



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**KELY SILVEIRA BONFIM**

**ÓXIDO DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM O DENDRÍMERO  
PAMAM G.0 PARA APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA**

Ilha Solteira - SP  
Março/2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**KELY SILVEIRA BONFIM**

**ÓXIDO DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM O DENDRÍMERO  
PAMAM G.0 PARA APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Química dos Materiais.

Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo  
**Orientador**

Ilha Solteira - SP  
Março/2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

B695o Bonfim, Kely Silveira.  
Óxido de grafeno quimicamente modificado com o dendrímero pamam G.0 para aplicação eletroanalítica / Kely Silveira Bonfim. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018  
102 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2018

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo  
Inclui bibliografia

1. Óxido de grafeno. 2. Dendrímero. 3. Eletrocatalise. 4. Voltametria cíclica. 5. Ácido ascórbico. 6. Dopamina.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**


TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ÓXIDO DE GRAFENO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM O DENDRÍMERO PAMAM G.0 PARA APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA


**AUTORA: KELY SILVEIRA BONFIM**

**ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO**

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. RENATO GRILLO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Profa. Dra. CARLA DOS SANTOS RICCARDI  
Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu

Ilha Solteira, 02 de março de 2018

À minha mãe, Maria Santa, por sempre ter incentivado os meus estudos e ser a força e  
inspiração para eu continuar lutando pelos meus sonhos.

Amo você!

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, proteção e por permitir que tudo isso acontecesse, me concedendo forças para superar as dificuldades encontradas ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Maria Santa e Florisvaldo; aos meus irmãos, Cláudia, Edivaldo e Kátia e ao meu sobrinho Jean, por todo exemplo, carinho, amor, paciência e incentivo.

À dona Nair, por ter sido a minha mãe em Ilha Solteira e ter me encorajado no início dessa caminhada.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo, pela orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao Grupo de Analítica e Materiais Nanoestruturados: Vitor, Denys, Bianca, Priscila, Tamires, Daniela e em especial, à Mariana, Maiara e Ana Paula, por toda ajuda para a realização deste projeto.

Aos meus grandes amigos: Leda, Tainan, Joyce, Karen, Ana Fanhani, Renan, Joice, Jéssica e Brenda; pela torcida, apoio e descontração nos momentos difíceis.

Às amigas que Ilha Solteira me presenteou: Ana Beatriz, Mariana, Vanessa Solfa e Aline Féboli.

À família que ganhei na república: Stephanie, Eduarda, Gabriela e Brenda.

Ao GOU e GPP da UNESP de Ilha Solteira.

Ao corpo docente, funcionários e amigos do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, pela contribuição na realização desse projeto e no meu crescimento profissional.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara e da USP de São Paulo, pelas análises realizadas.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos.”  
(Paulo Beleki)

## RESUMO

O óxido de grafeno (OG) pertence a uma nova classe de materiais cristalinos bidimensionais que tem se destacado no campo científico inter e multidisciplinar, devido a propriedades especiais, que possibilitam a sua aplicação em nanomembranas, supercapacitores, biossensores, liberação controlada de fármacos; entre outros. A sua estrutura consiste em uma camada individual de grafeno ornamentada com grupos funcionais oxigenados que permitem que o óxido de grafeno seja modificado quimicamente com diversas moléculas, átomos ou íons metálicos, podendo resultar em um excelente sensor eletroquímico. Em vista disso, o presente trabalho descreve a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 (OGP) e posterior reação com hexacianoferrato (II) e (III) de potássio e nitrato de cério (III) para aplicação eletroanalítica. Os materiais híbridos formados (OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce) foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Como aplicação eletroanalítica, os mesmos foram empregados com sucesso na eletro-oxidação catalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina, utilizando para tal finalidade o eletrodo de pasta de grafite e a técnica de voltametria cíclica. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce apresentou duas regiões lineares para a eletro-oxidação catalítica do Ácido Ascórbico, sendo que a primeira região apresentou um limite de detecção (LD) de  $2,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e sensibilidade amperométrica (S) de  $43,68 \text{ mA/mol L}^{-1}$ ; para a segunda região, o LD foi de  $2,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e a  $S = 12,73 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . O mesmo material também apresentou resposta favorável para a Dopamina, com LD =  $4,09 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $S = 195,28 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para a primeira região; LD =  $1,39 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $S = 25,10 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para a segunda região. Os resultados obtidos para o segundo material (OGPH(III)Ce) para detecção de Ácido Ascórbico, apresentaram LD =  $1,37 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $S = 78,43 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para a primeira região, LD =  $4,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $S = 16,55 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para a segunda região; além da detecção de Dopamina com LD =  $6,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $S = 85,26 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . Desta forma, os materiais híbridos formados, incluem-se no rol dos materiais obtidos como potenciais candidatos para a construção de sensores eletroquímicos na detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina.

**Palavras-chave:** Óxido de Grafeno. Dendrímero. Hexacianoferrato de cério. Eletrocatalise. Voltametria cíclica. Ácido Ascórbico. Dopamina.

## ABSTRACT

Graphene oxide (GO) belongs to a new class of two-dimensional crystalline materials that has excelled in the inter and multidisciplinary scientific field due to special properties that enables its application in nanomembranes, supercapacitors, biosensors, drug releaser; among others. Its structure consists on an individual layer of ornate graphene with oxygenated functional groups that allow the graphene oxide to be chemically modified with several molecules, atoms or metallic ions, which can result in an excellent electrochemical sensor. Therefore, the present work describes the chemical modification of the graphene oxide with the PAMAM G.0 (GOP) dendrimer and subsequent reaction with potassium hexacyanoferrate (II) and (III) and cerium nitrate (III) for electroanalytical application. The hybrid materials formed (GOPH(II)Ce and GOPH(III)Ce) were characterized by different techniques, such as: X Rays Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X- rays Spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). As an electroanalytical application, the same were successfully used in the catalytic electro-oxidation of Ascorbic Acid and Dopamine, using for this purpose the graphite paste electrode and the cyclic voltammetry technique. The graphite paste electrode modified with GOPH(II)Ce presented two linear regions for the catalytic electro-oxidation of Ascorbic Acid, wherein the first region presented a detection limit (DL) of  $2,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and amperometric sensitivity (S) of  $43,68 \text{ mA/mol L}^{-1}$ ; for the second region the DL was of  $2,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  and the  $S = 12,73 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . The same material also presented a favorable response for Dopamine, with  $DL = 4,09 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $S = 195,28 \text{ mA/mol L}^{-1}$  for the first region;  $DL = 1,39 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  and  $S = 25,10 \text{ mA/mol L}^{-1}$  for the second region. The results obtained for the second material (GOPH(III)Ce) for ascorbic acid detection, presented  $DL = 1,37 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $S = 78,43 \text{ mA/mol L}^{-1}$  for the first region,  $DL = 4,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  and  $S = 16,55 \text{ mA/mol L}^{-1}$  for the second region; besides of Dopamine detection with  $DL = 6,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  and  $S = 85,26 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . In this way, the hybrid materials formed are included in the list of materials obtained as potential candidates for the construction of electrochemical sensors in the ascorbic acid and dopamine detection.

**Keywords:** Graphene Oxide. Dendrimer. Cerium hexacyanoferrate. Electrocatalysis. Cyclic voltammetry. Ascorbic Acid. Dopamine.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura do Grafeno. ....	19
<b>Figura 2</b> - Esquema das várias aplicações do grafeno e óxido de grafeno. ....	20
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática da oxidação e esfoliação da grafite para obtenção do óxido de grafeno. ....	21
<b>Figura 4</b> - Gráfico referente ao número de publicações envolvendo o óxido de grafeno no período de 2006 a 2017. ....	22
<b>Figura 5</b> - Estrutura do dendrímero Poliamidoamina (PAMAM). ....	23
<b>Figura 6</b> - Cella unitária do Azul da Prússia. ....	24
<b>Figura 7</b> - Esquema representando a estrutura do hexacianoferrato de metal de transição. ....	25
<b>Figura 8</b> - Estrutura do Ácido Ascórbico. ....	28
<b>Figura 9</b> - Oxidação do Ácido Ascórbico a Ácido Dehidroascórbico. ....	28
<b>Figura 10</b> - Estrutura da Dopamina. ....	29
<b>Figura 11</b> - Etapas da biossíntese da Dopamina. ....	29
<b>Figura 12</b> - Variação de potencial na forma de uma onda triangular em voltametria cíclica. ....	36
<b>Figura 13</b> - Voltamograma obtido por voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e $ne^-$ o número de elétrons envolvidos. ....	37
<b>Figura 14</b> - Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: (1) Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; (2) Eletrodo de referência; (3) Eletrodo de trabalho. ....	38
<b>Figura 15</b> - Parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico. ....	39
<b>Figura 16</b> - Voltamogramas cíclicos hipotéticos para um sistema reversível (a), “quasi” reversível (b) e irreversível (c). ....	40
<b>Figura 17</b> - Sistema eletroquímico utilizado: (1) eletrodo de referência; (2) eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite (3) eletrodo auxiliar de platina. ....	41
<b>Figura 18</b> - Representação esquemática simplificada da modificação química do Óxido de Grafeno (A) com o dendrímero PAMAM G.0 (B) para formar o Óxido de Grafeno modificado com PAMAM G.0 (C). ....	43
<b>Figura 19</b> - Espectros de XPS total para o OG (A) e OGP (B). ....	44
<b>Figura 20</b> - Espectros de XPS com alta resolução de C 1s para o OG (A) e OGP (B). ....	46
<b>Figura 21</b> - Espectros de XPS com alta resolução de O 1s para o OG (A) e OGP (B). ....	47
<b>Figura 22</b> - Espectros de XPS com alta resolução de N 1s para o OG (A) e OGP (B). ....	48
<b>Figura 23</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) OG e (B) OGP. ....	49

<b>Figura 24</b> - Espectros de EDX para: (A) OG e (B) OGP. ....	50
<b>Figura 25</b> - Micrografias com aumento de 5.000X para: (A) OG e (B) OGP; e aumento de 20.000X para: (C) OG e (D) OGP.....	51
<b>Figura 26</b> - Difratoformas de Raios-X para: (A) OG e (B) OGP.....	52
<b>Figura 27</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) HCF(II) e (B) OGPH(II)Ce. ....	54
<b>Figura 28</b> - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) HCF(III) e (B) OGPH(III)Ce. ....	56
<b>Figura 29</b> - Espectro EDX para o OGPH(II)Ce.....	57
<b>Figura 30</b> - Espectro EDX para o OGPH(III)Ce. ....	57
<b>Figura 31</b> - Micrografias com aumento de 5.000X (A) e 20.000X (B) para o OGPH(II)Ce. .	58
<b>Figura 32</b> - Micrografias com aumento de 5.000X (A) e 20.000X (B) para o OGPH(III)Ce. .	58
<b>Figura 33</b> - Difratoformas de Raios-X para: (A) OGPH(II)Ce e (B) OGPH(III)Ce.....	59
<b>Figura 34</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; 10% (m/m)).....	61
<b>Figura 35</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, LiCl, NaCl e NH <sub>4</sub> Cl; (B) KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> e NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; 10% (m/m)). ....	62
<b>Figura 36</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( v = 20 mV; 10 % (m/m)). ....	64
<b>Figura 37</b> - Potencial médio ( $E^{0'}$ ) da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em função do log da concentração de KCl (v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; 10 % (m/m))......	65
<b>Figura 38</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; 10 % (m/m)).....	66
<b>Figura 39</b> - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 10 % m/m; pH 7,0). (B) Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos em função da velocidade de varredura. ....	68
<b>Figura 40</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, LiCl, NaCl e NH <sub>4</sub> Cl; (B) KNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> e NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; 10% (m/m)). ....	70
<b>Figura 41</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( v = 20 mV; 10 % (m/m)). ....	72

<b>Figura 42</b> - Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em função do log da concentração de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).....	73
<b>Figura 43</b> - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).....	74
<b>Figura 44</b> - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; 10 % m/m; pH 7,0). (B) Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos em função da velocidade de varredura.....	76
<b>Figura 45</b> – Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce na ausência de ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce em presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	78
<b>Figura 46</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce em diferentes concentrações de ácido ascórbico. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	79
<b>Figura 47</b> - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	80
<b>Figura 48</b> - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce na ausência de ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce em presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	81
<b>Figura 49</b> - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce em diferentes concentrações de ácido ascórbico. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	82
<b>Figura 50</b> - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)). .....	83
<b>Figura 51</b> - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Dopamina; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de	

4,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Dopamina; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce na ausência de Dopamina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce em presença de 4,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Dopamina. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m))..... 84

**Figura 52** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações de Dopamina. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m))..... 85

**Figura 53** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)). ..... 86

**Figura 54** - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Dopamina; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de 1,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Dopamina; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce na ausência de Dopamina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce em presença de 1,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de Dopamina. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m))..... 87

**Figura 55** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce em diferentes concentrações de Dopamina. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m))..... 88

**Figura 56** - Curva analítica das correntes do pico anódico em função da concentração de Dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % m/m). ..... 89

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição da região superficial das amostras de OG e OGP. ....	45
<b>Tabela 2</b> - Dados de DRX obtidos para o OG e OGP. ....	53
<b>Tabela 3</b> - Dados de DRX obtidos para o OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce.....	60
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes eletrólitos de suporte ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% m/m).....	63
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)). ....	65
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).....	67
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}$ ; pH 7,0; 10 % (m/m)). ....	69
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes eletrólitos de suporte ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% m/m).....	71
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)). ....	73
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).....	75
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}$ ; pH 7,0; 10 % (m/m)). ....	77
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros analíticos do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce e OGPH(III) Ce para detecção electrocatalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina. ....	90
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina.....	91

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>2D</b>	Bidimensional
<b>AA<sup>-</sup></b>	Ácido Ascórbico
<b>DA</b>	Dopamina
<b>DCC</b>	Diciclohexilcarbodiimida
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EDX</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
<b>EQM</b>	Eletrodos Quimicamente Modificados
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HCF(II)</b>	Hexacianoferrato (II) de Potássio
<b>HCF(III)</b>	Hexacianoferrato (III) de Potássio
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MHCFs</b>	Hexacianoferratos de Metais de Transição
<b>OG</b>	Óxido de Grafeno
<b>OGP</b>	Óxido de Grafeno modificado com PAMAM G.0
<b>OGPH(II)</b>	OGP + íons de hexacianoferrato (II) de potássio
<b>OGPH(II)Ce</b>	OGPH(II) + íons de nitrato de cério (III)
<b>OGPH(III)</b>	OGP + íons de hexacianoferrato (III) de potássio
<b>OGPH(III)Ce</b>	OGPH(III) + íons de nitrato de cério (III)
<b>PAMAM</b>	Poliamidoamina
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>VC</b>	Voltametria Cíclica
<b>XPS</b>	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\pi$	pi
<b>W/mK</b>	unidade de medida de condutividade térmica (watt por metro kelvin)
<b>S/cm</b>	unidade de medida de condutividade elétrica (siemens por centímetro)
$\sigma$	sigma
$\alpha$	alfa
<b>mL</b>	unidade de volume (mililitro)
<b>L</b>	unidade de volume (litro)
$\nu$	deformações axiais
$\delta$	deformações angulares
<b>Pa</b>	unidade de medida de pressão (pascal)
<b>Å</b>	unidade de medida de comprimento (angstrom)
<b>I</b>	corrente
<b>E</b>	potencial
$ne^-$	número de elétrons
$I_{pa}$	corrente de pico anódico
$I_{pc}$	corrente de pico catódico
$E_{pa}$	potencial de pico anódico
$E_{pc}$	potencial de pico catódico
$\Delta E_p$	variação entre o potencial do pico anódico e catódico
$ks$	constante de velocidade
<b>m/m</b>	massa/massa
$\nu$	velocidade de varredura
<b>mV</b>	milivolt
<b>eV</b>	elétron volt
<b>cos</b>	cosseno
<b>sen</b>	sen
<b>nm</b>	unidade de medida de comprimento (nanômetro)
<b>V</b>	volt
<b>μA</b>	micro ampere
<b>mA</b>	mili ampere

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1 GRAFENO .....	19
<b>1.1.1 Óxido de Grafeno</b> .....	20
1.2 DENDRÍMEROS .....	22
<b>1.2.1 Poliamidoamina (PAMAM)</b> .....	23
1.3 COMPLEXOS DE VALÊNCIA MISTA.....	23
1.4 MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS .....	24
<b>1.4.1 Hexacianoferratos de Metais de Transição</b> .....	25
1.5 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs).....	26
1.6 ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA E SENSIBILIDADE.....	26
1.7 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO .....	27
<b>1.7.1 Ácido Ascórbico</b> .....	27
<b>1.7.2 Dopamina</b> .....	29
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	31
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	32
3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS .....	32
<b>3.2.1 Modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 (OGP)</b> .....	32
<b>3.2.2 Formação do complexo bimetálico (OGPH(II)Ce)</b> .....	32
<b>3.2.3 Formação do complexo bimetálico (OGPH(III)Ce)</b> .....	33
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS .....	33
<b>3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	33
<b>3.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)</b> .....	34
<b>3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	34
<b>3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</b> .....	35
<b>3.3.5 Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	35
<b>3.3.6 Voltametria Cíclica (VC)</b> .....	36

3.3.6.1 <i>Estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce</i> .....	40
3.3.6.2 <i>Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte</i> .....	41
3.3.6.3 <i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e velocidade de varredura</i> .....	42
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	43
4.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO COM O DENDRÍMERO PAMAM G.0 .....	43
4.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	44
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	48
4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....	50
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	50
4.1.5 Difração de Raios-X (DRX) .....	51
4.2 FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS BIMETÁLICOS .....	53
4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	53
4.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) .....	56
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	58
4.2.4 Difração de Raios-X (DRX) .....	59
4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC) .....	60
4.3.1 <i>Estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce</i> .....	60
4.3.2 Sistema OGPH(II)Ce .....	61
4.3.2.1 <i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions provenientes dos eletrólitos de suporte</i> ..	61
4.3.2.2 <i>Estudo sobre a influência das concentrações do eletrólito de suporte</i> .....	64
4.3.2.3 <i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas do eletrólito de suporte</i> .....	66
4.3.2.4 <i>Estudo sobre a influência das velocidades de varredura</i> .....	67
4.3.3 Sistema OGPH(III)Ce .....	69
4.3.3.1 <i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions provenientes dos eletrólitos de suporte</i> ..	69
4.3.3.2 <i>Estudo sobre a influência das concentrações do eletrólito de suporte</i> .....	71

<i>4.3.3.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas do eletrólito de suporte</i> .....	74
<i>4.3.3.4 Estudo sobre a influência das velocidades de varredura</i> .....	75
<b>4.4 APLICAÇÃO DO OGPH(II)Ce E OGPH(III)Ce NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ANALITOS DE INTERESSE</b> .....	77
<b>4.4.1 Eletro-oxidação catalítica do Ácido Ascórbico</b> .....	77
<b>4.4.2 Eletro-oxidação catalítica da Dopamina</b> .....	83
<b>4.4.3 Parâmetros analíticos obtidos para a eletro-oxidação catalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina</b> .....	89
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	92
<b>6 PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	93
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	94

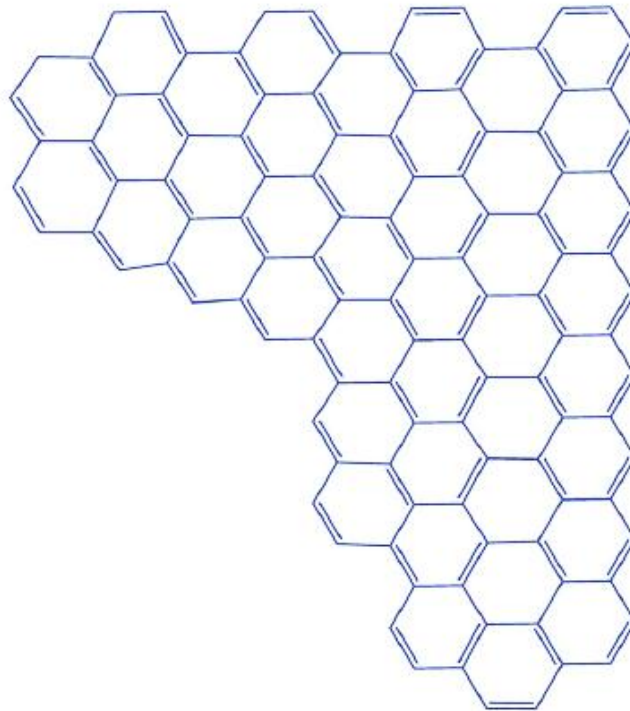
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 GRAFENO

Recentemente, uma nova classe de materiais cristalinos bidimensionais (2D) foram identificados e caracterizados, sendo que destes, o grafeno é um dos mais relevantes no campo científico inter e multidisciplinar [1, 2].

Dentre as diversas formas alotrópicas do carbono, o grafeno, conforme ilustra a Figura 1, refere-se a uma folha isolada de grafite, de espessura monoatômica, contendo átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  que se arranjam na forma de hexágonos com uma extensa nuvem eletrônica formada por elétrons  $\pi$  conjugados. [3-5]

**Figura 1** - Estrutura do Grafeno.



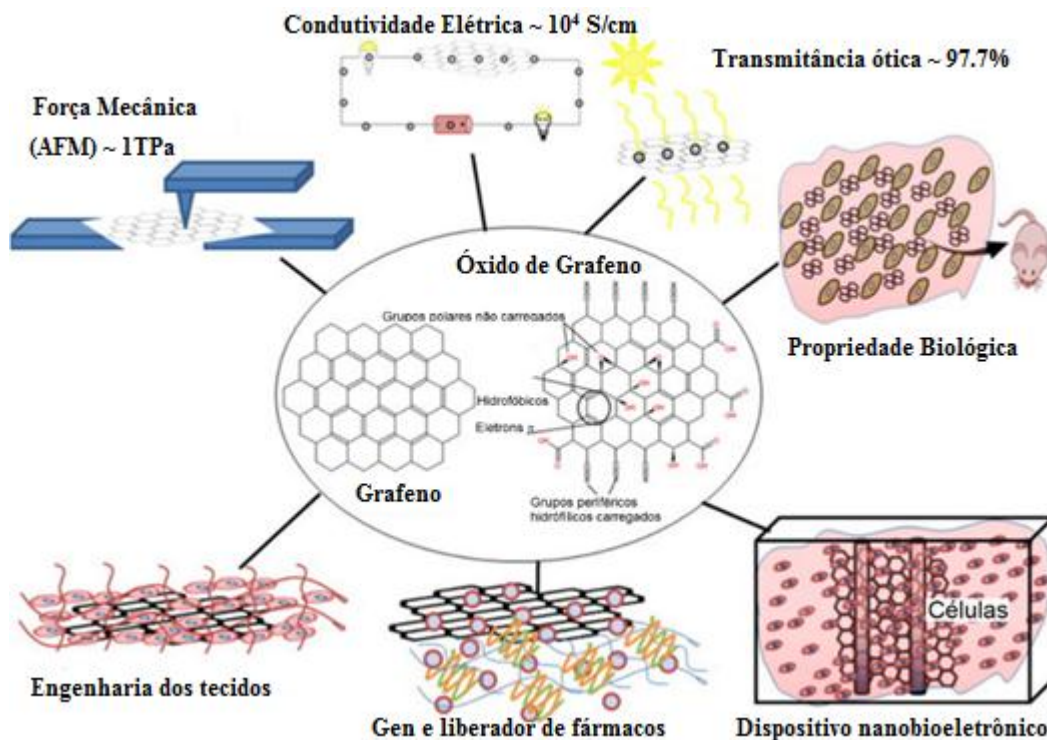
Fonte: Adaptado de Singh e Nalwa (2015). [2]

Apesar desse termo ser conhecido há algum tempo [3], o grafeno só foi isolado e caracterizado em 2004 por meio de um método que empregava fita adesiva e um lápis submetendo-o a um processo de esfoliação mecânica [6, 7].

A estrutura aromática, a presença de elétrons  $\pi$  livres e os locais reativos para reações superficiais, fazem do grafeno um material único com propriedades especiais [8] como:

excelente condutividade térmica ( $\sim 5000 \text{ W/mK}$ ) e elétrica ( $10^4 \text{ S/cm}$ ) [9, 10], mobilidade à temperatura ambiente ( $\sim 200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [11] e transmissão ótica (97,7 %) [12]. Essas e outras propriedades, quando isoladas ou combinadas, viabilizam a aplicação desse material em células solares [13], dispositivos eletrônicos de alta frequência [14], dispositivos nanobioeletrônicos, liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos [8]. A Figura 2 ilustra um esquema das várias aplicações do grafeno e óxido de grafeno.

**Figura 2** - Esquema das várias aplicações do grafeno e óxido de grafeno.



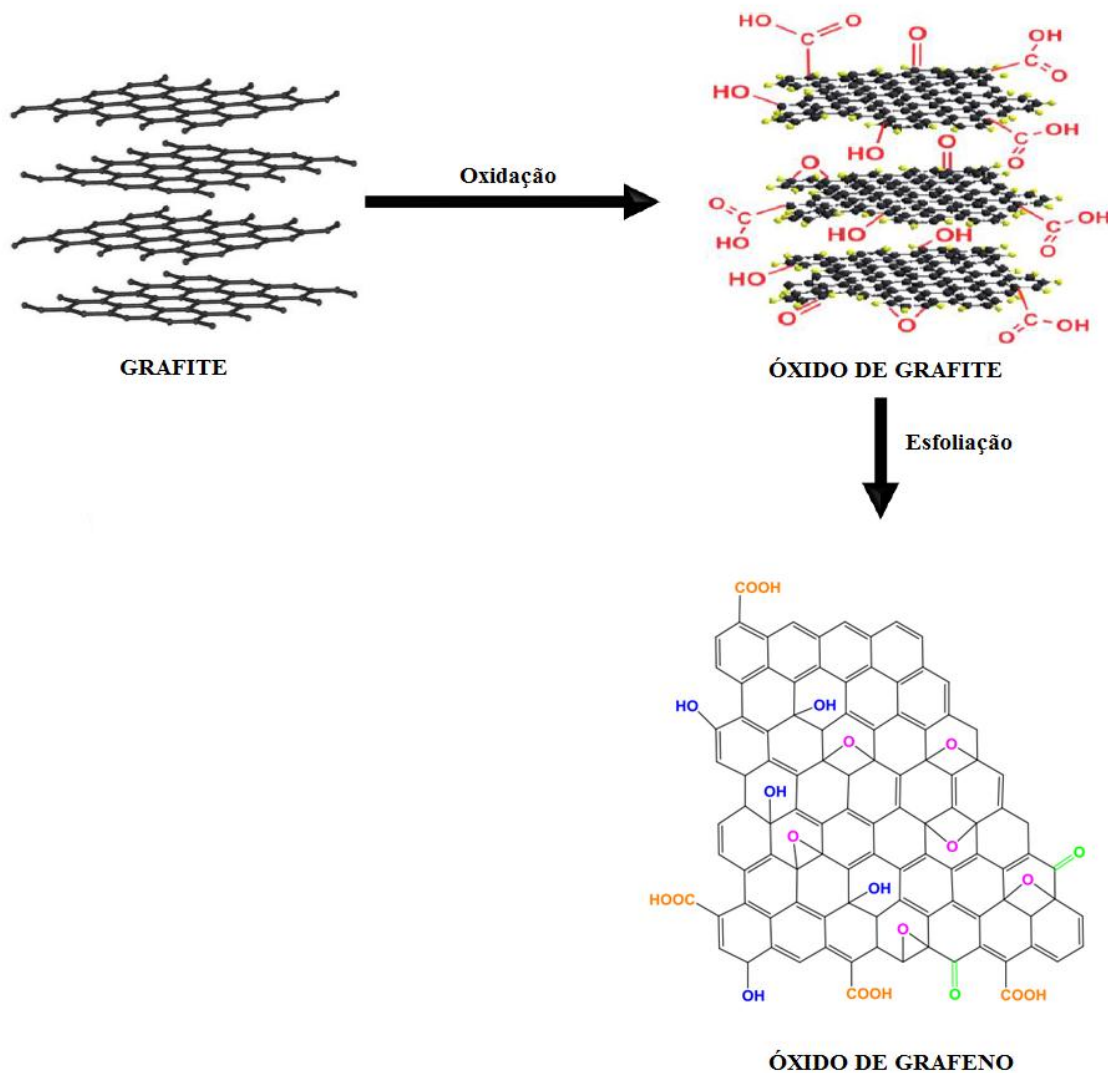
Fonte: Adaptado de Goenka (2014). [8]

### 1.1.1 Óxido de Grafeno

Conforme ilustra a Figura 3, o óxido de grafeno (OG) usualmente é preparado pelo tratamento químico da grafite por meio da oxidação com subsequente dispersão em água ou outro solvente orgânico adequado [15, 16]. A sua estrutura consiste em uma camada individual de grafeno ornamentada com grupos funcionais oxigenados como hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila, tanto nos planos basais como nas arestas [17, 18].

