



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ELETROANALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
PENTACIANONITROSILFERRATO(III) DE COBRE SOBRE A
SUPERFÍCIE DE ÓXIDO DE GRAFENO**

VITOR ALEXANDRE MARALDI

Ilha Solteira - SP
Agosto/2018

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ELETROANALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE
PENTACIANONITROSILFERRATO(III) DE COBRE SOBRE A
SUPERFÍCIE DE ÓXIDO DE GRAFENO**

VITOR ALEXANDRE MARALDI

Dissertação de Mestrado 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 conhecimento: Química dos
Materiais

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

Ilha Solteira - SP
Agosto/2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M299p Maraldi, Vitor Alexandre.
Preparo, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície de óxido de grafeno / Vitor Alexandre Maraldi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
95 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. Pentacianonitrosilferrato(III) de cobre. 3. Nanopartículas. 4. Voltametria cíclica. 5. Eletro-oxidação catalítica.

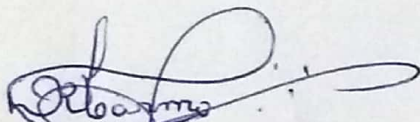
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

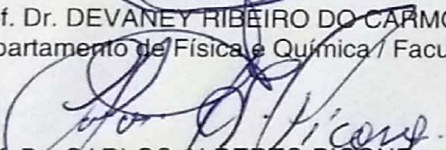
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparo, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cobre sobre a superfície de óxido de grafeno

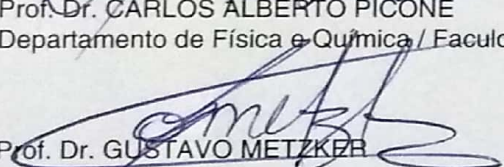
AUTOR: VITOR ALEXANDRE MARALDI

ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre 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. CARLOS ALBERTO PICONE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. GUSTAVO METZKER
Departamento de Química Analítica e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto

Ilha Solteira, 23 de agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edna e José Mário, por todo exemplo, paciência e apoio.

À minha família, mesmo em meio a tantas brincadeiras, pelo incentivo.

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

Ao Grupo de Analítica e Materiais Nanoestruturados: Ana Paula, Bianca, Daniela, Denys, Priscila, Tamires e em especial à Kely, Maiara e Mariana pelos conhecimentos compartilhados.

Às amigas da Rep SóKazano: Maiara, Mariana, Vanessa, Carolina e agregados Epitácio, Kely e Tamires pelos momentos de descontração e amizade adquirida.

Aos meus grandes amigos guaraçaienses: Andréia, Amanda, Bruna, Felipe, Jorge, Matheus; e andradinenses: Paulinha e Douglas, por acreditarem em minha capacidade, me apoiarem em minhas escolhas e por me perdoarem pelo distanciamento.

Ao corpo docente, funcionários e amigos do Departamento de Física e Química da UNESP Campus de Ilha Solteira, pela contribuição na realização desse projeto, em meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo, do Departamento de Física e Química da UNESP Campus de Ilha Solteira, pela análise de Difração de Raios-X realizada.

Ao Dr. Acelino Cardoso de Sá, pela realização da análise de Espectroscopia Raman.

À MSc. Yormary Nathaly Colmenares Calderon, pelas análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

Este trabalho apresenta a preparação do óxido de grafeno (OG) através do Método de Hummers Modificado e subsequente modificação química de sua superfície com nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre (OGCuNP). Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios-X. O OGCuNP foi caracterizado por Voltametria Cíclica, empregando um eletrodo de pasta de grafite. O voltamograma cíclico do OGCuNP exibiu dois pares redox bem definidos com potencial médio (E^0) de 0,27 V e 0,77 V, para o primeiro e segundo par redox, que foram atribuídos aos processos redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectivamente. O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP apresentou resposta eletrocatalítica à três substâncias, a saber: hidrazina, isoniazida e N-acetilcisteína. Para a eletro-oxidação catalítica da hidrazina, o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP apresentou resposta linear com concentração em um intervalo de $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina, com limite de detecção de $1,58 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado também exibiu atividade eletrocatalítica para isoniazida, nos picos anódicos I e II, apresentando limite de detecção de $6,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e de $2,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em uma faixa de concentração de $6,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida, respectivamente. Para a detecção de N-acetilcisteína, o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP apresentou atividade eletrocatalítica apenas para o pico anódico II, com limite de detecção de $2,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína. Realizou-se ainda uma investigação da influência dos principais interferentes na detecção eletrocatalítica dos analitos estudados, de forma que a interferência observada não mostrou-se significativa. Desta maneira, o complexo bimetálico formado inclui-se no rol dos materiais obtidos como potenciais candidatos para a construção de sensores eletroquímicos na detecção de hidrazina, isoniazida e N-acetilcisteína.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno. Pentacianonitrosilferrato(III) de Cobre. Nanopartículas. Voltametria Cíclica. Eletro-oxidação Catalítica.

ABSTRACT

This work presents the prepare of graphene oxide (OG) by the Modified Hummers Method, besides the chemical modification of its surface with nanoparticles of copper pentacyanonitrosylferrate(III) (OGCuNP). The materials obtained were characterized by different techniques, such as: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microcopy and X-Ray Diffraction. The OGCuNP was characterize by the Cyclic Voltammetry technique, where the graphite paste electrode was used. The cyclic voltammogram of the OGCuNP exhibited two well-defined redox pairs with medium potential ($E^{0'}$) 0,27 V and 0,77 V, for the first em second redox process, attributed to the redox processes of $\text{Cu}^{\text{(I)}}/\text{Cu}^{\text{(II)}}$ and $\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Cu}^{\text{(II)}}\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectively. The graphite paste electrode modified with OGCuNP presented electrocatalytic response for three substances: hidrazine, isoniazide and N-acetylcysteine. For catalytic electro-oxidation of hidrazine, the grafite paste electrode modified with OGCuNP presented linear response in the concentration between $1,0 \times 10^{-5}$ and $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of hidrazine, with detection limit of $1,58 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. The modified electrode too exhibited electrocatalytic activity for isoniazide for the both anodic peaks I and II, and it presented detection limit of $6,93 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and $2,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ in a concentration range of $6,0 \times 10^{-5}$ to $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and $6,0 \times 10^{-4}$ to $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of isoniazide, respectively. For the detecction of N-acetylcysteine, the graphite paste electrode modified with OGCuNP presented electrocatalytic activity only for the anodic peak II, with detection limit of $2,63 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and concentration range of $5,0 \times 10^{-4}$ to $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ of N-acetylcysteine. It still was investigated the influence of the main interferentes in the electrocatalytic detection of the analyzed analytes, so that the noticed interferences were not significant. By this way, the bimetallic complex formed is included in the list of materials obtained as potential candidates for the construction of electrochemical sensors in the hidrazine, isoniazide and N-acetylcysteine detection.

Keywords: Graphene Oxide. Copper Pentacyanonitrosylferrate(III). Nanoparticles. Cyclic Voltammetry. Catalytic Electro-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do grafeno	14
Figura 2 - Estrutura do óxido de grafeno (OG).	15
Figura 3 - Estrutura do íon de nitroprussiato.....	19
Figura 4 - Diagrama de orbitais moleculares do NO.....	20
Figura 5 – Esquema representativo de eletrodo de pasta de grafite.	22
Figura 6 - Estrutura da Hidrazina	22
Figura 7 - Estrutura da isoniazida (INZ).	23
Figura 8 - Estrutura da N-acetilcisteína.....	24
Figura 9 - Representação esquemática da variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica.	32
Figura 10 - Voltamograma cíclico para um processo reversível e seus principais parâmetros.	33
Figura 11 – Esquema representativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: (A) Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; (B) Eletrodo de referência; (C) Eletrodo de trabalho.	34
Figura 12 - Esquema representativo da síntese do OG: (I) Intercalação; (II) Oxidação do grafite e (III) exfoliação e obtenção do OG.	40
Figura 13 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para: (A) OG, (B) NP e (C) OGCuNP.	42
Figura 14 - Espectro Raman para OG e OGCuNP na região entre 500 e 3500 cm ⁻¹	44
Figura 15 - Espectro de XPS total para: (A) OG e (B) OGCuNP.	46
Figura 16 - Espectro de XPS de alta resolução de C 1s para: (A) OG e (B) OGCuNP.	48
Figura 17 - Espectro de XPS de alta resolução de O 1s para: (A) OG e (B) OGCuNP.	49
Figura 18 - Espectro de XPS de alta resolução de N 1s para o OGCuNP.....	50
Figura 19 - Espectro de XPS com alta resolução de Cu 2p para OGCuNP.	50
Figura 20 - Espectro de XPS com alta resolução de Fe 2p para OGCuNP.	51
Figura 21 – Micrografias com aumento de 20.000X para (A) grafite, (B) OG e (C) OGCuNP.....	52
Figura 22 - Imagens de MET para o OGCuNP (A e B)	53
Figura 23 – Difrátogramas de Raios-X para: (A) Grafite, (B) OG e (C) OGCuNP.	54
Figura 24 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com OGCuNP (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).....	56
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, LiCl, NaCl e NH ₄ Cl; (B) NaNO ₃ , NH ₄ NO ₃ e KNO ₃ , (1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	57
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl (ν = 20 mV; 10% m/m).....	59
Figura 27 – Potencial médio ($E_I^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com OGCuNP em função do log da concentração de KCl (ν = 20 mV s ⁻¹ ; 10% m/m).....	60
Figura 28 – Potencial médio ($E_{II}^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com OGCuNP em função do log da concentração de KCl (ν = 20 mV s ⁻¹ ; 10% m/m).....	60
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 10% m/m).	62

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	64
Figura 31 – Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) par redox I e (B) par redox II.	64
Figura 32 – Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de hidrazina; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de hidrazina; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de hidrazina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de hidrazina. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	67
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de 1,0×10 ⁻⁵ a 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de hidrazina. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	67
Figura 34 – Curva analítica para detecção de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	69
Figura 35 – Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de isoniazida; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de 7,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de isoniazida; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de 7,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de isoniazida. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	72
Figura 36 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de 6,0×10 ⁻⁴ a 7,0×10 ⁻³ de Isoniazida. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	72
Figura 37 - Curva analítica do pico I para detecção de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	73
Figura 38 - Curva analítica do pico II para detecção de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	74
Figura 39 – Voltamograma cíclico do: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de N-acetilcisteína; (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de 6,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de N-acetilcisteína; (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de N-acetilcisteína e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de 6,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de N-acetilcisteína. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	76
Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de 6,0×10 ⁻⁴ a 7,0×10 ⁻³ de N-acetilcisteína. (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	77
Figura 41 - Curva analítica para detecção de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; pH = 7,0; 10% m/m).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual da superfície da amostra de OG e OGCuNP.....	47
Tabela 2 - Dados obtidos através dos difratogramas do Grafite, do OG e do OGCuNP.	55
Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m). 58	
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m). 58	
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos para o par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).	61
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos para o par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).	61
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).	62
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).	63
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	65
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	65
Tabela 11 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de hidrazina através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas. ..	70
Tabela 12 – Interferência dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na determinação de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	71
Tabela 13 - Interferência do íon CO_3^{2-} na determinação de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	71
Tabela 14 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de isoniazida através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas..	75
Tabela 15 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na determinação de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	75
Tabela 16 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas.....	79
Tabela 17 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina, glutatona, sacarose e ureia na determinação de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).	80

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
AISO	Ácido isonicotínico
CA	Cronoamperometria
CuNP	Pentacianonitrosilferrato(III) de cobre
DOP	Dopamina
DRX	Difração de Raios-X
E.E.	Etapa eletroquímica
E.Q.	Etapa química
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GLUT	Glutathione
INZ	Isoniazida
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAC	N-acetilcisteína
NACySSCy	N-acetilcistina
NO	Nitrosilo
NP	Pentacianonitrosilferrato(III) ou Nitroprussiato
OG	Óxido de grafeno
OGCuNP	Pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície de óxido de grafeno
SAC	Sacarose
VC	Voltametria cíclica
VPD	Voltametria de pulso diferencial
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Espaçamento entre camadas
E	Potencial
$E_I^{\theta'}$	Potencial médio do par redox I
$E_{II}^{\theta'}$	Potencial médio do par redox II
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
$E^{\theta'}$	Potencial médio
I	Corrente
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
LD	Limite de detecção
n	Número de camadas
S	Sensibilidade amperométrica
SD	Desvio padrão
v	Velocidade de varredura
β	Largura à meia altura
δ	Deformação angular
ΔE_p	Diferença de potencial
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
v	Estiramento axial
τ	Altura do empilhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Grafeno	14
1.2	Óxido de grafeno	15
1.2.1	Métodos de síntese	16
1.3	Nanopartículas metálicas	18
1.4	Mediadores de elétrons	18
1.4.1	Pentacianonitrosilferrato(III)	18
1.5	Eletrodos quimicamente modificados	20
1.6	Analitos	22
1.6.1	Hidrazina	22
1.6.2	Isoniazida	23
1.6.3	N-acetilcisteína	24
2	OBJETIVOS	26
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Reagentes e soluções	27
3.2	Métodos e preparação dos materiais	27
3.2.1	Preparo do óxido de grafeno	27
3.2.2	Formação do complexo pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície do OG (OGCuNP)	28
3.3	Técnicas experimentais	28
3.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	28
3.3.2	Espectroscopia Raman	29
3.3.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	29
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	30
3.3.6	Difração de Raios-X (DRX)	31
3.3.7	Voltametria Cíclica (VC)	32
3.3.7.1	Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGCuNP	35
3.3.7.2	Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte	35
3.3.7.3	Estudo sobre a influência da concentração hidrogeniônica	36
3.3.7.4	Estudo sobre a influência da velocidade de varredura	36
3.3.7.5	Estudos de eletro-oxidação catalítica	36

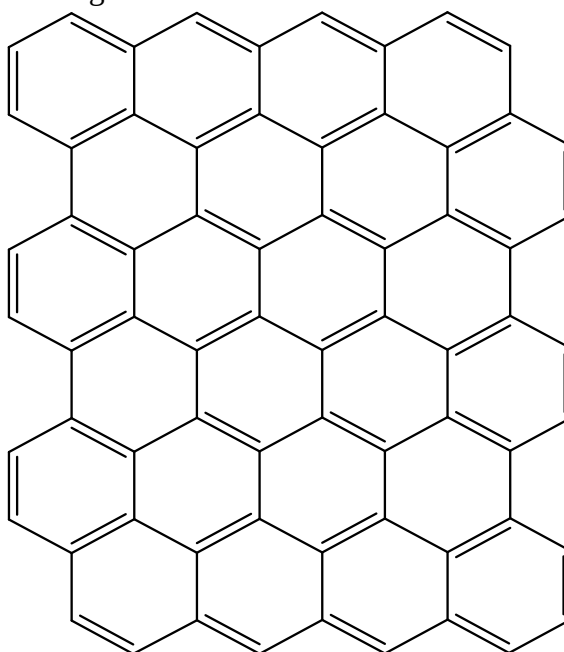
3.3.7.6	Estudos de interferentes	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Preparo do óxido de grafeno (OG).....	40
4.2	Formação do complexo pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície de OG (OGCuNP)	41
4.2.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	41
4.2.2	Espectroscopia Raman.....	43
4.2.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	45
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	53
4.2.6	Difração de Raios-X (DRX)	54
4.2.7	Voltametria Cíclica (VC)	55
4.2.7.1	Comportamento voltamétrico do OGCuNP.....	55
4.2.7.2	Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte	56
4.2.7.3	Estudo sobre a influência das concentrações de eletrólito de suporte ..	58
4.2.7.4	Estudo sobre a influência da concentração hidrogeniônica	61
4.2.7.5	Estudo sobre a influência da velocidade de varredura.....	63
4.2.8	Aplicação do OGCuNP na eletro-oxidação catalítica de analitos de interesse	66
4.2.8.1	Detecção eletrocatalítica de Hidrazina.....	66
4.2.8.2	Detecção eletrocatalítica de Isoniazida.....	71
4.2.8.3	Detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína	76
4.2.9	Repetibilidade e reprodutibilidade.....	80
5	CONCLUSÃO	81
6	TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 Grafeno

O grafeno é um material bidimensional formado por carbonos com hibridização sp^2 , estruturado em cadeias cíclicas aromáticas (benzenos), também conhecida como “favo de mel” [1] (Figura 1). Assim como a grafite, a estrutura do grafeno foi proposta em 1940 [2] e, apenas em 2004, Novoselov e Geim reportaram um método em que foi possível preparar camadas monoatômicas de grafeno [3].

Figura 1 - Estrutura do grafeno



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este material possui propriedades como elevada área superficial, condutividade térmica e elétrica, além de propriedades óticas. Há mais de 40 anos o grafeno vem sendo estudado, assim como seus derivados, os materiais conhecidos como grafeno quimicamente modificado (óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) [4], que possibilitam aplicações variadas utilizando-se o grafeno como suporte.

A exfoliação mecânica e a deposição química de vapor são métodos muito conhecidos para se preparar o grafeno, no entanto não são facilmente aplicáveis à sua produção em larga escala, devido principalmente à baixa qualidade do produto obtido [5]. Sendo assim, desenvolveu-se rotas para a redução (química ou térmica) de seu mais conhecido derivado: o

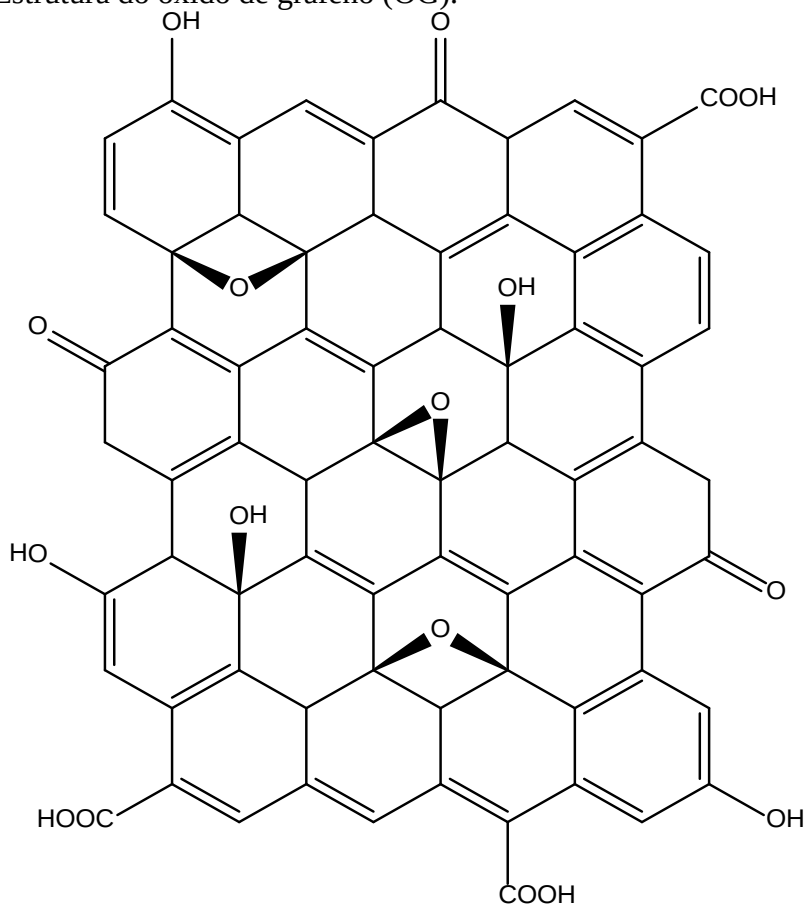
óxido de grafeno, mostrando-se um ótimo meio de produção de grafeno em escala industrial [6].

Além de ser utilizado como precursor na síntese do grafeno, o óxido de grafeno tem se mostrado muito útil no campo da nanotecnologia [6].

1.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (OG) é definido como uma camada monoatômica de grafite contendo grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, grupos éteres e epóxidos, nos planos basais e axiais, resultando em uma estrutura híbrida de átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 [7] (Figura 2). Possui, além de propriedades térmicas, óticas e elétricas oriundas do grafeno, propriedade química tal como: alta quantidade de sítios de adsorção [8] proporcionados pelos grupos oxigenados presentes [1].

Figura 2 - Estrutura do óxido de grafeno (OG).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente Hoffman & Frenzel propuseram uma estrutura contendo grupos epóxido por toda a superfície da camada de grafeno [9]. No entanto, oposto à Hoffman, Ruess sugeriu que a matriz era composta por carbonos de hibridização sp^3 [10].

No fim dos anos 90, Lerf *et al* [11] apresentaram o OG como uma estrutura contendo regiões aromáticas não-oxidadas além de regiões de carbonos alifáticos em cadeias hexagonais funcionalizadas com grupos oxigenados hidroxila e epóxido no plano basal, além de grupos carbonila, carboxila e também hidroxila nas extremidades da camada.

Através de micrografias eletrônicas de transmissão (MET) Szabó *et al* [12] reportaram um modelo com a presença de álcoois terciários, grupos éteres, fenólicos, assim como cetonas cíclicas e quinonas, que podem ser formadas nos carbonos dos ciclos hexagonais após a clivagem de ligações duplas entre carbonos.

Finalmente, em um modelo mais recente, Gao *et al* [13] sugeriram que o OG não existe como uma estrutura estática de grupos funcionais oxigenados definidos, mas que esta depende do grau de oxidação do grafeno, da natureza do oxidante e grafite utilizados, assim como das condições reacionais (temperatura e tempo de oxidação) [14].

A abundância de grupos oxigenados torna o OG hidrofílico passível de modificação [15], através da substituição desses grupos com nanopartículas metálicas ou semicondutoras, por exemplo [16], assim como substituição por estruturas macroscópicas através de suspensão aquosa [1].

A utilização do óxido de grafeno abrange aplicação em células solares orgânicas [17, 18], remoção de poluentes em água [8, 19], produção de filmes-finos condutores [20], preparo de materiais multicamadas [21], membranas [22, 23], sensores eletroquímicos [24, 25], desenvolvimento de biodispositivos, carreador de drogas e também de compósitos poliméricos [26-29].

1.2.1 Métodos de síntese

O óxido de grafeno é obtido a partir da oxidação da grafite em meio fortemente ácido e na presença de agentes oxidantes. O grafite oxidado é então submetido à hidrólise em dispersão aquosa e por fim a mistura é seca sob vácuo ou pressão atmosférica, em temperaturas entre 50 à 70 °C ou utilizando-se a secagem à frio, a fim de prevenir a decomposição térmica do OG [1, 10].

O grau de oxidação do OG pode influenciar nas propriedades, tais como: nível de exfoliação, número de camadas, tamanho da folha, relação entre carbonos de hibridização sp^2 e sp^3 e na concentração de grupos funcionais que possibilitam a modificação química [30].

Brodie [31], em 1859, sintetizou o óxido de grafeno adicionando clorato de potássio ($KClO_3$) ao grafite na presença de ácido nítrico concentrado. Por se tratar de uma síntese em que ocorrem várias etapas de oxidação, o produto resultante apresenta diferentes níveis de oxidação após o término da reação, sendo relativamente rico em grupos hidroxilas distribuídos homogeneamente sobre a superfície das folhas do OG [21].

