 1993.
 181. KANG, J.Z.; YIN, X.B.; YANG, X.R. & WANG, E.K. "Electrochemiluminescence quenching as an indirect method for detection of dopamine and epinephrine with capillary electrophoresis". *Electrophoresis*, **26** (9): 1732, 2005.
 182. CARRERA, V.; SABATER, E.; VILANOVA, E. & SOGORB, M.A. "A simple and rapid HPLC-MS method for the simultaneous determination of epinephrine, norepinephrine, dopamine and 5-hydroxytryptamine: Application to the secretion of bovine chromaffin cell cultures". *J. Chromatogr. B*, **847** (2): 88, 2007.
 183. ZHANG, Y.; REN, W. & ZHANG, S.L. "Simultaneous Determination of Epinephrine, Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid by Polydopamine-nanogold Composites Modified Electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (5): 6839, 2013.
 184. GE-YUN, W.; XIU-JUAN, L.; GUO-AN, L. & ZONG-HUA, W. "α-Cyclodextrin Incorporated Carbon Nanotube-coated Electrode for the Simultaneous Determination of Dopamine and Epinephrine". *Chinese Journal of Chemistry*, **23** (3): 297, 2005.
 185. HUO, J.; LI, J. & LI, Q. "Study on electrochemical behaviors and the reaction mechanisms of dopamine and epinephrine at the pre-anodized inlaying
-

- ultrathin carbon paste electrode with nichrome as a substrate". *Materials Science and Engineering: C*, **33** (1): 507, 2013.
186. LI, N.B.; REN, W. & LUO, H.Q. "Caffeic Acid-Modified Glassy Carbon Electrode for the Simultaneous Determination of Epinephrine and Dopamine". *Electroanalysis*, **19** (14): 1496, 2007.
187. WANG, Y. & CHEN, Z.-Z. "A novel poly(taurine) modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of epinephrine and dopamine". *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **74** (1): 322, 2009.
188. YOGESWARAN, U. & CHEN, S.-M. "Multi-walled carbon nanotubes with poly(methylene blue) composite film for the enhancement and separation of electroanalytical responses of catecholamine and ascorbic acid". *Sens. Actuator B-Chem.*, **130** (2): 739, 2008.
189. BARD, A.J. & FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 ed. 2001, John Wiley & Sons Inc.: New York. p.
190. BRETTE, C.M.A. & BRETTE, A.M.O., *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications* 1993, Oxford University Press: Oxford. 464 p.
191. KONOPKA, S.J. & MCDUFFIE, B. "Diffusion coefficients of ferricyanide and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry". *Anal. Chem.*, **42** (14): 1741, 1970.
192. SANTHOSH, P.; GOPALAN, A. & LEE, K.P. "Gold nanoparticles dispersed polyaniline grafted multiwall carbon nanotubes as newer electrocatalysts: Preparation and performances for methanol oxidation". *J. Catal.*, **238** (1): 177, 2006.
193. KRAUSE, M.S. & RAMALEY, L. "Analytical application of square wave voltammetry". *Anal. Chem.*, **41** (11): 1365, 1969.
194. OSTERYOUNG, J.G. & OSTERYOUNG, R.A. "Square-wave voltammetry". *Anal. Chem.*, **57** (1): A101, 1985.
195. RAMALEY, L. & KRAUSE, M.S. "Theory of square wave voltammetry". *Anal. Chem.*, **41** (11): 1362, 1969.
196. HUTTON, L.; NEWTON, M.E.; UNWIN, P.R. & MACPHERSON, J.V. "Amperometric Oxygen Sensor Based on a Platinum Nanoparticle-Modified Polycrystalline Boron Doped Diamond Disk Electrode". *Anal. Chem.*, **81** (3): 1023, 2009.
197. SUFFREDINI, H.B.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; ROCHA, R.C. & AVACA, L.A. "Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment". *Electrochim. Acta*, **49** (22-23): 4021, 2004.
198. CHIKAE, M.; IDEGAMI, K.; KERMAN, K.; NAGATANI, N.; ISHIKAWA, M.; TAKAMURA, Y. & TAMIYA, E. "Direct fabrication of catalytic metal nanoparticles onto the surface of a screen-printed carbon electrode". *Electrochem. Commun.*, **8** (8): 1375, 2006.
199. JANEGITZ, B.C.; PAULIUKAITE, R.; GHICA, M.E.; BRETTE, C.M.A. & FATIBELLO, O. "Direct electron transfer of glucose oxidase at glassy carbon electrode modified with functionalized carbon nanotubes within a dihexadecylphosphate film". *Sens. Actuator B-Chem.*, **158** (1): 411, 2011.
200. MUGADZA, T. & NYOKONG, T. "Facile electrocatalytic oxidation of diuron on polymerized nickel hydroxo tetraamino-phthalocyanine modified glassy carbon electrodes". *Talanta*, **81** (4-5): 1373, 2010.