O termo grafeno vem sendo utilizado de forma mais ampla, abrangendo não só o material original (camada individual), mas também os materiais formados por duas, três, quatro camadas de grafeno (grafeno mono-camada, grafeno bi-camada, etc) [4].

**Figura 3** - Representação esquemática da oxidação e esfoliação da grafite para obtenção do óxido de grafeno.



Fonte: Adaptado de Singh e Nalwa (2015); Claro (2016). [2, 7]

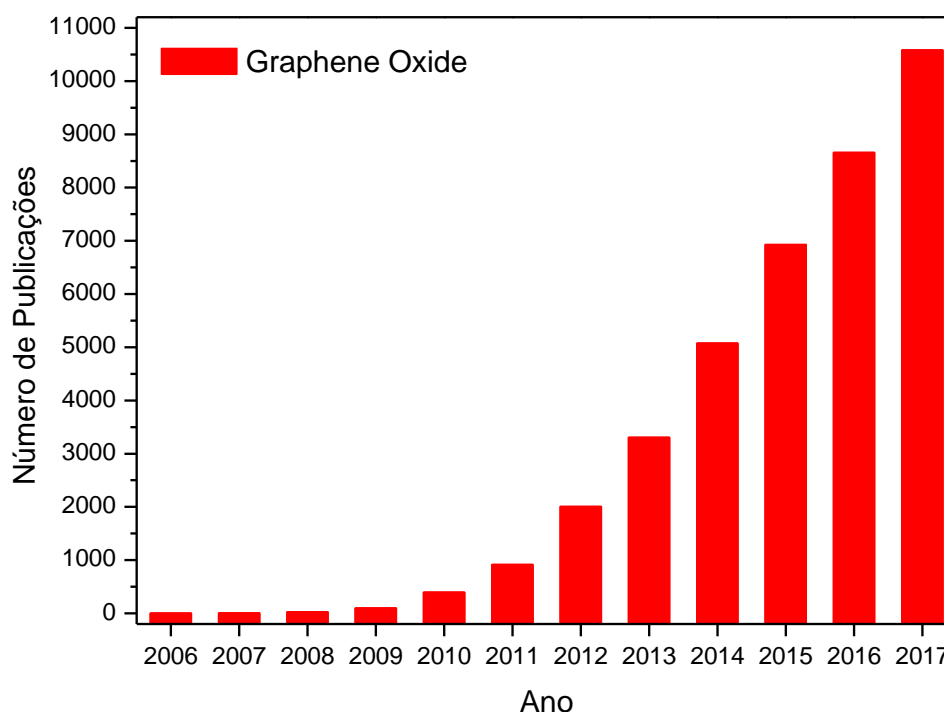
Os grupos funcionais alteram a hibridização dos átomos de carbono, resultando no surgimento de regiões com estado  $\sigma$  provenientes dos carbonos com hibridização  $sp^3$  e a relação entre os estados  $\pi$  e  $\sigma$  pode tornar esse óxido um isolante, semicondutor ou um semimetal [18, 19].

Esses aspectos do OG não o desqualificam como um material promissor para aplicações tecnológicas, pois diversos autores já reportaram a sua utilização em nanomembranas [20], supercapacitores [21] e biossensores [22]. Além disso, a introdução dos grupos funcionais permite que a estrutura seja modificada quimicamente com diversas

moléculas, átomos ou íons metálicos [23], podendo resultar em um excelente sensor eletroquímico.

Diante do que foi supramencionado, podemos compreender o interesse da comunidade científica perante o óxido de grafeno. A Figura 4 ilustra uma busca bibliográfica no banco de dados da Web of Science do ISI, utilizando em “tópicos” a expressão “Graphene Oxide”. Como pode ser observado, houve um aumento significativo nas pesquisas envolvendo esse material.

**Figura 4** - Gráfico referente ao número de publicações envolvendo o óxido de grafeno no período de 2006 a 2017.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 1.2 DENDRÍMEROS

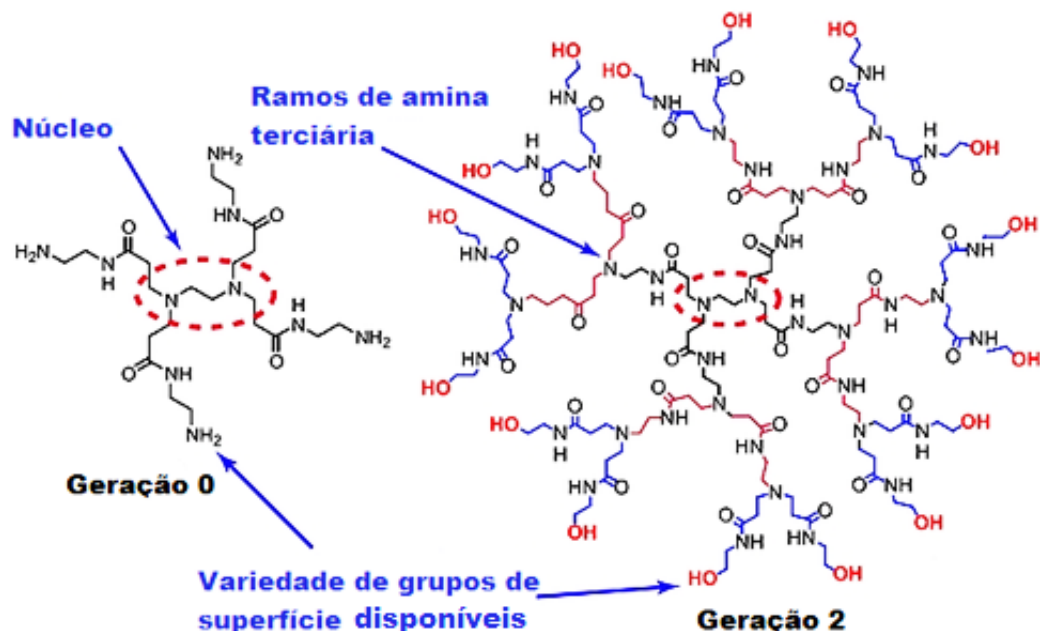
O termo dendrímero vem do grego “dendron” (árvore) e meros (unidades) [24]. Dendrímeros são macromoléculas dispersas com dimensões nanométricas, altamente ramificada e esférica, sintetizados por meio da rota divergente ou convergente. Na rota divergente, a molécula cresce radialmente a partir do núcleo com a adição de sucessivas camadas (gerações) de monômeros; já na rota convergente, o crescimento ocorre a partir da

camada mais externa [25]. A estrutura dos dendrímeros pode ser dividida em três partes: núcleo, ramificações e superfície multivalente com um elevado número de sítios ativos [26].

### 1.2.1 Poliamidoamina (PAMAM)

O dendrímero Poliamidoamina (PAMAM) (Figura 5), obtido por meio da rota divergente, foi o primeiro a ser comercializado e vem sendo extensivamente caracterizado [27]. A sua estrutura é composta por unidades repetidas de etilenodiamina, com uma variedade de grupos de superfície disponíveis e ramos de amina terciária [28, 29].

**Figura 5** - Estrutura do dendrímero Poliamidoamina (PAMAM).



Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich. [29]

### 1.3 COMPLEXOS DE VALÊNCIA MISTA

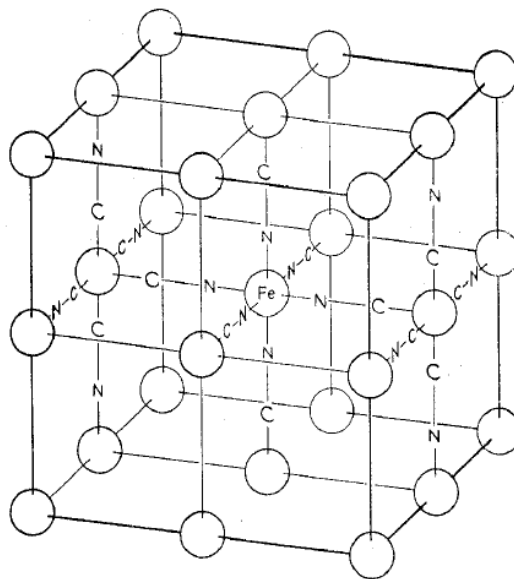
Dentre as propriedades altamente estudadas nos complexos metálicos, a valência mista refere-se aos compostos que apresentam pelo menos dois centros redox ativos com diferentes estados de oxidação, conectados por um ligante que permite a transferência de elétrons de um íon metálico para outro [30]. Essa propriedade é responsável pela coloração de vários minerais e foi amplamente utilizada pelos gregos. O preto e o vermelho característico das

cerâmicas áticas, por exemplo, eram provenientes do controle de oxidação do ferro em seus óxidos ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [31].

Um dos primeiros compostos de coordenação descritos na literatura foi o Azul da Prússia ( $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), que é protótipo de uma série de compostos do tipo  $\text{M}'_x[\text{M}''(\text{CN})_5(\text{L})]_y$ , onde  $\text{M}'$  e  $\text{M}''$  são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer [31].

O Azul da Prússia é constituído por núcleos metálicos de ferro(II) e ferro(III), intercalados por ligantes ciano em ponte, de modo que cada centro atômico de ferro está coordenado a seis grupos ciano, que são ligantes de campo forte dispostos em um arranjo espacial octaédrico [32, 33]. A Figura 6 representa a cela unitária do Azul da Prússia, onde os íons de potássio que cercam os íons de ferro tetraedricamente foram omitidos para maior clareza.

**Figura 6** - Cela unitária do Azul da Prússia.



Fonte: Robin (1962). [34]

#### 1.4 MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

Como em vários processos eletroquímicos a transferência de elétrons é uma etapa lenta da reação [35], os mediadores de transferência de elétrons ou mediadores redox, são substâncias eletroativas que quando adsorvidas na superfície do eletrodo, apresentam baixo potencial médio, facilitando a troca de elétrons entre o eletrodo e o substrato, além de diminuir o nível de interferência nas análises [36, 37].

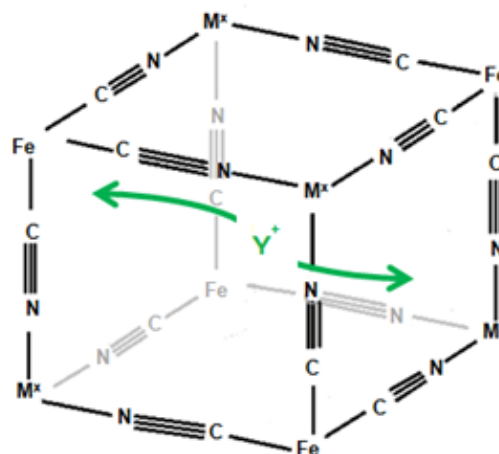
### 1.4.1 Hexacianoferratos de Metais de Transição

Os hexacianoferratos de metais de transição (MHCFs) são compostos inorgânicos polinucleares com centro redox de íons metálicos, empregados na modificação de eletrodos devido a sua versatilidade e facilidade de preparação [38-40]. Esses compostos, quando depositados devidamente na superfície do eletrodo de trabalho, sofrem o processo de óxido-redução, apresentando seletividade no transporte de íons, alta estabilidade, reversibilidade e reprodutibilidade eletroquímica [41].

A estrutura dos MHCFs é representada por uma rede tridimensional cúbica com cavidades que podem alojar cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , oriundos do eletrólito de suporte. Esses íons se difundem através da estrutura cristalina do Hexacianoferrato, mantendo o equilíbrio de cargas na estrutura. Quando o centro redox é oxidado, eles são expelidos [41, 42].

Na Figura 7, podemos observar um esquema representando a estrutura de um hexacianoferrato de metal de transição, onde  $\text{Y}^+$  pode representar qualquer um dos cátions citados anteriormente.

**Figura 7** - Esquema representando a estrutura do hexacianoferrato de metal de transição.



Fonte: Cumba (2016). [41]

Esses compostos são comumente utilizados como mediadores de elétrons na modificação de eletrodos para detecção eletrocatalítica [43-47].

## 1.5 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs)

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido na eletroquímica em 1975 por Moses e colaboradores para denominar eletrodos que contém espécies quimicamente ativas imobilizadas em sua superfície, pré-estabelecendo e controlando a natureza físico-química da interface eletrodo/solução [48-50].

Um EQM é constituído por um eletrodo base e uma camada de modificador. Os materiais mais comuns utilizados nos eletrodos base são: ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filmes, fibras de carbono e pasta de carbono. A escolha do tipo de material é de suma importância, pois este substrato deve ser adequado para o método de imobilização selecionado e apresentar características eletroquímicas apropriadas [49].

Comparado aos eletrodos convencionais, os EQMs apresentam um maior controle das características de reatividade e seletividade [51]. A sua utilidade analítica foi comprovada por meio de um trabalho pioneiro em 1973 [52], onde se observou a capacidade de um grupo imobilizado complexar um íon metálico e também se direcionar a coordenação através da escolha do potencial aplicado [50].

As abordagens utilizadas para incorporar um agente modificador sobre o eletrodo base são: adsorção, filmes poliméricos, ligação covalente, imobilização por oclusão, materiais compósitos, materiais inorgânicos e pasta de carbono [49].

A pasta de carbono é constituída por grafite em pó e um aglutinante que fixa a pasta ao eletrodo, preenche as cavidades entre as partículas do grafite e “isola” o eletrodo do contato com soluções aquosas. Os EQMs com pasta de carbono se destacam por apresentar baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície [49].

Os EQMs apresentam amplas condições de aplicação em áreas que compreendem a saúde [53], meio ambiente [54], indústria de alimentos [55], além da vasta aplicação analítica envolvendo técnicas voltamétricas e amperométricas [56-60].

## 1.6 ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA E SENSIBILIDADE

O objetivo da eletro-oxidação catalítica ou eletrocatalise é diminuir a energia de ativação em um processo de transferência de elétrons em uma célula eletroquímica, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico [49, 50, 61].

O processo redox de um substrato que apresenta uma lenta cinética de transferência de elétrons pode ser mediado por um sistema redox que troca elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, levando a redução do sobrepotencial de ativação e conseqüentemente aumentando a seletividade da medida [50]. O sobrepotencial de ativação consiste na aplicação de um potencial adicional ao potencial médio necessário para vencer a energia de ativação de uma eletrólise em um eletrodo [49, 50].

Em um processo onde ocorre a eletro-oxidação de uma determinada substância, há um aumento na intensidade da corrente à medida que se adiciona o analito [38]. Através da interação entre a espécie modificadora e o analito, é possível construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesse biológico. Essa curva fornece informações sobre a sensibilidade amperométrica do método e o limite de detecção, que pode ser calculado por meio da equação 1:

$$LD = \frac{3 \times SD}{S} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde LD é o limite de detecção, sendo definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra com certo grau de confiança [62]. SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação [63, 64]. S é a sensibilidade amperométrica do método, e indica a menor diferença de concentração que pode ser distinguida na faixa linear dinâmica de um modelo univariado [65], essa grandeza por ser calculada através da inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

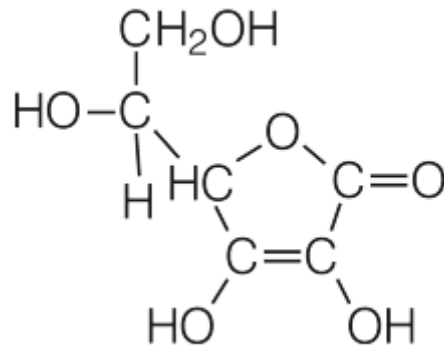
## 1.7 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

### 1.7.1 Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico (AA<sup>-</sup>), popularmente conhecido como vitamina C, é encontrado no sistema biológico, alimentos, suplementos nutricionais, entre outros [66]. Essa vitamina é hidrossolúvel e possui ação antioxidante. Devido a essa ação, é amplamente utilizada em formulações farmacêuticas e em muitos produtos alimentícios [67].

A estrutura do AA<sup>-</sup>, representada na Figura 8, possui um grupo hidróxi-enólico, tautômero da  $\alpha$ -hidroxicetona, sendo o responsável pela capacidade redutora e pelo comportamento ácido dessa vitamina [68].

**Figura 8** - Estrutura do Ácido Ascórbico.

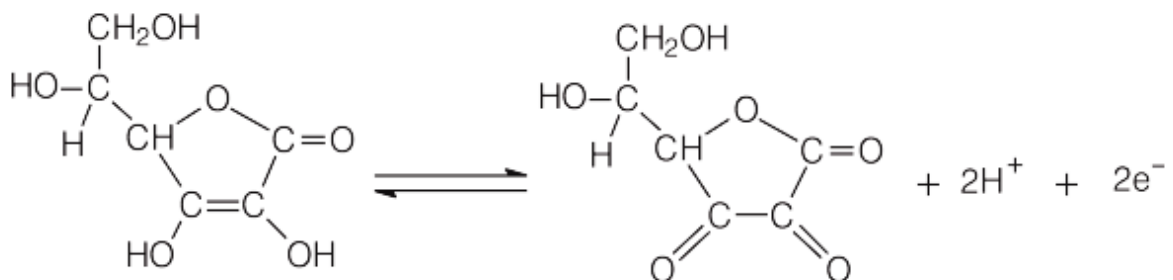


Fonte: Adaptado de Fioruci; Soares e Cavalheiro (2002). [68]

Diante das propriedades e aplicações que foram mencionadas, é de suma importância, o desenvolvimento de um método simples, seletivo e preciso para a determinação de ácido ascórbico. Dentre os métodos disponíveis, as técnicas eletroquímicas tem despertado grande interesse devido a sua sensibilidade e seletividade [69].

A resposta voltamétrica do eletrodo modificado é baseada na oxidação do ácido ascórbico em ácido dihidroascórbico [68], conforme ilustra a Figura 9.

**Figura 9** - Oxidação do Ácido Ascórbico a Ácido Dehidroascórbico.

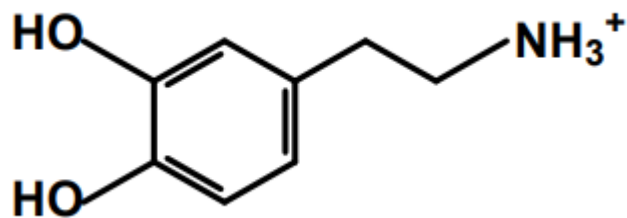


Fonte: Fioruci; Soares e Cavalheiro (2002). [68]

### 1.7.2 Dopamina

A dopamina (DA), 2-(3,4,dihidroxi-fenil)etilamina, cuja estrutura está representada na Figura 10, é um neurotransmissor central que pertence a classe das catecolaminas (possui grupos catecol e amino) [70, 71].

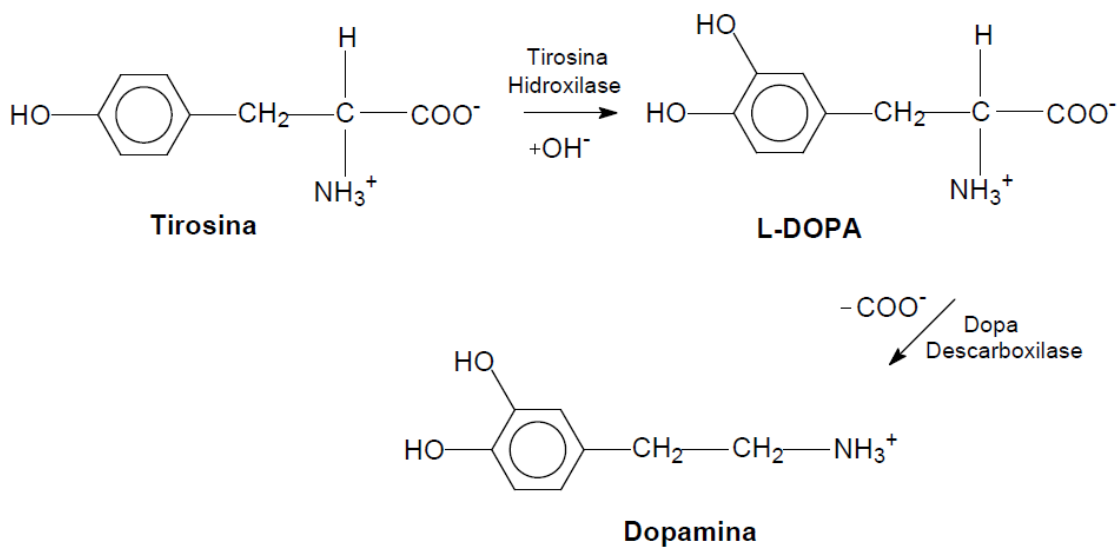
**Figura 10** - Estrutura da Dopamina.



Fonte: Toledo (2006). [70]

A biossíntese da dopamina (Figura 11) é realizada nos neurônios a partir do aminoácido tirosina, que é hidroxilado pela enzima tirosina hidroxilase a L-Dopa. Posteriormente, a L-Dopa é descarboxilada para formar a dopamina pela ação da enzima dopa carboxilase [70, 71].

**Figura 11** - Etapas da biossíntese da Dopamina.



Fonte: Toledo (2006). [70]

Esse neurotransmissor é precursor metabólico da adrenalina e da noradrenalina, que atua em receptores específicos [72], desempenhando um papel fundamental no funcionamento do sistema renal, hormonal e cardiovascular [73]. No entanto, níveis anormais de dopamina levam a distúrbios no sistema nervoso central, podendo desencadear doenças como Parkinson, Alzheimer e Esquizofrenia [74, 75].

## 2 OBJETIVOS

- Modificar quimicamente o óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0;
- Promover a reação do material formado com o hexacianoferrato (II) e (III) de potássio e subsequente reação com nitrato de cério (III);
- Caracterizar os materiais híbridos formados por diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS); Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios - X (EDX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios - X (DRX) e Voltametria Cíclica (VC).
- Promover um estudo comparativo sobre as propriedades eletroquímicas desses materiais e avalia-los na detecção via eletro-oxidação catalítica de algumas substâncias de interesse biológico, farmacêutico e ambiental.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes empregados nas sínteses e nos procedimentos analíticos foram de grau de pureza analítico: óxido de grafeno, dendrímero PAMAM G.0, diciclohexilcarbodiimida e o nitrato de cério foram adquiridos da Sigma-Aldrich e os demais da Vetec.

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada obtida através de um equipamento de osmose reversa.

#### 3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 3.2.1 Modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 (OGP)

Modificou-se o Óxido de Grafeno (OG) conforme o procedimento descrito na literatura [23].

Em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 50 mL de metanol, adicionou-se 1,00 g de OG e 1,3 mL de PAMAM G.0. Em seguida, sob forte agitação, 0,1 g de diciclohexilcarbodiimida (DCC) como catalisador. A mistura foi sonificada por 10 minutos e colocada sob refluxo a 75 °C por 24 horas. Após esse período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavada com metanol. O material obtido foi seco em uma estufa a vácuo a 50 °C, estocado em um dessecador e descrito como OGP.

##### 3.2.2 Formação do complexo bimetálico (OGPH(II)Ce)

O complexo bimetálico foi preparado seguindo duas etapas: em uma primeira etapa adicionou-se 0,5 g do material sintetizado (OGP) em 50 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl). A mistura foi mantida em agitação magnética por 60 minutos a temperatura ambiente, em seguida, adicionou-se  $1,0 \times 10^{-3}$  mol de hexacianoferrato (II) de potássio (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), deixando sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. A fase sólida foi então filtrada a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavada com uma solução  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de HCl. O material resultante dessa primeira etapa foi descrito como OGPH(II). Na segunda etapa, adicionou-se o OGPH(II) a 50 mL de uma solução aquosa

$1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de nitrato de cério (III) hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). A mistura foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente por 2 horas, a fase sólida foi filtrada a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavada exaustivamente com água deionizada. O material híbrido obtido nessa segunda etapa foi seco em estufa a vácuo a 50 °C, estocado em um dessecador e descrito como OGP(HII)Ce.

### 3.2.3 Formação do complexo bimetálico (OGPH(III)Ce)

Para a formação do segundo complexo bimetálico, o procedimento citado anteriormente foi repetido, porém, utilizou-se  $1,0 \times 10^{-3}$  mol de hexacianoferrato (III) de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]). O material híbrido formado foi descrito como OGP(HIII)Ce.

## 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS

### 3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula [76]. Os modos fundamentais de vibração são: vibrações de estiramento (deformações axiais –  $\nu$ ) e vibrações de flexão (deformações angulares –  $\delta$ ). As vibrações de estiramento consistem em movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação, diminuindo ou aumentando a distância interatômica. Já as vibrações de flexão, são caracterizadas por mudanças nos ângulos entre as ligações [77, 78].

Um espectro infravermelho é comumente obtido por passagem de radiação infravermelha através da amostra e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma determinada energia. A energia a qual qualquer pico aparece em um espectro de absorção corresponde à frequência de vibração da molécula [76].

Uma molécula só pode absorver radiação quando a radiação infravermelha de entrada é da mesma frequência que um dos seus modos fundamentais de vibração. Uma vibração deve causar alteração no momento dipolar da molécula para dar origem à absorção de radiação infravermelha. Quanto maior essa mudança, mais intensa será a banda de absorção [78].

O espectro infravermelho pode ser dividido em três regiões principais: distante (400 – 100 cm<sup>-1</sup>), médio (4000 - 400 cm<sup>-1</sup>) e próximo (13000 - 4000 cm<sup>-1</sup>). A radiação no infravermelho médio corresponde às frequências vibracionais das moléculas [76].