Em 1898 Staudenmaier [32] sugeriu a substituição do clorato de potássio por ácido perclórico ($HClO_4$), essa troca manteve as mesmas propriedades do OG obtido através do método de Brodie [31].

Mais tarde, em 1958, Hummers [33] desenvolveu o método mais conhecido e largamente utilizado pelos pesquisadores na atualidade. Nesta rota de síntese o OG apresenta elevado número de grupos carbonila e carboxila, que são os principais sítios de modificação química com aminas e hidroxilas, além de íons metálicos.

Hummers utilizou uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), além de nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) no procedimento de oxidação do grafite, encerrando a reação com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água [33]. No entanto, detectou-se a liberação de gases tóxicos [2, 31], o que fez com que se intensificassem os estudos a fim de desenvolver um método que evitasse ou ao menos diminuísse a emissão desses gases [21].

Seguindo essa linha, Marcano *et al* [34] estudaram defeitos significativos no método proposto anteriormente por Hummers e propuseram um processo reativo mais eficiente, simples e controlável [1], utilizando-se o ácido fosfórico (H_3PO_4) ao invés do $NaNO_3$ e HNO_3 , permitindo obter um óxido de grafeno altamente oxidado [35], além de diminuir a toxicidade, tornando-se conhecido como Método de Hummers Modificado ou Método de Hummers Melhorado.

O controle da proporção entre H_3PO_4 e $KMnO_4$ pode influenciar na capacidade adsorptiva do OG uma vez que a utilização do H_3PO_4 possui ação protetiva, mantendo a integridade da matriz aromática, responsável pela interação com íons metálicos que, devido à ação oxidante do $KMnO_4$, podem ser destruídas [8, 36].

Há ainda outros métodos, como os apresentados por Yu *et al* [37] – um método dito como “verde”, que utilizaram um processo de ferro-indução sem a necessidade de realizar o procedimento em meio ácido –, Romero *et al* [6] –, que utilizaram ferrato de potássio – e

Somanathan *et al* [38] – que desenvolveram um método de síntese do OG através da oxidação de bagaço de cana-de-açúcar aplicando-se altas temperaturas em mufla.

1.3 Nanopartículas metálicas

Nanotecnologia é o termo utilizado para descrever um conjunto de tecnologias que estudam materiais com dimensões nanométricas em ao menos uma de suas dimensões, ou seja, dimensões na escala de 10^{-9} metros [39].

São materiais que surgiram com foco na aplicação em áreas como química, física, biologia e engenharia, devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, óticas e químicas serem dependentes do tamanho da partícula e têm atraído considerável atenção por conta de suas propriedades e potenciais aplicações tecnológicas, incluindo catálise, sensores óticos, microeletrônicos, químicos, eletroquímicos e biológicos [40], assim como para a remediação de contaminantes, como os compostos clorados, hidrocarbonetos, compostos orgânicos e metais pesados no solo [41, 42].

Uma classe importante de nanopartículas, as nanopartículas de hexacianoferratos e pentacianonitrosilferratos de metais, conhecidos como análogos ao Azul da Prússia, têm se destacado no campo de estudo de materiais. O tamanho nanométrico alcançado por essas partículas pela dispersão das mesmas em solventes mistos no processo de síntese facilita a formação de filmes finos e permitem estudar suas propriedades óticas e também seu comportamento eletroquímico [43-45], que tem se mostrado de grande interesse científico devido à versatilidade e atividade eletrocatalítica proporcionada pela elevada área superficial, elevando assim seu já conhecido poder catalítico [46-50].

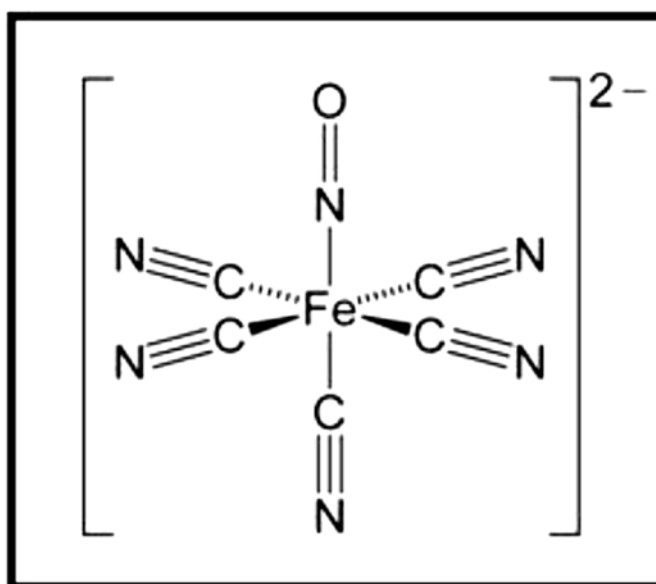
1.4 Mediadores de elétrons

1.4.1 Pentacianonitrosilferrato(III)

O íon pentacianonitrosilferrato(III) ou nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ tem sido interesse de várias investigações por apresentar processos redox bem definidos e excelentes propriedades químicas e eletroquímicas onde o grupo nitrosilo coordenado possibilita a reação com vários compostos orgânicos e inorgânicos [48-50].

Ilustrada na Figura 3, a estrutura do íon de nitroprussiato, que apresenta cinco grupos cianetos coordenados e um grupo NO ligado ao centro metálico de Fe(III) [49, 51], possuindo diversas aplicações analíticas. Os grupos cianetos conferem forte estabilidade e apresentam a habilidade para formar complexos estáveis, bimetálicos com diferentes metais de transição. Adicionalmente estes compostos possuem forte capacidade para atuarem como mediadores de elétrons na detecção eletrocatalítica de espécies de interesse ambiental e biológico [49], por exemplo.

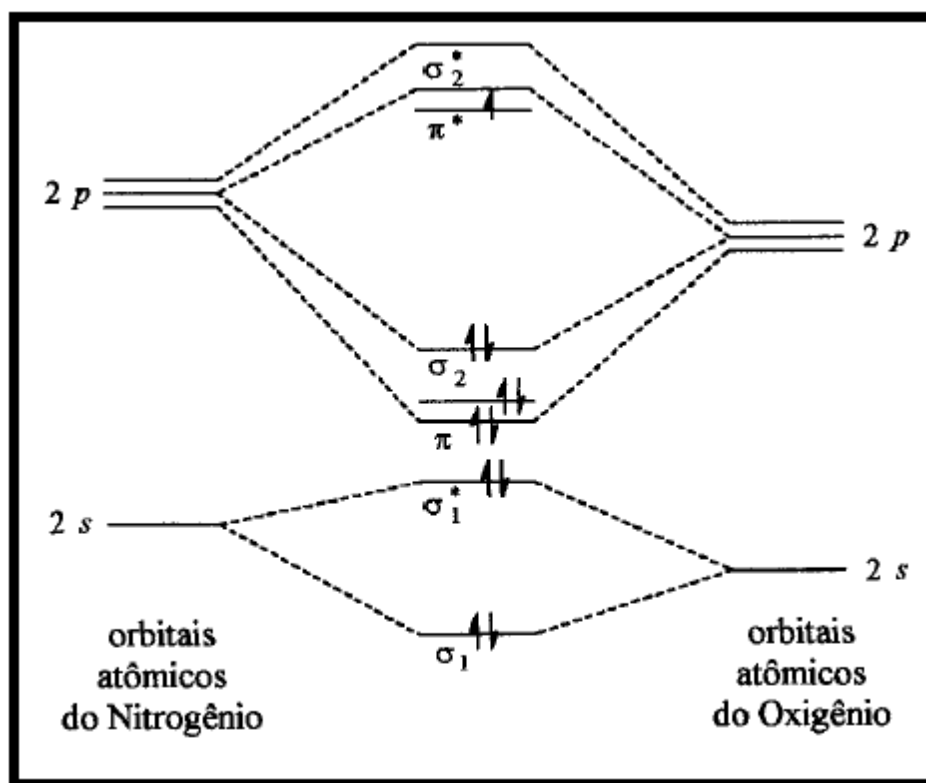
Figura 3 - Estrutura do íon de nitroprussiato.



Fonte: Adaptado de SANTOS (2003) [51].

O grupo NO tem configuração eletrônica $\sigma^2 \sigma^{*2}, \sigma^2 \pi^4 \pi^*$, com um elétron desemparelhado no seu orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) π^* , que pode ser facilmente removido (através de potencial de ionização de 9,23 eV) ocasionando a formação do cátion nitrosênio (NO^+). O NO^0 é coordenado linearmente com o Fe do nitroprussiato na forma de complexo metal-nitrosilo, esse tipo de coordenação é observado quando o metal apresenta baixo número de oxidação. A exemplo do que foi descrito acima, ocorre a perda do elétron do orbital π^* , formando o cátion nitrosênio (NO^+), o nitrogênio fica com o número de oxidação 3^+ e o ligante fica formalmente como NO^+ [52]. A Figura 4 ilustra o diagrama dos orbitais moleculares do NO^0 .

Figura 4 - Diagrama de orbitais moleculares do NO.



Fonte: SHISHIDO (1998) [52].

O interesse nesse composto não é somente em função das propriedades físico-químicas do grupo nitrosilo coordenado, mas também por ser responsável pela reação com várias substâncias biologicamente importantes para fins medicinais. Um exemplo é o uso no tratamento de hipotensão, pois o íon de nitroprussiato tem a capacidade de produzir óxido nítrico (NO), de forma semelhante aos compostos organonitrogenados, que é responsável por ativar a enzima guanilato ciclase, causando assim um aumento na concentração da GMP-cíclica (guanosina monofosfato cíclica) na musculatura lisa, o que leva à vasodilatação [51, 53].

1.5 Eletrodos quimicamente modificados

Os primeiros trabalhos que envolveram a preparação de eletrodos modificados surgiram no início da década de 70, onde a denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) começou a ser utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores, para definir eletrodos com espécies quimicamente imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais tais como, platina e carbono [54]. No entanto esses eletrodos apresentavam alguns problemas como

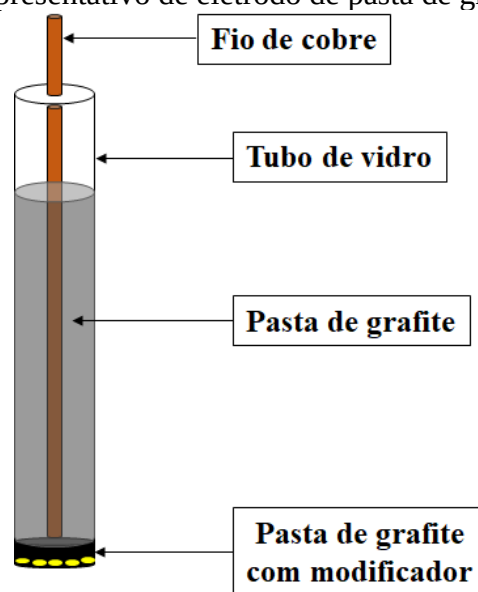
fenômenos de adsorção ou precipitação do analito na superfície do eletrodo. Além disso o alto custo desses materiais nobres para aplicação prática em escala industrial reduzia a sua utilidade tanto em química analítica quanto em outras áreas [55].

Essa modificação dos eletrodos tem como principal objetivo pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface do eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base [56], favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações [57].

Os eletrodos quimicamente modificados são feitos por um material condutor ou semicondutor, que é revestido por um modificador químico selecionado, podendo ser um material monomolecular, multimolecular, iônico ou filme polimérico. As reações ocorrem por meio de uma corrente faradaica (transferência de carga), havendo uma diferença de potencial interfacial, desta forma, a relação de transferência de elétrons heterogênea e reatividade química na superfície do eletrodo, como também os fenômenos eletrostáticos e os fenômenos de transporte iônico contribuem para a elaboração de dispositivos e sistemas eletroquímicos, sendo assim apresentando várias aplicações em diferentes áreas, tais como: sensoriamento químico, conversão e armazenamento de energia, eletrônica molecular, *displays* eletrocromáticos, proteção contra corrosão, e síntese eletro-orgânica [51, 58].

A preparação dos eletrodos quimicamente modificados é um aspecto muito importante, pois o material escolhido deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Os eletrodos mais utilizados são os de pasta de carbono/grafite, carbono vítreo, carbono pirolítico, platina, e ouro, sendo que os eletrodos preparados à base de pasta de carbono ou grafite (Figura 5) são bastante utilizados em eletroanálises por apresentarem diversas vantagens tais como baixo custo, facilidade de renovação de superfície, versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, ampla faixa de potencial de trabalho, possibilidade de miniaturização, além de permitir uma fácil incorporação de suportes e mediadores que aumentam a variedade de aplicações [56, 57].

Figura 5 – Esquema representativo de eletrodo de pasta de grafite.



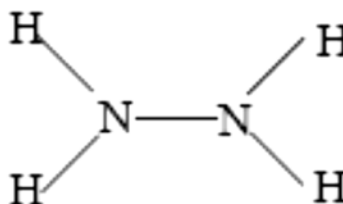
Fonte: Elaborado pelo autor.

1.6 Analitos

1.6.1 Hidrazina

Hidrazina (N_2H_4) (Figura 6), é um potente agente redutor utilizado como matéria-prima essencial ou intermediária em indústrias de pesticidas, antioxidantes, produtos para fotografia, células de combustível, propelente de foguetes, assim como inibidor do processo de corrosão em caldeiras [60-64].

Figura 6 - Estrutura da Hidrazina



Fonte: Elaborado pelo autor.

A hidrazina é considerada uma neurotoxina, substância mutagênica, carcinogênica, hepatotóxica [62] e a exposição a altos níveis pode causar irritação dos olhos, nariz e garganta,

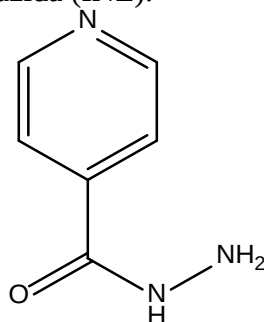
cegueira temporária, náusea, tontura, edema pulmonar e até mesmo pode levar seres humanos ao coma, além de também causar danos ao fígado, rins e sistema nervoso central [60-64].

Sendo assim, faz-se necessário esforços para detectar e quantificar essa substância. Algumas técnicas analíticas como espectrofotometria [65], cromatografia gasosa [66] e amperometria [67] são utilizadas na detecção de hidrazina. Além disso, uma variedade de materiais inorgânicos e orgânicos têm sido empregados na confecção de eletrodos quimicamente modificados para a detecção de hidrazina [60-64,68-70].

1.6.2 Isoniazida

A Figura 7 ilustra a estrutura química da isoniazida (INZ) que é comumente utilizada no tratamento contra a tuberculose, assim como a rifampicina, agindo no metabolismo de síntese proteica, de carboidratos e de lipídios da bactéria. No entanto, é hepatotóxica quando consumida frequentemente e pode levar pacientes a óbito [71, 72].

Figura 7 - Estrutura da isoniazida (INZ).



Fonte: ISONIAZID (2008) [71]

Sendo assim é de extrema importância quantificar os níveis de INZ em fluidos humanos, assim como nos medicamentos que são administrados, a fim de evitar danos à saúde.

São utilizados vários métodos de detecção de INZ em amostras farmacêuticas, como a cromatografia líquida de alta eficiência [73], eletroforese capilar [74], fluorimetria [75], titulometria [76, 77], quimiluminescência [78] e espectrofotometria [79].

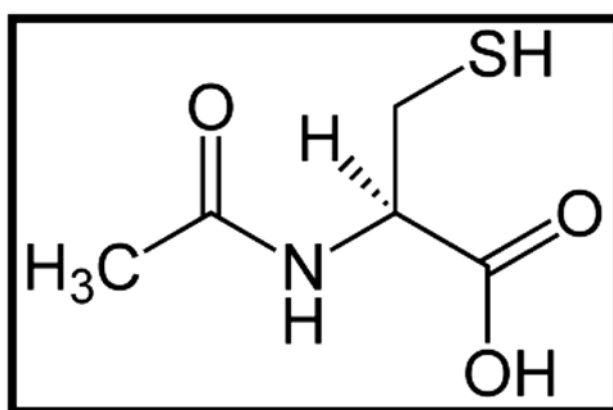
No entanto, estes métodos possuem desvantagens quanto a complexidade da preparação da amostra e tempo para análise. Por ter se consolidado como um método rápido, simples e sensível na determinação de inúmeras substâncias presentes em composições farmacêuticas e fluidos biológicos [80], os métodos eletroanalíticos vêm sendo estudados, já que reduzem o

tempo de análise e o consumo do composto [81], além de permitir que uma variedade de materiais inorgânicos e orgânicos possam ser utilizados na confecção de eletrodos quimicamente modificados para a detecção de isoniazida [82-89].

1.6.3 N-acetilcisteína

Substâncias biologicamente importantes podem apresentar em suas estruturas o grupo sulfidríla (-SH) e por isso são chamados compostos sulfidrílicos. Entre essas substâncias encontra-se a N-acetilcisteína (NAC) ou ácido 2-acetamido-3-mercaptopropanóico, representada na Figura 8, que é um composto natural produzido a partir do aminoácido cisteína [90].

Figura 8 - Estrutura da N-acetilcisteína.



Fonte: CLOUGH (2005) [90].

É um fármaco e suplemento nutricional amplamente utilizado devido às suas propriedades redutoras. É frequentemente utilizado como agente mucolítico, uma vez que seu grupo sulfídrico (ou sulfidríla) reage com os grupos dissulfeto presentes nas mucoproteínas, fazendo com que ocorra uma redução no comprimento da cadeia, diminuindo a viscosidade do muco e facilitando sua eliminação. É empregado também em casos de intoxicação por paracetamol (acetoaminofeno) e um precursor da glutathione [91, 92].

Estudos relatam a utilização da NAC como antioxidante, agente terapêutico no tratamento do câncer, doenças do coração, infecção com HIV, gripes, hepatite C, esclerose sistêmica, choque séptico e também para o tratamento de desintoxicação por metais pesados, tais como mercúrio, chumbo e cádmio [90, 92].

A NAC pode ser detectada por vários métodos analíticos, tais como: injeção de fluxo, eletroforese capilar, cromatografia gasosa, cromatografia líquida, espectroscopia de massa e os métodos eletroquímicos [92-95].

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo preparar o óxido de grafeno e modificar sua superfície diretamente com nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre e caracterizar o material formado utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX).

Outrossim, como objetivo específico, aplicar a técnica de Voltametria Cíclica (VC) no estudo do comportamento eletroquímico do complexo bimetálico disperso na superfície do óxido de grafeno visando montar um sistema para a eletro-oxidação catalítica de compostos de interesse farmacêuticos, biológicos e ambientais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes empregados nas preparações e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich e Vetec) e foram utilizados sem purificação adicional.

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

O pH das soluções foi ajustado quando necessário com um ácido (HCl) e uma base (KOH) empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões comerciais pH 4,0 e 7,0.

3.2 Métodos e preparação dos materiais

3.2.1 Preparo do óxido de grafeno

O procedimento de síntese seguido foi o proposto por Marcano *et al* [34].

Em um balão de fundo chato foram adicionados 4,0 g de grafite em pó, 480,0 mL de ácido sulfúrico e 53,3 mL de ácido orto-fosfórico. Após resfriamento, foram adicionados, lentamente, 24,0 g de permanganato de potássio e deixou-se sob agitação magnética por 2 horas. Cessada a agitação, o sistema foi mantido em repouso por 24 horas.

Em seguida a mistura foi submetida à temperatura de 50 °C por 4 horas, através de banho termostatzado e deixada, novamente, em repouso por 13 dias.

Na etapa seguinte, 536 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) foram adicionados lentamente à mistura contida no sistema e manteve-se em repouso por 7 dias.

O sólido de cor amarelo foi exaustivamente lavado com água e separado por centrifugação, até a neutralização do meio, e foi seco em estufa à vácuo, a 60 °C, por 36 horas, obtendo-se assim o óxido de grafite.

Posteriormente o material foi levado ao banho ultrassônico por 1 hora, lavado com água, em centrífuga, e seco em estufa à vácuo, a 50 °C, por 48 horas. Obteve-se então o óxido de grafeno (OG).

3.2.2 Formação do complexo pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície do OG (OGCuNP)

A complexação do pentacianonitrosilferrato(III) de cobre na superfície do OG seguiu metodologia proposta por Liu *et al* [96].

Em um béquer, preparou-se uma suspensão contendo 0,100 g de óxido de grafeno e 25,0 mL de água deionizada. Esta suspensão foi sonificada por 30 minutos.

Em seguida adicionou-se 12,5 mmol (0,2135 g) de cloreto de cobre diidratado e a mistura foi novamente sonificada por 3 horas. Depois adicionou-se ao sistema, lentamente, 25 mL de uma solução aquosa 20 mmol L⁻¹ de pentacianonitrosilferrato(III) de sódio diidratado (NP) e a suspensão foi sonificada por 30 minutos. Ao término da adição, o sistema foi deixado por mais 30 minutos no banho e então mantido em repouso por 24 horas.

A mistura foi lavada em centrífuga com água deionizada até teste negativo para íons cloreto. Secou-se o complexo formado em estufa à vácuo, a 60 °C, por 24 horas e o produto obtido foi denominado OGCuNP.

3.3 Técnicas experimentais

3.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) é uma técnica fundamentada no aumento da energia de vibração ou de rotação associado à uma ligação covalente, em que esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula. A molécula absorve apenas frequências selecionadas de radiação do infravermelho, sendo assim, a absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado [97, 93].

Os movimentos vibracionais em uma molécula, ativos no infravermelho, e que dão origem a absorções, são os tipos de vibrações de estiramento (ν) – movimentos ao longo do eixo de ligação, aumentando ou diminuindo a distância interatômica – e vibrações de deformações angulares (δ), caracterizadas por alterações no ângulo entre ligações [98-100].

É uma técnica de grande importância na análise química, sendo largamente utilizada na identificação e elucidação estrutural de diferentes substâncias, como por exemplo, no controle e acompanhamento de reações e detecção de impurezas [98-101].

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi).

As pastilhas utilizadas na análise foram feitas a partir da mistura de brometo de potássio e amostra suficiente para compor 1% (m/m) da mistura, que foi macerada até ficar totalmente uniforme. Para a obtenção dos espectros FTIR foi empregado, para cada amostra, um mínimo de 64 varreduras numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta sensibilidade que permite obter informações químicas e estruturais de materiais. As análises se baseiam em examinar a luz espalhada por um material proveniente da luz monocromática incidente sobre ele, na qual, uma pequena porção da luz incidente é espalhada produzindo luz de mesma energia (espalhamento elástico) e de energia diferente daquela incidente (espalhamento inelástico). A técnica é utilizada para fins quantitativos, em que se mede a intensidade das radiações dispersas, e qualitativos, medindo-se a frequência das radiações dispersa, fornecendo informações quanto às ligações dos átomos e sua geometria molecular [102, 103].