201. WONG, A.; LANZA, M.R.D. & SOTOMAYOR, M.D.T. "Sensor for diuron quantitation based on the P450 biomimetic catalyst nickel(II)
-

- 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine". *J. Electroanal. Chem.*, **690**: 83, 2013.
202. ROUSHANI, M.; SHAMSIPUR, M. & POURMORTAZAVI, S.M. "Amperometric detection of Glycine, L-Serine, and L-Alanine using glassy carbon electrode modified by NiO nanoparticles". *J. Appl. Electrochem.*, **42** (12): 1005, 2012.
203. DE TOLEDO, R.A.; SANTOS, M.C.; CAVALHEIRO, E.T.G. & MAZO, L.H. "Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode". *Anal. Bioanal. Chem.*, **381** (6): 1161, 2005.
204. PARHAM, H. & ZARGAR, B. "Determination of isosorbide dinitrate in arterial plasma, synthetic serum and pharmaceutical formulations by linear sweep voltammetry on a gold electrode". *Talanta*, **55** (2): 255, 2001.
205. ZHANG, F.; YANG, L.; BI, S.; LIU, J.; LIU, F.; WANG, X.; YANG, X.; GAN, N.; YU, T.; HU, J.; LI, H. & YANG, T. "Neurotransmitter dopamine applied in electrochemical determination of aluminum in drinking waters and biological samples". *Journal of Inorganic Biochemistry*, **87** (1–2): 105, 2001.
206. COLOMBO, C.; MONHEMIUS, A.J. & PLANT, J.A. "Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **71** (3): 722, 2008.
207. ROUSHANI, M.; ABDI, Z.; DANESHFAR, A. & SALIMI, A. "Hydrogen peroxide sensor based on riboflavin immobilized at the nickel oxide nanoparticle-modified glassy carbon electrode". *J. Appl. Electrochem.*, **43** (12): 1175, 2013.
208. ADEKUNLE, A.S.; AGBOOLA, B.O.; PILLAY, J. & OZOEMENA, K.I. "Electrocatalytic detection of dopamine at single-walled carbon nanotubes-iron (III) oxide nanoparticles platform". *Sens. Actuator B-Chem.*, **148** (1): 93, 2010.
209. ZOLGHARNEIN, J.; SHARIATMANESH, T. & BABAEI, A. "Multivariate optimization of a new 4-chlorophenol sensor fabricated by modification of glassy carbon electrode using Ni(OH)₂ nanoparticles-carbon nanotubes (NNH-MWCNTs)". *Sens. Actuator B-Chem.*, **186**: 536, 2013.
210. RASTGAR, S. & SHAHROKHIAN, S. "Nickel hydroxide nanoparticles-reduced graphene oxide nanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application". *Talanta*, **119**: 156, 2014.
211. BEITOLLAHI, H.; KARIMI-MALEH, H. & KHABAZZADEH, H. "Nanomolar and Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Norepinephrine Using Carbon Paste Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Novel 2-(4-Oxo-3-phenyl-3,4-dihydro-quinazolinyl)-N'-phenylhydrazinecarbothioamide". *Anal. Chem.*, **80** (24): 9848, 2008.
212. MA, W. & SUN, D.-M. "Simultaneous Determination of Epinephrine and Dopamine with Poly(L-arginine) Modified Electrode". *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **35** (1): 66, 2007.
213. ZHOU, Y.Z.; ZHANG, L.J.; CHEN, S.L.; DONG, S.Y. & ZHENG, X.H. "Electroanalysis and simultaneous determination of dopamine and epinephrine at poly(isonicotinic acid)-modified carbon paste electrode in the presence of ascorbic acid". *Chinese Chemical Letters*, **20** (2): 217, 2009.
214. BROWNSON, D.A.C.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; JI, X.; GÓMEZ-MINGOT, M.; INIESTA, J.; FATIBELLO-FILHO, O.; KAMPOURIS, D.K. & BANKS, C.E. "Freestanding three-dimensional graphene foam gives rise to
-

- beneficial electrochemical signatures within non-aqueous media". *Journal of Materials Chemistry A*, **1** (19): 5962, 2013.
215. BROWNSON, D.A.C.; MUNRO, L.J.; KAMPOURIS, D.K. & BANKS, C.E. "Electrochemistry of graphene: Not such a beneficial electrode material?". *RSC Adv.*, **1** (6): 978, 2011.
216. GRAF, D.; MOLITOR, F.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; JUNGEN, A.; HIEROLD, C. & WIRTZ, L. "Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene". *Nano Lett.*, **7** (2): 238, 2007.
217. WANG, Y.Y.; NI, Z.H.; YU, T.; SHEN, Z.X.; WANG, H.M.; WU, Y.H.; CHEN, W. & WEE, A.T.S. "Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect". *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (29): 10637, 2008.