Essa técnica é muito importante na análise química, pois é amplamente utilizada na identificação e elucidação estrutural de diferentes substâncias [79].

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR-ATR. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da USP em São Paulo, empregando 64 varreduras, em uma resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), também conhecida como ESCA (espectroscopia de elétrons para análise química), é uma técnica altamente sensível empregada na investigação de superfícies sólidas e adsorventes [80].

Uma fonte de radiação eletromagnética (Raios-X) retira os elétrons da amostra e um analisador de elétrons conta o número de elétrons que saem da amostra com determinada energia cinética em um dado intervalo de tempo. Esse processo dá origem aos espectros, que são curvas de contagem *vs* energia de ligação, permitindo identificar e quantificar todos os elementos químicos na superfície da amostra, além de fornecer informações sobre seus estados de oxidação [80-83].

A análise de XPS foi realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara, utilizando um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV com pressão base do abaixo de  $5 \times 10^{-7}$  Pa. A linha Al K $\alpha$  foi utilizada ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução C 1s, N 1s e O 1s foram subtraídos utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de  $\pm 5 \%$ . Os espectros foram deconvolvidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70 %) e Lorentzianas (30 %). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de  $\pm 0,1 \text{ eV}$ .

### **3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons varre a superfície da amostra analisada. Esse feixe é refletido e posteriormente coletado, sendo então exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A superfície do material analisado

deve ser condutora de eletricidade, no caso de superfícies não condutoras, é utilizado um revestimento metálico muito fino. As micrografias obtidas fornecem informações morfológicas e topográficas da superfície do material analisado [84, 85].

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss no Departamento de Física e Química da UNESP em Ilha Solteira.

### **3.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)**

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X baseia-se no elétron do feixe primário que interage inelasticamente com a amostra e remove um elétron de uma camada interna, deixando o átomo em seu estado excitado de energia. Para preencher esse vazio, um elétron da camada mais energética decai e emite energia na forma de um fóton de raios-X (raios-X característico), permitindo a identificação do elemento que está emitindo a radiação [86].

Os espectros de EDX foram obtidos utilizando um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss no Departamento de Física e Química da UNESP em Ilha Solteira e no Instituto de Química da UNESP em Araraquara.

### **3.3.5 Difração de Raios-X (DRX)**

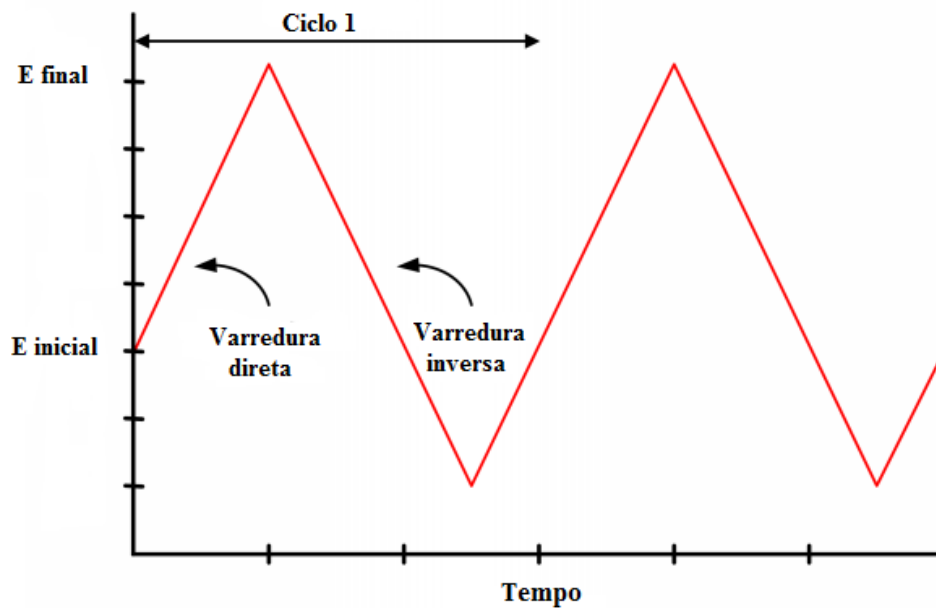
O fenômeno da difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. Usualmente, a técnica de difratometria de raios-X expõe uma amostra pulverizada ou policristalina constituída por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente a uma radiação X monocromática. Cada partícula pulverizada é um cristal. Essa técnica é usada para determinar a estrutura cristalina e o espaçamento interplanar do material em estudo [85].

As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da UNESP em Ilha Solteira. Os difratogramas foram obtidos empregando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### 3.3.6 Voltametria Cíclica (VC)

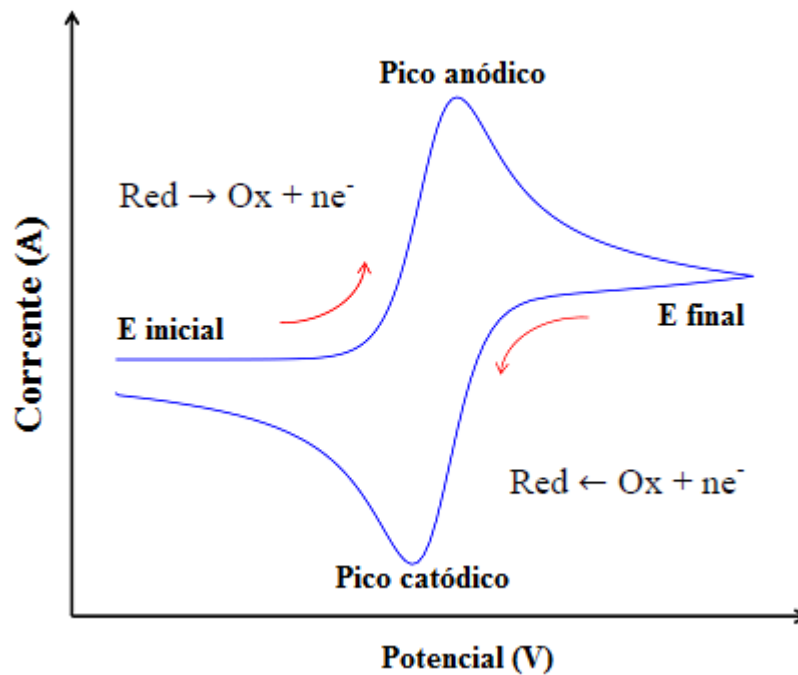
A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que fundamenta-se na aplicação de um potencial linear em forma de onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações redox de espécies eletroativas que estão presentes na superfície do eletrodo ou na solução [87]. Conforme ilustra a Figura 12, um potencial inicial ( $E_{\text{inicial}}$ ) é selecionado e varrido linearmente a uma velocidade constante em função do tempo até alcançar o potencial final ( $E_{\text{final}}$ ) desejado (varredura direta). Quando o  $E_{\text{final}}$  é alcançado, a varredura é realizada em direção ao  $E_{\text{inicial}}$  (varredura inversa). Esse ciclo pode ser repetido quantas vezes forem necessárias, obtendo um gráfico de corrente ( $I$ ) vs potencial ( $E$ ), denominado voltamograma cíclico (Figura 13).

**Figura 12** - Variação de potencial na forma de uma onda triangular em voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de Dincer (2016). [88]

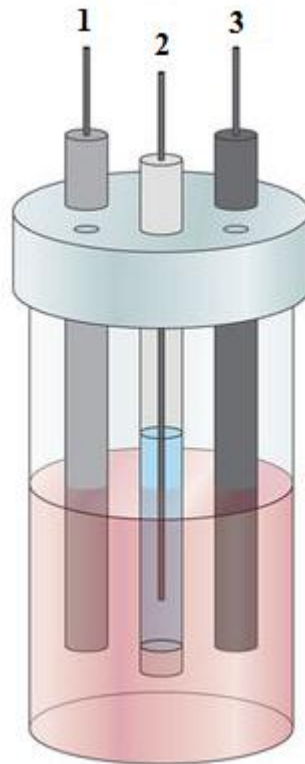
**Figura 13** - Voltamograma obtido por voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e  $ne^-$  o número de elétrons envolvidos.



Fonte: Adaptado de Dickinson (2013). [89]

Na voltametria cíclica, utiliza-se uma célula eletroquímica com três tipos de eletrodos (Figura 14): eletrodo de trabalho, referência e auxiliar (ou contra eletrodo). No eletrodo de trabalho ocorrem os fenômenos eletroquímicos investigados. O eletrodo de referência controla o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar atua como provedor de elétrons para o eletrodo de trabalho para que nenhuma corrente passe pelo eletrodo de referência, mantendo seu potencial constante [90].

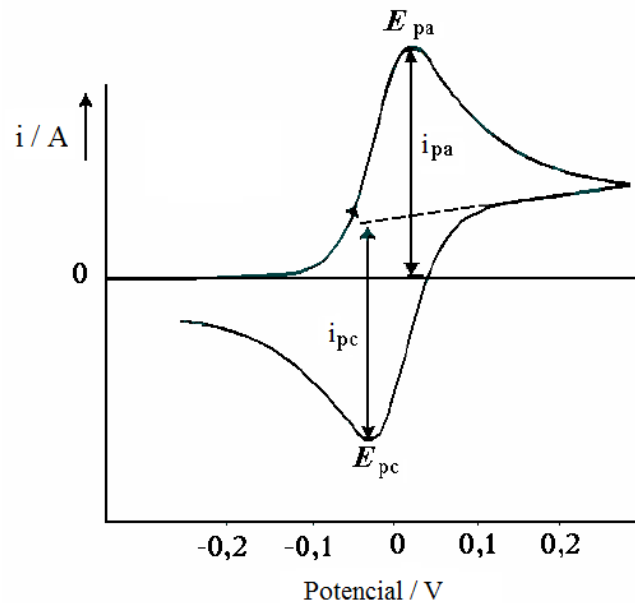
**Figura 14** - Esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: (1) Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; (2) Eletrodo de referência; (3) Eletrodo de trabalho.



Fonte: Adaptado de Lee (2017). [91]

Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria cíclica se destaca por fornecer informações quantitativas em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga homogênea e heterogênea, reações químicas acopladas) [92]. A partir de um voltamograma cíclico, é possível calcular vários parâmetros eletroquímicos como: corrente do pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ), potencial do pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), potencial médio ( $E^{\theta}$ ) e a variação entre o potencial do pico anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) [87, 93]. Esses parâmetros estão ilustrados na Figura 15.

**Figura 15** - Parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.



Fonte: Souza (2011). [90]

O  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  são obtidos pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base [87].

Para calcular o  $E^{\theta'}$  emprega-se a equação 2 [87]:

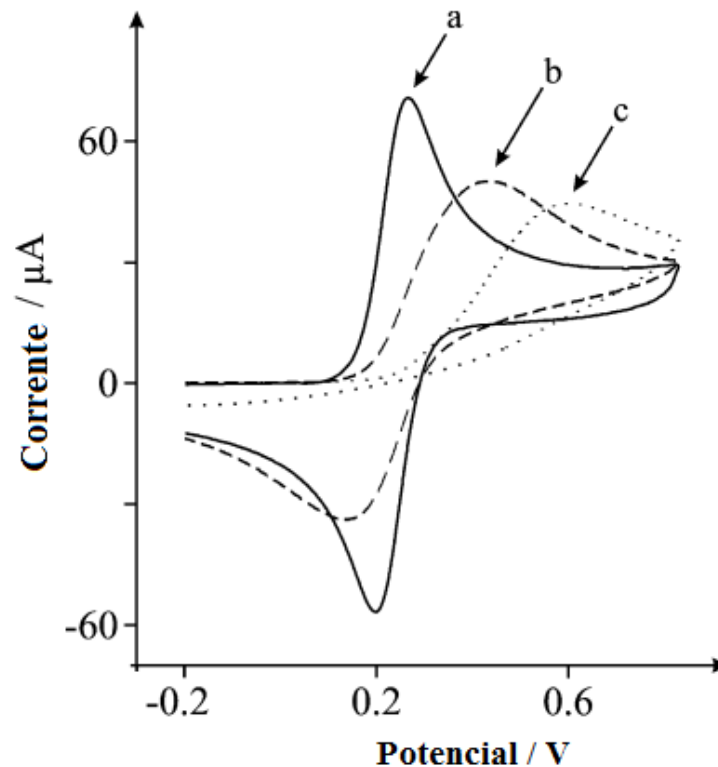
$$E^{\theta'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Eq. (2)}$$

O  $\Delta E_p$  é calculado por meio da equação 3 [87]:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad \text{Eq. (3)}$$

O tipo de voltamograma obtido é dependente do mecanismo redox que o composto em estudo sofre na superfície do eletrodo. A partir dos principais parâmetros extraídos, pode-se obter informações relacionadas à reversibilidade do sistema [90]. Conforme ilustra a Figura 16, os sistemas podem ser classificados em reversível, “quasi” reversível e irreversível.

**Figura 16** - Voltamogramas cíclicos hipotéticos para um sistema reversível (a), “quasi” reversível (b) e irreversível (c).



Fonte: Adaptado de Brownson, Kampouris e Banks (2012). [94]

Em um sistema classificado como reversível, a reação de transferência de carga ocorre com uma velocidade tão elevada (constante de velocidade  $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ) que se estabelece um equilíbrio dinâmico na superfície do eletrodo. Neste caso, a equação de Nernst é satisfeita e o processo é controlado apenas pela transferência de massa [87, 92, 95].

No sistema “quasi” reversível, a transferência de carga ocorre com velocidade intermediária e a corrente é controlada pela transferência de massa e de carga, satisfazendo parcialmente a equação de Nernst. [87, 92, 95].

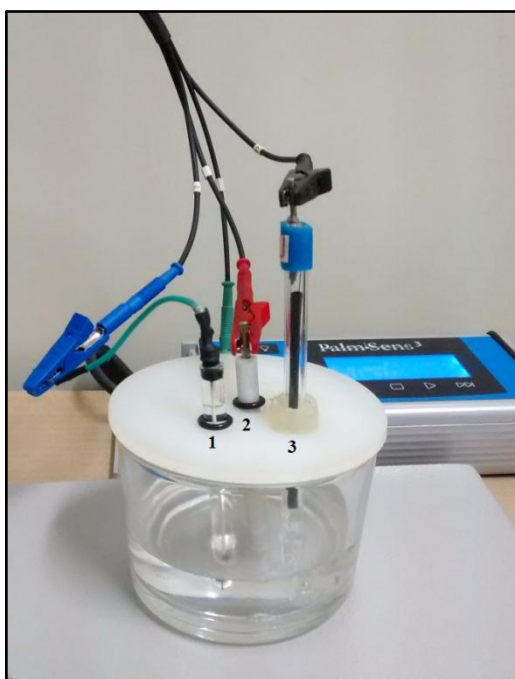
Já para os sistemas irreversíveis, a transferência de carga ocorre lentamente ( $k_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ), não satisfazendo a equação de Nernst [87, 92, 95].

### **3.3.6.1 Estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce**

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um potenciostato PalmSens3 da PS Trace. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para compor o sistema eletroquímico, sendo

um eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite, um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl(sat)) e um eletrodo auxiliar de platina. A pasta modificada foi preparada misturando-se grafite com o modificador (OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce) em diferentes proporções (10, 20, 30 e 40 % m/m) e 20  $\mu\text{L}$  de óleo mineral Nujol. A Figura 17 ilustra o sistema eletroquímico utilizado.

**Figura 17** - Sistema eletroquímico utilizado: (1) eletrodo de referência; (2) eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite (3) eletrodo auxiliar de platina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.6.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte empregou-se o sistema eletroquímico descrito no item 3.3.6.1. Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ). Estes experimentos foram conduzidos empregando concentrações de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  desses sais e a voltametria cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura ( $v$ ) de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em uma faixa de potencial onde o eletrólito de suporte não é eletroativo. O objetivo desse estudo foi verificar se há influência dos cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Em seguida, para obter alguma informação sobre o comportamento do

processo redox envolvido também foi verificada a influência da concentração do eletrólito de suporte escolhido.

### ***3.3.6.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e velocidade de varredura***

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico dos materiais, foram preparadas soluções  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  do eletrólito de suporte a diferentes valores de pH (2,0 a 8,0). O pH das soluções foi ajustado com um ácido e uma base correspondente ao sal do eletrólito de suporte utilizado, empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com soluções tampões com pH 4,0 e 7,0.

Após o estudo da influência hidrogeniônica, realizou-se um estudo de variação da velocidade de varredura ( $10 \text{ a } 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) para determinar se o processo redox é adsorptivo ou difusional.

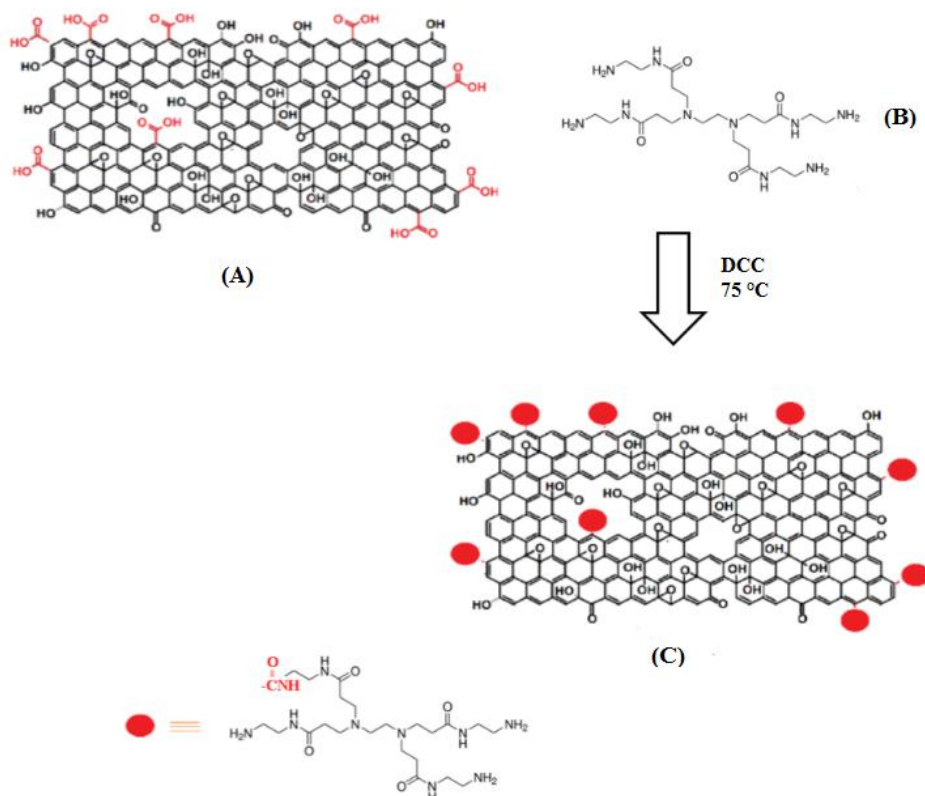
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO COM O DENDRÍMERO PAMAM G.0

A modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 ocorreu conforme descrito no item 3.2.1.

O óxido de grafeno possui em sua superfície grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos e epóxidos, que são passíveis de reações químicas [16] (Figura 18 (A)). Os grupos amina ( $\text{NH}_2$ ) presentes no dendrímero PAMAM G.0 (Figura 18 (B)) são muito reativos e propícios a reações com os grupos carboxílicos ( $\text{HO-C=O}$ ) existentes no OG. Desta forma, sugere-se que a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 ocorreu por meio de uma ligação covalente entre os grupos  $\text{HO-C=O}$  do OG e os grupos  $\text{NH}_2$  do dendrímero, formando amidas.

**Figura 18** - Representação esquemática simplificada da modificação química do Óxido de Grafeno (A) com o dendrímero PAMAM G.0 (B) para formar o Óxido de Grafeno modificado com PAMAM G.0 (C).



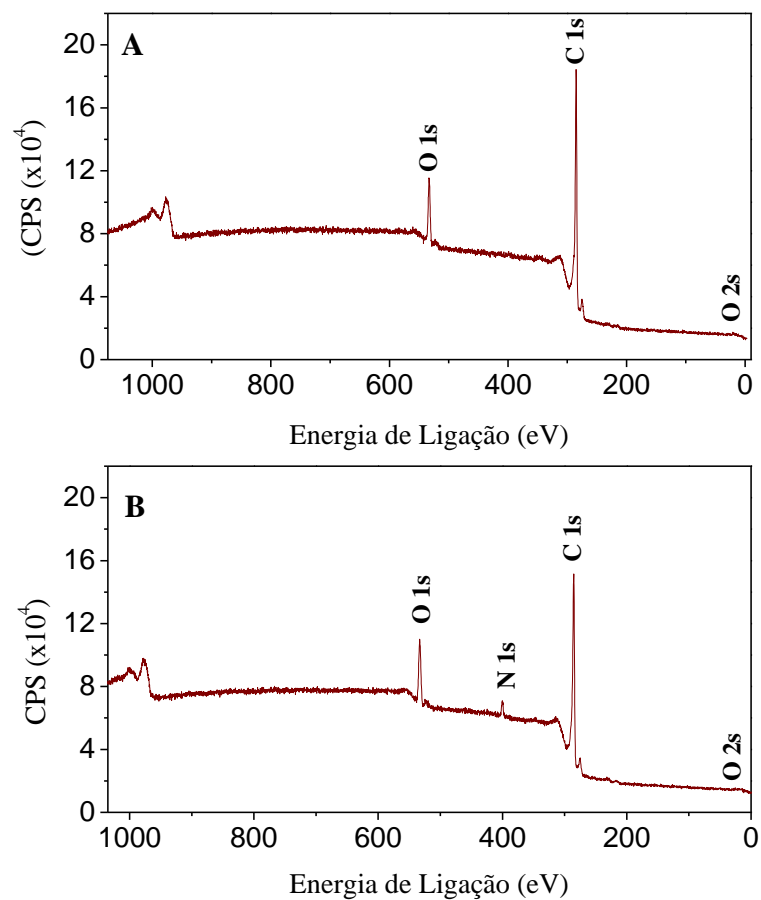
Fonte: Adaptado de Do Carmo e Fernandes (2017). [23]

#### 4.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Com o intuito de identificar todos os elementos químicos constituintes do OG e OGP, assim como seus estados de oxidação, utilizou-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Os espectros de XPS total para o OG e OGP estão ilustrados na Figura 19 (A) e (B), respectivamente.

**Figura 19** - Espectros de XPS total para o OG (A) e OGP (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 1 lista os valores da porcentagem atômica de C, O e N na região superficial das amostras de OG e OGP, obtida a partir de espectros de alta resolução. É possível verificar que o nitrogênio foi detectado apenas no OGP, em torno de 400 eV, e que a concentração de oxigênio é similar para ambas as amostras.

**Tabela 1** - Composição da região superficial das amostras de OG e OGP.

ELEMENTOS	[% ATÔMICA]*	
	OG	OGP
<b>Carbono (C 1s)</b>	89,6	84,3
<b>Oxigênio (O 1s)</b>	10,0	11,7
<b>Nitrogênio (N 1s)</b>	-	4,0

\* Medidas de alta resolução. Erro:  $\pm 5\%$

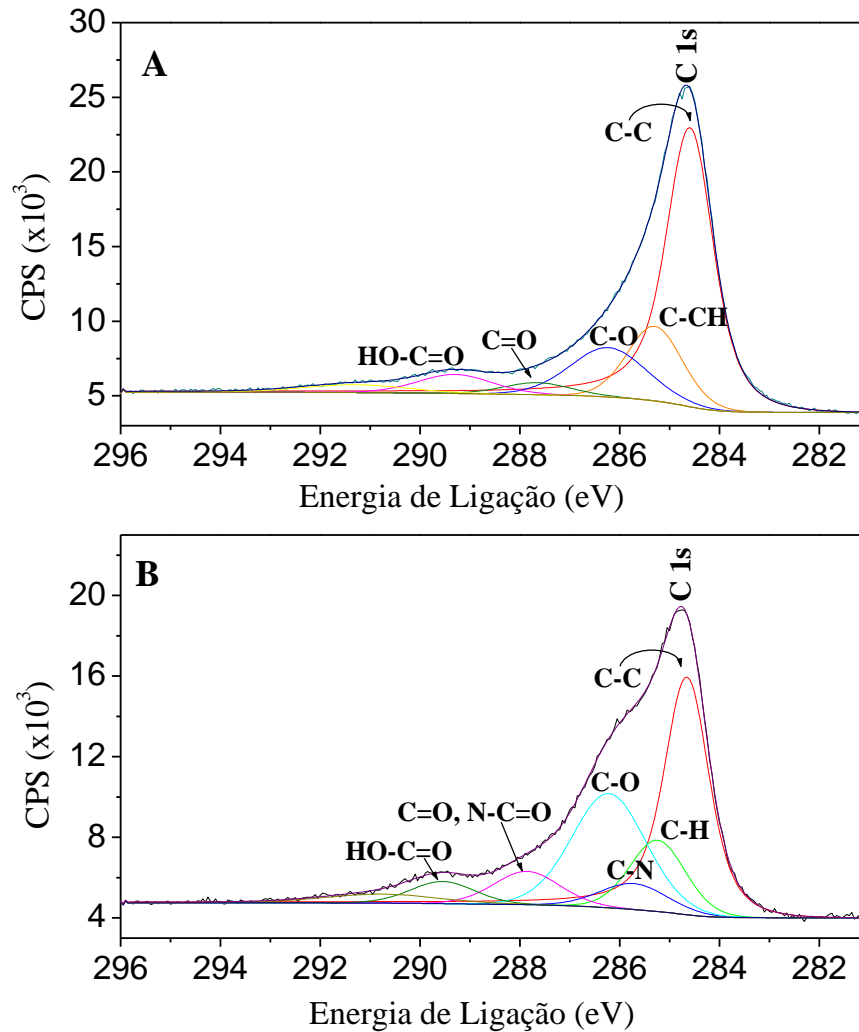
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de carbono (C 1s) para o OG e OGP, ilustrados na Figura 20 (A) e (B) respectivamente, tem como componente principal em 284,6 eV o carbono aromático (C-C  $sp^2$ ) dos planos hexagonais do grafeno [96-98]. A intensidade desse componente tanto como a intensidade do pico  $\pi$ - $\pi$  ( $\sim 291$  eV) escala com o grau da aromaticidade do sistema. O sub pico C-C  $sp^2$  precisou ser ajustado com uma função Doniach-Sunjic, com assimetria relacionada com as transições  $\pi$ - $\pi$  na fotoemissão devido a alta densidade de estados  $\pi$  no nível de Fermi do material aromático.

Na Figura 20 (A), a componente em 285,3 eV foi atribuída as ligações C-CH de uma estrutura alifática ou  $sp^3$ , que inclui uma pequena contribuição de hidrocarbonetos da contaminação superficial (medidas *ex situ*). Também pode ser identificados os grupos de éter/álcool (C-O em 286,3 eV), carbonila (C=O em 287,6 eV) e carboxila (HO-C=O em 289,35 eV).