A análise de Espectroscopia Raman foi realizada no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, utilizando-se de um Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, equipado com laser ($\lambda 632,8 \text{ nm}$). Os espectros foram obtidos empregando uma faixa de 500 a 3500 cm^{-1} .

3.3.3 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 [104].

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 [105-107].

A análise de XPS foi realizado no Instituto de Física de São Carlos, utilizando-se um espectrômetro Scienta Omicron ESCA com fonte monocromática de emissão de Al α (1486,7 eV) e um analisador hemisférico EA125 com energia do passador ajustada em 50 eV.

Todos os espectros de XPS foram analisados utilizando o *software CasaXPS*, sendo que os dados dos espectros de alta resolução foram tratados utilizando-se o método de Shirley e os ruídos remanescentes foram corrigidos com base na energia de C 1s (284,6 eV). Os espectros foram deconvoluídos utilizando o produto das funções Gaussiana e Lorentziana, enquanto que a área dos picos foram determinados através dos padrões $Ag3d_{5/2}$ e $Ag3d_{3/2}$.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta útil na investigação da superfície de uma amostra, que é varrida com um feixe de elétrons e o feixe refletido é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações topográficas da superfície do material analisado. A imagem que aparece na tela, pode ser fotografada, representando as características superficiais da amostra [108].

As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico, modelo EVO-LS15 da marca Carl Zeiss.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens. Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons que atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material, e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe [108].

As imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

A MET foi realizada no Instituto de Química de Araraquara – UNESP, através do microscópio da marca Philips - CM200, equipamento com peça polar que permite a obtenção de imagens de alta resolução, operado em 200 kV de aceleração dos elétrons.

3.3.6 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos. Quando um feixe de raios-X incide num material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe, permitindo a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos materiais [108].

Para calcular a altura do empilhamento (τ) e o número de camadas (n) de grafite, OG e OGCuNP, foram aplicadas as Equações 1 e 2 [109], respectivamente:

$$\tau = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$n = \frac{\tau}{d} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde: λ é o comprimento de onda dos raios-X (0,154 nm), β é a largura total ao meio máximo, θ é o ângulo de difração e d corresponde ao espaçamento entre as camadas, que foi calculado através da Equação 3 [1]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Eq. (3)}$$

A caracterização feita por difração de raios-X (DRX) utilizou a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Os difratogramas foram obtidos empregando um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os

parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 5 a 75°, uma velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um *step* de 0,02°.

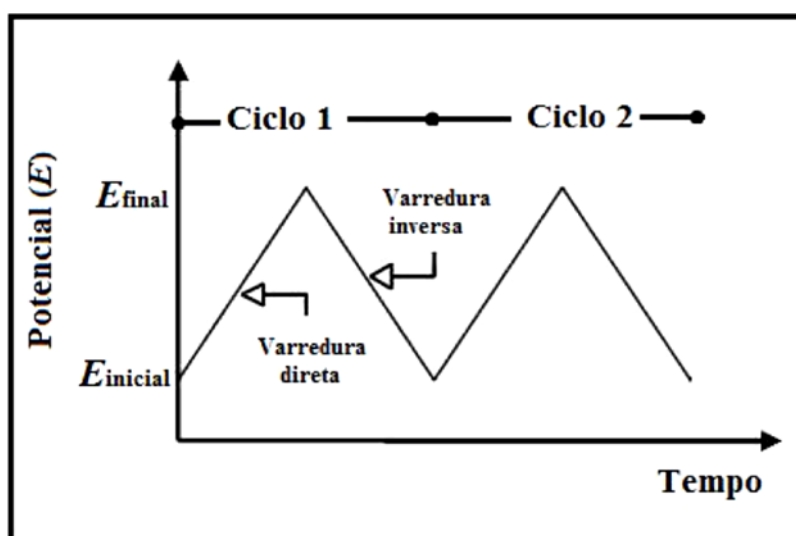
3.3.7 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria é uma técnica eletroquímica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas através de uma curva da corrente (I) vs potencial (E), denominada voltamograma, sendo capaz de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsorptivos [110].

Na técnica de VC a variação de potencial linear é aplicada na forma de uma onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução ou presentes na superfície do eletrodo [111].

A Figura 9, demonstra que o potencial é varrido linearmente (varredura direta), a uma velocidade constante, até alcançar o potencial final desejado, então, a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao valor inicial aplicado, com isso finalizando um ciclo, podendo ser repetido quantas vezes forem necessárias.

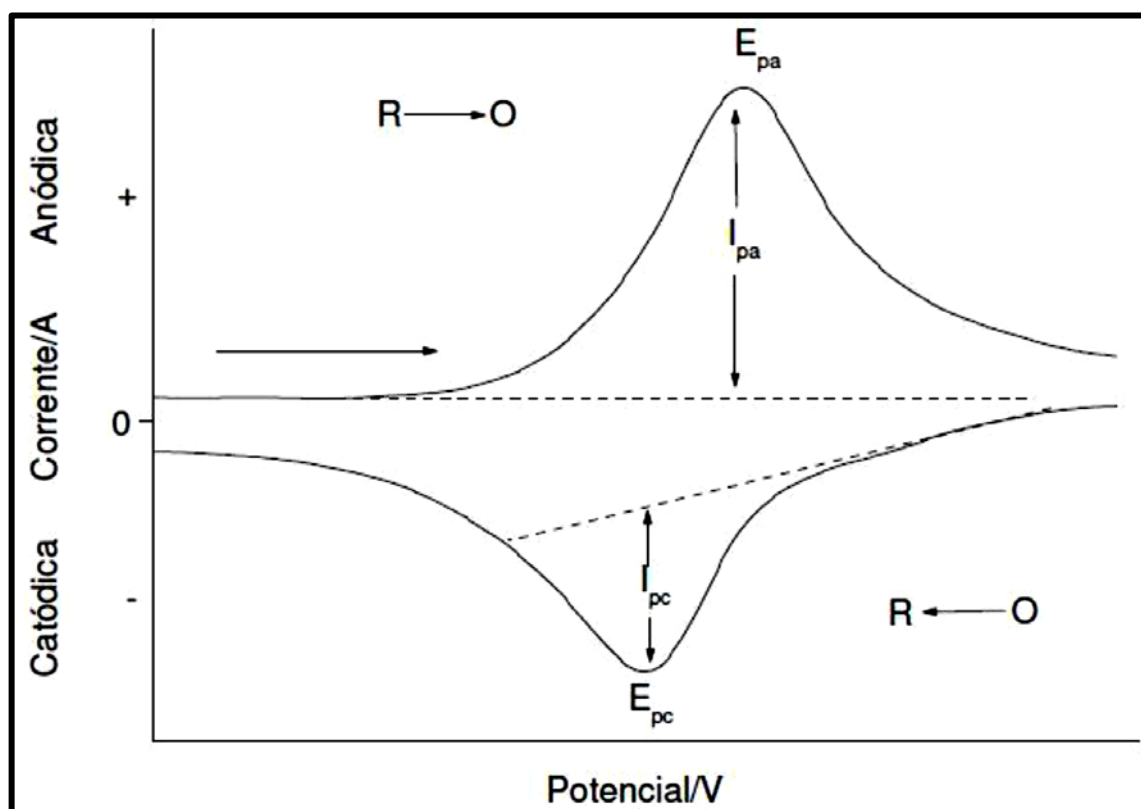
Figura 9 - Representação esquemática da variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de BARD (1980) [112].

Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado. Os principais parâmetros eletroquímicos podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico, conforme ilustra a Figura 10, onde foram medidos diretamente das curvas corrente (I) vs potencial (E), obtendo o potencial de pico anódico (E_{pa}), o potencial de pico catódico (E_{pc}), a corrente de pico anódico (I_{pa}) e a corrente de pico catódico (I_{pc}).

Figura 10 - Voltamograma cíclico para um processo reversível e seus principais parâmetros.



Fonte: Adaptado de BARD (1980) [112].

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações sobre os processos eletroquímicos. A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular os potenciais médios ($E^{\theta'}$) pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) [113] conforme descrito pela Equação 4:

$$E^{\theta'} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad \text{Eq. (4)}$$

A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (ΔE_p) também pode ser calculada [113], conforme a Equação 5:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad \text{Eq. (5)}$$

A corrente de pico anódico (I_{pa}) e a corrente do pico catódico (I_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base [114], conforme ilustrado na Figura 10.

O processo eletródico em solução ocorre conforme a Equação 6:

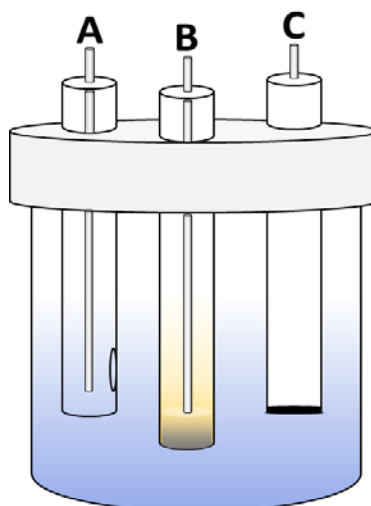


São considerados reversíveis [112] os sistemas que apresentam as seguintes características:

1. $I_{pc} = I_{pa}$, ou seja $|I_{pa}/I_{pc}| \approx 1$;
2. Potenciais de pico, E_{pa} e E_{pc} , são independentes da velocidade de varredura v ;
3. $E^{0'}$ está posicionado entre E_{pa} e E_{pc} segundo a Equação 4;
4. I_p é proporcional a $v^{1/2}$;
5. A diferença entre E_{pa} e E_{pc} é de 59 mV/n.

Para técnica de voltametria cíclica, utiliza-se uma célula eletroquímica com três eletrodos: o eletrodo de trabalho, de referência e um auxiliar (ou contra-eletrodo), conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema representativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: **(A)** Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; **(B)** Eletrodo de referência; **(C)** Eletrodo de trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O eletrodo de trabalho corresponde àquele no qual ocorrem os fenômenos eletroquímicos investigados, portanto, na escolha do eletrodo de trabalho deve se considerar a faixa de potencial na qual pretende-se estudar. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é sempre controlado pelo eletrodo de referência, cujo o potencial se mantém constante. Os eletrodos de referências mais comuns são o eletrodo de calomelano saturado (SCE) e o eletrodo de prata/cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$). O eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) atua como provedor de elétrons para o eletrodo de trabalho para que nenhuma corrente passe pelo eletrodo de referência, desta forma, mantendo o potencial constante [111].

3.3.7.1 Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com OGCuNP

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um Potenciostato PalmSens3. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para compor o sistema eletroquímico, sendo um eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, um eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$) e um eletrodo auxiliar de platina. A pasta modificada foi preparada misturando-se grafite com OGCuNP em proporção de 10% (m/m) e 25 μL de óleo mineral Nujol.

3.3.7.2 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 3.3.7.1. Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+) e ânions (Cl^- e NO_3^-). Estes experimentos foram conduzidos empregando concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ destes sais e a voltametria cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura (v) de 20 mV s^{-1} numa 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. Com o intuito de se obter alguma informação sobre o comportamento do processo redox envolvido verificou-se também a influência da concentração do eletrólito de suporte utilizado ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3.7.3 Estudo sobre a influência da concentração hidrogeniônica

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 tampões comerciais pH 4,0 e 7,0.

3.3.7.4 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura

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.

3.3.7.5 Estudos de eletro-oxidação catalítica

A eletro-oxidação catalítica consiste em reduzir a energia de ativação do processo de transferência eletrônica, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico [112].

O processo redox de um substrato apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta, no entanto pode ser mediada por um sistema que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato [56]. Geralmente, para tal finalidade, a superfície do eletrodo é quimicamente modificada, sendo assim ocorrendo uma interação entre a espécie modificada contida no eletrodo e o analito. Quando isso ocorre, observa-se um aumento na intensidade de corrente à medida que se adiciona o analito, permitindo, portanto, construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesses biológicos [115].

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção (LD) e sensibilidade amperométrica (S) do método, sendo que o limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra [112, 116], e é calculada conforme equação 7:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde SD é o desvio padrão de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas do suposto limite de quantificação. A sensibilidade (S) pode ser determinada através da inclinação da curva de calibração, ou seja, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a sensibilidade do método analisado [114].

As propriedades eletrocatalíticas dos materiais foram testadas com diferentes substâncias, tais como: hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutationa, ureia, tiosulfato de sódio, isoniazida e tetraciclina.

3.3.7.6 Estudos de interferentes

Investigou-se através da técnica de Voltametria Cíclica, o efeito de eventuais interferentes no sistema OGCuNP para determinação de hidrazina, isoniazida e N-acetilcisteína, visto que são utilizados em associação a algumas amostras farmacêuticas, presentes em resíduos industriais ou fluidos biológicos.

Todos os estudos foram realizados utilizando um volume de 20,0 mL do eletrólito de suporte KCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 7,0). Realizou-se testes com concentrações variadas dos interferentes.

3.3.7.6.1 Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de hidrazina

A hidrazina é um potente agente redutor utilizado como agente desincrustante de resíduos de caldeiras. Devido à elevada temperatura observada em águas de caldeira, determinados compostos tais como: íons cálcio, magnésio, sulfatos e carbonatos, que são mantidos solubilizados devida à alta temperatura, tendem a depositar sobre a superfície da caldeira face ao resfriamento e consequente redução de sua solubilidade [117].

Portanto realizou-se estudos da interferência de íons sódio, cálcio, magnésio e carbonato na detecção eletrocatalítica de hidrazina.

3.3.7.6.1.1 Estudo da interferência dos cátions Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na detecção eletrocatalítica de hidrazina

Com a utilização do eletrólito de suporte KCl no sistema eletroanalítico, optou-se por realizar, primeiramente, o estudo da interferência dos cátions sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}) e

magnésio (Mg^{2+}) através de seus cloretos (Cl^-), já que este ânion não causaria interferência na detecção eletrocatalítica.

Foram preparadas uma solução do padrão de hidrazina e outra solução de cloretos de sódio, magnésio e cálcio em concentrações equimolares.

Realizou-se a adição de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina através de alíquota da solução padrão do analito. Em seguida foram adicionadas alíquotas de 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução de sais, ou seja, concentrações dez vezes menor, duas vezes menor, igual, cinco vezes maior, dez vezes maior e cinquenta vezes maior que o padrão de hidrazina, respectivamente.

3.3.7.6.1.2 *Estudo da interferência do ânion CO_3^{2-} na detecção eletrocatalítica de hidrazina*

Por fim, investigou-se a influência do íon carbonato (CO_3^{2-}), em que foram preparadas uma solução do padrão de hidrazina e outra solução de carbonato de sódio (NaCO_3).

Realizou-se novamente a adição do padrão de hidrazina na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e alíquotas nas concentrações de 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução de carbonato de sódio.

3.3.7.6.2 *Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de isoniazida*

A isoniazida é utilizada no tratamento contra a tuberculose e, em formulações farmacêuticas é comum o uso de sacarose como excipiente, com isso estudou-se seu efeito na detecção eletrocatalítica deste analito. Além disso, avaliou-se também a interferência de ácido ascórbico e de dopamina, pois podem estar presentes em fluidos biológicos.

Para isso foi preparada uma solução padrão de isoniazida e outra solução contendo concentrações equimolares de ácido ascórbico, dopamina e sacarose.

Foi adicionada uma alíquota de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução padrão de isoniazida ao sistema. Posteriormente foram adicionadas, consecutivamente, alíquotas de 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 3×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução de interferentes, ou seja, concentrações vinte vezes menor, dez vezes menor, duas vezes menor, igual, três vezes maior e cinco vezes maior, respectivamente, em relação ao padrão fixado.

3.3.7.6.3 *Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína*

A NAC é um fármaco frequentemente utilizado como agente mucolítico. Avaliou-se a interferência da sacarose e do ácido ascórbico, utilizados em conjunto em formulações farmacêuticas, da dopamina e ureia, presentes em fluidos biológicos, e da glutatona, no qual a NAC é um precursor.

Foi preparada uma solução padrão de NAC e outra solução contendo concentrações equimolares de ácido ascórbico, dopamina, sacarose, ureia e glutatona.

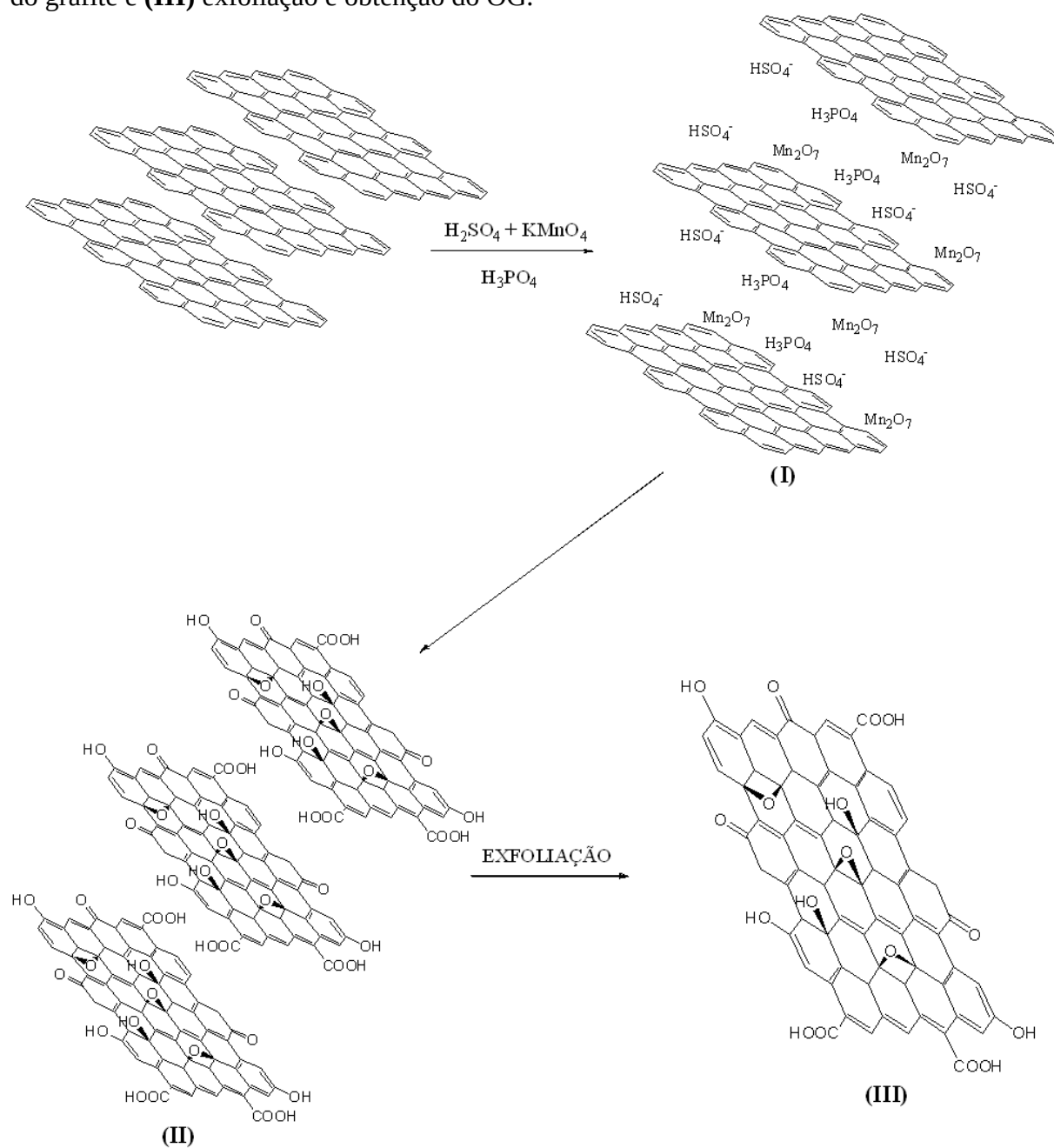
Primeiramente foi adicionada uma alíquota de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução padrão de N-acetilcisteína ao sistema. Posteriormente foram adicionadas, consecutivamente, alíquotas de 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 3×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ da solução de interferentes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo do óxido de grafeno (OG)

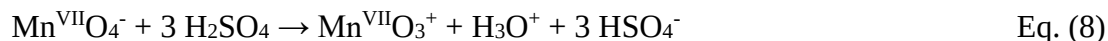
A síntese do óxido de grafeno pode ser descrita em três etapas: intercalação das camadas de grafite, oxidação do grafite e exfoliação do óxido de grafite, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema representativo da síntese do OG: **(I)** Intercalação; **(II)** Oxidação do grafite e **(III)** exfoliação e obtenção do OG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a primeira etapa da síntese foi observada a dissolução do KMnO_4 que, em presença do ácido sulfúrico produziu o óxido de manganês(VII), tornando a coloração verde escura e de aspecto oleoso, conforme as equações 8 e 9 [118, 14]:



Esta espécie formada possui a capacidade de oxidar ligações duplas entre carbonos, portanto sugere-se que foi o principal responsável pela oxidação dos carbonos da cadeia aromática, da qual o grafite é constituído. O ácido sulfúrico foi convertido à hidrogenossulfato, intercalando-se entre as cadeias e contribuindo para a oxidação da mesma [118], enquanto que o H_3PO_4 promoveu o distanciamento entre as camadas aromáticas do grafite, agindo como plastificante [8].