218. YOON, D.; MOON, H.; CHEONG, H.; CHOI, J.S.; CHOI, J.A. & PARK, B.H. "Variations in the Raman spectrum as a function of the number of graphene layers". *Journal of the Korean Physical Society*, **55** (3): 1299, 2009.
219. MCCREERY, R.L. "Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry". *Chemical Reviews*, **108** (7): 2646, 2008.
220. RANDVIIR, E.P.; BROWNSON, D.A.C.; GOMEZ-MINGOT, M.; KAMPOURIS, D.K.; INIESTA, J. & BANKS, C.E. "Electrochemistry of Q-Graphene". *Nanoscale*, **4** (20): 6470, 2012.
221. LI, F.; LI, J.; FENG, Y.; YANG, L. & DU, Z. "Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid". *Sens. Actuator B-Chem.*, **157** (1): 110, 2011.
222. KADARA, R.O.; JENKINSON, N. & BANKS, C.E. "Characterisation of commercially available electrochemical sensing platforms". *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **138** (2): 556, 2009.
223. DAVIES, T.J.; HYDE, M.E. & COMPTON, R.G. "Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry". *Angewandte Chemie - International Edition*, **44** (32): 5121, 2005.
224. NICHOLSON, R.S. "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics". *Anal. Chem.*, **37** (11): 1351, 1965.
225. BANKS, C.E.; COMPTON, R.G.; FISHER, A.C. & HENLEY, I.E. "The transport limited currents at insonated electrodes". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6** (12): 3147, 2004.
226. BROWNSON, D.A.C. & BANKS, C.E. "The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14** (23): 8264, 2012.
227. BROWNSON, D.A.C. & BANKS, C.E. "CVD graphene electrochemistry: the role of graphitic islands". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (35): 15825, 2011.
228. RAFIEE, J.; RAFIEE, M.A.; YU, Z.-Z. & KORATKAR, N. "Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Control in Graphene Films". *Adv. Mater.*, **22** (19): 2151, 2010.
229. SHIN, Y.J.; WANG, Y.Y.; HUANG, H.; KALON, G.; WEE, A.T.S.; SHEN, Z.X.; BHATIA, C.S. & YANG, H. "Surface-Energy Engineering of Graphene". *Langmuir*, **26** (6): 3798, 2010.
230. DONG, X.; CHEN, J.; MA, Y.; WANG, J.; CHAN-PARK, M.B.; LIU, X.; WANG, L.; HUANG, W. & CHEN, P. "Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or
-

- organic solvents from the surface of water". *Chem. Commun.*, **48** (86): 10660, 2012.
231. WANG, Y.; ALSMEYER, D.C. & MCCREERY, R.L. "Raman-spectroscopy of carbon materials - structural basis of observed spectra". *Chemistry of Materials*, **2** (5): 557, 1990.
232. GONÇALVES, E.S.; REZENDE, M.C.; BALDAN, M.R. & FERREIRA, N.G. "Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica". *Quim. Nova*, **32**: 158, 2009.
233. NOSSOL, E. & ZARBIN, A.J.G. "Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization". *Electrochim. Acta*, **54** (2): 582, 2008.
234. BALLAND, V.; LECOMTE, S. & LIMOGES, B. "Characterization of the Electron Transfer of a Ferrocene Redox Probe and a Histidine-Tagged Hemoprotein Specifically Bound to a Nitrotri-acetic-Terminated Self-Assembled Monolayer". *Langmuir*, **25** (11): 6532, 2009.
235. SMALLEY, J.F.; FELDBERG, S.W.; CHIDSEY, C.E.D.; LINFORD, M.R.; NEWTON, M.D. & LIU, Y.P. "The kinetics of electron-transfer through ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on gold". *J. Phys. Chem.*, **99** (35): 13141, 1995.
236. FU, C.; ALDOUS, L.; DICKINSON, E.J.F.; MANAN, N.S.A. & COMPTON, R.G. "Volatilisation of ferrocene from ionic liquids: kinetics and mechanism". *Chem. Commun.*, **47** (25): 7083, 2011.
237. ROGERS, E.I.; SILVESTER, D.S.; POOLE, D.L.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C. & COMPTON, R.G. "Voltammetric characterization of the ferrocene vertical bar ferrocenium and cobaltocenium vertical bar cobaltocene redox couples in RTILs". *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (7): 2729, 2008.
238. LONG, J.S.; SILVESTER, D.S.; BARNES, A.S.; REES, N.V.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C. & COMPTON, R.G. "Oxidation of several p-phenylenediamines in room temperature ionic liquids: Estimation of transport and electrode kinetic parameters". *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (17): 6993, 2008.
239. O'MAHONY, A.M.; SILVESTER, D.S.; ALDOUS, L.; HARDACRE, C. & COMPTON, R.G. "Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids". *J. Chem. Eng. Data*, **53** (12): 2884, 2008.
-