Para amostras contendo nitrogênio (OGP - Figura 20 (B)), existe uma componente relacionada com grupos C-N em 285,8 eV [99-101], vista também como principal componente do espectro de N 1s ( $\sim 400$  eV), ilustrado na Figura 22 (B). Na parte da calda de maior energia de ligação podem ser identificados os grupos de éter/álcool (C-O em 286,3 eV), da carbonila (C=O) junto com os grupos N-C=O da funcionalização em 287,6 eV e grupos carboxílicos (HO-C=O) em 289,4 eV. Observa-se ainda no OGP, o aparecimento e o aumento da intensidade dos componentes relacionados com grupos de nitrogênio C-N e N-C=O, respectivamente, além de um aumento dos grupos de éter/álcool (C-O) [99-101], quando comparado com o OG (Figura 20 (A)). Devido a presença de nitrogênio no OGP, a fração da fase aromática do carbono é menor (42 % para OGP) quando comparada com o OG.

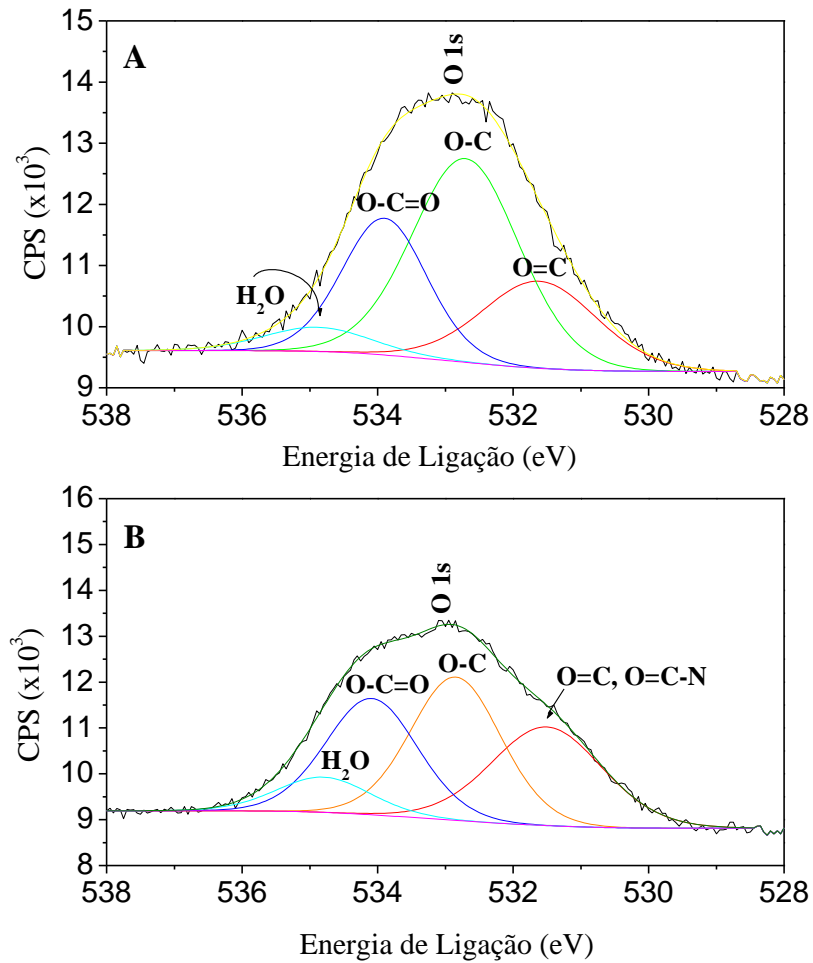
**Figura 20** - Espectros de XPS com alta resolução de C 1s para o OG (A) e OGP (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 (A) e (B) ilustra os espectros de oxigênio para OG e OGP, respectivamente. Observa-se através dos espectros, quatro componentes correspondendo aos grupos O=C em 531,5 eV, O-C em 532,8 eV, O-C=O em 534,0 eV e traços de água em ~ 535,0 eV [96-98]. Para o OGP observa-se um aumento na intensidade da componente em 531,5 eV devido a presença de grupos O=C-N.

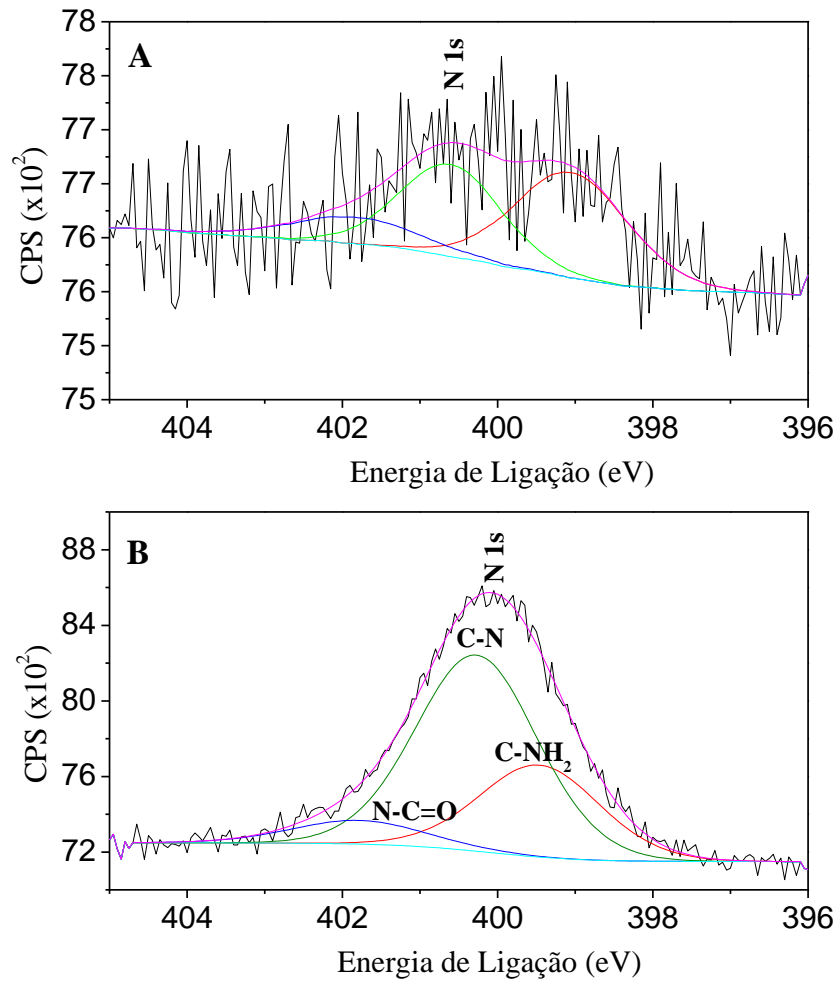
**Figura 21** - Espectros de XPS com alta resolução de O 1s para o OG (A) e OGP (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 22 (A) e (B), observa-se os espectros de nitrogênio para OG e OGP, respectivamente. Conforme esperado, no espectro de nitrogênio do OG, não foi possível encontrar qualquer componente devido à falta de nitrogênio no OG. Já para o OGP, uma parte de grupos de amina dos dendrímeros em 399,3 eV foi transformada em grupos  $-N-C=O$  devido a funcionalização dos grupos carboxílicos ( $HO-C=O$ ) do OG. A componente central em 400,1 eV pode estar relacionada com os grupos N-C e HN-C dos dendrímeros [99-101].

**Figura 22** - Espectros de XPS com alta resolução de N 1s para o OG (A) e OGP (B).

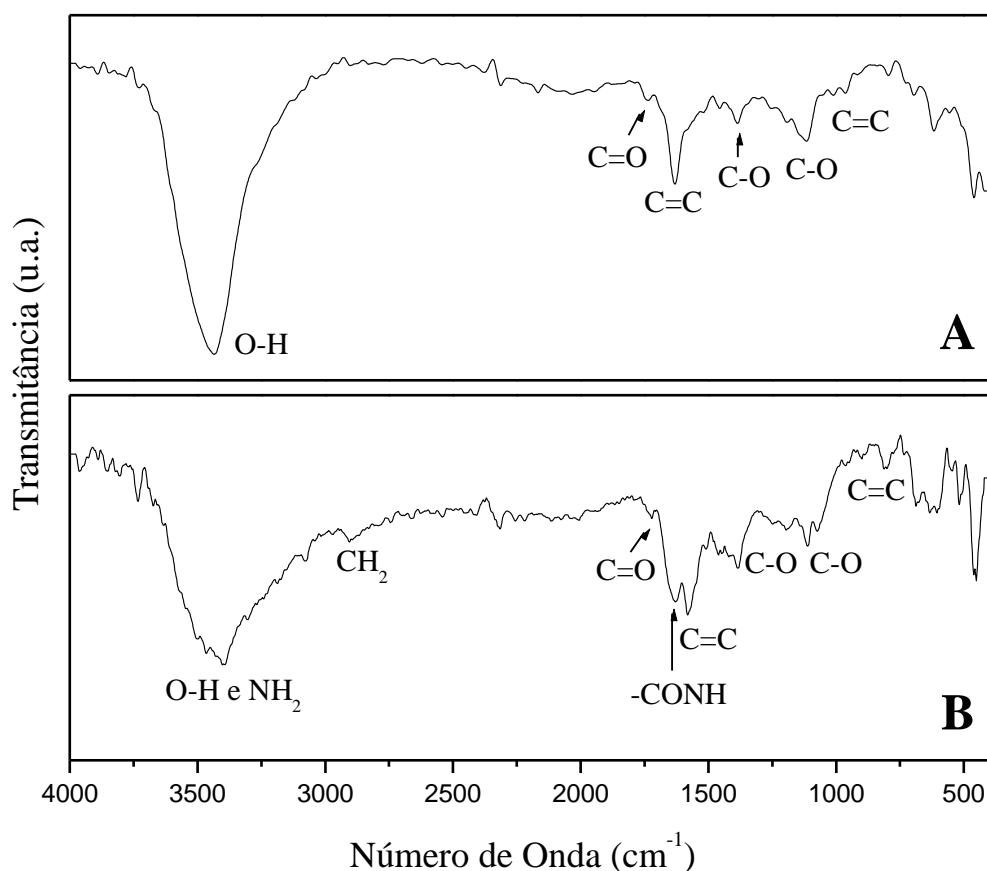


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho para as amostras de OG e OGP estão ilustrados na Figura 23 (A) e (B), respectivamente.

**Figura 23** - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) OG e (B) OGP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se através do espectro apresentado na Figura 23 (A), uma banda na região de 3713 a 3066 cm<sup>-1</sup>, característica da deformação axial dos grupos O-H, referente à absorção de água. Absorções na região de 1736 cm<sup>-1</sup> e 1630 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas às deformações axiais da ligação C=O e C=C, respectivamente [78]. Outras bandas também foram observadas em 1383 cm<sup>-1</sup> e 1115 cm<sup>-1</sup> e estão relacionadas à deformação axial assimétrica de grupos epóxido e alcóxidos (C-O) e o estiramento em 972 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao C=C da estrutura do grafeno [101, 102].

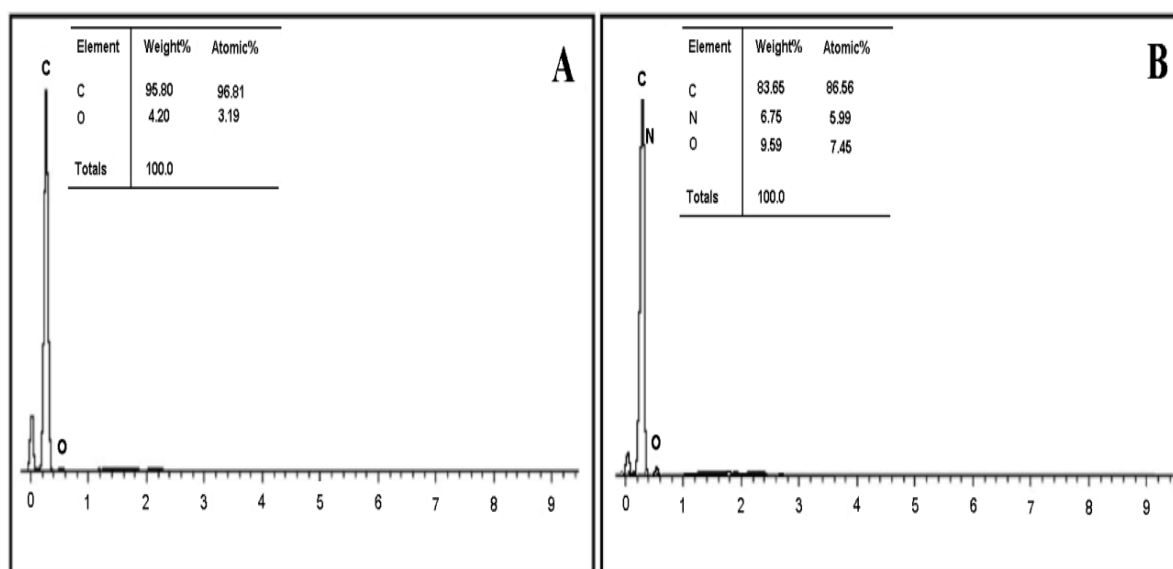
Para o OGP, conforme ilustra a Figura 23 (B), observou-se um largo pico de absorção na região de 3728 a 3058 cm<sup>-1</sup>, característicos da deformação axial dos grupos O-H e do grupo NH<sub>2</sub> presente no dendrímero [101]. Absorções na região de 2894 cm<sup>-1</sup> e 1633 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos estiramentos CH<sub>2</sub> e CONH, respectivamente, as quais são provenientes do dendrímero [101].

De acordo com o que foi observado no XPS e FTIR, pode-se afirmar que houve a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0.

### 4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDX, ilustrados nas Figuras 24 (A) e (B), para o OG e OGP, respectivamente, confirmam a presença dos elementos C e O no precursor (OG) e dos elementos C, N e O no material formado (OGP). A presença do elemento N no espectro do OGP está em concordância com os resultados obtidos por XPS, fortalecendo a ideia de que realmente ocorreu a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0, conforme foi discutido anteriormente.

**Figura 24** - Espectros de EDX para: (A) OG e (B) OGP.



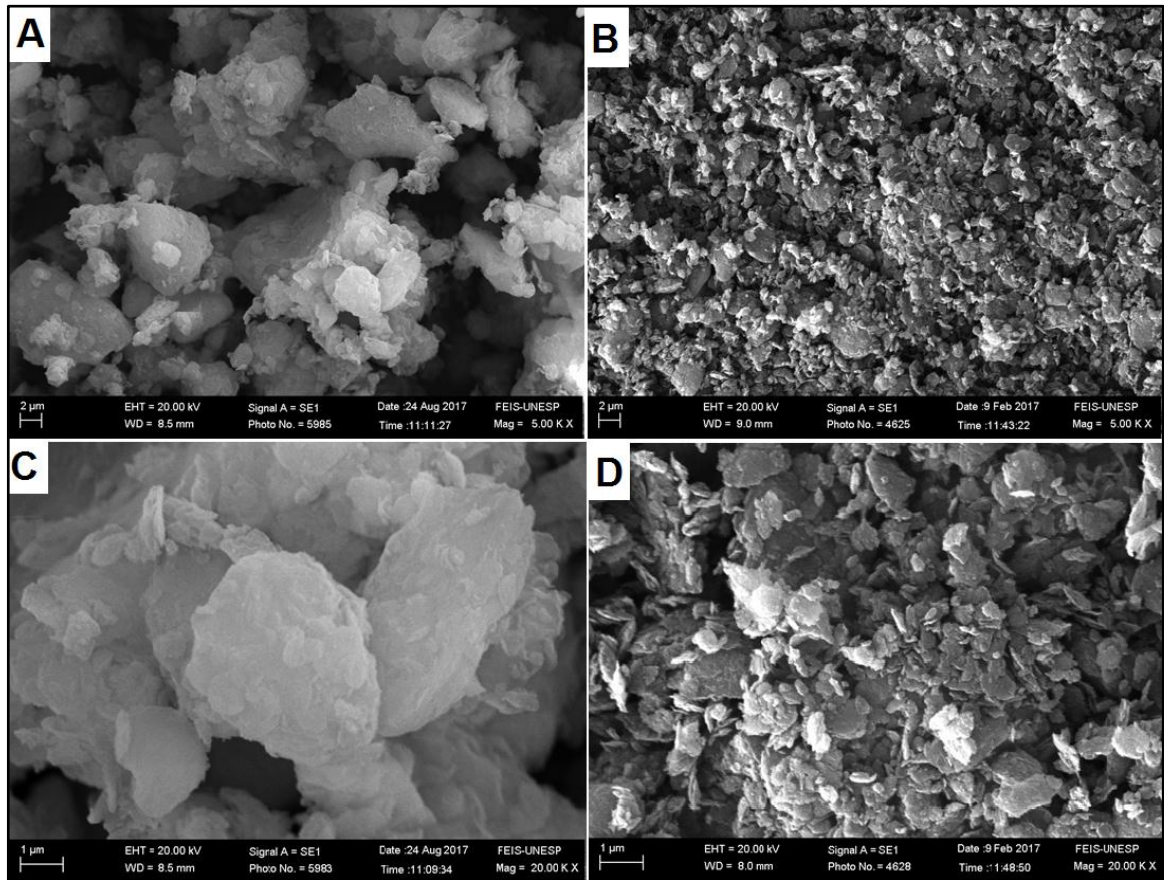
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas para o OG e OGP, com aumento de 5.000X, estão ilustradas na Figura 25 (A) e (B), respectivamente. Ao analisar as micrografias obtidas, observou-se que após a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0, o material formado (OGP) apresentou partículas menores e mais dispersas em relação ao seu precursor (OG). Essa diferença de agregação, observada na superfície dos materiais, pode ser atribuída ao processo de sonificação que foi empregado na síntese descrita no item 3.2.1.

A Figura 29 (C) e (D), ilustra as micrografias com aumento de 20.000X para o OG e OGP, respectivamente, onde é possível analisar com maior clareza as observações supramencionadas.

**Figura 25** - Micrografias com aumento de 5.000X para: (A) OG e (B) OGP; e aumento de 20.000X para: (C) OG e (D) OGP.

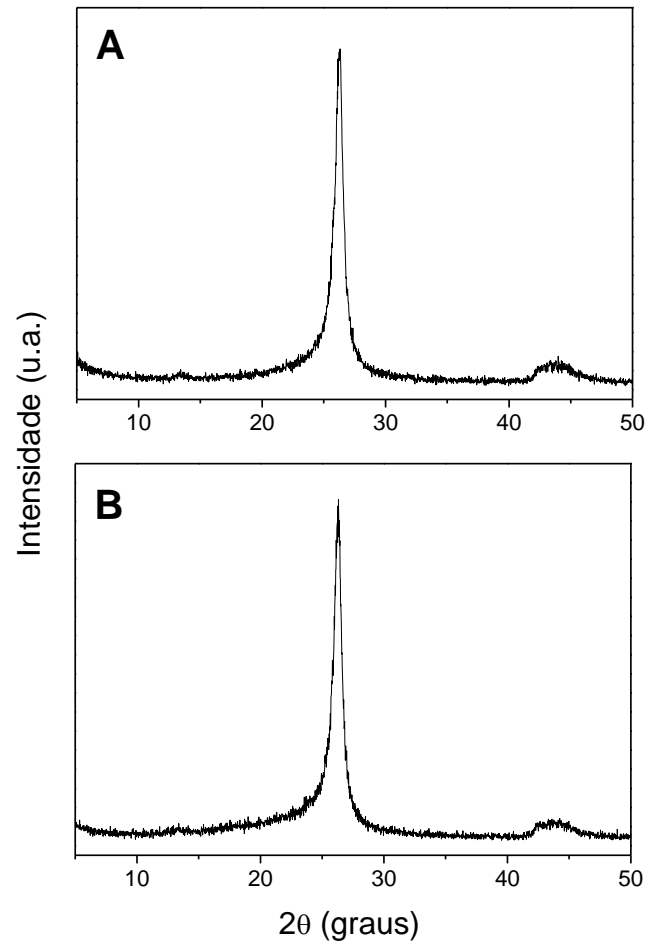


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.1.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras de OG e OGP estão ilustrados na Figura 26 (A) e (B), respectivamente.

**Figura 26** - Difratomogramas de Raios-X para: (A) OG e (B) OGP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambos os difratogramas, observou-se a presença de dois picos:  $26,27^\circ$  e  $43,51^\circ$  para o OG;  $26,31^\circ$  e  $43,57^\circ$  para o OGP. Os picos em  $\sim 26^\circ$  são atribuídos à difração do plano (002) [103], já os picos em  $\sim 43^\circ$  são atribuídos à difração do plano (101) [104].

Para calcular a altura do empilhamento ( $t$ ) e o número de camadas de grafeno ( $n$ ), foram aplicadas as Equações 4 e 5, respectivamente:

$$t = \frac{0,89 \lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$n = \frac{t}{d_{002}} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X (0,154 nm),  $\beta$  é a largura total ao meio máximo,  $\theta$  é o ângulo de difração [103] e  $d$  corresponde ao espaçamento entre as camadas; que foi calculado através da Equação 6 [105]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Eq. (6)}$$

A Tabela 2 lista os dados de DRX obtidos para o OG e OGP.

**Tabela 2** - Dados de DRX obtidos para o OG e OGP.

<b>Material</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b><math>d</math> (nm)</b>	<b><math>t</math> (nm)</b>	<b><math>n</math></b>
<b>OG</b>	26,27	0,3353	9,98	29,80
<b>OGP</b>	26,31	0,3385	10,60	31,31

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os dados listados na tabela anterior, verificou-se que após a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0, o número de camadas aumentou, resultando em uma maior altura do empilhamento. Adicionalmente, observou-se que a distância entre as camadas aumentou. Esse comportamento está em concordância com o verificado na literatura para a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero DAB-Am-16 [23].

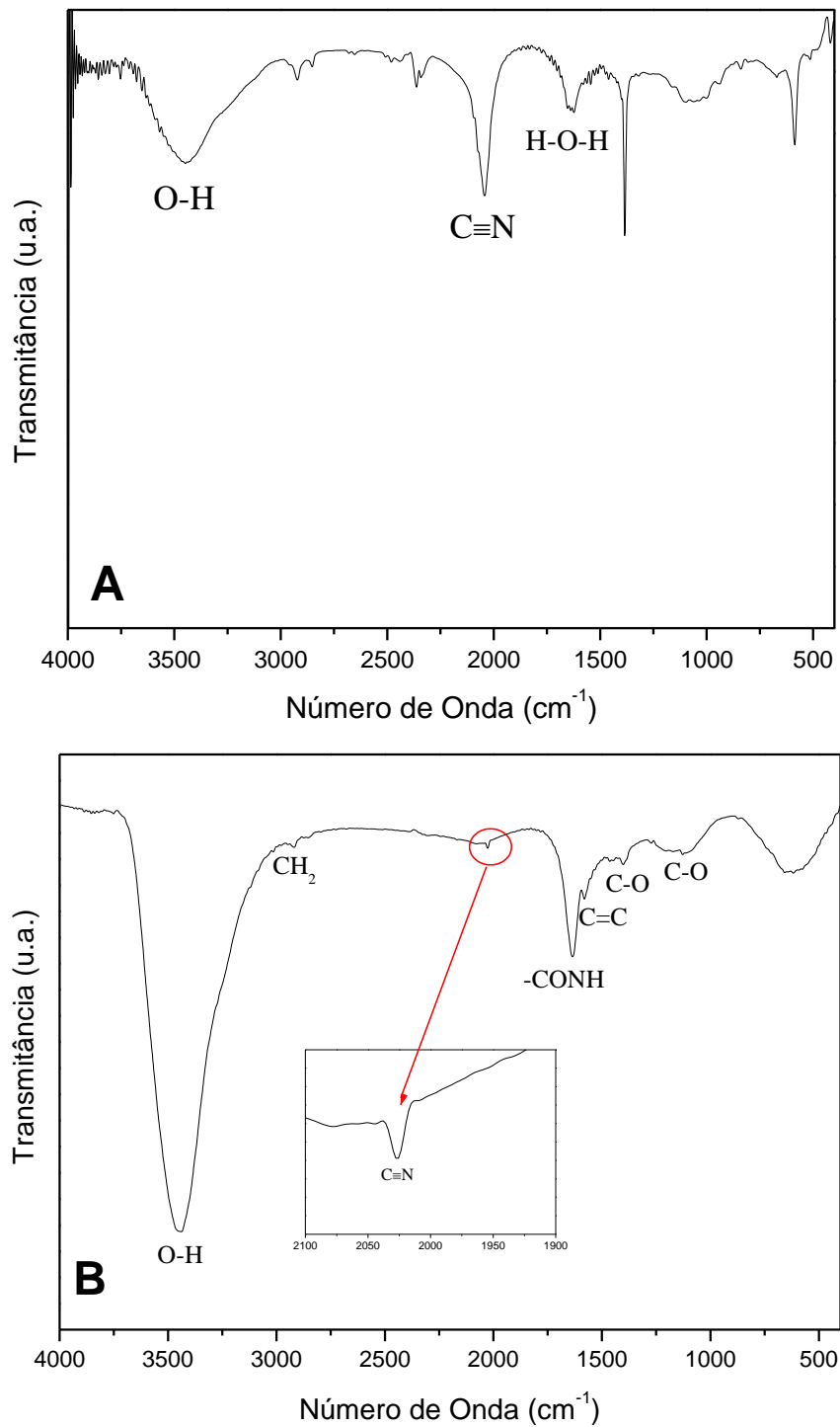
## 4.2 FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS BIMETÁLICOS

Os resultados apresentados neste item, referem-se aos complexos bimetálicos, OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce, que foram preparados conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente.

### 4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 27 (A) e (B), ilustra os espectros na região do infravermelho para o hexacianoferrato (II) de potássio (HCF(II)) e para o OGPH(II)Ce, respectivamente.

**Figura 27** - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: **(A)** HCF(II) e **(B)** OGP(II)Ce.



Fonte: Elaborado pelo autor

Observou-se no espectro apresentado na Figura 27 (A), uma banda larga na região entre 3644 a 3089  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação axial dos grupos O-H e uma banda estreita em

1620  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à ligação H-O-H da água. Além disso, o espectro apresenta vibrações importantes em torno de 2039  $\text{cm}^{-1}$ , que são referentes às vibrações da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  [78].

Para o espectro ilustrado na Figura 27 (B), foi possível identificar bandas de absorção características do material precursor (OGP), além de uma importante vibração em 2028  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  [78].