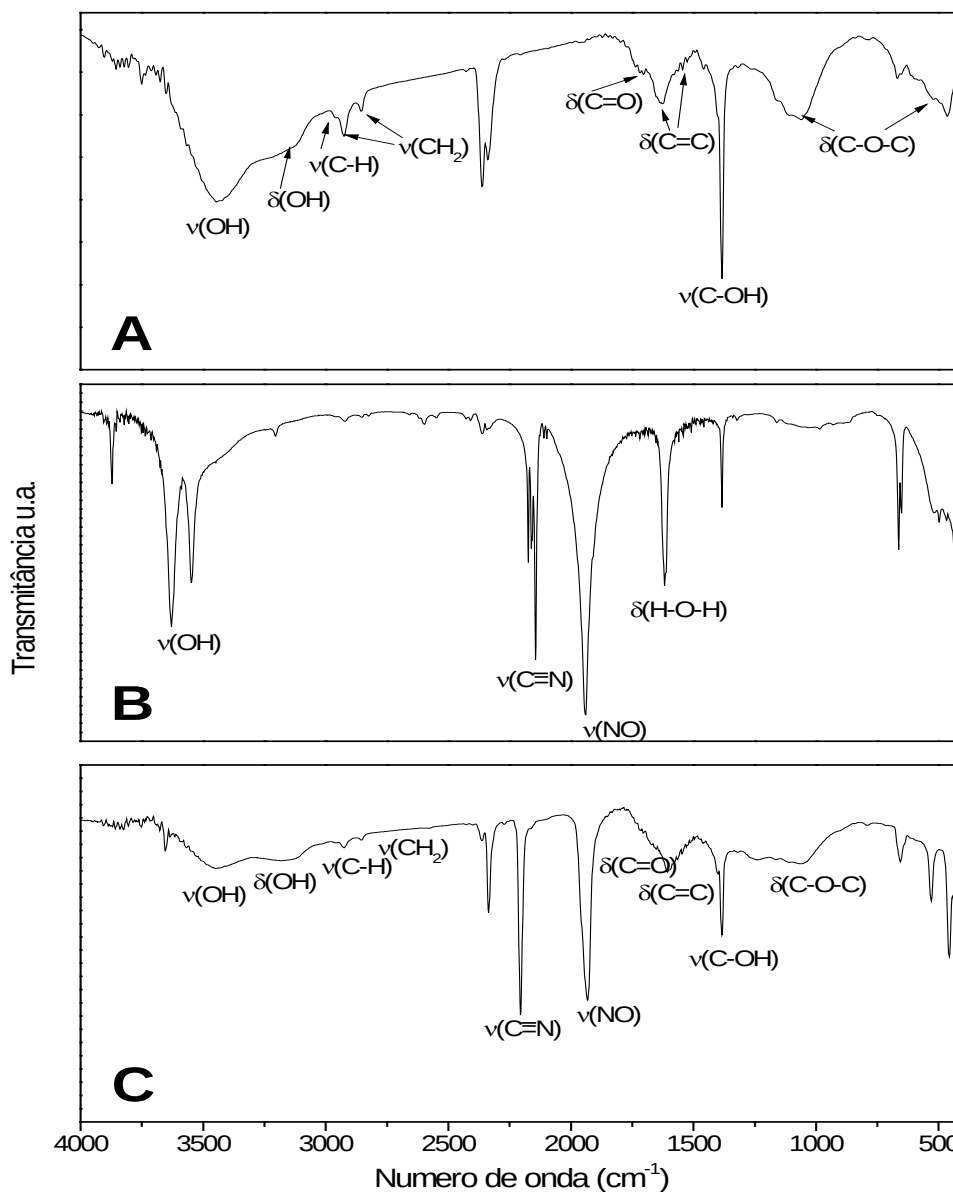
Por fim, a adição de água e peróxido interrompeu a oxidação, gerando o óxido de grafite, que posteriormente foi submetido ao processo de exfoliação, em que ocorreu a decomposição de alguns grupos oxigenados em CO e CO_2 , além da formação de vapores de água, provocando aumento da pressão entre as camadas do óxido de grafite, causando maior distanciamento, produzindo assim o óxido de grafeno (OG) [36].

4.2 Formação do complexo pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície de OG (OGCuNP)

4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 13 (A), (B) e (C) ilustra os espectros na região do infravermelho para o OG, pentacianonitrosilferrato(III) (NP) de sódio e OGCuNP, respectivamente.

Figura 13 – Espectros vibracionais na região do infravermelho para: **(A)** OG, **(B)** NP e **(C)** OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 13, em (A), pode-se observar, na região de altas frequências, absorções em 3439 cm^{-1} e 3126 cm^{-1} atribuídas a deformação axial dos grupos -OH (δ_{OH}) da água adsorvida entre as camadas e hidroxilas presentes no OG. O espectro mostra também a presença de bandas em 580 cm^{-1} e 1059 cm^{-1} correspondentes à deformação axial dos grupos éteres ($\delta_{\text{C-O-C}}$) localizados no plano basal da estrutura do OG, em 1386 cm^{-1} relacionada ao estiramento axial de grupos hidroxilas ($\nu_{\text{C-OH}}$) e banda na região de 1737 cm^{-1} que refere-se aos grupos carboxílicos e carbonílicos (COOH e C=O) localizados na extremidade da camada de OG. As bandas observadas em 1540 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} são atribuídas às vibrações dos grupos C=C e as

bandas em 2855 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações CH_2 , provenientes da matriz aromática. Já a banda em 2926 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento assimétrico de grupos metílicos ($\nu_{\text{C-H}}$) [1, 8, 34] e aquelas em 2360 , 2334 cm^{-1} são referentes aos resíduos de CO e CO_2 presentes entre as camadas do OG [35]. Diante do exposto, está patente a eficiente exfoliação do óxido de grafite, assim como a conversão de carbonos com hibridização sp^2 ($\text{C}=\text{C}$ e CH_2) para carbonos com hibridização sp^3 (grupos metílicos C-H), o que leva à formação do óxido de grafeno.

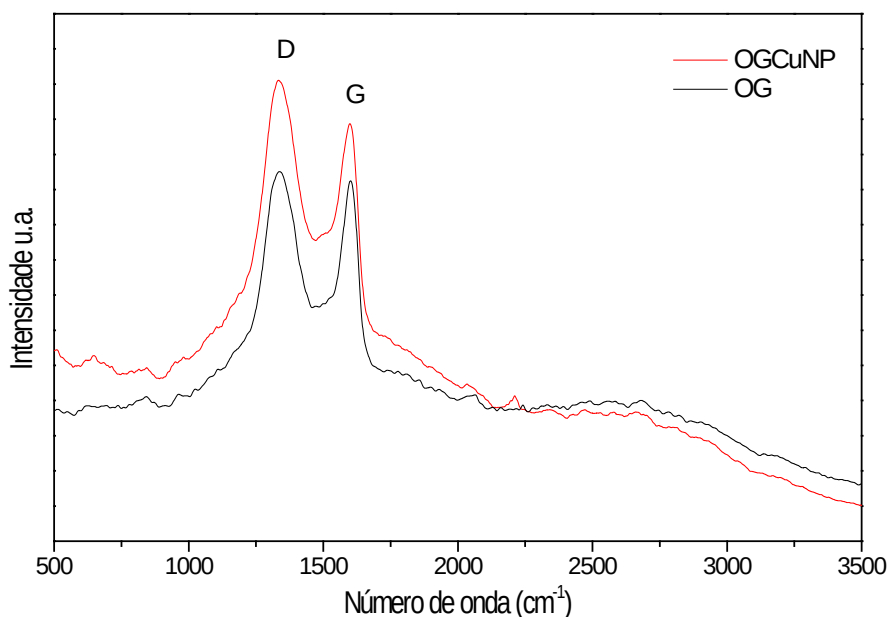
Conforme ilustrado pela Figura 13 (B), duas bandas de absorção foram observadas em 2143 cm^{-1} e 1943 cm^{-1} , que foram atribuídas aos estiramentos $\nu_{\text{(C}\equiv\text{N)}}$ e $\nu_{\text{(N=O)}}$ [99], respectivamente, presentes no íon de pentacianonitrosilferrato(III). Estas absorções, no OGCuNP (Fig. 13 (C)), deslocaram-se cerca de 61 cm^{-1} e 13 cm^{-1} para regiões de alta e baixa frequência, respectivamente, com relação ao precursor pentacianonitrosilferrato(III) de sódio (B), sugerindo, desta maneira, a formação do complexo (OGCuNP) na superfície do OG.

Através dos espectros de FT-IR sugere-se que a adsorção de íons Cu^{2+} à superfície do OG pode estar relacionada à complexação com grupos oxigenados, conforme descrito por Tan *et al* [8], que observaram uma proporcionalidade entre a adsorção de Cu^{2+} e o grau de oxidação do OG, sugerindo que a interação com a matriz aromática torna-se insignificante em casos de OG com graus elevados de oxidação.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 14 estão representados os espectros Raman obtidos para o óxido de grafeno e para o complexo formado.

Figura 14 - Espectro Raman para OG e OGCuNP na região entre 500 e 3500 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de OG apresentou dois picos proeminentes em 1338 cm^{-1} e 1602 cm^{-1} , comumente citados como D e G. O pico D é atribuído à desordem, aos defeitos locais das extremidades da estrutura do OG, indicando a presença de átomos de carbono com hibridização sp^3 , devido à oxidação da matriz grafite. O pico G refere-se aos carbonos de hibridização sp^2 da estrutura hexagonal proveniente da grafite [7, 8, 34].

Para óxido de grafeno, a literatura apresenta a razão entre a intensidade do pico D e a intensidade do pico G (I_D/I_G) como uma forma de mensurar a oxidação ocorrida, através da observação de que a intensidade do pico D apresenta-se maior que a intensidade do pico G, sugerindo a presença de carbonos de hibridização sp^3 devido à ocorrência do processo de oxidação da matriz formada por carbonos sp^2 . Sendo assim a relação matemática deve apresentar-se maior que 1,00 [7, 119].

Como esperado, a razão I_D/I_G obtida para o espectro Raman observado na Figura 14 é de 1,02, indicando que a intensidade do pico D é superior ao do pico G, sugerindo a oxidação da matriz e corroborando com os resultados obtidos através dos espectros de FT-IR.

Para a grafite e o grafeno é citada na literatura a predominância do pico G, devido à não-formação de defeitos na matriz, ou seja, à ausência de processos químicos de oxidação ou redução aplicados ao material [7, 34, 119].

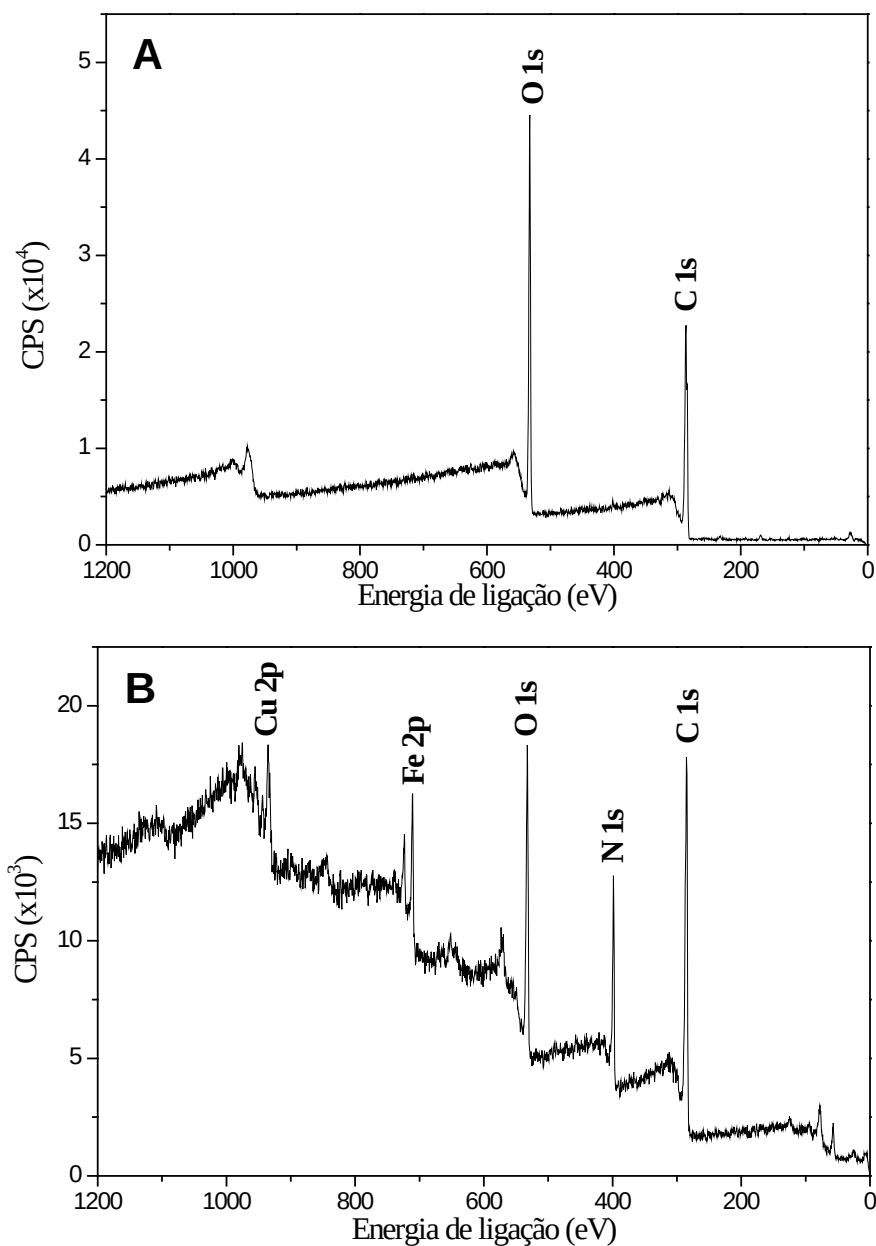
Após a formação do complexo observou-se um pico em 2214 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\text{vC}\equiv\text{N}$ observado para pentacianonitrosilferratos de metais de transição [120, 121].

Adicionalmente observou-se o deslocamento dos picos D e G para 1331 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} , ou seja, deslocamentos de 7 e 6 cm^{-1} para regiões de menor frequência, respectivamente. Como esperado, houve um aumento na relação I_D/I_G , sendo que para o complexo OGCuNP a relação mostrou-se igual à 1,06, sugerindo um aumento nos defeitos da matriz do óxido de grafeno devido à complexação do pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre sua superfície [7].

4.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Na Figura 15 estão ilustrados os espectros de XPS total mostrando os componentes principais do C 1s em 286,62 eV e do O 1s em 532,50 eV para o OG (A), e do C 1s (284,62 eV), N 1s (398,10 eV), O 1s (532,27 eV), Fe 2p (710,63 eV) e Cu 2p (935,25 eV) para o OGCuNP (B), sugerindo que a modificação química do OG com as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre foi conduzida com sucesso.

Figura 15 - Espectro de XPS total para: **(A)** OG e **(B)** OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 1 lista os valores obtidos de porcentagem atômica de C e O da superfície da amostra de óxido de grafeno (OG) e de C, O, N, Cu e Fe do OGCuNP. Nota-se uma diminuição expressiva da porcentagem atômica do elemento oxigênio, além da detecção dos elementos nitrogênio, cobre e ferro, devido à modificação química com as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre, que ocorreu na superfície do OG.

Tabela 1 – Composição percentual da superfície da amostra de OG e OGCuNP.

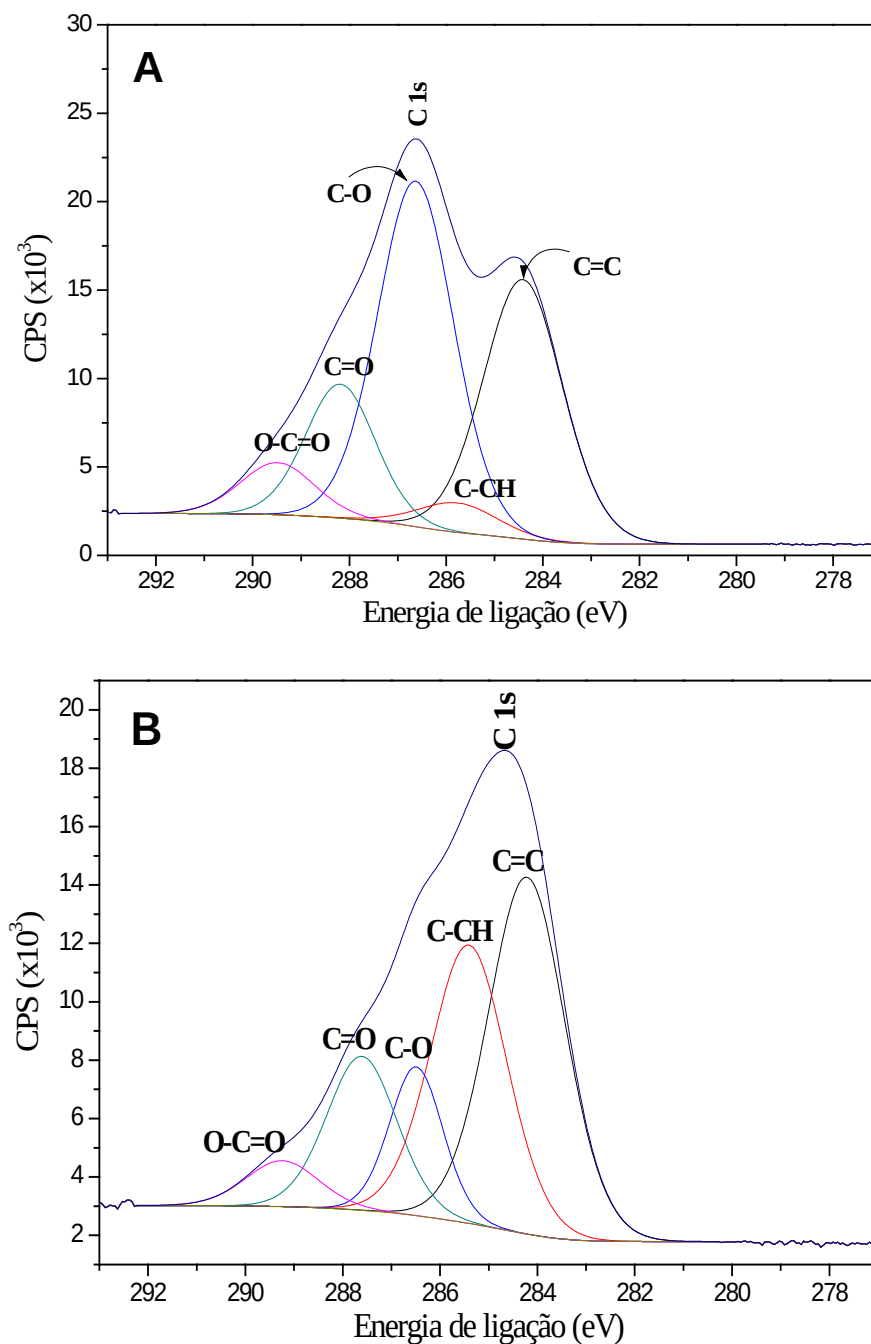
Amostra	% atômica				
	C	O	N	Cu	Fe
OG	70,1	29,9	-	-	-
OGCuNP	66,4	16,0	15,7	0,9	1,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de XPS de C 1s para o OG, ilustrado na Figura 16 (A), apresentou os picos principais em energias de 284,41 e 285,76 eV, correspondentes aos átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , respectivamente. Também foi possível observar picos associados aos grupos oxigenados presentes na superfície do OG, como em 286,62 eV referente aos grupos hidroxilas, éteres e epóxidos, em 288,18 eV correspondente aos grupos carbonílicos e em 289,49 eV, que remete aos grupos carboxílicos [89, 122-125].

A deconvolução espectral ilustrada pela Figura 16 (B) mostrou a presença dos componentes relacionados ao OG, no entanto houve uma diminuição na intensidade dos picos referentes às ligações entre carbono e oxigênio, além de um aumento na intensidade da componente que representa o carbono com hibridização sp^3 , sugerindo que a modificação com as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre ocorreu nos grupos oxigenados da superfície do óxido de grafeno e que causou também o rompimento de ligações π entre carbonos presentes na matriz do OG.

Figura 16 - Espectro de XPS de alta resolução de C 1s para: **(A)** OG e **(B)** OGCuNP.

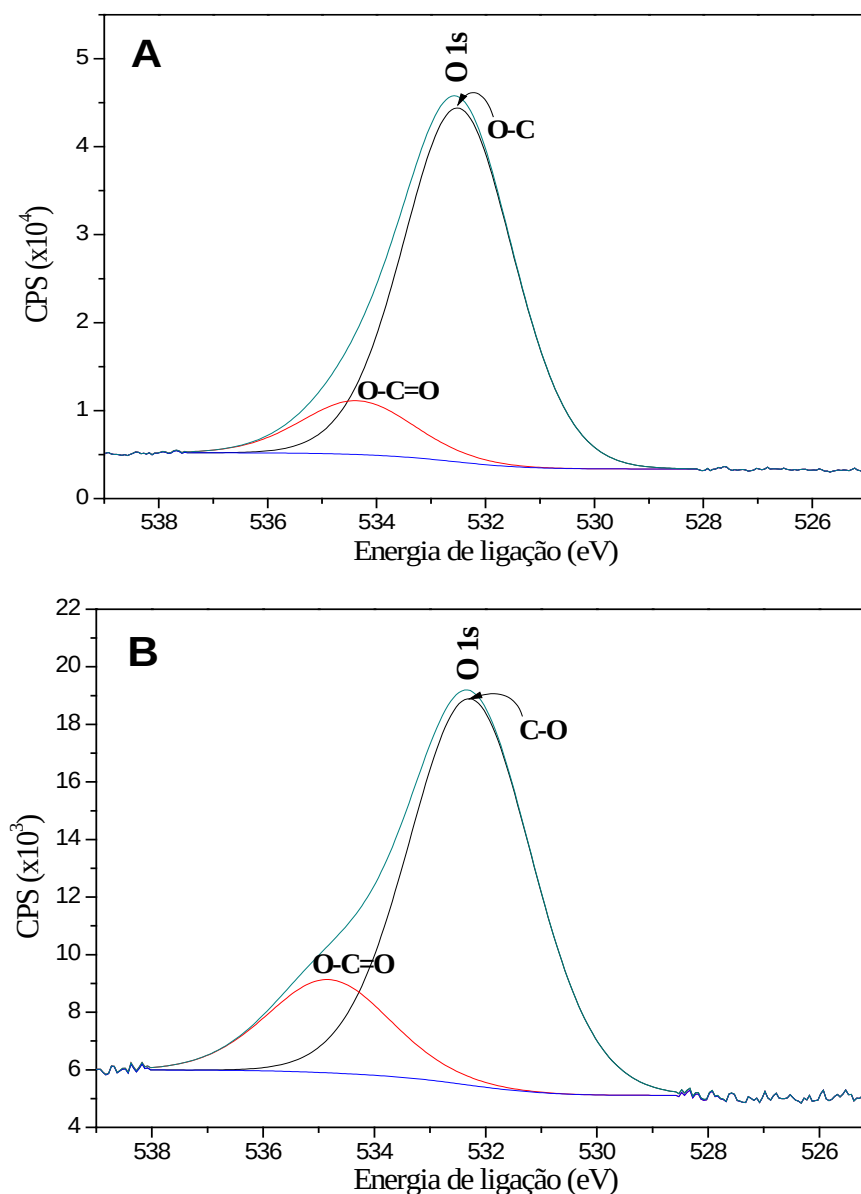


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como esperado, o espectro de XPS de O 1s para o OG (Figura 17 (A)) apresentou as componentes referentes à ligação simples e também à ligação dupla entre carbono e oxigênio, em 532,50 eV e 534,35 eV, respectivamente [122-125], presentes nos grupos oxigenados característicos da superfície do óxido de grafeno. Observou-se na deconvolução espectral de O 1s para o OGCuNP, em (B), a diminuição da intensidade dos componentes relacionados ao oxigênio ligado através de ligação simples e dupla com o carbono. Adicionalmente a

diminuição percentual de C e O sugere que o pentacianonitrosilferrato(III) de cobre está disperso sobre a superfície do óxido de grafeno.

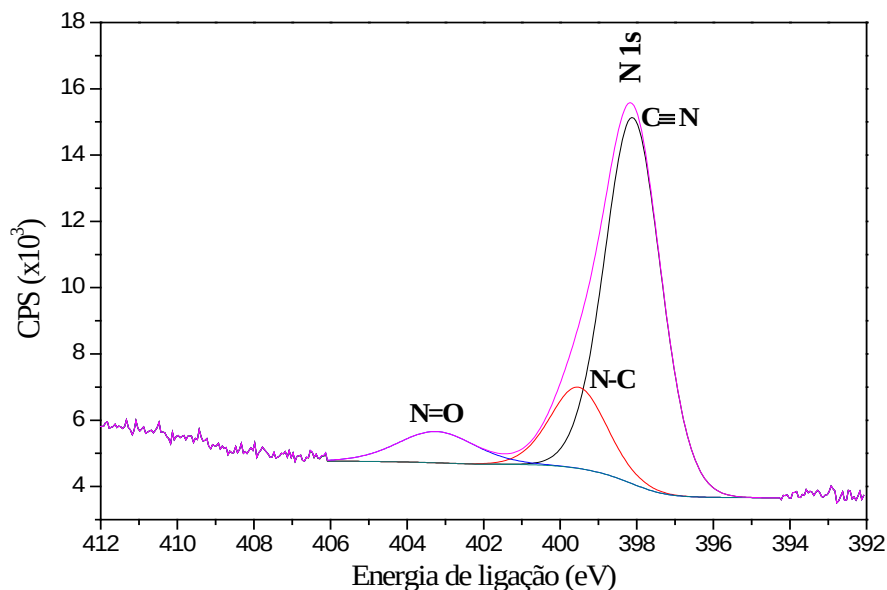
Figura 17 - Espectro de XPS de alta resolução de O 1s para: **(A)** OG e **(B)** OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro de XPS de N 1s ilustrado na Figura 18 notou-se o surgimento de um componente de alta intensidade em 398,10 eV relacionado ao grupo $C\equiv N$ e um outro componente em 403,24 eV, relacionado ao grupo $N=O$ [125-127], provenientes do íon pentacianonitrosilferrato(III) constituinte das nanopartículas da superfície do OGCuNP.

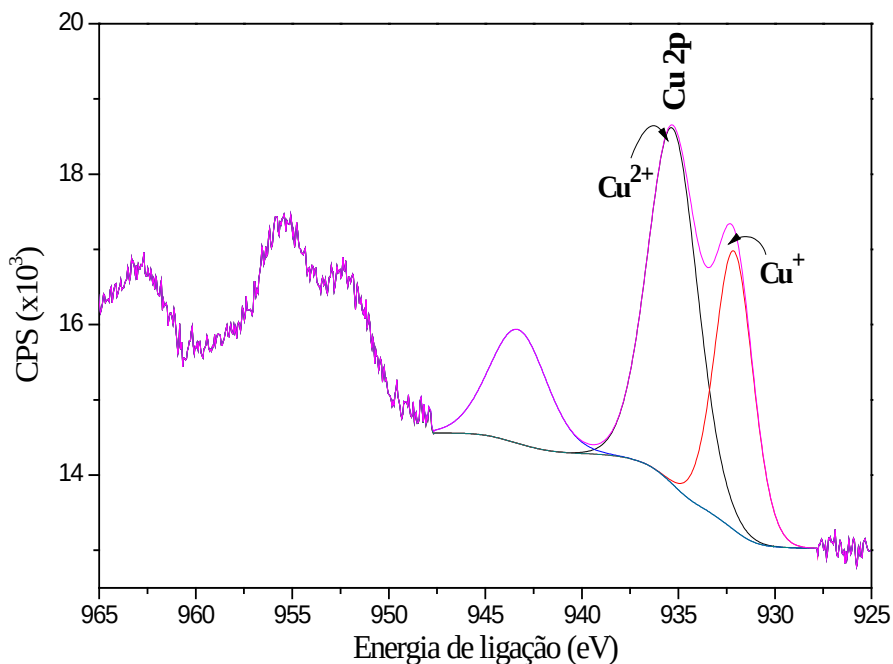
Figura 18 - Espectro de XPS de alta resolução de N 1s para o OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de XPS para o Cu 2p (Figura 19) apresentou energias de duas espécies diferentes de cobre: o pico em 935,25 eV corresponde à forma oxidada Cu^{2+} , enquanto que o pico em 932,30 eV provavelmente atribuído à energia de ligação relacionada ao estado de oxidação Cu^+ [128], corroborando com os demais espectros.

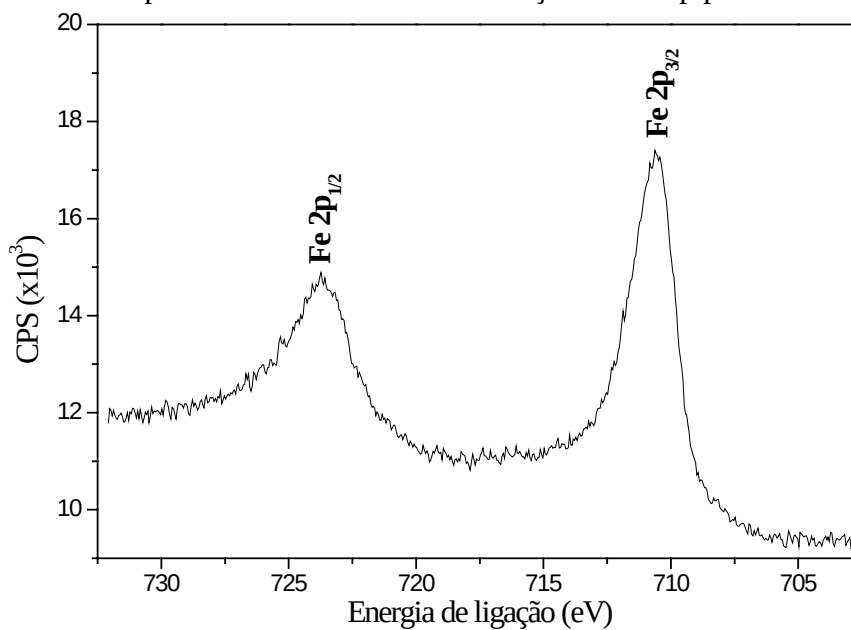
Figura 19 - Espectro de XPS com alta resolução de Cu 2p para OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Adicionalmente, conforme esperado, observou-se dois picos com energias de ligação de 710,63 eV e 723,71 eV, atribuídos ao $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ e ao $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ (Figura 20), respectivamente, comumente encontrado para pentacianonitrosilferrato(III) de metais de transição [127].

Figura 20 - Espectro de XPS com alta resolução de Fe 2p para OGCuNP.

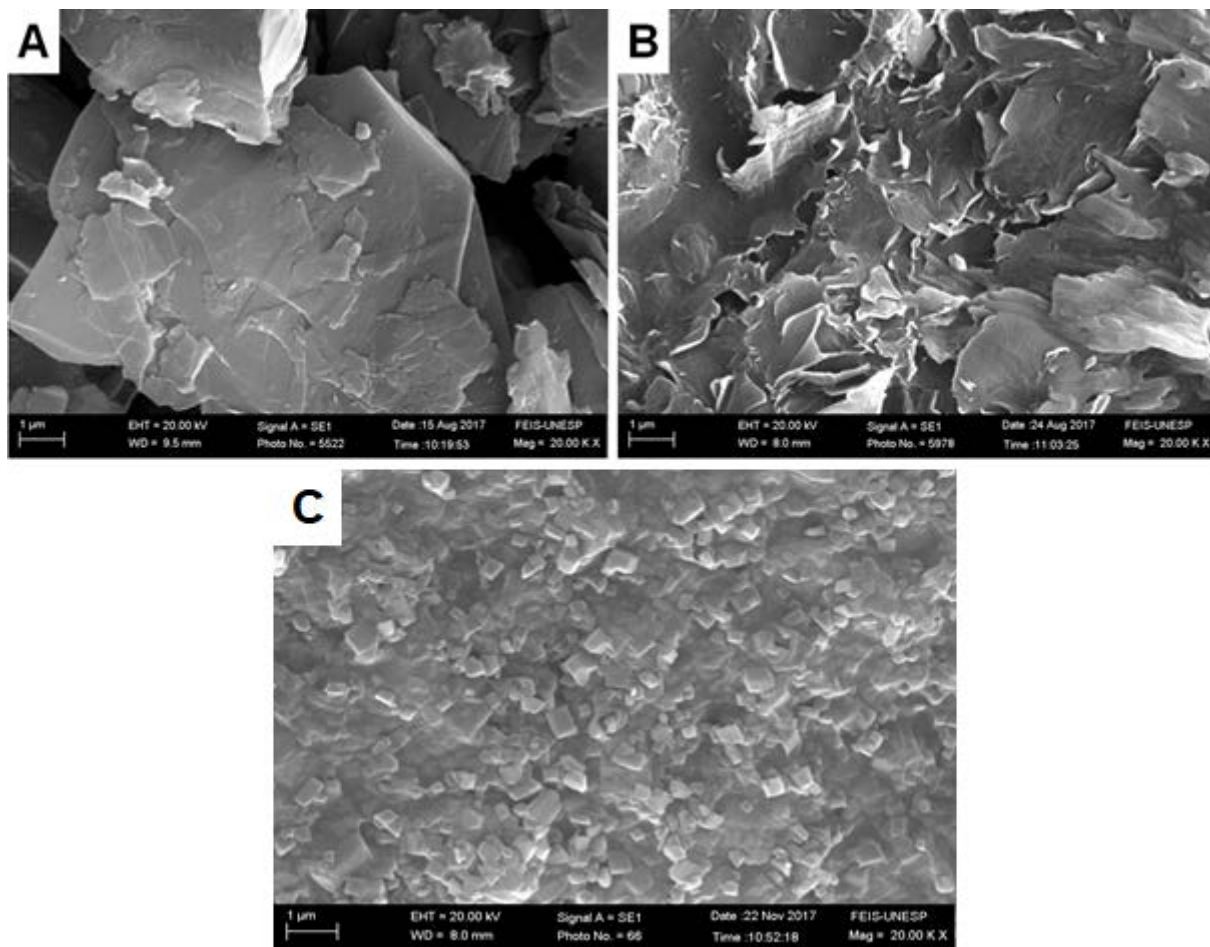


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas para o grafite, OG e OGCuNP estão ilustradas na Figura 21 (A), (B) e (C), respectivamente, a seguir.

Figura 21 – Micrografias com aumento de 20.000X para (A) grafite, (B) OG e (C) OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

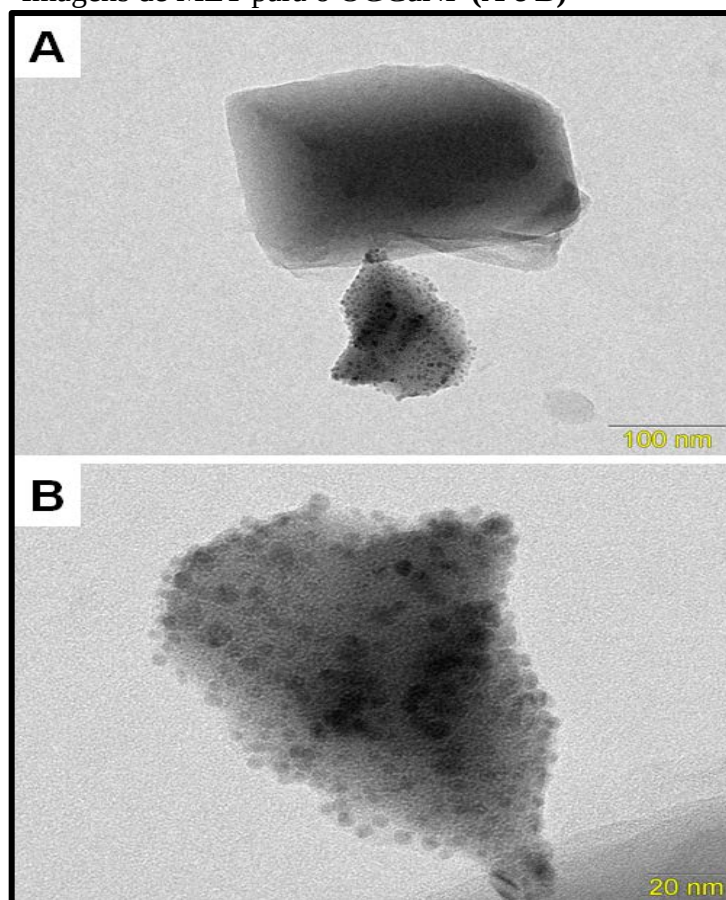
Através das micrografias apresentadas na Figura 21 observou-se uma substancial alteração morfológica em que os blocos, ou seja, os agregados de camadas hexagonais de carbono no grafite (A) que, após procedimentos químicos (item 3.2.1) e subsequente exfoliação se converteram em folhas de óxido de grafeno (B).

Observou-se em (C) uma grande concentração de estruturas cúbicas de nitroprussiato de cobre, com dimensões situadas entre 50 e 200 nm, compatível com aquela apresentada por Liu *et al* [96], que depositaram hexacianoferrato de ferro sobre a superfície do OG.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias obtidas para o OGCuNP permitiram realizar melhor investigação quanto às nanopartículas sobre a superfície do OG. Observa-se, na Figura 22 que, além das nanopartículas cúbicas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre (A), estão também dispersas, possivelmente, nanopartículas metálicas, de dimensões menores que 10 nm, sugerindo a existência de uma fase de nucleação (B) para a formação de partículas cúbicas maiores.

Figura 22 - Imagens de MET para o OGCuNP (A e B)



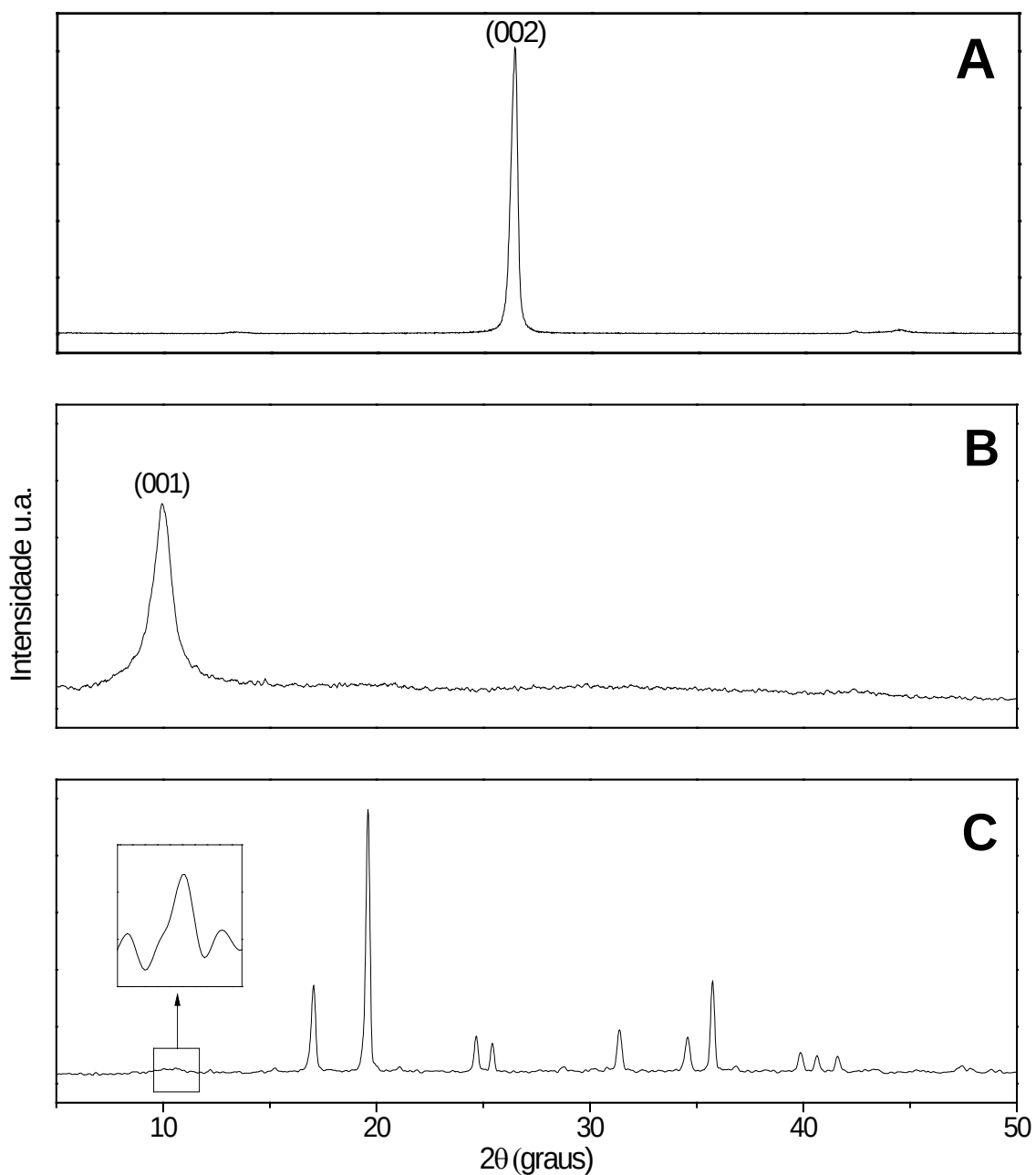
Fonte: Elaborado pelo autor.

Micrografias semelhantes foram obtidas por Liu *et al* [96], onde observaram a redução de íons Ag^+ a Ag^0 e o depósito destes na superfície do OG quando sais de Ag^+ eram adicionados à suspensão aquosa contendo OG. Partindo desta observação, as nanopartículas visualizadas na Figura 22 foram atribuídas a íons Cu^{2+} reduzidos a Cu^+ e em seguida depositados na matriz OG.

4.2.6 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras de grafite e OG estão apresentados na Figura 23 (A) e (B), respectivamente.

Figura 23 – Difratogramas de Raios-X para: **(A)** Grafite, **(B)** OG e **(C)** OGCuNP.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A grafite apresentou um pico intenso em $26,43^\circ$ correspondente ao plano (002). Após a oxidação e conversão em OG, observou-se que este desapareceu. Outrossim notou-se o

surgimento do pico intenso correspondente ao plano (001) do OG em $9,96^\circ$ [8, 34], demonstrando o sucesso da síntese do OG.

Observa-se que o OGCuNP apresenta alto grau de cristalinidade. Os picos observados no difratograma (C) correspondem aos já publicados para o CuNP [129, 130], no entanto notou-se alguns deslocamentos nos picos em $2\theta = 18^\circ$, 31° e 35° , o que sugere o efeito da matriz OG na complexação do CuNP. Além disso observou-se também o deslocamento do pico referente ao plano (001) do OG de $2\theta = 9,96^\circ$ para $2\theta = 12,21^\circ$.

A Tabela 2 reúne os dados extraídos dos difratogramas supramencionados, onde foi possível verificar que o espaçamento entre as camadas (d) aumentou após a oxidação da grafite, devido aos grupos oxigenados presentes na estrutura do OG, enquanto que a altura do empilhamento (τ) e o número de camadas (n) diminuiu, comportamento que está em concordância com a literatura [6, 21, 35, 36]. Foi possível verificar que, com a deposição das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre sobre a superfície do óxido de grafeno o espaçamento entre as camadas (d) diminuiu, devido à complexação, enquanto que a altura do empilhamento (τ) e o número de camadas de grafeno (n) aumentou.

Tabela 2 - Dados obtidos através dos difratogramas do Grafite, do OG e do OGCuNP.

Material	2θ ($^\circ$)	d (nm)	τ (nm)	n
Grafite	26,43	0,34	14,13	41,56
OG	9,96	0,88	6,92	7,86
OGCuNP	12,21	0,72	22,97	31,91

Fonte: Elaborado pelo autor.

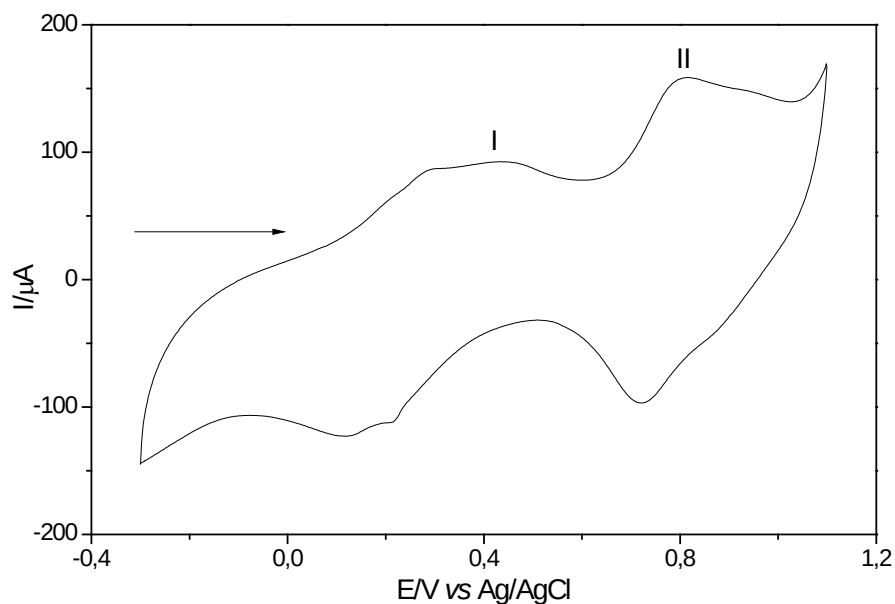
4.2.7 Voltametria Cíclica (VC)

4.2.7.1 Comportamento voltamétrico do OGCuNP

A caracterização do OGCuNP através da técnica VC foi realizada numa janela de potencial de -0,3 a 1,1 V.

O voltamograma cíclico do sistema OGCuNP, apresentado na Figura 24, exibiu dois pares redox distintos, com potenciais médios $E_I^{0'} = 0,27$ V e $E_{II}^{0'} = 0,77$ V (KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹; pH = 7,0; 10% m/m), em que o primeiro refere-se ao processo redox do par Cu^(I)/Cu^(II) e o segundo ao par redox Cu^(II)Fe^(III)(CN)₅NO/Cu^(II)Fe^(III)(CN)₅NO do complexo bimetalico formado [49, 50].

Figura 24 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com OGCuNP (KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).