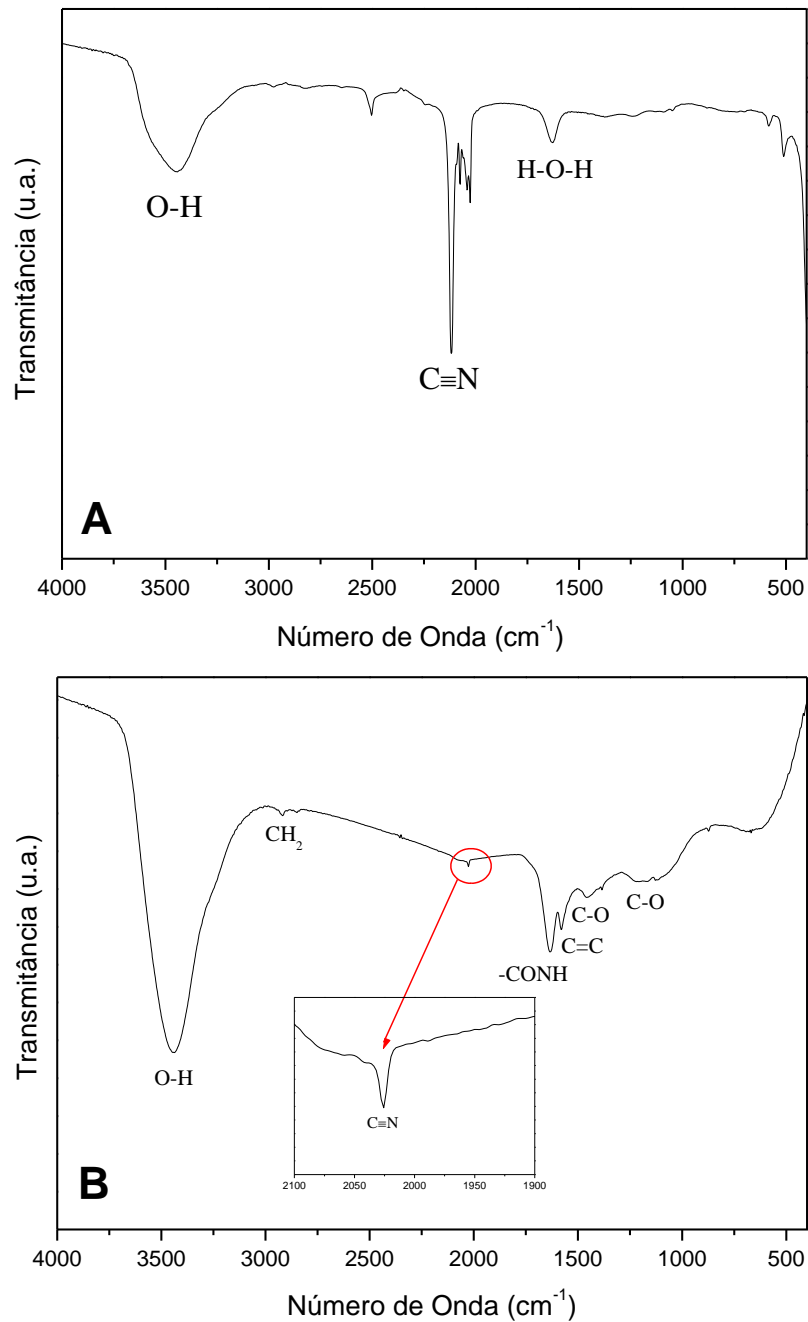
O deslocamento, para regiões de menor frequência, do estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  para o OGPH(II)Ce em relação ao seu precursor (HCF(II)), sugere a formação do complexo bimetálico (OGPH(II)Ce).

Os espectros obtidos para o hexacianoferrato (III) de potássio, HCF(III), e para o segundo complexo bimetálico formado, OGPH(III)Ce, estão ilustrados na Figura 28 (A) e (B), respectivamente.

No espectro obtido para o HCF(III), observou-se uma banda de absorção entre 3644 à 3117  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à deformação axial dos grupos O-H e uma banda estreita em 1629  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à ligação H-O-H da água. Além das bandas supracitadas, o espectro apresenta vibrações em torno de 2110  $\text{cm}^{-1}$ , que são referentes às vibrações da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  [78].

Na Figura 28 (B), é possível observar bandas características do material precursor, como discutido anteriormente, além de uma importante vibração em torno de 2025  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  [78]. O deslocamento de 85  $\text{cm}^{-1}$ , para regiões de menor frequência, em relação ao seu precursor (HCF(III)), sugere a formação do complexo bimetálico (OGPH(III)Ce).

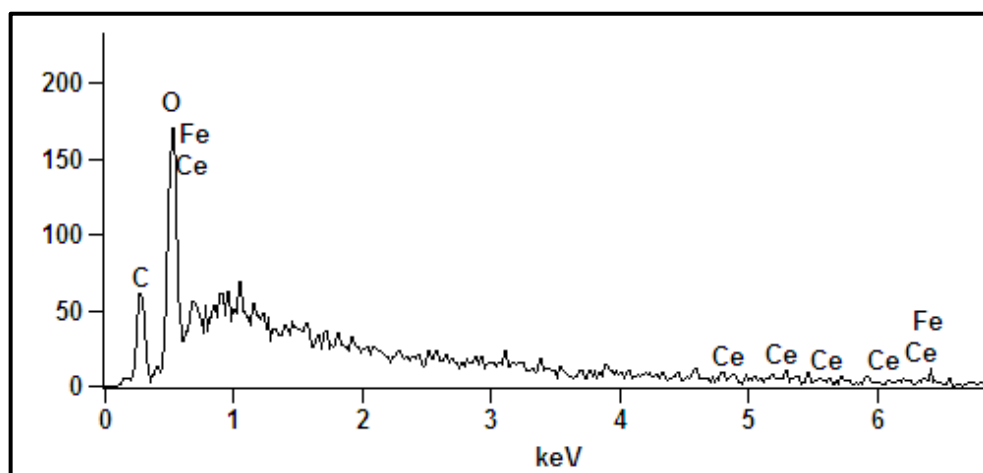
**Figura 28** - Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) HCF(III) e (B) OGP(III)Ce.



Fonte: Elaborado pelo autor.

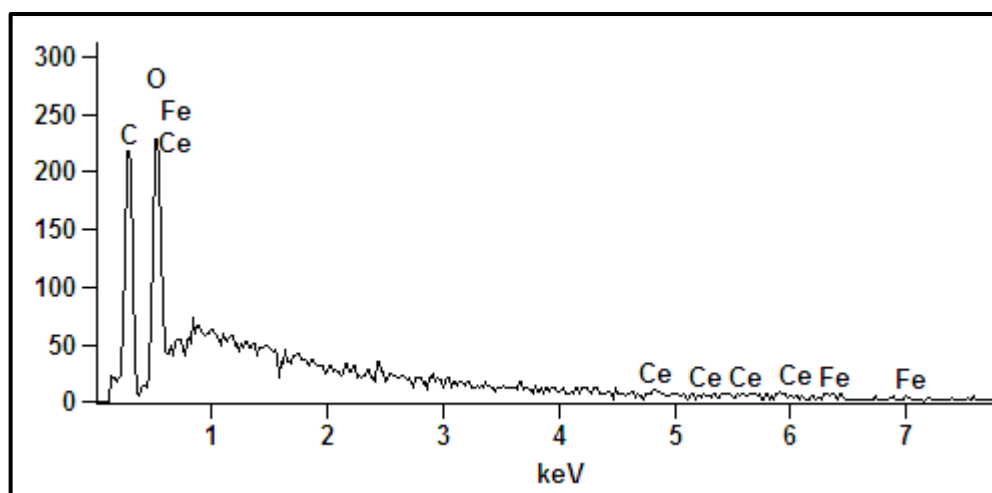
#### 4.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A Figura 29 ilustra o espectro EDX após a reação do OGP com o hexacianoferrato (II) de potássio e posterior reação com nitrato de cério (III), formando o OGP(II)Ce.

**Figura 29** - Espectro EDX para o OGP(HII)Ce.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro obtido após a reação do OGP com hexacianoferrato (III) de potássio e subsequente reação com nitrato de cério (III), para formar o OGP(HIII)Ce, está ilustrado na Figura 30.

**Figura 30** - Espectro EDX para o OGP(HIII)Ce.

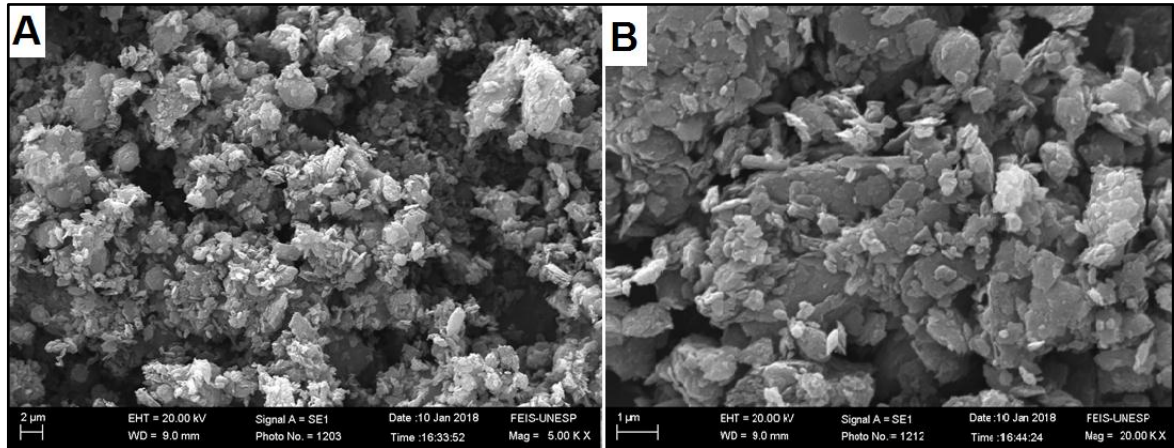
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambos os espectros, foi possível identificar a presença dos elementos: C, O, Fe e Ce. Os resultados obtidos nessa análise, juntamente com os deslocamentos verificados no FTIR para a ligação  $C\equiv N$ , permitem inferir que houve a complexação do OGP com o hexacianoferrato (II) e (III) de potássio, bem como com íons metálicos de  $Ce^{3+}$ .

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

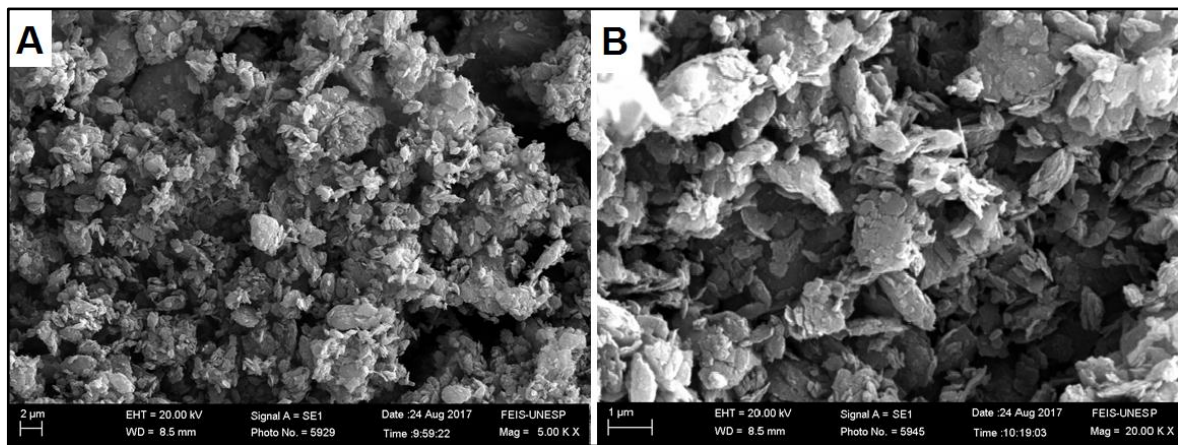
As micrografias obtidas para o OGP(II)Ce e OGP(III)Ce, estão ilustradas nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

**Figura 31** - Micrografias com aumento de 5.000X (A) e 20.000X (B) para o OGP(II)Ce.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 32** - Micrografias com aumento de 5.000X (A) e 20.000X (B) para o OGP(III)Ce.



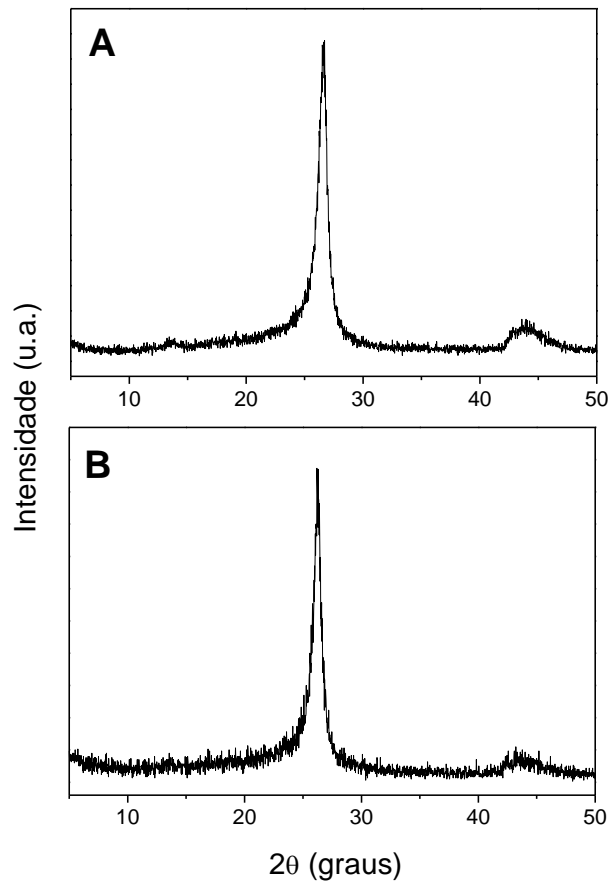
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar as micrografias obtidas, observou-se que os materiais híbridos formados, apresentaram características superficiais semelhantes à matriz (OGP).

#### 4.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras de OGP(II)Ce e OGP(III)Ce estão ilustrados na Figura 33 (A) e (B), respectivamente.

**Figura 33** - Difratogramas de Raios-X para: (A) OGP(II)Ce e (B) OGP(III)Ce.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as amostras de OGP(II)Ce e OGP(III)Ce, também foi possível observar a presença de dois picos: 26,71 ° e 43,98 °; 26,19 ° e 43,64 °, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, os picos em ~ 26 ° são atribuídos à difração do plano (002) [103] e os picos em ~ 43 ° são atribuídos à difração do plano (101) [104].

Os dados extraídos dos difratogramas encontram-se listados na Tabela 3, onde é possível verificar que o espaçamento entre as camadas ( $d$ ), altura do empilhamento ( $t$ ) e número de camadas de grafeno ( $n$ ) também aumentou, seguindo o mesmo comportamento que foi verificado para o OG e OGP (Tabela 2).

**Tabela 3** - Dados de DRX obtidos para o OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce.

<b>Material</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b><i>d</i> (nm)</b>	<b><i>t</i> (nm)</b>	<b><i>n</i></b>
<b>OGPH(II)Ce</b>	26,71	0,3335	16,17	48,79
<b>OGPH(III)Ce</b>	26,19	0,3400	13,25	38,97

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

#### 4.3.1 Estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce

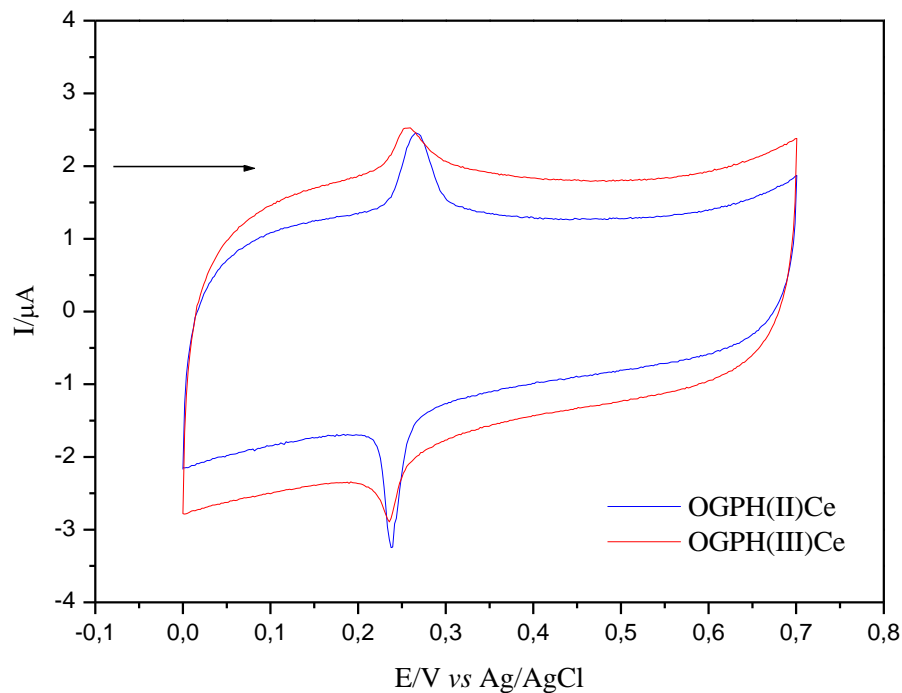
Para caracterizar e otimizar o sistema eletroquímico utilizado (item 3.3.6.1), fez-se necessário um estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce.

Foram preparadas várias composições (10, 20, 30 e 40 % (m/m)) de grafite/modificador, sendo que a melhor performance voltamétrica foi alcançada com uma pasta a 10 % (m/m) para ambos os materiais.

A caracterização eletroquímica dos materiais supracitados, utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi efetuada em uma janela de potencial entre 0,0 a 0,7 V. Os eletrodos contendo pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce (Figura 34), exibiram um único par redox com  $E^{\theta} = 0,26$  e  $0,25$  V (vs Ag/AgCl), respectivamente, atribuídos ao processo  $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$  em presença de cério (III), e estão em concordância com os dados descritos na literatura para eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de cério [106, 107].

Os voltamogramas do OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce foram praticamente similares, porém, a performance do OGPH(II)Ce foi melhor comparativamente ao OGPH(III)Ce, pois no primeiro, as intensidades de corrente anódica e catódica foram maiores e seus respectivos picos foram mais definidos.

**Figura 34** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce ( $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A performance diferenciada dos voltamogramas comuns (Figura 13), pode ser explicada pelo fato de que os eletrodos baseados em grafeno podem aumentar de 20 a 30 % a capacitância de supercapacitores. Como o grafeno possui uma elevada área superficial, possibilita uma maior capacidade de armazenamento de íons dos eletrólitos utilizados [108], portanto, a performance “retangular” do voltamograma obtido pode estar relacionada ao comportamento capacitivo desse material [109, 110].

Após estudar o comportamento voltamétrico dos sistemas, foram realizados estudos para averiguar as melhores condições experimentais para o eletrodo de pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce.

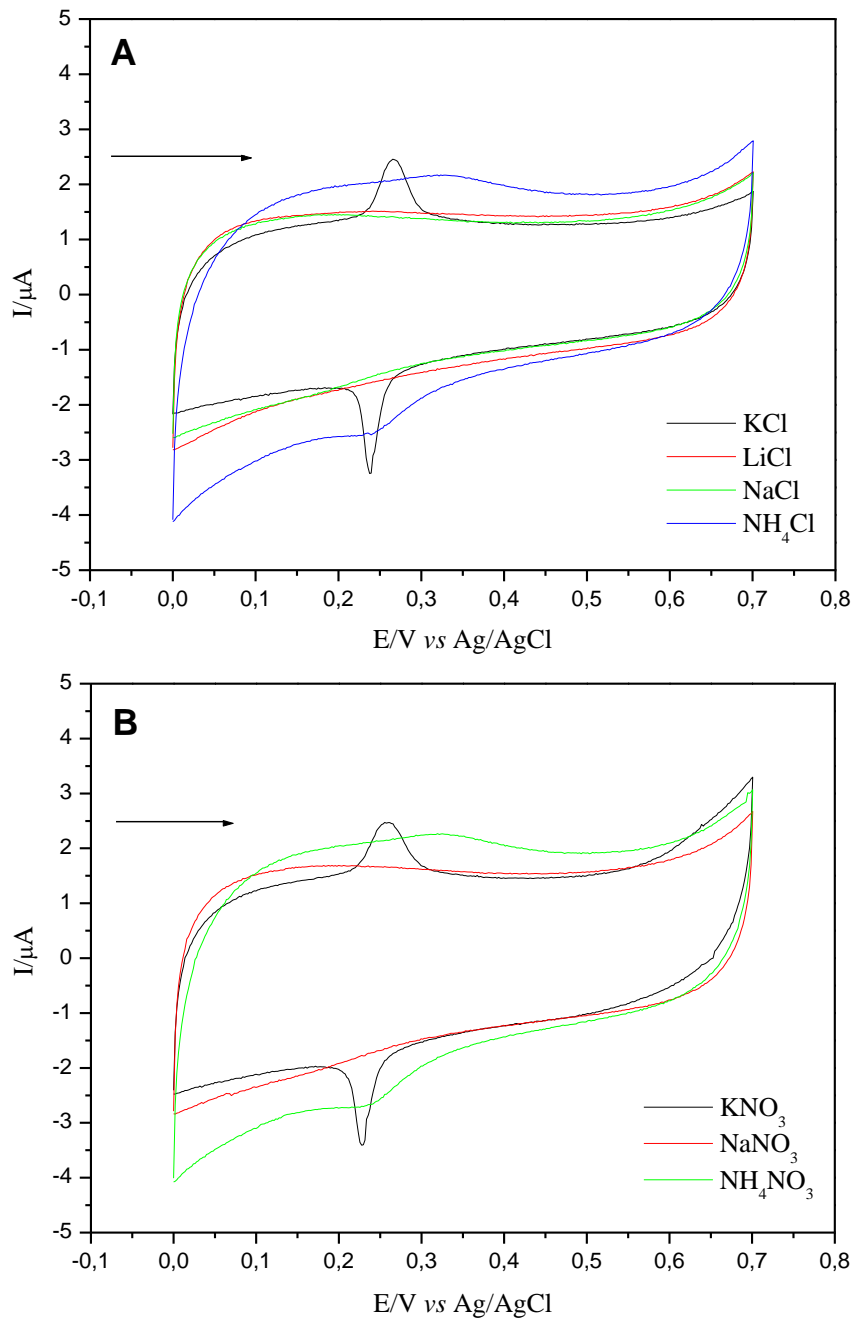
### 4.3.2 Sistema OGPH(II)Ce

#### 4.3.2.1 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions provenientes dos eletrólitos de suporte

Para averiguar se o OGPH(II)Ce apresentou as características estruturais dos compostos análogos ao Azul da Prússia, ou seja, se os materiais modificados possuem um retículo cristalino que é dependente da natureza dos cátions, realizou-se um estudo sobre a

influência dos cátions e ânions provenientes dos eletrólitos de suporte. Para estes experimentos, diferentes sais de cloretos (Figura 35 (A)) e nitratos (Figura 35 (B)) foram testados, tais como: KCl, LiCl, NaCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

**Figura 35** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, LiCl, NaCl e  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; **(B)**  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a Figura 35 (A) e (B), observou-se que a natureza dos cátions e ânions afetaram a performance dos voltamogramas. Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce na presença dos eletrólitos de suporte KCl e KNO<sub>3</sub>, apresentaram par redox bem definidos; porém, os outros eletrólitos testados praticamente inibiram o processo redox. Isso pode ser explicado pelo fato de que o cátion K<sup>+</sup> além de possuir um raio de hidratação menor que os cátions Na<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> (Tabela 4), apresenta maior mobilidade iônica em relação ao cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e, por isso, se difunde com maior facilidade entre as cavidades do retículo cristalino supostamente formado, resultando em uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo modificado [111].

Os principais parâmetros eletroquímicos, obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes eletrólitos de suporte, estão listados na Tabela 4. Não foi possível calcular os parâmetros de alguns voltamogramas devido a má pronúncia dos pares redox.

**Tabela 4** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes eletrólitos de suporte (1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; 10% m/m).

Eletrólito	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sup>0'</sup> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	0,98	- 1,89	0,52	0,27	0,24	0,26	0,03	0,24
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	0,36
LiCl	-	-	-	-	-	-	-	0,47
KNO <sub>3</sub>	0,84	- 1,67	0,50	0,26	0,23	0,24	0,03	0,24
NaNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,36
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,24
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	-	-	-	-	-	0,24

\* [112]

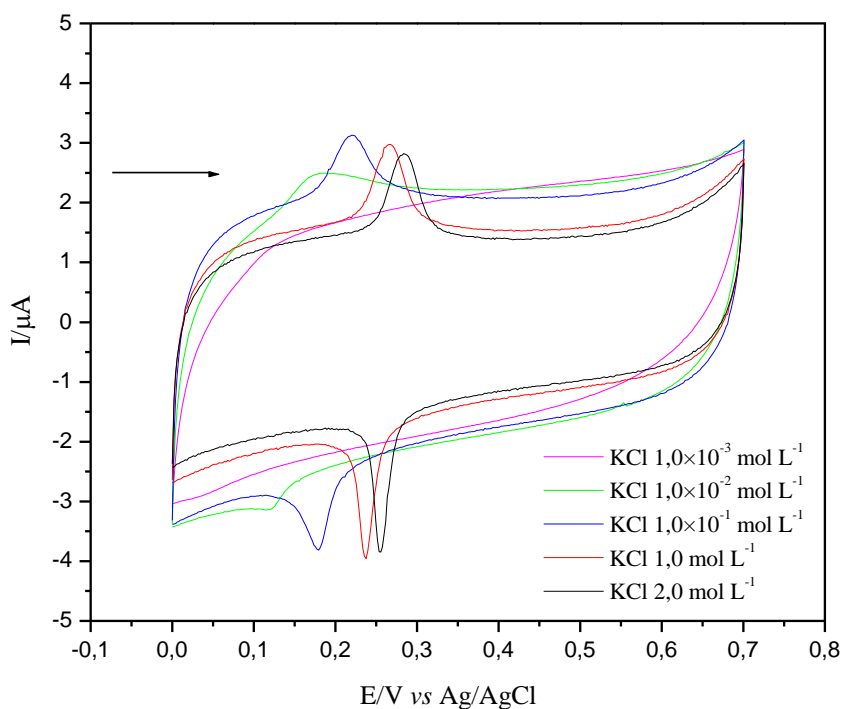
Fonte: Elaborado pelo autor.

Levando em consideração o custo e a facilidade de aquisição, o eletrólito de suporte escolhido para os estudos subsequentes foi o KCl.

#### 4.3.2.2 Estudo sobre a influência das concentrações do eletrólito de suporte

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl ( $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) estão ilustrados na Figura 36.