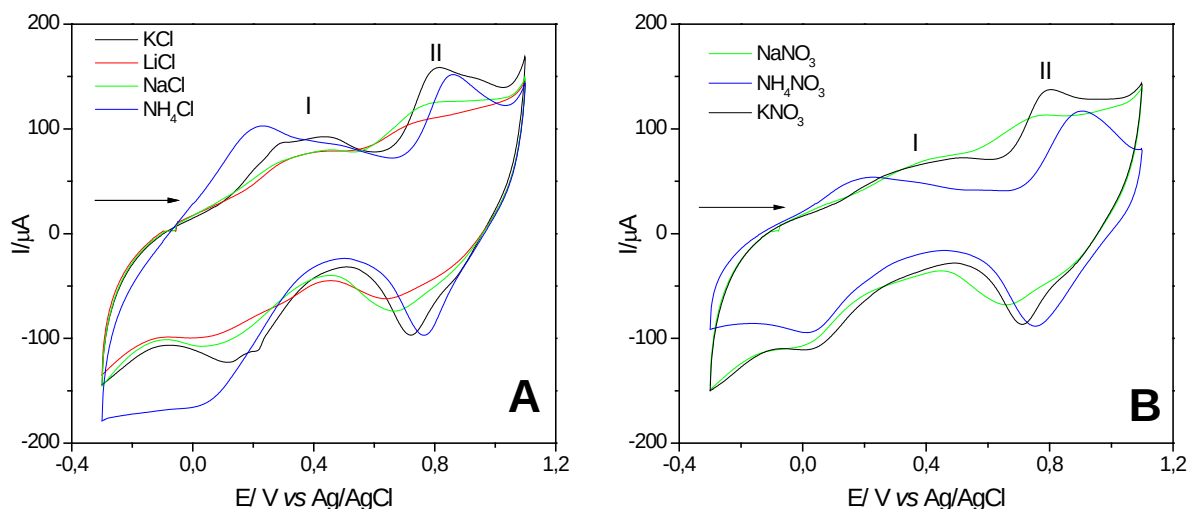


Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.7.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

A Figura 25 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes sais de cloretos (A) e nitratos (B) utilizados como eletrólitos de suporte.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, LiCl, NaCl e NH_4Cl ; **(B)** NaNO_3 , NH_4NO_3 e KNO_3 , ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$; $10\% \text{ m/m}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se a Figura 25, notou-se a influência da natureza dos eletrólitos de suporte no sistema OGCuNP estudado. Os voltamogramas permitem concluir que os cátions K^+ e NH_4^+ promoveram uma melhor definição dos pares redox I e II, enquanto que o cátion NH_4^+ promoveu um deslocamento dos pares redox, ao passo que o Li^+ praticamente dificultou processo redox de ambos os pares.

Observou-se ainda que o potencial médio do par redox II ($E_{\text{II}}^{\text{0'}}$) deslocou-se para potenciais mais positivos, frente aos cátions dos sais de cloreto, e que os sais de nitrato deslocaram levemente o potencial de ambos os pares redox também para potenciais positivos, seguindo-se a ordem: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$. Este comportamento deve-se ao fato de que o K^+ presente em sais de cloretos e nitratos possui raio de hidratação menor que Na^+ e Li^+ (Tabelas 3 e 4), além de melhor mobilidade iônica que o cátion NH_4^+ , ocorrendo melhor difusão através do retículo cristalino formado, melhorando assim a resposta eletroquímica do eletrodo [131-133]. Já as correntes de pico anódico (I_{pa}) e de pico catódico (I_{pc}) de ambos os pares sofreram alterações tanto frente aos sais de cloretos, quanto aos sais de nitratos. Baseando-se nestes argumentos, o eletrólito de suporte KCl foi o escolhido para os estudos subsequentes.

Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte, bem como o diâmetro de hidratação dos cátions empregados, estão listados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).

Eletrólito	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	55,49	-83,25	0,67	0,45	0,11	0,28	0,34	0,24
NaCl	20,45	-42,35	0,48	0,38	0,04	0,21	0,34	0,36
LiCl	22,24	-30,67	0,72	0,36	0,03	0,20	0,33	0,47
NH ₄ Cl	-	-	-	-	-	-	-	0,24
KNO ₃	18,99	-46,74	0,40	0,39	0,02	0,21	0,37	0,36
NaNO ₃	11,68	-35,05	0,33	0,40	0,01	0,21	0,39	0,24
NH ₄ NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,24

* [134]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes eletrólitos de suporte ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).

Eletrólito	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	58,42	-61,33	0,95	0,81	0,72	0,77	0,09	0,24
NaCl	41,73	-48,20	0,86	0,81	0,67	0,74	0,14	0,36
LiCl	-	-28,14	-	-	0,64	-	-	0,47
NH ₄ Cl	74,48	-77,96	0,95	0,86	0,76	0,81	0,10	0,24
KNO ₃	64,26	-76,73	0,83	0,80	0,71	0,76	0,09	0,36
NaNO ₃	22,47	-51,39	0,43	0,77	0,66	0,72	0,11	0,24
NH ₄ NO ₃	66,68	-91,02	0,73	0,90	0,75	0,83	0,15	0,24

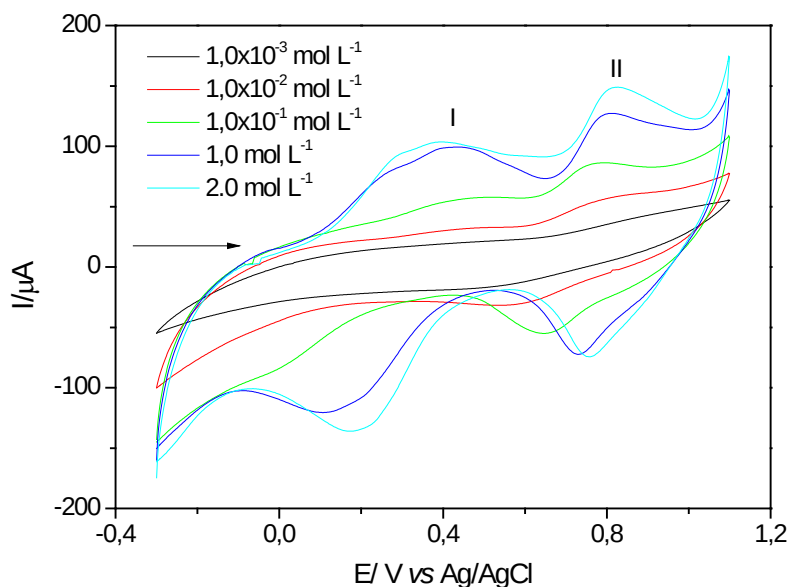
* [134]

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7.3 Estudo sobre a influência das concentrações de 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 26.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl ($\nu = 20 \text{ mV}$; 10% m/m).

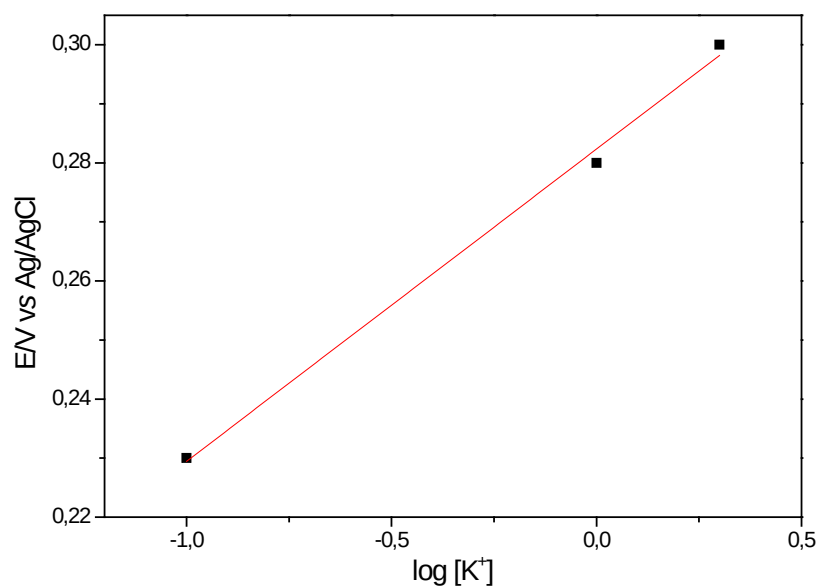


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que em baixa concentração molar de eletrólito de suporte ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) a pasta de grafite modificada com OGCuNP não apresentou pares redox bem definidos. Além disso, verificou-se um deslocamento de ambos os potenciais $E^{\theta'}$ para valores mais positivos à medida que a concentração do eletrólito de suporte aumenta, indicando a participação do cátion K^+ no processo redox.

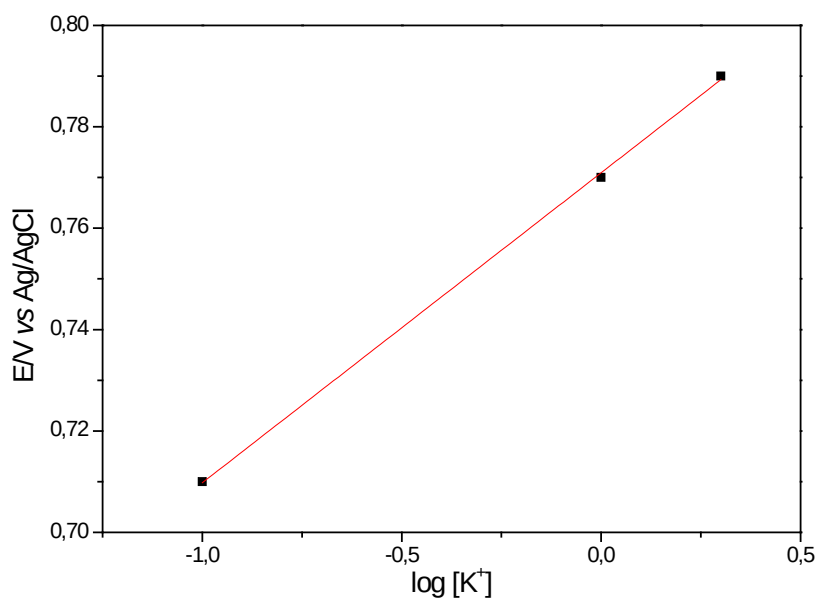
As Figuras 27 e 28 ilustram o gráfico de $E^{\theta'}$ vs o log da concentração do eletrólito de suporte (K^+), e a relação linear verificada demonstra que o processo redox é altamente dependente da concentração de K^+ . O coeficiente angular da reta para o par redox I foi de 52 mV por década de concentração de KCl, enquanto que o do par redox II foi de 61 mV por década de concentração de KCl, sugerindo que 1 elétron está envolvido em cada processo redox [112]. Adicionalmente pode-se constatar que ao variar a concentração do eletrólito de $1,0 \times 10^{-1}$ para $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, os dois processos deslocaram-se cerca de 80 mV para regiões anódicas.

Figura 27 – Potencial médio ($E_{\Pi}^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com OGCuNP em função do log da concentração de KCl ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Potencial médio ($E_{\Pi}^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com OGCuNP 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 nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos para o par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
0,1	11,68	33,59	0,35	0,45	0,01	0,23	0,44
1,0	55,49	-83,25	0,67	0,45	0,11	0,28	0,34
2,0	52,58	-93,47	0,56	0,41	0,18	0,30	0,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos para o par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações de KCl ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
0,1	28,14	-43,81	0,64	0,78	0,64	0,71	0,14
1,0	58,42	-61,33	0,95	0,81	0,72	0,77	0,09
2,0	53,14	-67,18	0,79	0,82	0,75	0,79	0,07

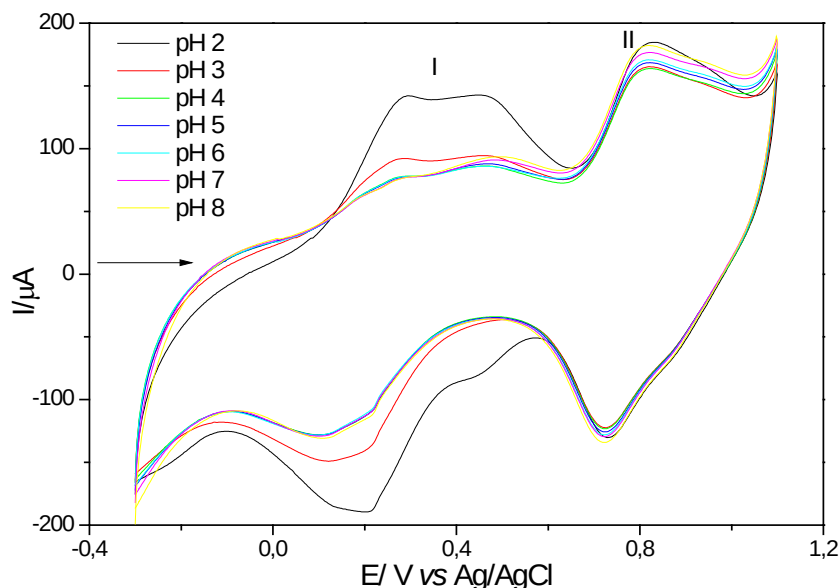
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após observado que as correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}), e que os potenciais dos pares redox I (E_I^{0'}) e II (E_{II}^{0'}) pouco se alteram diante do aumento da concentração de 1 mol L⁻¹ para 2 mol L⁻¹ do eletrólito de suporte, escolheu-se a concentração de KCl 1 mol L⁻¹.

4.2.7.4 Estudo sobre a influência da concentração hidrogeniônica

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos parâmetros obtidos (Tabelas 7 e 8), notou-se que o potencial médio do par redox I ($E_I^{\theta'}$) mostrou-se dependente da concentração hidrogeniônica, observando-se que, em pH mais ácido, este se desloca para regiões mais anódicas além de causar um aumento de 56 % na corrente de pico anódico, quando compara-se os voltamogramas cíclicos obtidos para sistema em pH 2 em relação ao obtido em pH 7. Comportamentos semelhantes foram observados para CuNP [49] e Fe(II)NP [50], em que houve o surgimento de um novo par redox em concentrações hidrogeniônicas a pH < 3, atribuído à eletroatividade de uma ou mais espécies intermediárias formadas, possivelmente devido à protonação dos grupos cianetos e/ou nitrosilo presentes no complexo.

O par redox II ($E_{II}^{\theta'}$) foi ligeiramente influenciado pelo pH do meio. Escolheu-se utilizar a solução de eletrólito de suporte em pH 7,0, já que este apresentou melhor relação I_{pa}/I_{pc} .

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹; 10% m/m).

pH	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$ I_{pa}/I_{pc} $	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E^{\theta'}$ (V)	ΔE_p (V)
2	86,17	-115,38	0,7468	0,44	0,21	0,33	0,23
3	42,35	-86,17	0,4915	0,45	0,13	0,29	0,32
4	36,51	-75,94	0,4808	0,45	0,11	0,28	0,34

5	35,56	-73,02	0,4870	0,45	0,11	0,28	0,34
6	35,61	-73,02	0,4877	0,44	0,11	0,28	0,33
7	37,97	-70,10	0,5417	0,45	0,11	0,28	0,34
8	34,64	-68,93	0,5025	0,48	0,12	0,30	0,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes concentrações hidrogeniônicas (KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m).

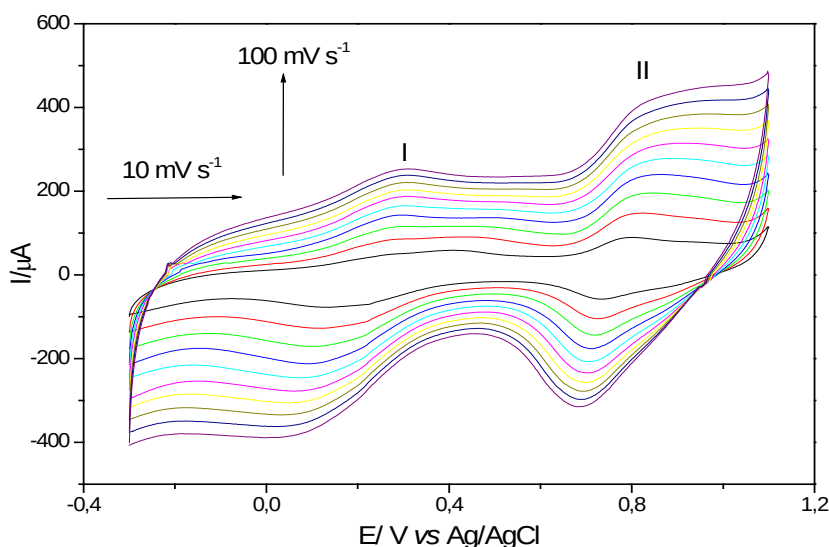
pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
2	87,63	-89,08	0,98	0,83	0,73	0,78	0,10
3	93,47	-99,31	0,94	0,82	0,72	0,77	0,10
4	96,39	-100,37	0,96	0,82	0,72	0,77	0,10
5	97,85	-103,69	0,94	0,82	0,72	0,77	0,10
6	100,77	-105,15	0,95	0,81	0,72	0,77	0,09
7	105,15	-105,15	1,00	0,81	0,72	0,77	0,09
8	106,23	-113,27	0,93	0,81	0,72	0,77	0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de grafite modificada com OGCuNP a diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹) estão ilustrados na Figura 30.

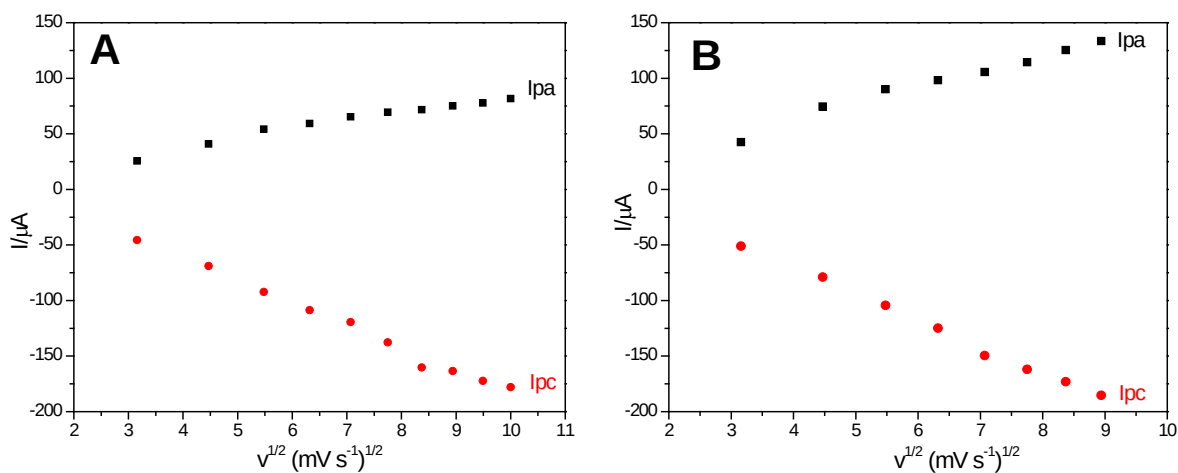
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme ilustra a Figura 31, observou-se uma dependência linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o processo redox I (A) e II (B), o que caracteriza um processo eletrodico controlado por difusão para um sistema “*quasi*” reversível [112, 135].

Figura 31 – Dependência da intensidade da corrente dos picos anódicos e catódicos, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) par redox I e (B) par redox II.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 9 e 10 listam os principais parâmetros eletroquímicos deste estudo.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do par redox I da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH = 7,0; 10% m/m).

Velocidade (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
10	25,55	-45,64	0,55	0,40	0,14	0,27	0,26
20	40,89	-68,94	0,59	0,44	0,11	0,27	0,33
30	54,22	-92,37	0,58	0,30	0,12	0,21	0,18
40	59,33	-108,63	0,54	0,29	0,10	0,20	0,19
50	65,34	-119,39	0,54	0,29	0,08	0,19	0,21
60	69,38	-137,61	0,50	0,29	0,07	0,18	0,22
70	71,72	-160,35	0,44	0,29	0,05	0,17	0,24
80	75,11	-163,50	0,45	0,30	0,06	0,18	0,24
90	77,75	-172,33	0,45	0,30	0,03	0,17	0,27
100	81,72	-177,95	0,45	0,31	0,02	0,17	0,29

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do par redox II da pasta de grafite modificada com OGCuNP em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH = 7,0; 10% m/m).

Velocidade (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
10	42,44	-51,12	0,83	0,79	0,73	0,76	0,06
20	74,48	-78,86	0,94	0,81	0,72	0,77	0,09
30	90,09	-104,33	0,86	0,83	0,71	0,77	0,12
40	98,24	-124,87	0,78	0,85	0,71	0,78	0,14
50	99,40	-149,51	0,66	0,87	0,70	0,79	0,17
60	114,36	-151,89	0,75	0,90	0,70	0,80	0,20
70	125,37	-180,73	0,69	0,93	0,69	0,81	0,24
80	133,46	-185,28	0,72	0,97	0,69	0,83	0,28
90	200,61	-219,07	0,91	0,99	0,68	0,84	0,31

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos permitiram escolher a velocidade de 20 mV s⁻¹.

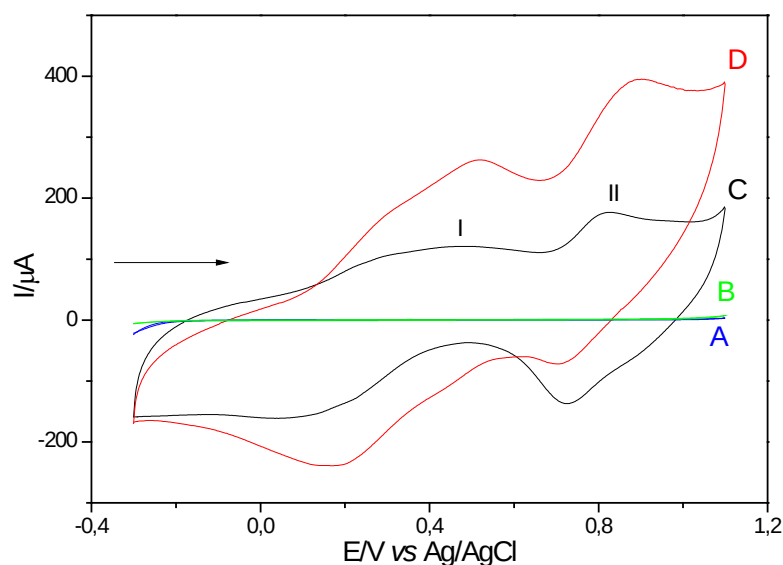
4.2.8 Aplicação do OGCuNP na eletro-oxidação catalítica de analitos de interesse

Dentre os analitos testados, descritos no item 3.3.7.5, o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP apresentou resposta eletroquímica à hidrazina, à isoniazida e à N-acetilcisteína.

4.2.8.1 Detecção eletrocatalítica de Hidrazina

A eletro-oxidação catalítica de hidrazina no eletrodo de pasta de grafite modificada com OGCuNP está ilustrada na Figura 32. Os voltamogramas A e B representam o eletrodo de pasta de grafite na ausência e na presença de hidrazina ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), respectivamente, e observou-se que ambos os voltamogramas não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial estudado (-0,3 a 1,1 V). O eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (C), conforme já descrito, exibiu dois pares redox com $E_{I}^{\theta} = 0,27$ V e $E_{II}^{\theta} = 0,77$ V na ausência de hidrazina e observou-se que em presença do analito ambos apresentaram um aumento na intensidade da corrente de pico anódico (D). O perfil voltamétrico observado para o segundo processo redox (II) caracteriza um processo eletrocatalítico.