**Figura 36** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV}$ ;  $10 \% \text{ (m/m)}$ ).

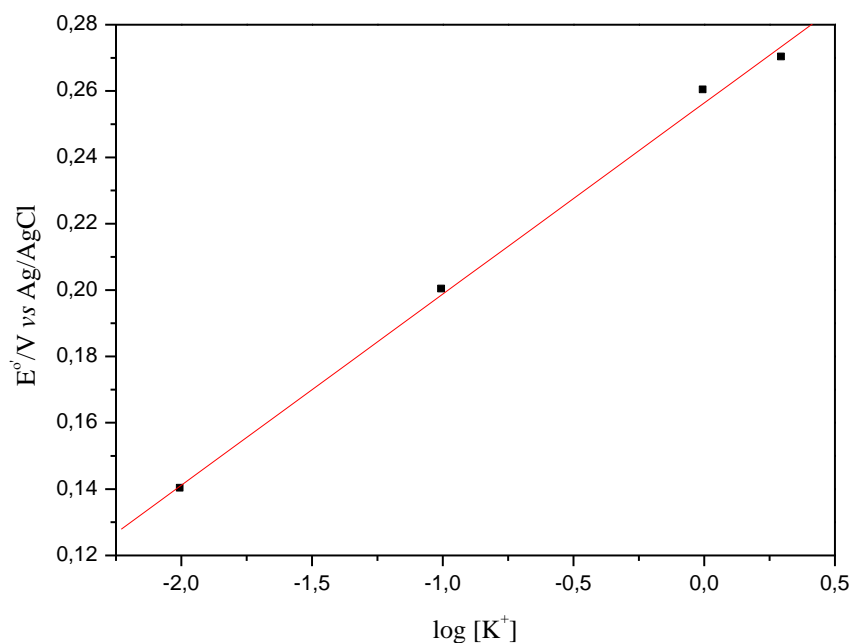


Fonte: Elaborado pelo autor.

Após os estudos realizados, observou-se que em baixa concentração molar ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) a pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce não apresentou par redox definido. Além disso, verificou-se um deslocamento do  $E^{\theta'}$  para valores mais positivos (0,14 a 0,27 V) à medida que a concentração do eletrólito de suporte aumenta, indicando a participação do cátion  $\text{K}^+$  no processo redox.

A Figura 37 ilustra o gráfico do  $E^{\theta'}$  vs o log da concentração do eletrólito de suporte ( $\text{K}^+$ ), onde estabeleceu-se uma relação linear, verificando que o processo redox é altamente dependente da concentração de  $\text{K}^+$ . O coeficiente angular da reta foi de 57 mV por década de concentração de KCl, sugerindo que um elétron está envolvido no processo.

**Figura 37** - Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em função do log da concentração de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos experimentos voltamétricos realizados estão listados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)).

Concentração mol L <sup>-1</sup>	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sup>θ</sup> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)
<b>1,0×10<sup>-2</sup></b>	0,21	- 0,42	0,50	0,17	0,12	0,14	0,05
<b>1,0×10<sup>-1</sup></b>	0,76	- 1,36	0,56	0,22	0,18	0,20	0,04
<b>1,0</b>	1,12	- 2,21	0,51	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>2,0</b>	1,18	- 2,33	0,51	0,28	0,26	0,27	0,02

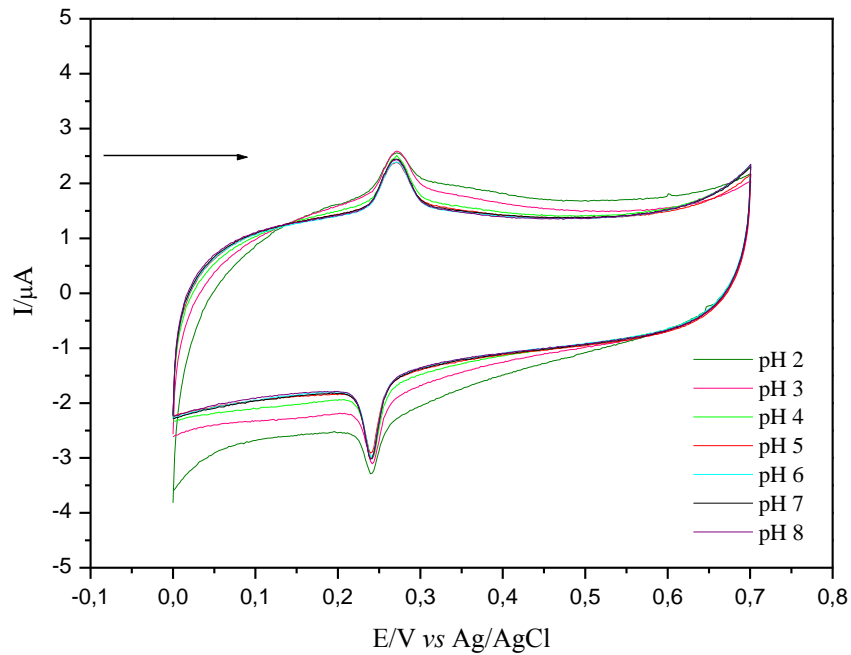
Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os resultados obtidos nesse estudo, verificou-se que a melhor concentração do eletrólito de suporte para os estudos posteriores foi de 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

### 4.3.2.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas do eletrólito de suporte

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) estão ilustrados na Figura 38.

**Figura 38** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os parâmetros eletroquímicos obtidos (Tabela 6), verificou-se que o  $E^{\theta}$  não foi dependente do pH, pois manteve-se em 0,26 V. Dessa forma, o pH 7,0 foi escolhido para os estudos subsequentes por estar próximo ao desejado para estudos em meio biológico.

**Tabela 6** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; 10 % (m/m)).

<b>pH</b>	<b>I<sub>pa</sub></b> ( <b>μA</b> )	<b>I<sub>pc</sub></b> ( <b>μA</b> )	<b> I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> </b>	<b>E<sub>pa</sub></b> ( <b>V</b> )	<b>E<sub>pc</sub></b> ( <b>V</b> )	<b>E<sup>0'</sup></b> ( <b>V</b> )	<b>ΔE<sub>p</sub></b> ( <b>V</b> )
<b>2</b>	0,56	- 1,00	0,56	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>3</b>	0,65	- 1,20	0,54	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>4</b>	0,73	- 1,33	0,55	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>5</b>	0,76	- 1,36	0,56	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>6</b>	0,82	- 1,46	0,56	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>7</b>	0,83	- 1,46	0,57	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>8</b>	0,85	- 1,47	0,58	0,27	0,24	0,26	0,03

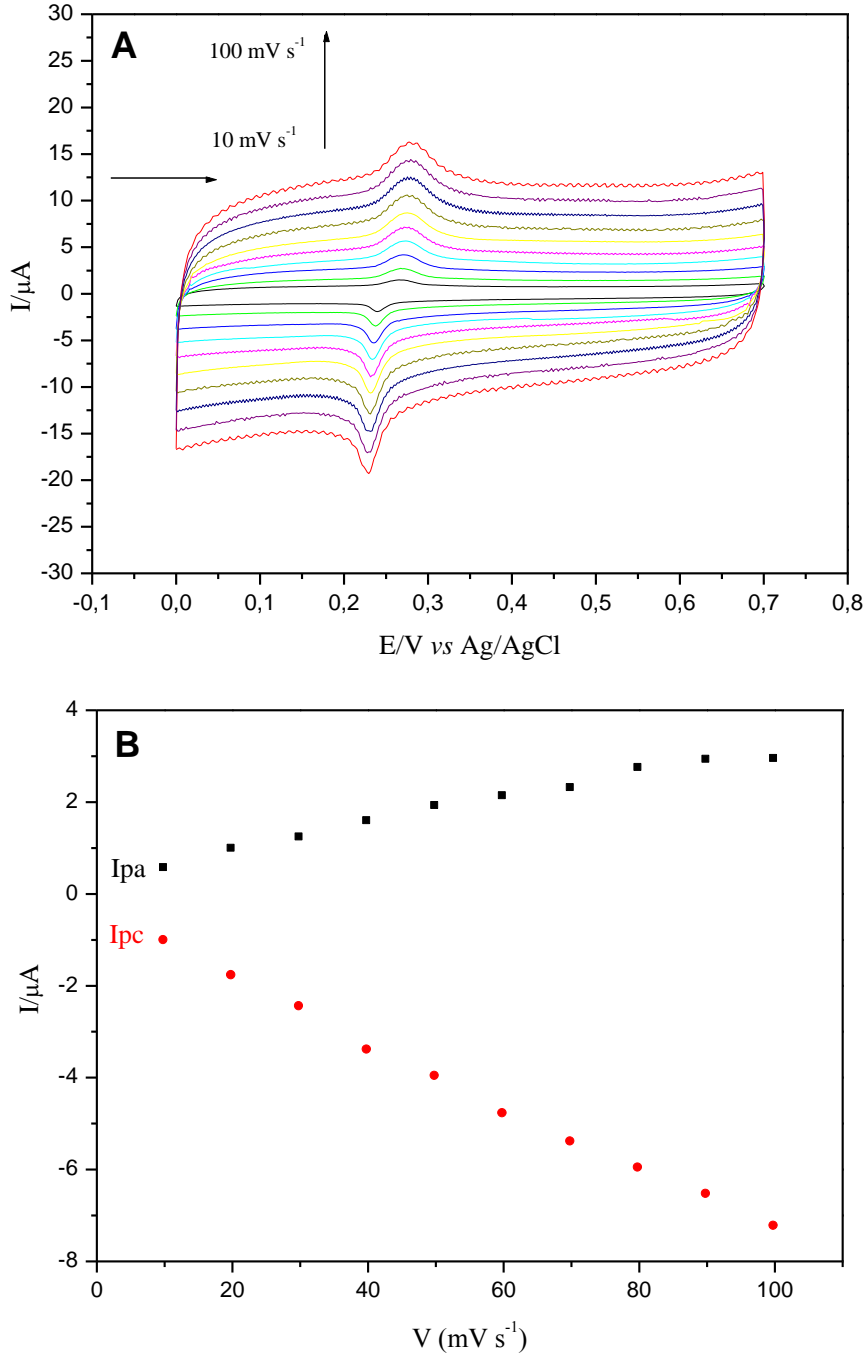
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### **4.3.2.4 Estudo sobre a influência das velocidades de varredura**

Os voltamogramas cíclicos obtidos a partir do estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s<sup>-1</sup>) estão ilustrados na Figura 39 (A), onde observa-se que, à medida que a velocidade de varredura do sistema aumenta, ocorre, conseqüentemente, um aumento na intensidade das correntes de anódica e catódica. Adicionalmente, verificou-se que o aumento da velocidade proporciona um aumento na resistência do material, e o  $E^{0'}$  se mantém em 0,26 V.

A dependência linear entre a intensidade da corrente do pico anódico/catódico e a velocidade de varredura (Figura 39 (B)), caracteriza um processo adsorativo [61].

**Figura 39 - (A)** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; 10 % m/m; pH 7,0). **(B)** Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos em função da velocidade de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após obter os voltamogramas cíclicos, foram retirados os parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce (Tabela 7). Desses estudos, verificou-se o  $\Delta\text{EP}$  aumenta  $\sim 20 \text{ mV}$  à medida que a velocidade de varredura aumenta, sugerindo que o

sistema é “*quasi*” reversível [113]. Os resultados obtidos permitiram escolher a velocidade de 20 mV s<sup>-1</sup>.

**Tabela 7** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L; pH 7,0; 10 % (m/m)).

<b>Velocidade</b> <b>mV</b>	<b>I<sub>pa</sub></b> <b>(μA)</b>	<b>I<sub>pc</sub></b> <b>(μA)</b>	<b> I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> </b>	<b>E<sub>pa</sub></b> <b>(V)</b>	<b>E<sub>pc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>E<sup>0'</sup></b> <b>(V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub></b> <b>(V)</b>
<b>10</b>	0,55	- 1,03	0,53	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>20</b>	0,97	- 1,79	0,54	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>30</b>	1,22	- 2,47	0,49	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>40</b>	1,57	- 3,41	0,46	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>50</b>	1,90	- 3,98	0,48	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>60</b>	2,12	- 4,80	0,44	0,27	0,24	0,26	0,03
<b>70</b>	2,29	- 5,41	0,42	0,28	0,23	0,26	0,05
<b>80</b>	2,73	- 5,98	0,46	0,28	0,23	0,26	0,05
<b>90</b>	2,91	- 6,55	0,44	0,28	0,23	0,26	0,05
<b>100</b>	2,93	- 7,25	0,40	0,28	0,23	0,26	0,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

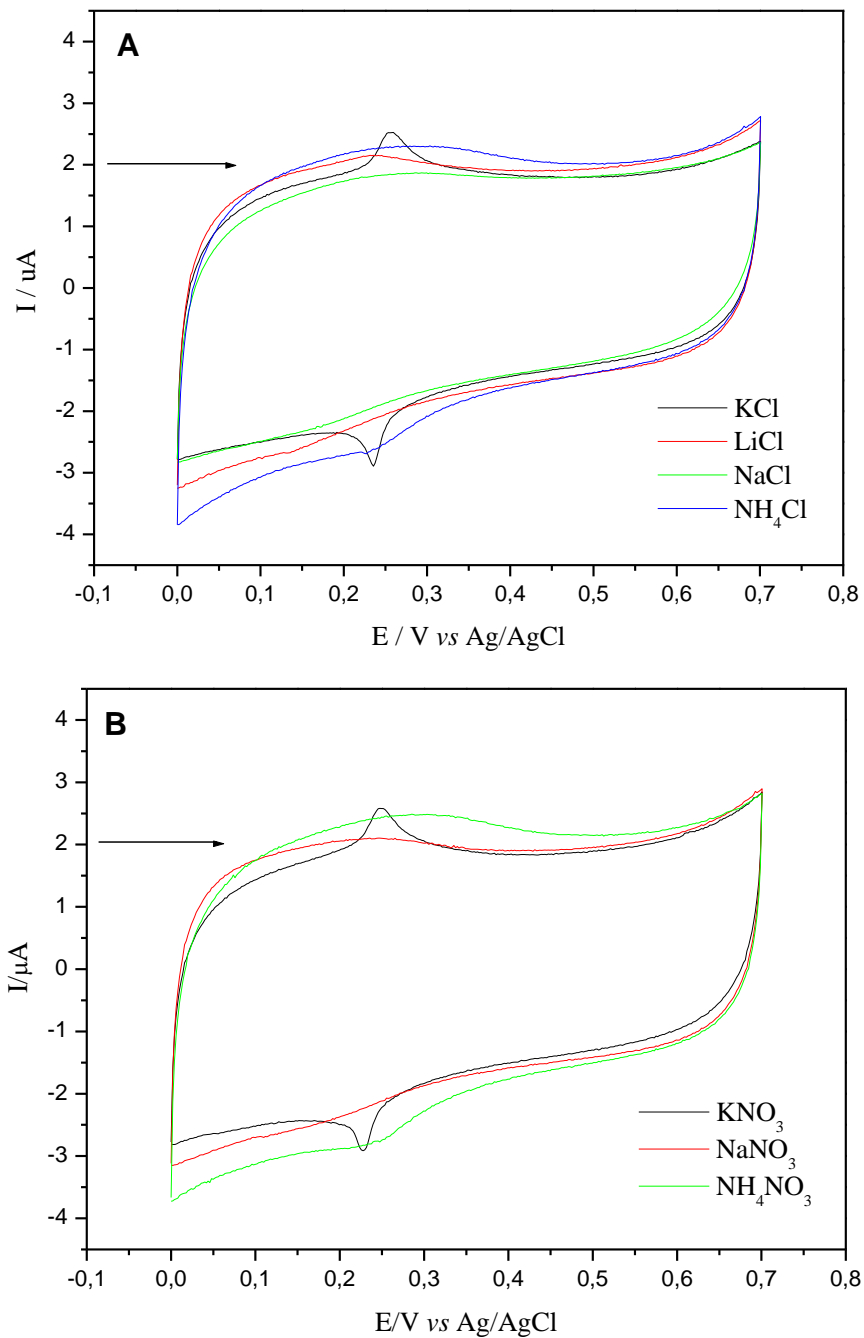
#### 4.3.3 Sistema OGPH(III)Ce

Para caracterizar e otimizar esse sistema, foram empregados os mesmos materiais e métodos utilizados no sistema OGPH(II)Ce (item 4.3.2).

##### 4.3.3.1 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions provenientes dos eletrólitos de suporte

A Figura 40 (A) e (B) ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes sais de cloretos e nitratos, respectivamente.

**Figura 40** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, LiCl, NaCl e NH<sub>4</sub>Cl; **(B)** KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após obter os voltamogramas cíclicos, foram retirados os parâmetros eletroquímicos dos mesmos. Os valores estão listados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes eletrólitos de suporte ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% m/m).

Eletrólito	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E^{0'}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	0,50	- 1,01	0,50	0,26	0,24	0,25	0,02	0,24
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	0,36
LiCl	-	-	-	-	-	-	-	0,47
KNO <sub>3</sub>	0,47	- 0,89	0,53	0,25	0,23	0,24	0,02	0,24
NaNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,36
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,24
NH <sub>4</sub> Cl	-	-	-	-	-	-	-	0,24

\* [112]

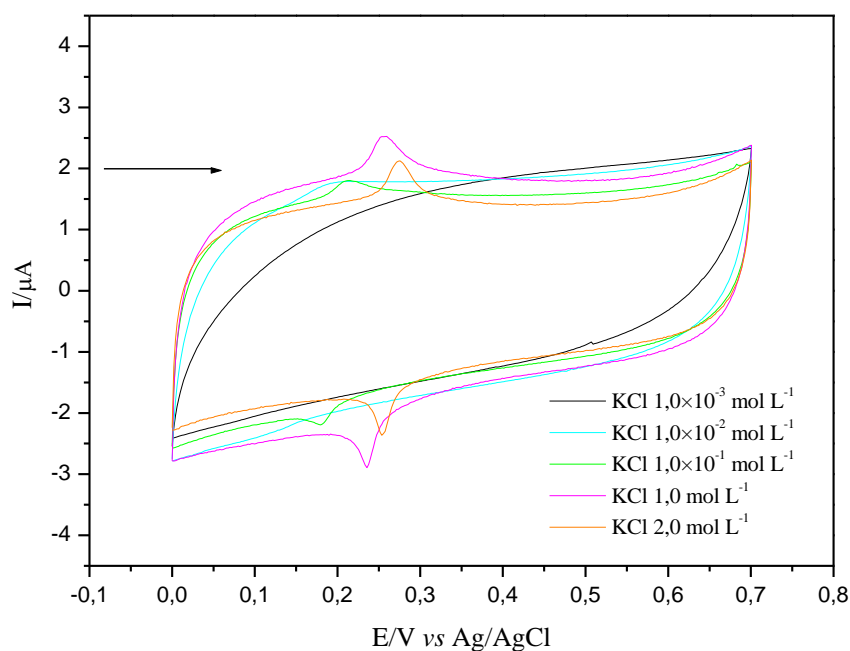
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que a resposta voltamétrica do eletrodo de pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes eletrólitos de suporte foi semelhante a resposta obtida para o sistema OGP(II)Ce. Em vista disso, o eletrólito de suporte escolhido para os estudos posteriores foi o KCl.

#### 4.3.3.2 Estudo sobre a influência das concentrações do eletrólito de suporte

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl ( $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) estão ilustrados na Figura 41.

**Figura 41** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV}$ ; 10 % (m/m)).

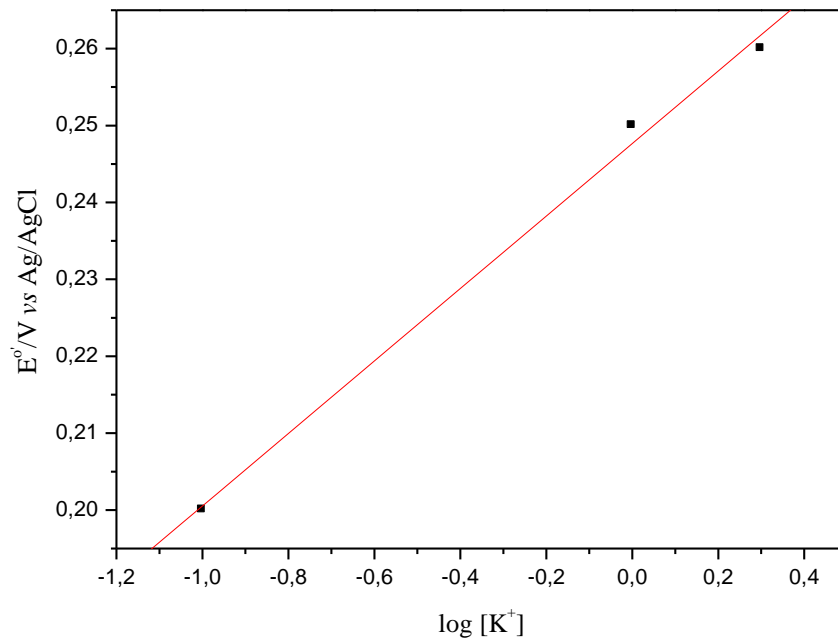


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os voltamogramas obtidos nesse estudo e compará-los com o sistema OGP(II)Ce, pode-se notar que não foi possível obter um par redox na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , porém, a resposta voltamétrica para as outras concentrações estudadas foi semelhante ao sistema anterior (OGP(II)Ce). Adicionalmente, foi verificado que o  $E^{\theta'}$  também se desloca para valores mais positivos (0,20 a 0,26 V) à medida que a concentração do eletrólito de suporte aumenta, indicando a participação do cátion  $\text{K}^+$  no processo redox.

A Figura 42 ilustra o gráfico do  $E^{\theta'}$  vs o log da concentração do eletrólito de suporte ( $\text{K}^+$ ), onde estabeleceu-se uma relação linear, verificando-se que o processo redox é altamente dependente da concentração de  $\text{K}^+$ . O coeficiente angular da reta foi de 47 mV por década de concentração de KCl, sugerindo que um elétron está envolvido no processo.

**Figura 42** - Potencial médio ( $E^{\theta'}$ ) da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em função do log da concentração de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os principais parâmetros eletroquímicos estão listados na Tabela 9.

**Tabela 9** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes concentrações de KCl ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10% (m/m)).

Concentração mol L <sup>-1</sup>	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sup>θ'</sup> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)
1,0×10 <sup>-1</sup>	0,15	- 0,37	0,41	0,21	0,18	0,20	0,03
1,0	0,50	- 1,01	0,50	0,26	0,24	0,25	0,02
2,0	0,49	- 0,89	0,55	0,27	0,25	0,26	0,02

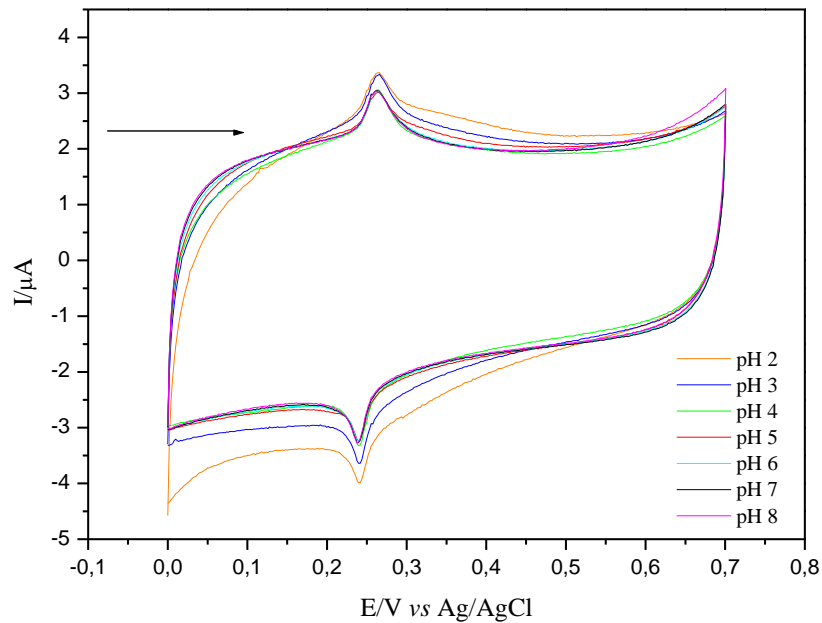
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os resultados obtidos, verificou-se que a melhor concentração do eletrólito de suporte para os experimentos posteriores foi de 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas do eletrólito de suporte

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) estão ilustrados na Figura 43.

**Figura 43** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGPH(III)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos por meio dos voltamogramas estão listados na Tabela 10, onde é possível verificar que o  $E^{\theta}$  não foi dependente do pH e manteve-se em 0,25 V. Em vista disso, o pH 7,0 foi escolhido para os estudos subsequentes.

**Tabela 10** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; 10 % (m/m)).

pH	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	E <sup>0'</sup> (V)	ΔE <sub>p</sub> (V)
2	0,57	- 0,90	0,63	0,26	0,24	0,25	0,02
3	0,65	- 1,18	0,55	0,26	0,24	0,25	0,02
4	0,61	- 1,26	0,48	0,26	0,24	0,25	0,02
5	0,58	- 1,13	0,51	0,26	0,24	0,25	0,02
6	0,66	- 1,16	0,57	0,26	0,24	0,25	0,02
7	0,65	- 1,23	0,53	0,26	0,24	0,25	0,02
8	0,66	- 1,26	0,52	0,26	0,24	0,25	0,02

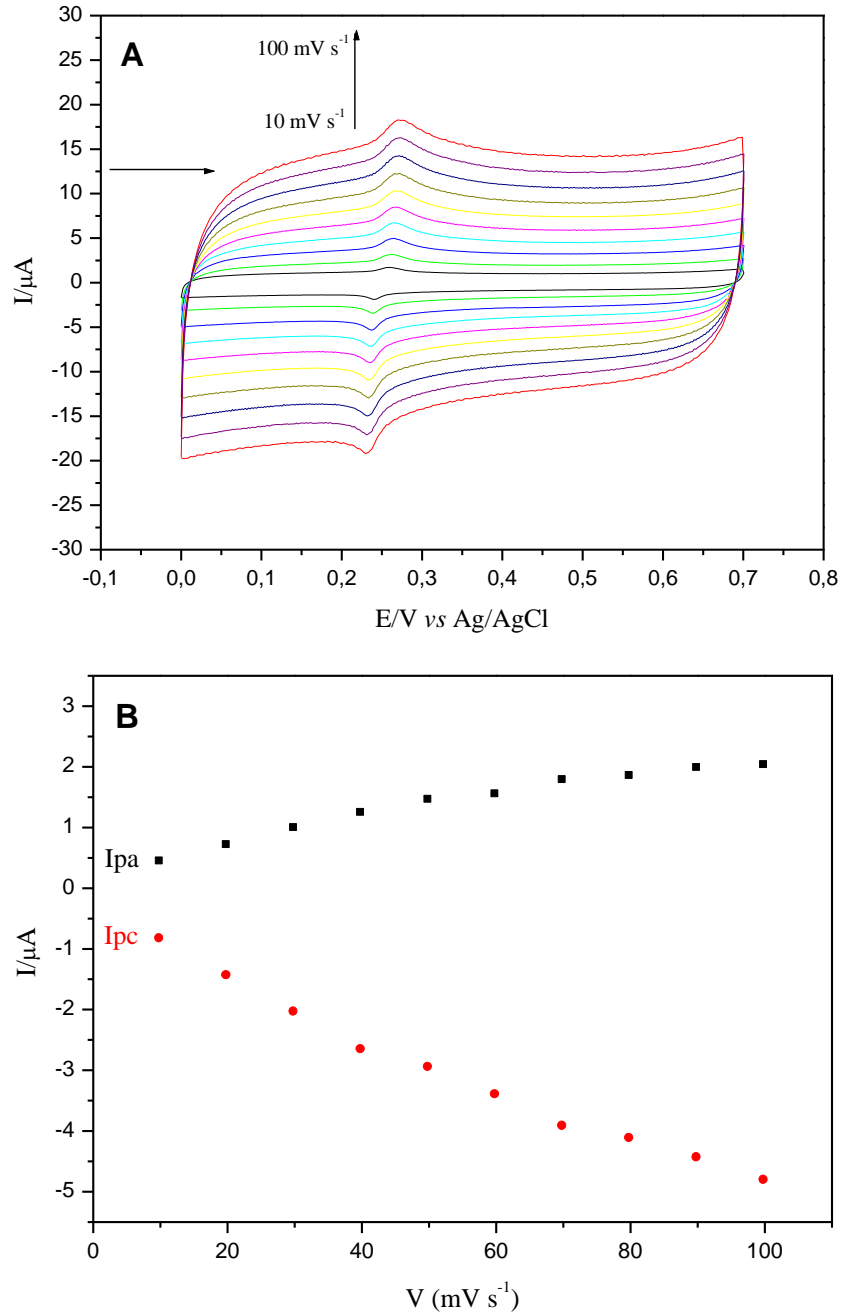
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3.3.4 Estudo sobre a influência das velocidades de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s<sup>-1</sup>) estão ilustrados na Figura 44 (A), onde é possível observar que ocorre, conseqüentemente, um aumento na intensidade da corrente à medida que a velocidade de varredura aumenta. Adicionalmente, nota-se que o aumento da velocidade de varredura provoca um aumento na resistência do material.