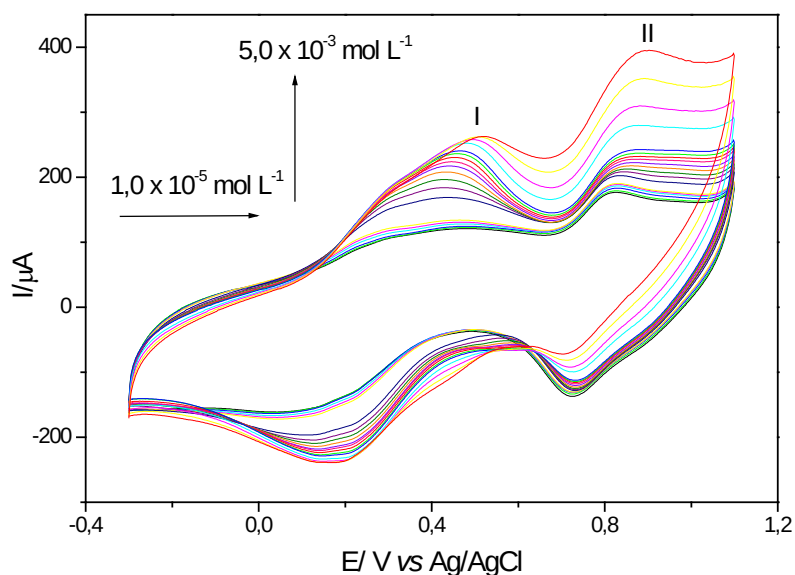
Figura 32 – Voltamograma cíclico do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de hidrazina; **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina; **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de hidrazina e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os voltamogramas do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP após diferentes adições de concentrações de hidrazina estão ilustrados na Figura 33.

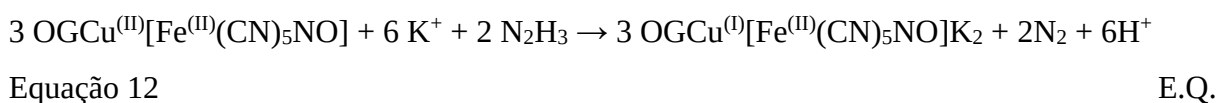
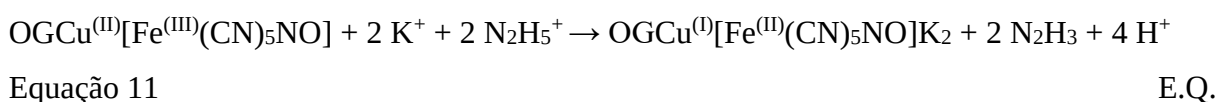
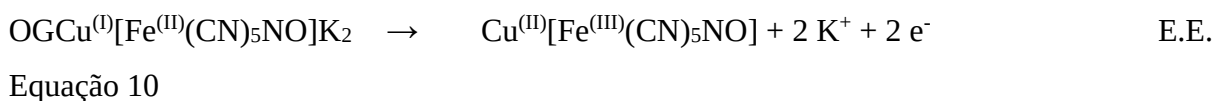
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as adições de alíquotas de hidrazina observou-se em aumento na intensidade da corrente do pico anódico (pico I e II) que foi proporcional ao aumento na concentração do analito no sistema.

O estudo foi conduzido em solução de eletrólito de suporte em pH 7,0 e o pKa da hidrazina é de 7,9, portanto há uma predominância do íon hidrazínio N_2H_5^+ que quando oxidado libera prótons (H^+) e causa redução do centro metálico Fe^{III} a Fe^{II} . Este processo ocorre em três etapas: uma etapa eletroquímica e duas etapas químicas (E.Q.Q.), conforme equações 10, 11 e 12 [69, 136]:



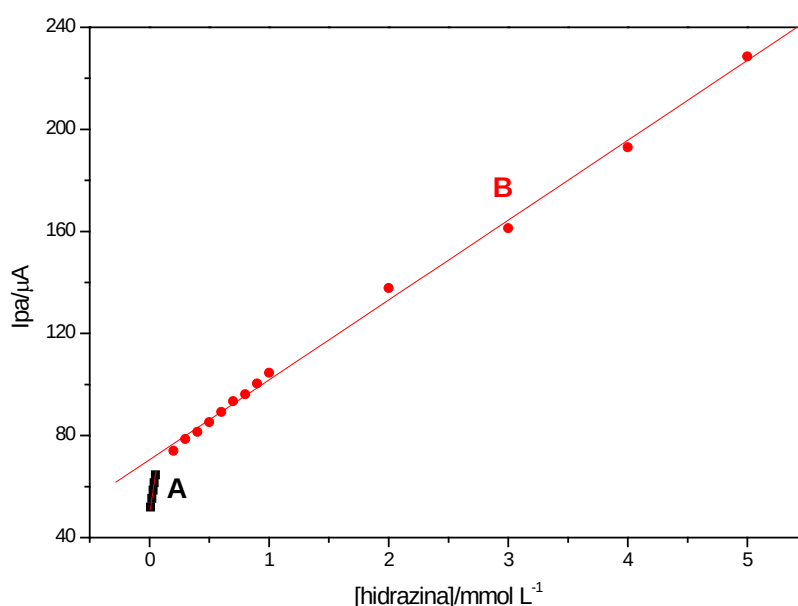
Tem-se que a eletro-oxidação catalítica da hidrazina ocorre na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP através da liberação de H^+ , havendo a participação dos dois centros metálicos, em que o mecanismo acima proposto é baseado no comportamento do complexo bimetálico formado. Observou-se o aumento da concentração hidrogeniônica, ocorrida conforme equações 11 e 12, devido à liberação de H^+ que provavelmente irão protonar os grupos cianetos e/ou nitrosilo, levando à formação de espécies eletroativas intermediárias [49, 50]. Este comportamento está em concordância com aquele observado nos estudos de pH, onde foi verificado não somente o aumento da intensidade de corrente anódica como também o deslocamento dos potenciais dos picos.

Baseando-se nos voltamogramas da Figura 33, utilizando-se o pico II construiu-se uma curva analítica que relaciona I_{pa} vs concentração de hidrazina.

A curva analítica apresentou duas regiões lineares distintas (A) e (B), conforme ilustrado pela Figura 34. A primeira região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 49,01 + 31,23 \times 10^4 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $1,58 \times 10^{-6} \text{ mol}$

L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $312,71 \text{ mA/mol L}^{-1}$. A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y (\mu\text{A}) = 70,48 + 31,31 \times 10^3 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $31,31 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 34 – Curva analítica para detecção de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$; $10\% \text{ m/m}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 11 lista os parâmetros analíticos descritos na literatura para outros eletrodos e técnicas utilizados na detecção eletrocatalítica de hidrazina, em que pode-se notar que o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP, utilizado neste trabalho, mostrou-se superior à outros eletrodos descritos na literatura através da mesma técnica voltamétrica (Voltametria Cíclica) e até mesmo em relação a técnicas de Cronoamperometria e de Voltamentria de Pulso Diferencial.

Tabela 11 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de hidrazina através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas.

Técnica	Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Pasta de grafite/OGCuNP	$1,0 \times 10^{-5} - 5,0 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-6}$	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/CoNP-(3-aminopropilsílica)	$5,0 \times 10^{-4} - 3,8 \times 10^{-3}$	$2,38 \times 10^{-4}$	[69]
VC	Carbono vítreo/Pd-GG-g-PAM-sílica	$5,0 \times 10^{-5} - 1,8 \times 10^{-1}$	$4,1 \times 10^{-6}$	[137]
VC	Carbon black/PdNP	$5,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-2}$	$8,8 \times 10^{-6}$	[138]
VC	ITO/SnO ₂ -GG	$2,0 \times 10^{-3} - 2,2 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-3}$	[139]
CA	Pasta de grafite/MnHCF	$3,33 \times 10^{-5} - 8,18 \times 10^{-3}$	$6,65 \times 10^{-6}$	[140]
CA	Pasta de grafite/CuO/ZSM-5 NPs	$2 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-6}$	[141]
CA	Pd/TiO ₂	$1,0 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-5}$	[142]
CA	Pasta de grafite/Fe ₂ O ₃	-	$1,18 \times 10^{-6}$	[143]
VPD	Pasta de grafite/CuO/ZSM-5 NPs	$2,5 \times 10^{-5} - 4,5 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-6}$	[141]
VPD	Carbono vítreo/poli ácido glutâmico(PAG)	$4 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-6}$	[117]

VC = Voltametria Cíclica; CA = Cronoamperometria; VPD = Voltametria de Pulso Diferencial

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.8.1.1 Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de hidrazina

A seguir estão apresentados os resultados obtidos para o estudo da interferência dos cátions Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, e também do ânion CO₃²⁻ na detecção eletrocatalítica de hidrazina, respectivamente nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Interferência dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na determinação de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).

Espécie	Concentração (mol L^{-1})	% sinal obtido
Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	$5,00 \times 10^{-5}$	96%
Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	$1,00 \times 10^{-4}$	94%
Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	$5,00 \times 10^{-3}$	90%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 - Interferência do íon CO_3^{2-} na determinação de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).

Espécie	Concentração (mol L^{-1})	% sinal obtido
Na^+ , CO_3^{2-}	$5,00 \times 10^{-5}$	104%
Na^+ , CO_3^{2-}	$1,00 \times 10^{-4}$	101%
Na^+ , CO_3^{2-}	$5,00 \times 10^{-3}$	95%

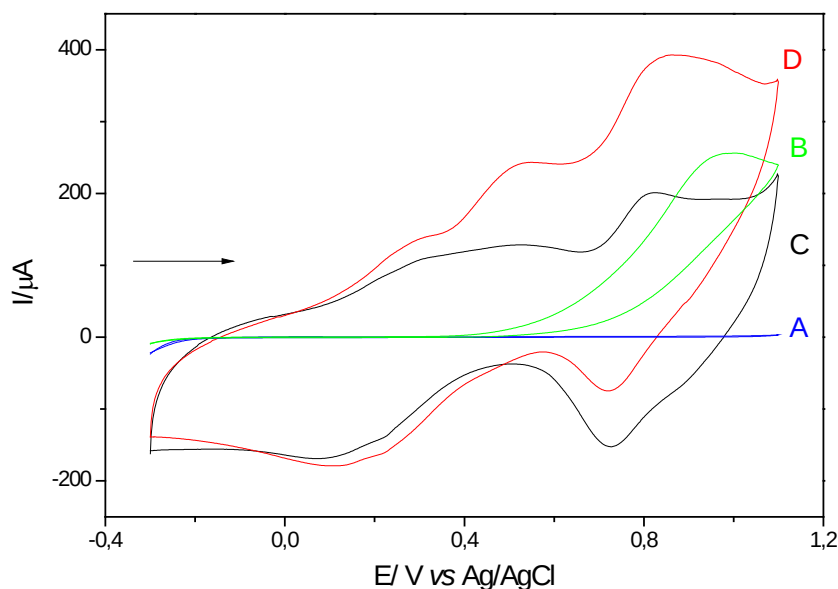
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos através dos testes de interferentes na detecção eletrocatalítica de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ hidrazina mostraram-se satisfatórios em todos os casos em que estes estavam presentes em concentrações menores ou iguais à de hidrazina, possibilitando que o sistema apresentado neste trabalho seja utilizado na detecção deste analito em água de caldeira, por exemplo, em que a hidrazina é utilizada como agente redutor e desincrustante [117], sendo aplicada em concentrações bem maiores do que os resíduos possivelmente presentes, que aqui foram denominados e estudados como interferentes.

4.2.8.2 Detecção eletrocatalítica de Isoniazida

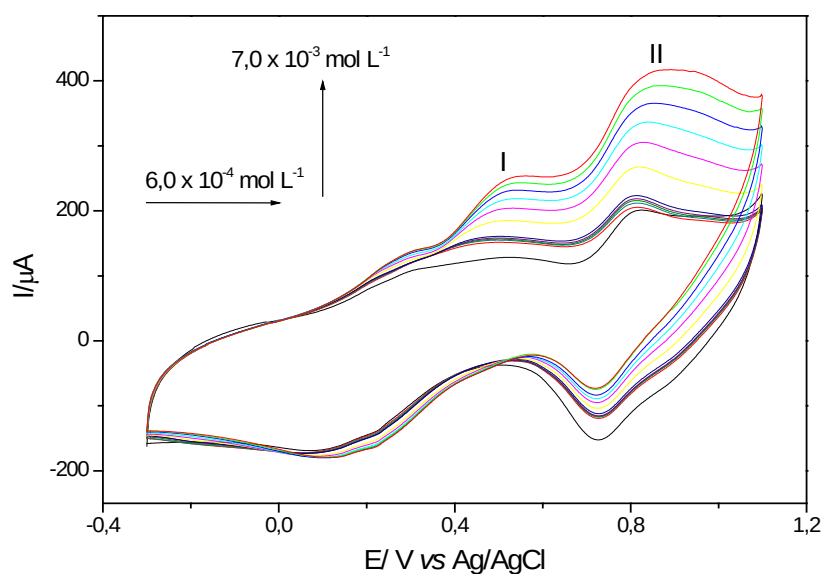
A Figura 35 ilustra a eletro-oxidação catalítica da isoniazida no eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP, onde observou-se que o eletrodo de pasta de grafite (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre -0,3 e 1,1 V na ausência de isoniazida, no entanto, apresentou um pico de oxidação em torno de 0,96 V, na presença de isoniazida ($7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (B). O eletrodo de pasta de grafite modificada com OGCuNP, na ausência de isoniazida (C), exibiu dois pares redox anteriormente descritos, porém na presença de isoniazida (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico e a diminuição do potencial de oxidação do analito em 0,14 V, o que caracteriza uma eletrocatalise.

Figura 35 – Voltamograma cíclico do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de isoniazida; **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida; **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de isoniazida e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

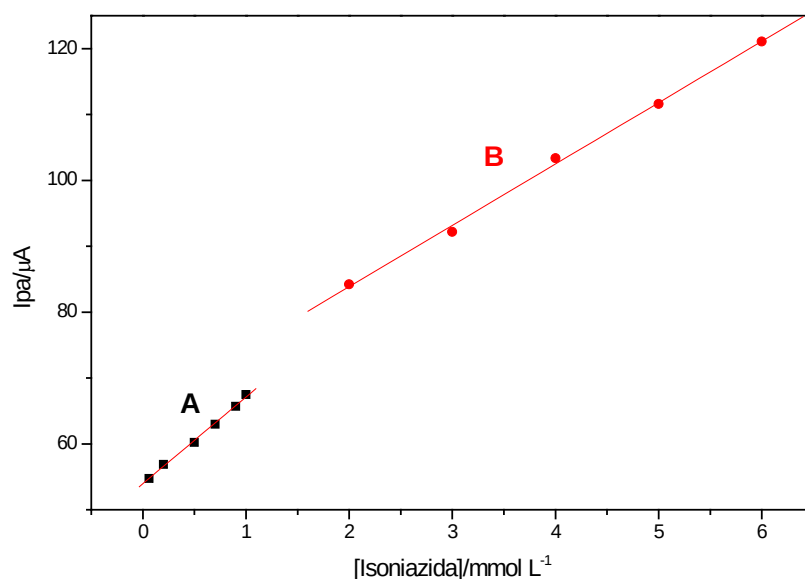
Figura 36 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de $6,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3}$ de Isoniazida. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

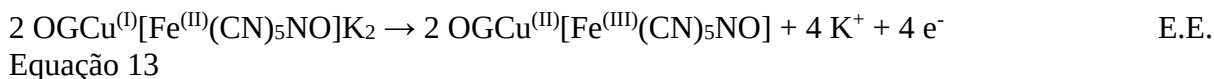
Após sucessivas adições de isoniazida (Figura 36), utilizando-se o pico I pôde-se confeccionar uma curva analítica, conforme ilustra a Figura 37, que relaciona I_{pa} vs concentração de isoniazida, apresentando duas regiões lineares distintas (A) e (B). A primeira região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $6,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 59,96 + 13,16 \times 10^3 [\text{isoniazida}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $6,93 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $13,16 \text{ mA/mol } L^{-1}$. A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 65,24 + 9,31 \times 10^3 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,62 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $9,31 \text{ mA/mol } L^{-1}$.

Figura 37 - Curva analítica do pico I para detecção de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol } L^{-1}$; $v = 20 \text{ mV } s^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento proporcional da corrente de pico anódico (I_{pa}) em relação ao aumento da concentração de isoniazida no meio foi devido à oxidação deste analito à ácido isonicotínico, ocorrido nos centros metálicos do complexo OGCuNP, em duas etapas (E.Q.), elucidado pelas equações 13 e 14 [86, 89]:

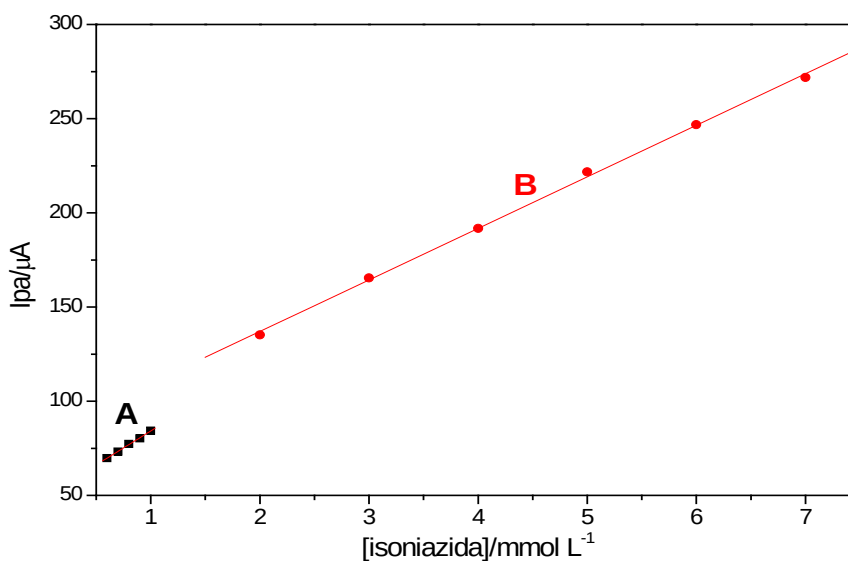


onde: INZ = isoniazida e AISO = ácido isonicotínico.

Além disso, foi observado no pico I a formação de intermediários devido à liberação de H^+ pelo processo de oxidação da isoniazida, que causa a protonação dos grupos cianetos e/ou NO.

Analogamente ao apresentado para o pico I, a Figura 38 apresenta curva analítica para o pico II, que relaciona I_{pa} vs concentração de isoniazida, onde observou-se duas regiões lineares (A) e (B). A primeira região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $6,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 48,15 + 36,03 \times 10^3 [\text{isoniazida}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $36,03 \text{ mA/mol L}^{-1}$. A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ a $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 82,29 + 27,36 \times 10^3 [\text{isoniazida}]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $27,36 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 38 - Curva analítica do pico II para detecção de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{pH} = 7,0$; $10\% \text{ m/m}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 14 apresenta parâmetros analíticos para detecção eletrocatalítica de isoniazida obtidos através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas.

Tabela 14 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de isoniazida através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas.

Técnica	Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Pasta de grafite/OGCuNP	$6,0 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-3}$ $6,0 \times 10^{-4} - 7,0 \times 10^{-3}$	$6,93 \times 10^{-5}$ $2,16 \times 10^{-5}$	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/OGPAgH	$9,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-6}$	[89]
VPD	Carbono vítreo/ P _{Mel} -Au _{Nano}	$3,0 \times 10^{-7} - 1,7 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-8}$	[144]
VPD	Carbono vítreo/ OGR-Au	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-8}$	[145]
VPD	Carbono vítreo/MWCNT-TiO ₂ NPs-HRP	$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-8}$	[146]
FIA	Eletrodo de carbono impresso/NPAg-HCF	$5,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-6}$	[147]
VL	Carbono vítreo/OGER	$9,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-8}$	[148]

VC = Voltametria Cíclica; VPD = Voltametria de Pulso Diferencial; FIA = Amperometria por Injeção de Fluxo; VL = Voltametria de Varredura Linear.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.8.2.1 Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de isoniazida

Na Tabela 15 os resultados obtidos para o teste de interferentes na detecção eletrocatalítica de isoniazida.

Tabela 15 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na determinação de $1,00 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L⁻¹; $v = 20$ mV s⁻¹; pH = 7,0; 10% m/m).

Espécie	Concentração (mol L ⁻¹)	% sinal obtido PICO I	% sinal obtido PICO II
AA + DOP + SAC	$1,00 \times 10^{-4}$	99%	102%
AA + DOP + SAC	$1,00 \times 10^{-3}$	132%	112%
AA + DOP + SAC	$5,00 \times 10^{-3}$	255%	174%

AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; SAC = sacarose.

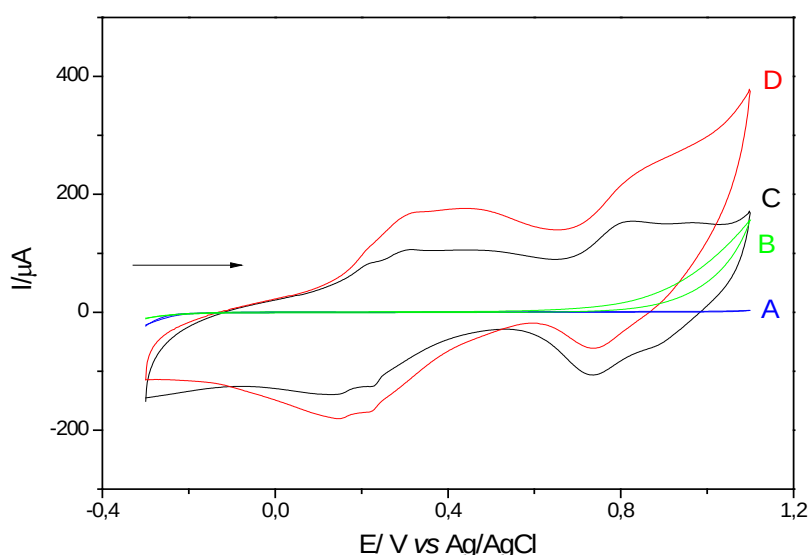
Fonte: Elaborado pelo autor.

Notou-se que em situações em que a concentração de interferentes foi menor que a de isoniazida ($1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) presente no meio a variação da corrente obtida foi de cerca de 2%, sendo esta uma variação insignificante. Essa condição descrita ocorre em análise de medicamentos, em que a concentração do fármaco, neste caso a isoniazida, é muito maior que os interferentes, conhecidos como excipientes, utilizados na formulação farmacêutica. Sendo assim, sugere-se a escolha de medicamentos para futura aplicação na detecção de isoniazida em amostra real.

4.2.8.3 Detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína

A Figura 39 ilustra a eletro-oxidação catalítica da N-acetilcisteína no eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP.