A dependência linear entre a intensidade da corrente do pico anódico/catódico e a velocidade de varredura, conforme ilustrado na Figura 44 (B), sugere um processo adsorptivo [61].

**Figura 44 - (A)** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; 10 % m/m; pH 7,0). **(B)** Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos em função da velocidade de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 11 lista os principais parâmetros eletroquímicos do OGP(III)Ce em diferentes velocidades de varredura. Como pode ser observado, o  $\Delta EP$  aumenta à medida que se aumenta a velocidade de varredura, sugerindo que o sistema é “*quasi*” reversível [113].

**Tabela 11** - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com OGP(III)Ce em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L; pH 7,0; 10 % (m/m)).

<b>Velocidade</b> <b>mV</b>	<b>I<sub>pa</sub></b> <b>(<math>\mu</math>A)</b>	<b>I<sub>pc</sub></b> <b>(<math>\mu</math>A)</b>	<b> I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> </b>	<b>E<sub>pa</sub></b> <b>(V)</b>	<b>E<sub>pc</sub></b> <b>(V)</b>	<b>E<sup>0'</sup></b> <b>(V)</b>	<b><math>\Delta</math>E<sub>p</sub></b> <b>(V)</b>
<b>10</b>	0,43	- 0,84	0,51	0,26	0,24	0,25	0,02
<b>20</b>	0,70	- 1,45	0,48	0,26	0,24	0,25	0,02
<b>30</b>	0,98	- 2,05	0,48	0,26	0,24	0,25	0,02
<b>40</b>	1,23	- 2,67	0,46	0,26	0,24	0,25	0,02
<b>50</b>	1,45	- 2,96	0,49	0,27	0,24	0,25	0,03
<b>60</b>	1,54	- 3,41	0,45	0,27	0,23	0,25	0,04
<b>70</b>	1,77	- 3,93	0,45	0,27	0,23	0,25	0,04
<b>80</b>	1,84	- 4,13	0,44	0,27	0,23	0,25	0,04
<b>90</b>	1,97	- 4,45	0,44	0,27	0,23	0,25	0,04
<b>100</b>	2,02	- 4,82	0,42	0,27	0,23	0,25	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

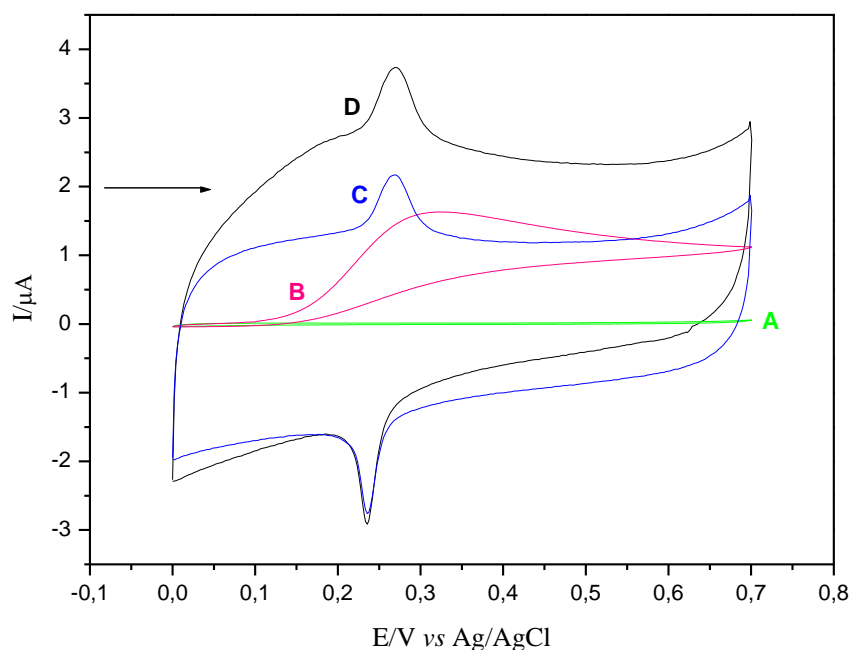
#### 4.4 APLICAÇÃO DO OGP(II)Ce E OGP(III)Ce NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ANALITOS DE INTERESSE

Após otimização das melhores condições experimentais para o eletrodo de pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce e OGP(III)Ce, testou-se os mesmos na eletro-oxidação de várias substâncias de interesse biológico, farmacêutico e ambiental, como: L-Cisteína, N-Acetilcisteína, Sulfito de Sódio, Ácido Acetilsalicílico, Sacarose, D-Glucose Anidra, Hidrazina, Ácido Ascórbico, Ácido Cítrico, Ácido Oxálico, Uréia, Dopamina, Tiosulfato de Sódio, Isoniazida, Glutathione, Tetraciclina, Piroxidina e Dipirona. De todas as substâncias testadas, duas apresentaram uma resposta favorável, a saber: Ácido Ascórbico e Dopamina.

##### 4.4.1 Eletro-oxidação catalítica do Acido Ascórbico

A Figura 45 ilustra a eletro-oxidação catalítica do ácido ascórbico no eletrodo de pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce.

**Figura 45** – Voltamograma cíclico do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico; **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico; **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce na ausência de ácido ascórbico e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce em presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

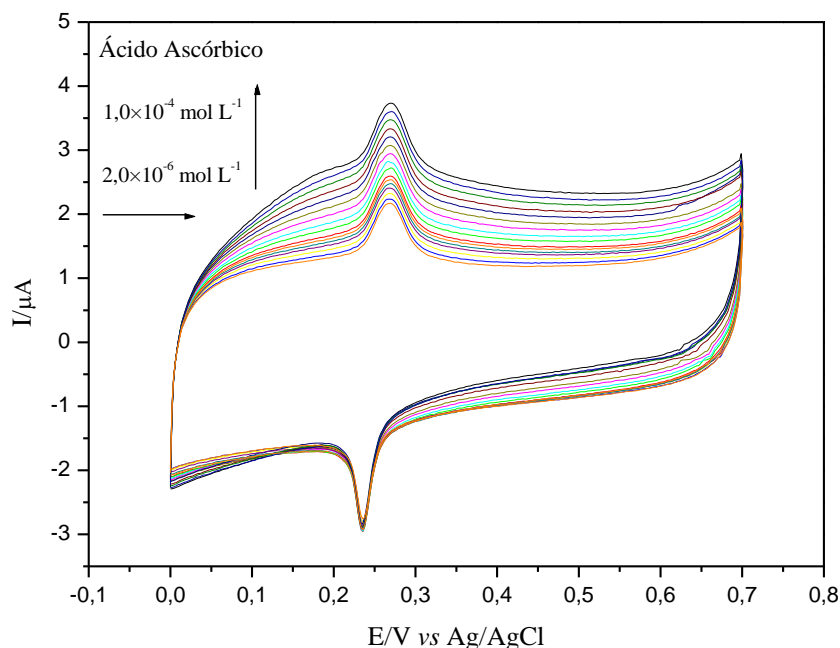


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico (A) não apresentou qualquer processo redox na escala de potencial empregada (0,0 a 0,7 V), porém na presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (B) pode-se observar um processo de oxidação irreversível do ácido ascórbico em 0,325 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce na ausência de ácido ascórbico (C), apresentou um pico anódico em 0,269 V, porém, na presença de ácido ascórbico (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico. Portanto, nesse caso a oxidação do ácido ascórbico foi diminuída em ~ 56 mV.

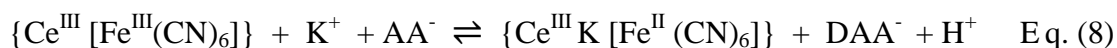
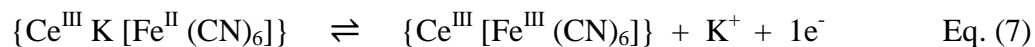
Analisando o comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce após as adições de diferentes alíquotas de ácido ascórbico (Figura 46), pode-se observar que a intensidade da corrente anódica foi linearmente proporcional ao aumento das concentrações de ácido ascórbico.

**Figura 46** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce em diferentes concentrações de ácido ascórbico. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A intensidade da corrente anódica aumenta devido a oxidação electrocatalítica do ácido ascórbico. O Fe<sup>III</sup>, produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o ácido ascórbico é reduzido a Fe<sup>II</sup>, que será novamente oxidado electroquimicamente a Fe<sup>III</sup> [114, 115]. As etapas electroquímica (EE) e química (EQ) do sistema estão representadas pelas equações 7 e 8, respectivamente.

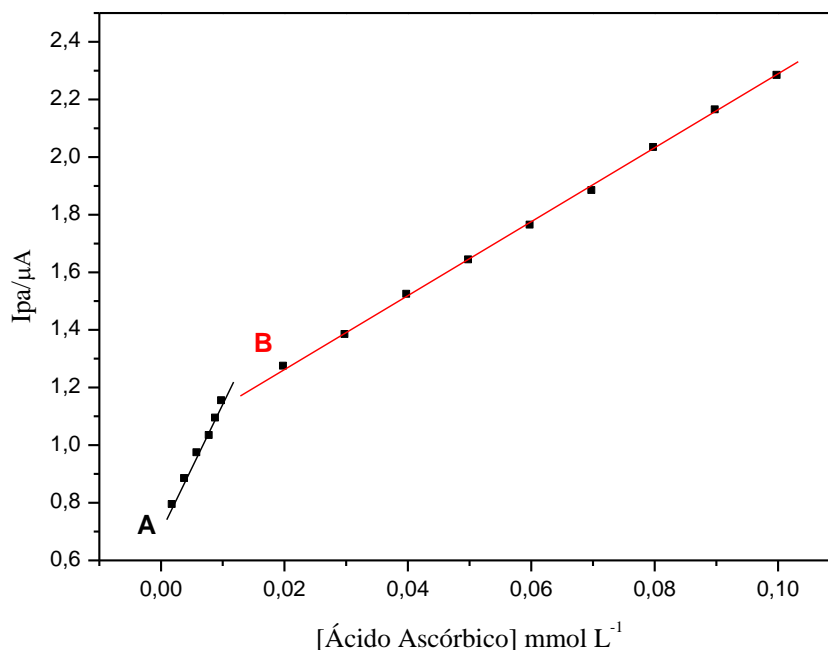


onde AA<sup>-</sup> e DAA<sup>-</sup> correspondem às formas dissociadas do ácido ascórbico e do ácido deshidroascórbico, respectivamente.

Através da VC foi possível evidenciar duas regiões lineares para a faixa de concentração estudada (2,0 × 10<sup>-6</sup> a 1,0 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>). As curvas analíticas (intensidade da corrente anódica vs concentração de ácido ascórbico) das duas regiões (A e B), estão ilustradas na Figura 47. A primeira região (A) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de 2,0 × 10<sup>-6</sup> a 1,0 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> com uma equação linear correspondente Y(μA) =

$0,70 + 43,68 \times 10^3 [\text{Ácido Ascórbico}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9998$ . O limite de detecção foi de  $2,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 2\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $43,68 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . Para a segunda região (B), a resposta linear ocorreu no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 1,00 + 12,73 \times 10^3 [\text{Ácido Ascórbico}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9997$ . O limite de detecção foi  $2,29 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 2\%$  ( $n = 3$ ) e a sensibilidade amperométrica de  $12,73 \text{ mA/mol L}^{-1}$ .

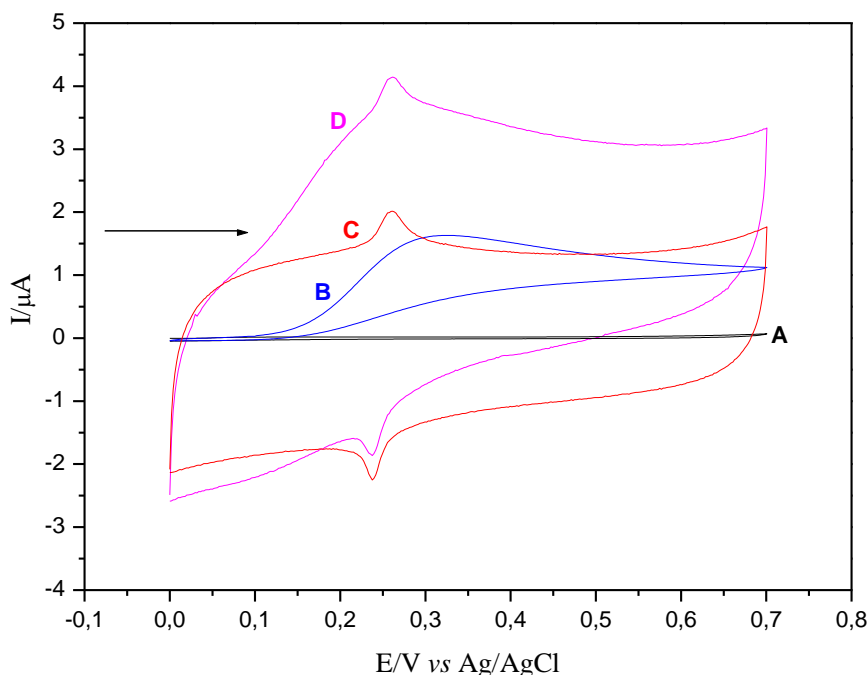
**Figura 47** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce. (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O segundo sistema (OGP(III)Ce) também apresentou resposta favorável para a eletro-oxidação catalítica do ácido ascórbico (Figura 48).

**Figura 48** - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce na ausência de ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce em presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

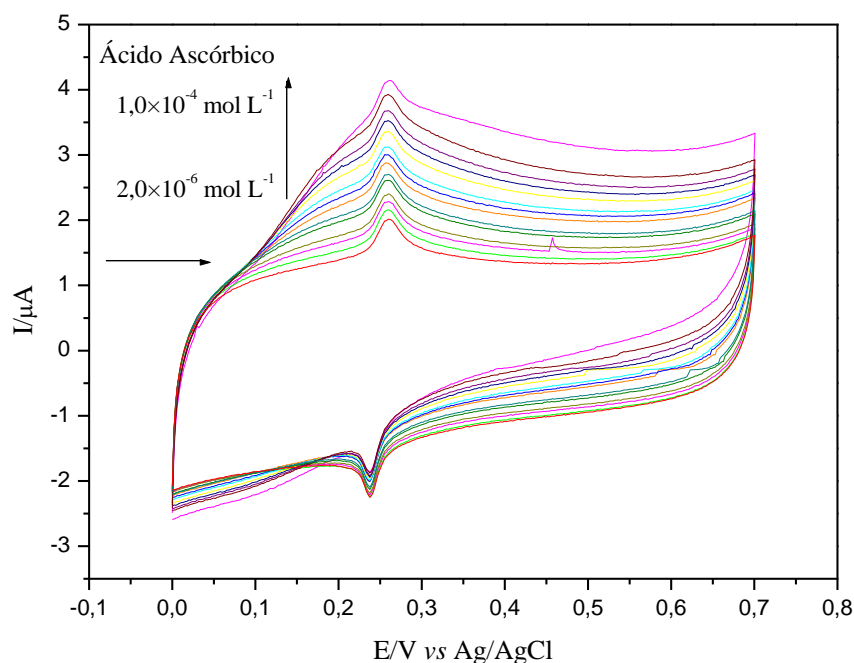


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico (A), não apresentou qualquer processo redox na escala de potencial empregada (0,0 a 0,7 V), porém na presença de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (B) foi possível observar um processo de oxidação irreversível do ácido ascórbico em 0,326 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce na ausência de ácido ascórbico (C), apresentou um pico anódico em 0,261 V, porém, na presença de ácido ascórbico (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico, seguida de uma diminuição na intensidade da corrente do pico catódico, caracterizando uma eletrocatalise. Nesse caso, a oxidação do ácido ascórbico foi diminuída em ~ 64 mV.

A Figura 49 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce após a adição de diferentes alíquotas de ácido ascórbico.

**Figura 49** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce em diferentes concentrações de ácido ascórbico. (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

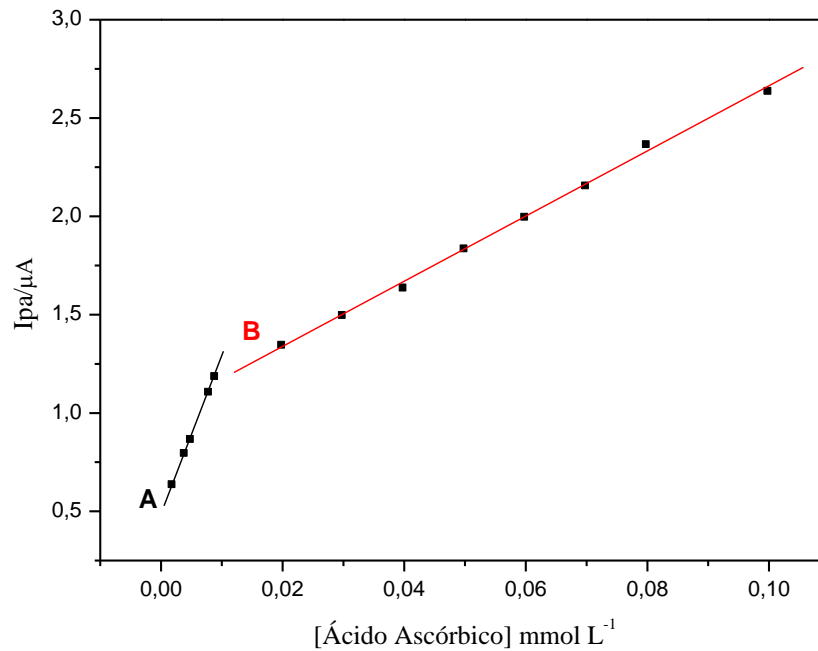


Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo que ocorre nesse sistema é o mesmo descrito para o sistema anterior: a intensidade da corrente anódica aumenta devido à oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. Neste caso, o processo de oxidação do ácido ascórbico também ocorre em duas etapas, sendo a primeira eletroquímica (Equação 7) e a segunda química (Equação 8). O  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o ácido ascórbico enquanto é reduzido a  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , que será novamente oxidado eletroquimicamente a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [114, 115].

Para esse sistema, também foi possível evidenciar duas regiões lineares para a faixa de concentração estudada (Figura 50). A primeira região (A) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 0,47 + 78,13 \times 10^3 [\text{Ácido Ascórbico}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9999$ . O limite de detecção foi de  $1,37 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 2\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $78,43 \text{ mA/mol L}^{-1}$ . A segunda região (B) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 0,99 + 16,55 \times 10^3 [\text{Ácido Ascórbico}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9989$ . O limite de detecção foi  $4,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 3\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $16,55 \text{ mA/mol L}^{-1}$ .

**Figura 50** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v = 20 mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

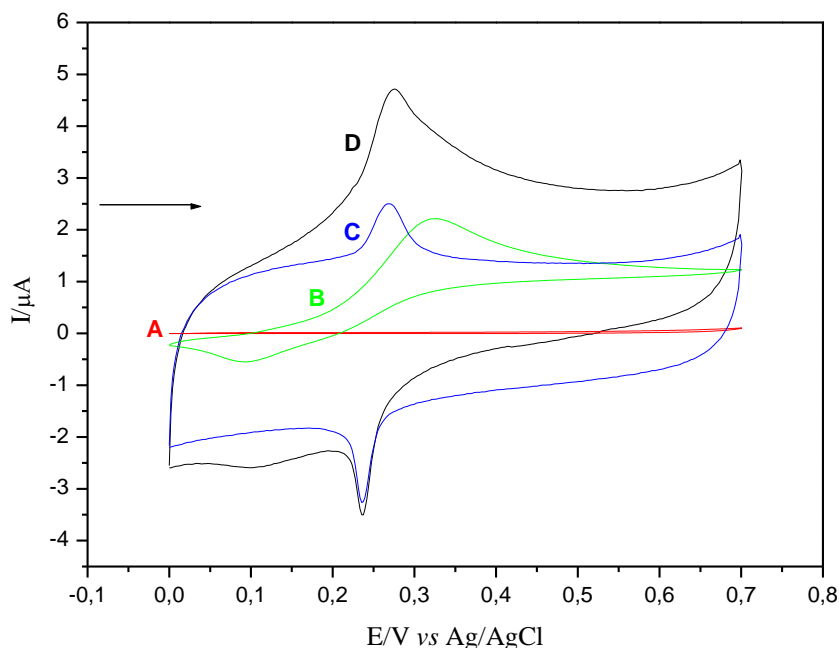


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.2 Eletro-oxidação catalítica da Dopamina

A Figura 51 ilustra a eletro-oxidação catalítica da Dopamina no eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce.

**Figura 51** - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Dopamina; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de Dopamina; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce na ausência de Dopamina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce em presença de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de Dopamina. (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência de Dopamina (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial estudada (0,0 a 0,7 V), porém, na presença de Dopamina (B), observou-se um pico anódico em 0,330 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce na ausência de Dopamina (C) apresentou um pico anódico em 0,260 V e na presença de Dopamina (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico. Nesse caso, a eletro-oxidação da Dopamina foi diminuída em  $\sim 70 \text{ mV}$ .

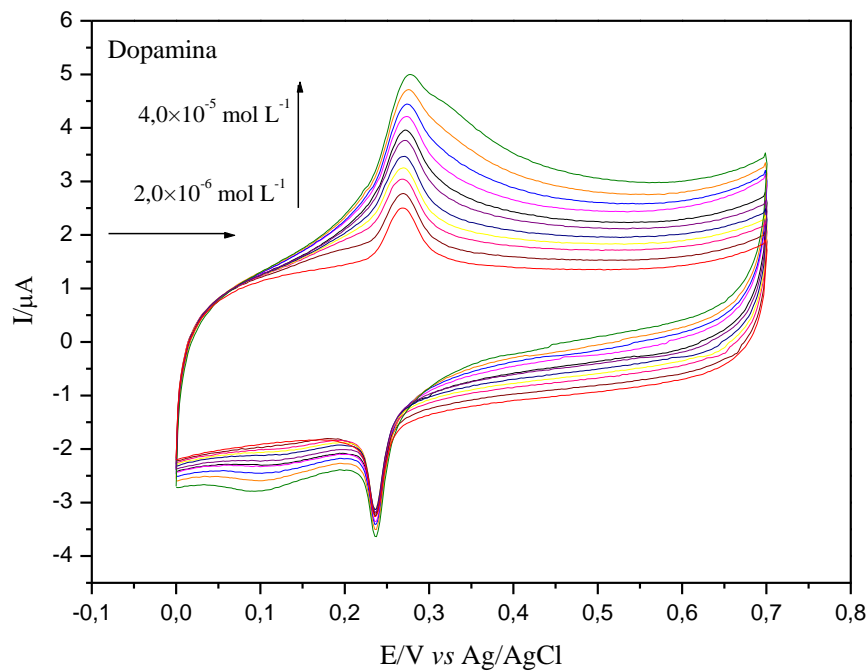
A intensidade da corrente anódica aumenta devido a eletro-oxidação da Dopamina. O processo é o mesmo descrito anteriormente para a eletrocatalise do Ácido Ascórbico, sendo que a etapa eletroquímica é análoga a Equação 7. Por outro lado, a etapa química pode ser representada conforme a equação 9:



onde: DA = Dopamina e DAQ = produto da oxidação da Dopamina (Dopaminaquinona) [116].

O comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce após diferentes adições de concentrações de Dopamina está ilustrado na Figura 52.

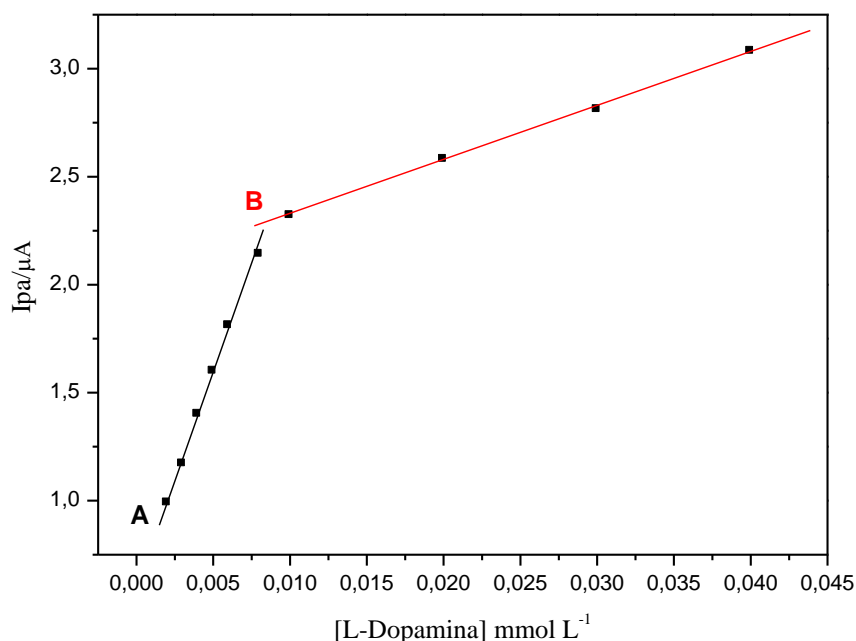
**Figura 52** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce em diferentes concentrações de Dopamina. (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A curva analítica obtida (intensidade da corrente anódica vs concentração de Dopamina) para o OGPH(II)Ce está ilustrada na Figura 53.

**Figura 53** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

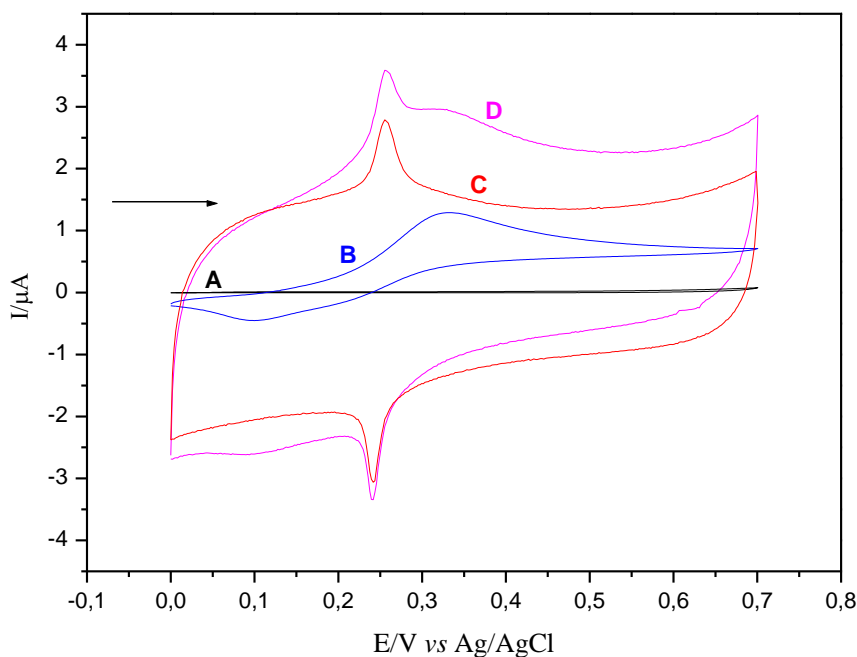


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar a curva anterior, foi possível evidenciar duas regiões lineares. A primeira região (A) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $8,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 0,61 + 195,28 \times 10^3 [\text{Dopamina}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9984$ . O limite de detecção para essa região foi de  $4,09 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> com desvio padrão de  $\pm 3\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de 195,28 mA/mol L<sup>-1</sup>. A segunda região (B) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 2,07 + 25,10 \times 10^3 [\text{Dopamina}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9996$ . O limite de detecção foi  $1,39 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> com desvio padrão de  $\pm 3\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de 25,10 mA/mol L<sup>-1</sup>.

A eletro-oxidação catalítica da Dopamina no eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce, está ilustrada na Figura 54.

**Figura 54** - Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Dopamina; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de Dopamina; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce na ausência de Dopamina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce em presença de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de Dopamina. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % (m/m)).



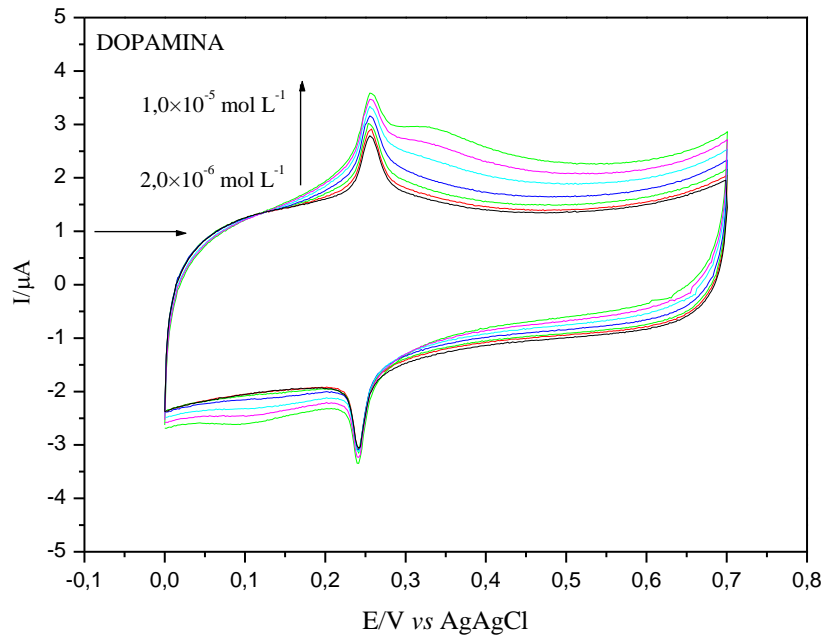
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência de Dopamina (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial estudada (0,0 a 0,7 V), porém, na presença de Dopamina (B), observou-se um pico anódico em 0,330 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce na ausência de Dopamina (C) apresentou um pico de oxidação em 0,257 V e na presença de Dopamina (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico. Nesse caso, a eletro-oxidação da Dopamina foi diminuída em ~ 70 mV.

Nesse processo, a etapa eletroquímica é análoga a equação 7 e etapa química é a mesma descrita para a eletro-oxidação da Dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(II)Ce (Equação 9).

O comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce está ilustrado na Figura 55.

**Figura 55** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGP(III)Ce em diferentes concentrações de Dopamina. (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH = 7,0; 10 % (m/m)).

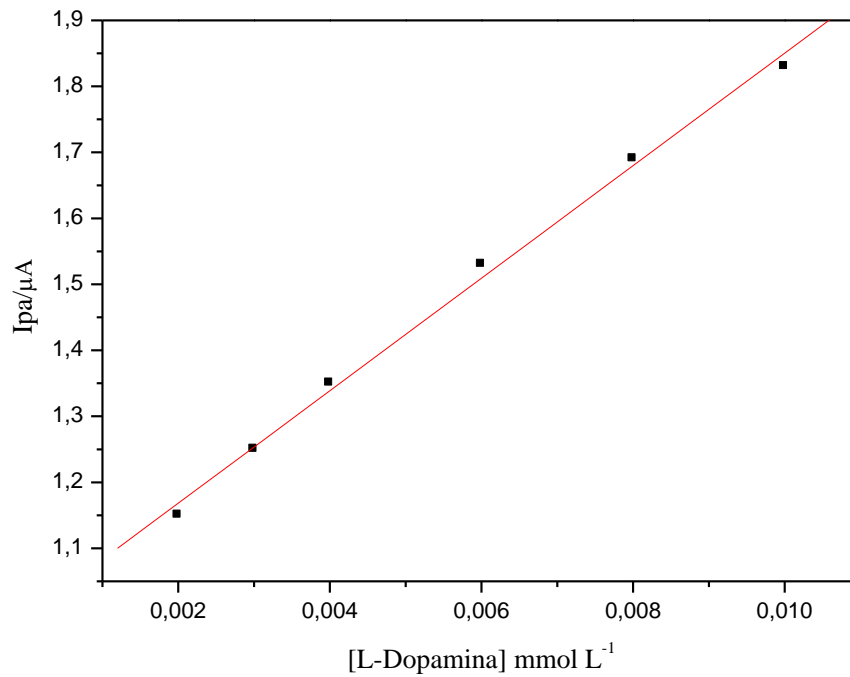


Fonte: Elaborado pelo autor

Diferentemente do sistema anterior (OGP(II)Ce), esse sistema apresentou apenas uma região linear para a eletro-oxidação catalítica da Dopamina (Figura 56).

O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com uma equação linear correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 0,99 + 85,26 \times 10^3 [\text{Dopamina}]$  e um coeficiente de correlação  $R = 0,9980$ . O limite de detecção foi de  $6,62 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 3\%$  ( $n = 3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $85,26 \text{ mA/mol L}^{-1}$ .

**Figura 56** - Curva analítica das correntes do pico anódico em função da concentração de Dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(III)Ce. (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $\nu = 20$  mV s<sup>-1</sup>; pH = 7,0; 10 % m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4.3 Parâmetros analíticos obtidos para a eletro-oxidação catalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina

A Tabela 12 lista os parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas resultantes da aplicação do eletrodo de pasta de grafite modificada com OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce para a detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

**Tabela 12** - Parâmetros analíticos do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGPH(II)Ce e OGPH(III) Ce para detecção eletrocatalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina.

<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Tipo de Eletrodo</b>	<b>Intervalo de concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de detecção (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sensibilidade amperométrica (mA/mol L<sup>-1</sup>)</b>
Ácido Ascórbico	VC	OGPH(II)Ce	2,0×10 <sup>-6</sup> - 1,0×10 <sup>-5</sup>	2,14×10 <sup>-7</sup>	43,68
			2,0×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-4</sup>	2,29×10 <sup>-6</sup>	12,73
Ácido Ascórbico	VC	OGPH(III)Ce	2,0×10 <sup>-6</sup> - 9,0×10 <sup>-6</sup>	1,37×10 <sup>-7</sup>	78,43
			2,0×10 <sup>-5</sup> - 1,0×10 <sup>-4</sup>	4,10×10 <sup>-6</sup>	16,55
Dopamina	VC	OGPH(II)Ce	2,0×10 <sup>-6</sup> - 8,0×10 <sup>-6</sup>	4,09×10 <sup>-7</sup>	195,28
			1,0×10 <sup>-5</sup> - 4,0×10 <sup>-5</sup>	1,39×10 <sup>-6</sup>	25,10
Dopamina	VC	OGPH(III)Ce	2,0×10 <sup>-6</sup> - 1,0×10 <sup>-5</sup>	6,62×10 <sup>-7</sup>	85,26

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 13 lista os parâmetros analíticos descritos na literatura para outros eletrodos que foram utilizados na detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina. Conforme verificado, os resultados obtidos nesse estudo, para o eletrodo de pasta de grafite modificado com os materiais híbridos formados, OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce, foram satisfatórios.

**Tabela 13** - Parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina.

<b>Analito</b>	<b>Técnica</b>	<b>Tipo de Eletrodo</b>	<b>Intervalo de concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Limite de detecção (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Ácido Ascórbico	VC	Pasta de grafite	$1,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-5}$	117
Ácido Ascórbico	VC	Carbono vítreo	$2,0 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-5}$	118
Ácido Ascórbico	VC	Ouro	$3,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-4}$	$7,50 \times 10^{-6}$	119
Dopamina	VC	Pasta de grafite	$5,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-6}$	120
Dopamina	VC	Pasta de grafite	$5,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	121
Dopamina	VC	Impresso	$9,9 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-3}$	$6,80 \times 10^{-5}$	122

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização, como: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), permitiram concluir que a modificação química do óxido de grafeno com o dendrímero PAMAM G.0 foi realizada com sucesso.

Devido à caracterização eletroquímica, verificou-se que os eletrodos contendo pasta de grafite modificada com OGP(II)Ce e OGP(III)Ce, exibiram um único par redox com  $E^{\theta} = 0,26$  e  $0,25$  V (vs Ag/AgCl), respectivamente, atribuídos ao processo  $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$  em presença de cério (III).

Os dois sistemas estudados, apresentaram propriedades eletroquímicas semelhantes e foram empregados com sucesso na eletro-oxidação catalítica de Ácido Ascórbico e Dopamina, apresentando limites de detecção próximos um do outro.

Desta forma, pode-se concluir que os materiais híbridos formados, OGP(II)Ce e OGP(III)Ce, incluem-se no rol dos materiais obtidos como um potencial candidato para a construção de sensores eletroquímicos na detecção de Ácido Ascórbico e Dopamina.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Realizar estudos de eletro-oxidação catalítica utilizando outras técnicas voltamétricas, como: Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria de Onda Quadrada;
- ✓ Realizar estudos de interferentes para os dois sistemas (OGPH(II)Ce e OGPH(III)Ce), tendo em vista a aplicação em amostras reais.

## REFERÊNCIAS

- 1 GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science AAAS**, Washington, v. 324, p. 1530-1534, 2009.
- 2 SINGH, E.; NALWA, H. S. Stability of graphene-based heterojunction solar cells. **Royal Society of Chemistry**, Cambridge, v. 5, p. 73575-73600, 2015.
- 3 BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 66, n. 9, p. 1893-1901, 1994.
- 4 MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.
- 5 CARVALHO, L. L. D. **Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno**. 2014. 22 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- 6 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science AAAS**, Washington, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- 7 CLARO, A.P. A. **Filmes automontados com óxido de grafeno e íons Tb<sup>3+</sup> ou Eu<sup>3+</sup> como sensores eletroquímicos**. 2016. 6 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- 8 GOENKA, S.; SANT, V.; SANT, S. Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. **Journal of Controlled Release**, New York, v. 173, p. 75-88, 2014.
- 9 MAHANTA, N. K.; ABRAMSON, A. R. Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets. **13th InterSociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems**, San Diego, p. 1-6, 2012.
- 10 GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemical**, London, v. 1, p. 403-408, 2009.
- 11 BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters ACS**, Easton, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.
- 12 NAIR, R.R. et al. Fine Structure constant defines visual transparency of graphene. **Science AAAS**, Washington, v. 320, n. 5881, p. 1308, 2008.
- 13 WANG, X.; ZHI, L.; MÜLLEN, K. Transparency, conductive grapheme electrodes for dye-sensitized solar cells. **Nano Letters ACS**, Easton, v. 8, n. 1, p. 323-327, 2008.
- 14 LIN, Y. M. et al. 100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene. **Science AAAS**, Washington, v. 327, n. 5966, p. 662, 2010.

- 15 DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- 16 GEORGAKILAS, V. et al. Broad family nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 11, p. 4744-4822, 2015.
- 17 MKHOYAN, K.A. et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. **Nano Letters ACS**, Easton, v. 9, n.3, p. 1058-1063, 2009.
- 18 ALVES, D. C. B. **Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em óxido de grafeno**. 2013. 47 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- 19 EDA, G. et al. Insulator to semi-metal transition in graphene oxide. **J. Phys. Chem. C.**, Washington, v. 113, p. 15768-15771, 2009.
- 20 KULKARNI, D. D. et al. Graphene oxide – polyelectrolyte nanomembranes. **ACS Nano**, Washington, v. 4, n. 8, p. 4667-4676, 2010.
- 21 ABOUTALEBI, S. H. et al. Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 4, n. 5, p.1855-1865, 2011.
- 22 MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A. Graphene oxide: graphene oxide as an optical biosensing platform. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 24, n. 25, p. 3289-3289, 2012.
- 23 DO CARMO, D. R.; FERNANDES, D. S. Hybrid graphene oxide/DAB-Am-16 dendrimer: Preparation, characterization chemical reactivity and their electrocatalytic detection of L-Dopamine. **Solid State Sciences**, Paris, v. 71, 2017.
- 24 DYKES, G. M. Dendrimers: a review of their appeal and applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 76, n. 9, p. 903-918, 2001.
- 25 PINTO, G. C. **Síntese de dendrímeros de PAMAM de baixa geração e sua aplicação na descontaminação de efluentes contendo resíduos de óleo vegetal e metais pesados**. 2015. 3,6 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- 26 ARAÚJO, L. M. P. C. **Dendrímeros com carregadores de protoporfirina IX para a terapia fotodinâmica tópica do câncer de pele**. 2010. 10 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.
- 27 TOKARCZYK, K.; JACHIMSKA, B. Quantitative interpretation of PAMAM dendrimers adsorption on silica surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 503, p. 86-94, 2017.

28 MANIKKATH, J. et al. Low frequency ultrasound and PAMAM dendrimer facilitated transdermal delivery of ketoprofen. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, Amsterdam, v. 41, p. 334-343, 2017.

29 SIGMA – ALDRICH. **PAMAM dendrimers**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=9539880>> Acesso em: 14/09/2017.

30 MORAIS, A. C. P. Tautomeria de valência mista em complexos de cobalto. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 5, p. 1663-1676, 2015.

31 ROCHA, R. C.; TOMA, H. E.; Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 624-638, 2002.

32 TOSTA, L. M. **Comportamento eletrocromico de filmes de azul da prússia em carbonato de propileno**. 2008. 5 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

33 ITAYA, K.; UCHIDA, I.; NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian Blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986.

34 ROBIN, M. B. The color and electronic configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, Berlim, v. 1, n. 2, p.337-342, 1962.

35 PEREZ, E. F. **Desenvolvimento de um biossensor amperométrico para oxalato**. 2000. 5 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

36 PRADO, T. M. **Desenvolvimento de um biossensor para a detecção de antibióticos  $\beta$ -lactâmicos no leite cru**. 2012. 38 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

37 HOFFMANN, A. A. **Imobilização de Corantes no Material Híbrido Acetato de Celulose-Óxido de Titânio: Algumas Aplicações Eletroanalíticas**. 2006. 10 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

38 SILVEIRA, T. F. S. **Materiais Porosos e Compósitos Quimicamente Modificados com Zircônio (IV) e Ácido Fosfórico: Preparação e Aplicações Eletroanalíticas**. 2016. 22 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2016.

39 ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation on L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, London, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.

40 GUADAGNINI, L. et al. Visualization of electrocatalytic activity of microstructured metal hexacyanoferrates by means of redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM). **Electrochimica Acta**, London, v. 54, n. 14, p. 3753-3758, 2009.

- 41 CUMBA, L. R. **Detecção e Quantificação Eletroquímica de Substâncias de Interesse Clínico, Ambiental e Forense Utilizando Eletrodo de Pasta de Grafite Modificado com Trisilanol POSS Ligado a Suportes Porosos e Eletrodos Impressos Obtidos Via Screen-Printed**. 2016. 30 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2016.
- 42 MARCOLINO JÚNIOR, L. H. **Eletrodos Voltamétricos para a Determinação de Espécies de Interesse Farmacêutico**. 2007. 46 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 43 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulphhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 616-620, 2003.
- 44 DENG, K. et al. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel–cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide–carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 755, p. 197-202, 2015.
- 45 CUMBA, L. R.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Preparation and Voltammetric Studies of Titanium (IV) Phosphate Modified with Silver Hexacyanoferrate to a Voltammetric Determination of L-Cysteine. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 7, p. 4465-4478, 2012.
- 46 DO CARMO, D. R. et al. Solvent mixture effect in the zinc hexacyanoferrate (III) nanoparticles: Synthesis, characterization and voltammetric application. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 84, p. 370-377, 2016.
- 47 MAZEIKIENE, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. SERS spectroelectrochemical study of electrode processes at copper hexacyanoferrate modified electrode. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 181, p. 200-207, 2017.
- 48 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 47, n. 12, p. 1882, 1975.
- 49 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 50 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 51 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003
- 52 LANE, R. F; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactantes Connected to electrodes through olefinic substituents. **Journal of Physical Chemistry**, Easton, v. 77, n. 11, p. 1401-1410, 1973.

- 53 WILKINS, E.; ATANASOV, P. Glucose monitoring: state of the art and future possibilities. **Medical Engineering & Physics**, Oxford, v. 18, n. 4, p. 273-288, 1996.
- 54 MASHHADIZADEH, M. H.; RAMEZANI, S.; ROFOUEI, M. K. Development of a novel MWCNTs–triazene-modified carbon paste electrode for potentiometric assessment of Hg(II) in the aquatic environments. **Materials Science and Engineering C**, New York, v. 47, p. 273-280, 2015.
- 55 NAYAK, D.; SHETTI, N. P. A novel sensor for a food dye erythrosine at glucose modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 230, p. 140-148, 2016.
- 56 SAJID, M. et al. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 76, p. 15-29, 2016.
- 57 SHETTI, N. et al. Electrooxidation and determination of flufenamic acid at graphene oxide modified carbon electrode. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 9, p. 107-113, 2017.
- 58 DO CARMO, D. R. et al. Silsesquioxane organofunctionalized with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole: Preparation and subsequent reaction with silver and potassium hexacyanoferrate(III) for detection of L-cysteine. **Materials Science and Engineering C**, New York, v. 57, p. 24-30, 2015.
- 59 AFKHAMI, A. et al. Construction of a chemically modified electrode for the selective determination of nitrite and nitrate ions based on a new nanocomposite. **Electrochimica Acta**, London, v. 66, p. 255-264, 2012.
- 60 RANDELOVIC, M. S. et al. Electrocatalytic behaviour of serpentinite modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 801, p. 338-344, 2017.
- 61 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.61
- 62 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2005.
- 63 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: John Wiley & Sons, 1993.
- 64 RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 43 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- 65 VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

- 66 MALINAUSKAS, A. et al. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 121-129, 2004.
- 67 CASELLA, I. G; GUASCITO, M. R. Eletrocatalysis of ascorbic acid on the glassy carbon electrode chemically modified with polyaniline films. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 9, n. 18, p. 1381-1386, 1997.
- 68 FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. A importância da vitamina C na sociedade através dos tempos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 17, 2003.
- 69 RAOOF, J., B., OJANI, R., BEITOLLAHI, H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid at chemically modified carbon paste electrode with 2, 7-bis (Ferrocenylethynyl) Fluoren-9-one. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 2, p. 534-548, 2007.
- 70 TOLEDO, R. A. **Estudo Eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores**. 2006. 11 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006
- 71 GIMENES, D. T. **Desenvolvimento de metodologias analíticas usando FIA com detecção amperométrica: análise de dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico**. 2009. 2 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009
- 72 LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p.197-201, 2003.
- 73 STADEN, V. J. F.; STADEN, V. R. I.; Flow-injection analysis systems with diferente detection devices and other related techniques for the in vitro and in vivo determination of dopamine as neurotransmitter. A review. **Talanta**, Amsterdam, v. 102, p. 34-43, 2012.
- 74 ROBERTSON, D. S. Proposed biochemistry of Parkinson's and Alzheimer's diseases. **Medical Hypotheses**, Amsterdam, v. 109, p. 131-138, 2017.
- 75 WEINSTEIN, J. J. et al. Pathway-Specific Dopamine Abnormalities in Schizophrenia. **Biological Psychiatry**, New York, v. 81, n. 1, p. 31-42, 2017.
- 76 STUART, B. **Modern Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- 77 PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012
- 78 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005
- 79 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para a interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

- 80 PAPP, C.; STEINRÜCK, H. P. In situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy - Fundamental insights in surface reactions. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 68, p. 446-487, 2013.
- 81 SEZEN, H.; SUZER, S. XPS for chemical - and charge - sensitive analyses. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 534, p.1-11, 2013.
- 82 BARALDI, A. et al. Real-time X-Ray photoelectron spectroscopy of surface reactions. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 49, n. 6-8, p. 169-224, 2003.
- 83 QIAN, G.; LI, Y.; GERSON, A. R. Applications of surface analytical techniques in earth sciences. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 86-133, 2015.
- 84 SUGA, M. et al. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. **Progress in Solid State Chemistry**, New York, v. 42, n. 1-2, p. 1-21, 2014.
- 85 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 86 CAPANEMA, N. S. V. **Síntese e Caracterização de biocerâmicas à base de fosfato de cálcio modificada com nióbio**. 2014. 37 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- 87 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- 88 DINCER, C. **Electrochemical microfluidic multiplexed biosensor platform for point-of-care testing**. 2016. 39 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculty of Engineering, University of Freiburg, Freiburg, 2016.
- 89 DICKINSON, E. **Modeling electroanalysis: Cyclic Voltammetry**. Disponível em: <<https://br.comsol.com/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>> Acesso em: 26/10/2017.
- 90 SOUZA, P. H. M. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das Fluorquinolonas**. 2011. 11 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- 91 LEE, K. J. Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. **Nature Reviews Chemistry**, London, v. 1, n. 39, p. 1-14, 2017.
- 92 DA SILVA, M. F. C. G. Voltametria Cíclica – Aplicações ao estudo de mecanismos de reações induzidas por transferência electrónica. **Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, n. 70, p. 20-26, 1998.
- 93 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 9, p. 702-706, 1983.

- 94 BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. **Chemical Society Reviews**, London, v. 41, n. 21, p. 6944-6976, 2012.
- 95 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- 96 TAO, C. et al. Fabrication of pH-sensitive graphene oxide-drug supramolecular hydrogels as controlled release systems. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 47, p. 24856-24861, 2012.
- 97 YU, B. et al. Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, n. 60, p. 31782–31794, 2014.
- 98 DREWNIAK, S. et al. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. **Sensors**, Basel, v. 16, n. 1, p. 103-118, 2016.
- 99 LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer of functionalized graphene. **Polymer**, Guildford, v. 54, n. 19, p. 5087-5103, 2013.
- 100 ZHAO, Q. et al. Catalytic epoxidation of olefins with graphene oxide supported copper (Salen) complex. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 53, n. 11, p. 4232-4238, 2014.
- 101 YUAN, Y. et al. Poly(amidoamine) modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 2164-2167, 2013.
- 102 CHOI, E.-Y. et al. Noncovalent functionalization of graphene with end – functional polymers. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 20, n. 10, p. 1907-1912, 2010.
- 103 SANER, B.; OKYAY, F. YÜRÜM, Y. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite. **Fuel**, Chicago, v. 89, n. 8, p. 1903-1910, 2010.
- 104 GUPTA, R. K.; ALAHMED, Z. A.; YAKUPHANOGLU, F. Graphene oxide based low cost battery. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 112, p. 75-77, 2013.
- 105 SHENG, Y. et al. Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging. **Journal of Materials Chemistry B.**, Cambridge, v. 1, n. 4, p. 512-521, 2013.
- 106 Yang, H. et al. Cerium hexacyanoferrate/ordered mesoporous carbon electrode and its application in electrochemical determination of hydrous hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 650, n. 2, p. 171-175, 2011.
- 107 FANG, B. et al. Study on electrochemical behavior of tryptophan at a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes embedded cerium hexacyanoferrate. **Talanta**, Amsterdam, v. 72, p. 1302-1306, 2007.

- 108 VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.
- 109 DAI, Z. et al. Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors. **Scientific Reports**, London, v. 5, p. 1-8, 2015.
- 110 SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, London, v. 7, p. 845-854, 2008.
- 111 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite–wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.
- 112 ENGEL, D; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate-modified glassy carbon: a novel type of potassium-selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Weinheim, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
- 113 BALDWIN, R. P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R. K. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 61, n. 9, p. 820-823, 1984.
- 114 DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Ferrocene adsorbed into the porous octakis(hydridodimethylsiloxy)silsesquioxane after thermolysis in tetrahydrofuran media: An applied surface for ascorbic acid determination. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 47, n. 4, p. 1028-1033, 2012.
- 115 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Coimbra, v. 22, p. 71-79, 2004.
- 116 JANA, S. et al. Mitochondrial dysfunction mediated by quinone oxidation products of dopamine: Implications in dopamine cytotoxicity and pathogenesis of Parkinson's disease. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1812, p. 663-673, 2011.
- 117 JI, W. F. et al. Synthesis and characterization of organo-soluble aniline oligomer-based electroactive doped with gold nanoparticles, and application to electrochemical sensing of ascorbic acid. **Polymer**, Guildford, v. 128, p. 218-228, 2017.
- 118 CHEN, L. et al. Electrochemical investigation of a metalloporphyrin–graphene composite modified electrode and its electrocatalysis on Ascorbic Acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 760, p. 105-112, 2016.
- 119 ZHANG, Y. et al. Array of recessed gold nanoelectrodes formed with polymethylmethacrylate for individual detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Electrochimica Acta**, London, v. 212, p. 25-31, 2016.

120 GIAROLA, J. F. et al. Development and application of graphiteSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-methylene blue (GRP-SiAlNb-MB) composite for electrochemical determination of dopamine. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 10, n. 3, p. 430-438, 2017.

121 SILVESTRINI, D. R. et al. Voltammetric Behavior of a Chemically Modified Silsesquioxane with 4-Amino-5-Phenyl-4h-[1,2,4]-Triazole-3- Thiol and its Application for Detection of L-Dopamine. **International Journal Electrochemical Science**, Serbia, v. 10, p. 2839-2858, 2015.

122 BERGAMINI, M. F. et al. A disposable electrochemical sensor for the rapid determination of levedopa. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Netherlands, v. 39, n. 1-2, p. 54-59, 2005.