Figura 39 – Voltamograma cíclico do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de N-acetilcisteína; **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado em presença de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína; **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na ausência de N-acetilcisteína e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em presença de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



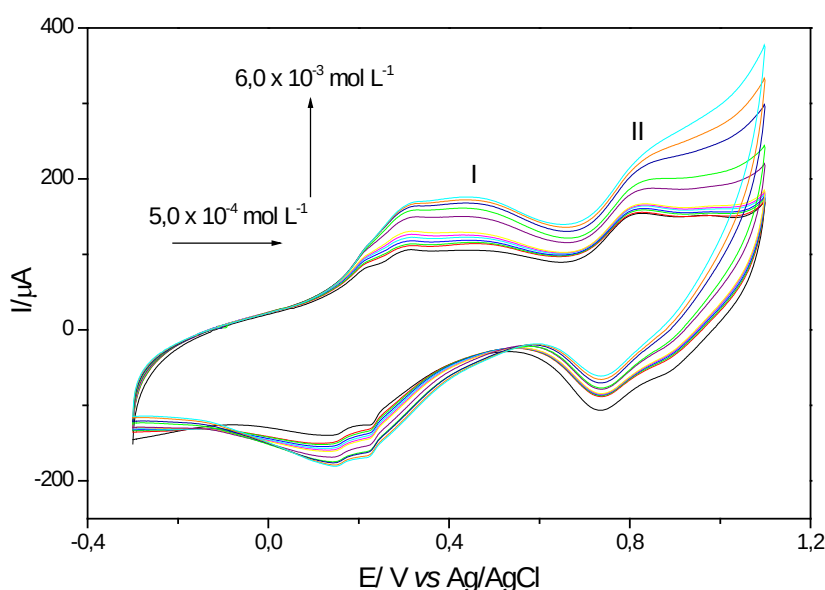
Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento eletrocatalítico observado tanto para o eletrodo de pasta de grafite sem modificador, quanto para o modificado com OGCuNP, em ambos os casos de ausência (A) e (C), quanto aos casos de presença de N-acetilcisteína (B) e (D) pode ser descrito analogamente

ao observado para os mesmos eletrodos na presença de isoniazida. Sendo que, também neste caso, o comportamento electrocatalítico foi evidenciado para o segundo processo redox (par II).

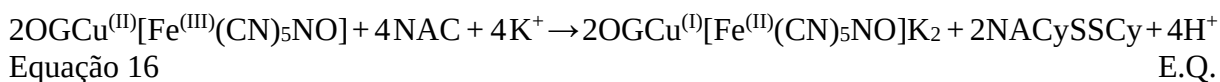
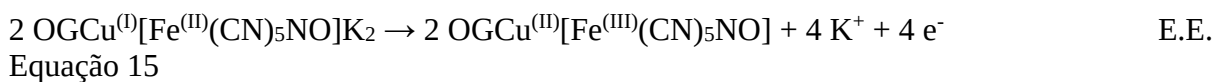
Os voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP após diferentes adições de concentrações de N-acetilcisteína estão ilustrados na Figura 40.

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP em concentrações de $6,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3}$ de N-acetilcisteína. (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento proporcional da corrente de pico anódico (I_{pa}) em relação ao aumento da concentração de N-acetilcisteína no meio foi devido à oxidação deste analito à N-acetilcistina ocorrida nos centros metálicos do complexo OGCuNP, elucidado pelas equações 14 e 15 [149]:

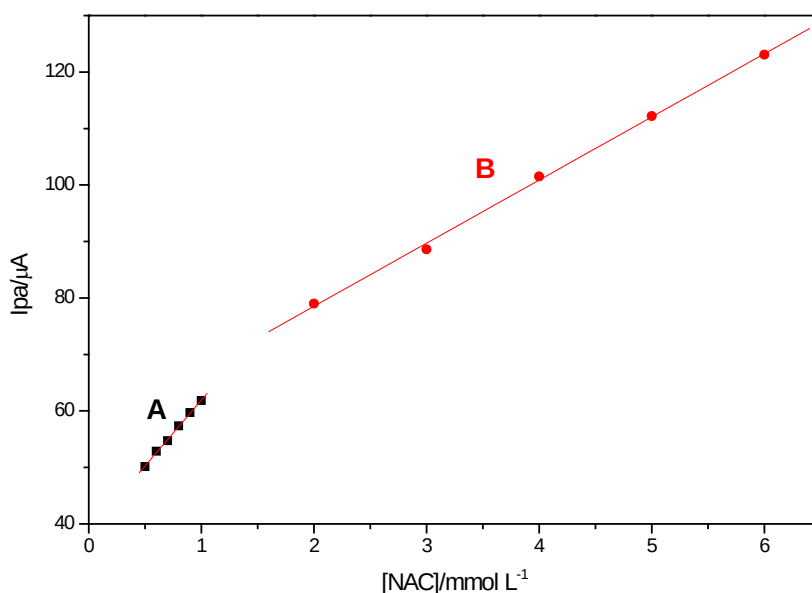


onde: NAC = N-acetilcisteína e NACySSCy = N-acetilcistina.

Além disso, foi observado novamente no pico I a formação de intermediários devido à liberação de H^+ pelo processo de oxidação da N-acetilcisteína, que protona os grupos cianetos e/ou NO.

A relação entre I_{pa} vs concentração de N-acetilcisteína está ilustrada na Figura 41, através da curva analítica, que apresentou duas regiões lineares (A) e (B) distintas. A primeira região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 38,61 + 23,32 \times 10^3 [NAC]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,63 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $23,32$ mA/mol L^{-1} . A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-3}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 56,18 + 11,17 \times 10^3 [NAC]$ e um coeficiente de correlação $r = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,14 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 1\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $11,17$ mA/mol L^{-1} .

Figura 41 - Curva analítica para detecção de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl 1,0 mol L^{-1} ; $v = 20$ mV s^{-1} ; pH = 7,0; 10% m/m).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 16 lista os parâmetros analíticos descritos na literatura para outros eletrodos e técnicas utilizados na detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína.

Tabela 16 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína através de diferentes eletrodos e técnicas voltamétricas.

Técnica	Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Pasta de grafite/OGCuNP	$5,0 \times 10^{-4} - 6,0 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-5}$	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/CuNPSD	$9,9 \times 10^{-5} - 8,9 \times 10^{-4}$	$4,18 \times 10^{-5}$	[150]
VC	Pasta de grafite/ZnHCF	$9,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-3}$ $8,0 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-3}$	$4,46 \times 10^{-5}$ $2,67 \times 10^{-4}$	[93]
VC	Pasta de grafite/CuHSA	$2,0 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-2}$	2×10^{-3}	[94]
VC	Pasta de grafite/TiPhCuHCF	$1,0 \times 10^{-5} - 7,0 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-5}$	[151]
VC	Pasta de grafite/CuNP	$5,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-4}$	[49]
CA	Carbono vítreo/ β -CD/MWCNT	$4,4 \times 10^{-4} - 8,0 \times 10^{-2}$	$5,02 \times 10^{-5}$	[152]

VC = Voltametria Cíclica; CA = Cronoamperometria.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP apresentou melhor limite de detecção quando comparado com outros eletrodos de pasta de grafite com diferentes modificadores, na Voltametria Cíclica, além de resultado satisfatório quando comparado à resultado obtido também para Cronoamperometria.

Vale salientar o efeito sinérgico da matriz OG quanto à complexação do CuNP e aplicação na detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína, visto que o limite de detecção foi melhorado em vinte vezes quando comparado ao eletrodo de pasta de grafite modificado apenas com o CuNP [49] e cerca de duas vezes quando a matriz utilizada para complexação CuNP foi uma sílica modificada [150].

4.2.8.3.1 Estudo de interferentes na detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína

Os resultados do teste de inferentes na detecção eletrocatalítica de N-acetilcisteína estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina, glutatona, sacarose e ureia na determinação de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH = 7,0; 10% m/m).

Espécie	Concentração (mol L^{-1})	% sinal obtido
AA + DOP + GLUT + SAC + Ureia	$1,00 \times 10^{-4}$	103%
AA + DOP + GLUT + SAC + Ureia	$1,00 \times 10^{-3}$	130%
AA + DOP + GLUT + SAC + Ureia	$5,00 \times 10^{-3}$	102%

AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; GLUT = glutatona; SAC = sacarose

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do teste realizado e dos resultados obtidos, observou-se que mesmo em concentrações de interferentes cinco vezes maiores que a de N-acetilcisteína ($1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) presente no sistema eletroquímico, a variação da intensidade da corrente de pico anódico foi menor que 5 %, podendo ser convencionalmente desprezada. Assim como no caso da detecção electrocatalítica de isoniazida, propõe-se para estudos futuros a detecção de N-acetilcisteína em formulações farmacêuticas de expectorantes, por exemplo, em que este fármaco está presente em maior concentração que os interferentes aqui estudados, a fim de garantir a qualidade na resposta analítica obtida.

4.2.9 Repetibilidade e reprodutibilidade

O eletrodo de pasta de grafite apresentou boa repetibilidade e reprodutibilidade, sendo que após 8 meses o material apresentou uma queda na intensidade de corrente de apenas 8% quando a técnica de Voltametria Cíclica foi utilizada.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas, como: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios-X (DRX) permitiram concluir que a síntese do óxido de grafeno bem como a modificação de sua superfície com nanopartículas do complexo de valência mista de pentacianonitrosilferrato(III) de cobre foram realizadas com sucesso.

Através da Voltametria Cíclica (VC) verificou-se que o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP exibiu dois pares redox bem definidos com $E_I^{\theta'} = 0,27 \text{ V}$ e $E_{II}^{\theta'} = 0,77 \text{ V}$, atribuídos aos processos redox Cu(I)/Cu(II) e $\text{Cu}^{(II)}\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Cu}^{(II)}\text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectivamente.

O OGCuNP foi empregado com sucesso na eletro-oxidação catalítica de hidrazina, um composto utilizado principalmente como agente desincrustante em caldeiras, isoniazida, um fármaco comumente utilizado no tratamento contra a tuberculose, e N-acetilcisteína, fármaco aplicado como agente mucolítico, tornando-o um potencial candidato à aplicação para a construção de sensores eletroquímicos na detecção desses três analitos estudados.

6 TRABALHOS FUTUROS

Aplicar o eletrodo de pasta de grafite modificado com OGCuNP na detecção eletrocatalítica de hidrazina, isoniazida e N-acetilcisteína em amostras reais, tais como água de caldeiras e controle de qualidade de medicamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209-220, 2015.
- 2 WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review Journals Archive**, v. 71, n. 9, p. 622-634, 1947.
- 3 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- 4 ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, 2010.
- 5 PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2009.
- 6 ROMERO, A.; LAVIN-LOPEZ, M. P.; SANCHEZ-SILVA, L.; VALVERDE, J. L.; PATON-CARRERO, A. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 203, p. 284-292, 2018.
- 7 AHN, Y.; OH, H.; YOON, Y.; PARK, W. K.; YANG, W. S.; KANG, J-W. Effect of graphene oxidation degree on the catalytic activity of graphene for ozone catalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3882-3894, 2017.
- 8 TAN, P.; BI, Q.; HU, Y.; FANG, Z.; CHEN, Y.; CHENG, J. Effect of the degree of oxidation and defects of graphene oxide on adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 1141-1151, 2017.
- 9 HOFFMANN, U.; FRENZEL, A. Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. **Kolloid Zeitschrift**, v. 68, n. 2, p. 149-151, 1934.
- 10 RUESS, G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v. 76, n 3-5, p. 381-417, 1947.
- 11 LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.
- 12 SZABÓ, T.; BERKESI, O.; FORGÓ, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DÉKÁNY, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 11, p. 2740-2749, 2006.
- 13 GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 403-408, 2009.
- 14 DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

- 15 ZHENG TANG, L.; VORA, P. M.; MELE, E. J.; JOHNSON, A. T. C.; KIKKAWA, J. M. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 11, [não-pag.], 2009.
- 16 ZHOU, X.; HUANG, X.; QI, X.; WU, S.; XUE, C.; BOEY, F. Y. C.; YAN, Q.; CHEN, P.; ZHANG, H. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 25, p.10842-10846, 2009.
- 17 IWAN, A.; CHUCHMAŁA, A. Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1805-1828, 2012.
- 18 IWAN, A.; SZUBZDA, B.; SIKORA, A. **Polymer Devices with Graphene: Solar Cells and Ultracapacitors**, Graphene Science Handbook. Florida: CRC Press Taylor & Francis, 2014.
- 19 GONG, X.; BI, Y.; ZHAO, Y.; LIU, G.; TEOH, W. Y. Graphene oxide-based electrochemical sensor: a platform for ultrasensitive detection of heavy metal ions. **RSC Advances**, v. 4, n. 47, p. 24653–24657, 2014.
- 20 CHEN, D.; FENG, H.; LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 6027–6053, 2012.
- 21 TALYZIN, A. V.; MERCIER, G.; KLECHIKOV, A.; HEDENSTRÖM, M.; JOHNELS, D.; WEI, D.; COTTON, D.; OPITZ, A.; MOONS, E. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials. **Carbon**, v. 115, p. 430-440, 2017.
- 22 TANG, Y. P.; PAUL, D. R.; CHUNG, T. S. Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of etanol. **Journal of Membrane Science**, v. 458, p. 199-208, 2014.
- 23 NAIR, R. R.; WU, H. A.; JAYARAM, P. N.; GRIGORIEVA, I. V.; GEIM, A. K. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes. **Science**, v. 335, n. 6067, p. 442-444, 2012.
- 24 URBANOVÁ, V.; BAKANDRITSOS, A.; JAKUBEC, P.; SZAMBÓ, T.; ZBOŘIL, R. A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 532–537, 2017.
- 25 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**, v. 71, p. 33-41, 2017
- 26 CHANG, X. J.; WANG, Z. X.; QUAN, S.; XU, Y. C.; JIANG, Z. X.; SHAO, L. Exploring the synergistic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultrafiltration membrane performance. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 537–548, 2014.

- 27 MOGHA, N. K.; GOSAIN, S.; MASRAM, D. T. Gold nanaworms immobilized graphene oxide polymer brush nanohybrid for catalytic degradation studies of organic dyes, **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1427–1434, 2017.
- 28 KIM, J. D.; YUN, H.; KIM, G. C.; LEE, C. W.; CHOI, H. C. Antibacterial activity and reusability of CNT-Ag and GO-Ag naocomposites. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 227–233, 2013.
- 29 TRAPALIS, A.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T.; BOUKOS, N.; SPELIOTIS, T.; DIMOTIKALI, D.; YU, J. TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: a comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 637–647, 2016.
- 30 LOH, K. P.; BAO, Q.; EDA, G.; CHHOWALLA, M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1015-1024, 2010.
- 31 BRODIE, B. C. On the atomic weight of grafite. **Philosophical Transactions of Royal Society of London**, v. 149, p. 249-259, 1859.
- 32 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
- 33 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of American Chemistry Society**, v. 80, p. 1339, 1958.
- 34 MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L.B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806-4814, 2010.
- 35 YUAN, R.; YUAN, J.; WU, Y.; CHEN, L.; ZHOU, H.; CHEN, J. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 868–877, 2017.
- 36 BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, P.; GRANDA, M.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; ROMASANTA, L. J.; VERDEJO, R.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; MENÉNDEZ, R. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156 –164, 2013.
- 37 YU, C.; WANG, C-F.; CHEN, S. Facile access to graphene oxide from ferro-induced oxidation, **Scientific Reports**, v. 6, [não-pag.], 2016.
- 38 SOMANATHAN, T.; PRASAD, K.; OSTRIKOV, K.; SARAVANAN, A.; KRISHNA, V. M. Graphene Oxide Synthesis from Agro Waste. **Nanomaterials**, v. 5, p. 826-834, 2015.
- 39 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.
- 40 LINES, M. G. Nanomaterials for practical functional uses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, n. 1-2, p. 242–245, 2008.

- 41 JANG, M.; LIM, M.; HWANG, Y. S. Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. **Environmental Health and Toxicology**, v. 29, p. 1–9, 2014.
- 42 PATIL, S. S.; SHEDBALKAR, U. U.; ADAM TRUSKEWYCZ, A. T.; CHOPADE, B. A.; BALL, A. S. Nanoparticles for environmental clean-up: a review of potential risks and emerging solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 10–21, 2016.
- 43 DING, Y.; HU, Y-L.; GU, G.; XIA, X-H. Controllable synthesis and formation mechanism investigation of prussian blue nanocrystals by using the polysaccharide hydrolysis method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 33, p. 14838-14843, 2009.
- 44 DOMÍNGUEZ-VERA, J. M.; COLACIO E. Nanoparticles of Prussian Blue Ferritin: a new route for obtaining nanomaterials. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 22, p. 6983-6985, 2003.
- 45 VAUCHER, S.; FIELDEN, J.; LI, M.; DUJARDIN, E.; MANN, S. Molecule-based magnetic nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrate, cobalt pentacyanonitrosylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsions. **Nano Letters**, v. 2, n. 3, p. 225-229, 2002.
- 46 PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyanonitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 13, p. 4144-4147, 2010.
- 47 XUN, Z.; CAI, C.; LU, T. Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of Dopamine. **Electroanalysis**, v. 16, n. 8, p. 674-683, 2004.
- 48 CARAPUÇA, H.M.; FILIPE, O.M.S.; SIMÃO, J.E.J.; FOGG, A.G. Electrochemical studies of nitroprusside in the presence of copper(II): formation of Cu(I) reduced nitroprusside species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 480, p. 84– 93, 2000.
- 49 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated *in situ* onto the graphite paste electrode surface, and its application in determination of n-acetylcysteine. **Potugaliae Electrochimica Acta**, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.
- 50 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, v. 27, n. especial, 2002.
- 51 SANTOS, L.C. **Caracterização das reações do nitroprussiato de sódio com tióis e oxihemoglobina**. 2003. 85 f. Tese (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 52 SHISHIDO, S.M. **Fotoquímica de doadores de óxido nítrico (NO): Decomposição do nitroprussiato de sódio e da s-nitroso-L-cisteína em matrizes de água e de poli(etileno glicol)**. 1998. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

- 53 IHA, N. Y. M. **Reatividade de ligantes na química dos cianoferratos**. 1981. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- 54 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemical**, v. 47, n. 12, p.1882-1888, 1975.
- 55 CONCEIÇÃO, C. D. C. **Construção e aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianina de cobalto para determinação de analitos de interesse**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 56 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 57 DO CARMO, D. R.; SILVESTRINI, D. R.; DA SILVEIRA, T. F. S. ; CUMBA, L. R.; DIAS FILHO, N. L.; SOARES, L. A. 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 & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 57, p. 24-30, 2015.
- 58 PERSSON, B. A chemically modified graphite electrode for electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide based on a phenothiazine derivative, 3-b-naphthoyl-toluidine blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 287, n. 1/2, p. 61-80, 1990.
- 59 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO; N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, p. 71-79, 2004.
- 60 GHOLIVAND, M. B.; AZADBAKHT, A. A novel hydrazine electrochemical sensor based on a zirconium hexacyanoferrate film-bimetallic Au–Pt inorganic–organic hybrid nanocomposite onto glassy carbon-modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10044-10054, 2011.
- 61 ARDAKANI, M. M.; KARIMI, M. A.; ZARE, M. M.; MIRDEHGHAN, S. M. Investigation of electrochemical behavior of hydrazine with alizarin as a mediator on glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 3, p. 246-258, 2008.
- 62 LI, J.; XIE, H.; CHEN, L. A sensitive hydrazine electrochemical sensor based on electrodeposition of gold nanoparticles on choline film modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 239-245, 2011.
- 63 OZOEMENA, K. I. Anodic oxidation and amperometric sensing of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine–cobalt (II) tetraphenylporphyrin (CoPc-(CoTPP)₄) supramolecular complex. **Sensors**, v. 6, n. 8, p. 874-891, 2006.
- 64 SUN, H.; DONG, L. YU, H.; HUO, M. Direct electrochemical oxidation and detection of hydrazine on a boron doped diamond (BDD) electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 9, p. 883-887, 2013.

- 65 QI, X. Y.; KEYHANI, N. O.; LEE, Y. C. Spectrophotometric determination of hydrazine, hydrazides, and their mixtures with trinitrobenzenesulfonic acid. **Analytical Biochemistry**, v. 175, n. 1, p. 139-144, 1988.
- 66 OH, J. A.; PARK, J. H.; SHIN, H. S. Sensitive determination of hydrazine in water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with ortho-phthalaldehyde. **Analytica Chimica Acta**, v. 769, p. 79-83, 2013.
- 67 IKEDA, S.; SATAKE, H. Rapid Method for the Micro-Determination of Hydrazine by Amperometric Titration With Potassium Iodate. **Analytical Letters**, v. 11, n. 5, p. 403-413, 1978.
- 68 AMEEN, A.; AKHTAR, M. S.; SHIN, H. S. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on *in situ* electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 177-183, 2012.
- 69 DE SÁ, A. C.; MARALDI, V. A.; BONFIM, K. S.; SOUZA, T. R.; PAIM, L. L.; BARBOSA, P. F. P.; NAKAMURA, A. P.; DO CARMO, D. R. Electrocatalytic Detection of Hydrazine Using Chemically Modified Electrodes with cobalt Pentacyanonitrosylferrate Adsorbed on the 3-Aminopropylsilica Surface. **International Journal of Chemistry**, v. 9, p. 12, 2017.
- 70 DO CARMO, D. R.; SOUZA, T. R.; MARALDI, V. A.; SILVEIRA, T. F. S. Preparation and voltammetric application of a Zr(IV) functionalized spongolite for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Electrocatalysis**, 2018
- 71 ISONIAZID. **Tuberculosis**, v. 88, n. 2, p. 112-116, 2008.
- 72 RASTOGI, P.K.; GANESAN, V.; AZAD, U.P. Electrochemical determination of nanomolar levels of isoniazid in pharmaceutical formulation using silver nanoparticles decorated copolymer. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 818–824, 2016.
- 73 FANG, P. F.; CAI, H. L.; LI, H. D.; ZHU, R. H.; TAN, Q. Y.; GAO, W.; XU, P.; LIU, Y. P.; ZHANG, W. Y.; CHEN, Y. C. Simultaneous determination of isoniazid, rifampicin, levofloxacin in mouse tissues and plasma by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 878, p. 2286–2291, 2010.
- 74 LIU, J.; ZHOU, W.; TIANYAN, Y.; FENGLEI, L.; WANG, E.; DONG, S. Detection of Hydrazine, Methyl hydrazine, and Isoniazid by Capillary Electrophoresis with a Palladium-Modified Micro disk Array Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 3350–3353, 1996.
- 75 LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; SANTOS, J. L. M. Fluorimetric determination of isoniazid by oxidation with cerium(IV) in a multi commutated flow system. **Analytical Chemistry**, v. 419, p. 17–23, 2000.
- 76 EL-BRASHY, A. M.; EL-ASHRY, S. M. Colorimetric and titrimetric assay of isoniazid. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 10, p. 421-426, 1992.

- 77 VERMA, K. K.; PALOD, S. The Titrimetric Determination of 4-Pyridine Carboxylic Acid Hydrazide (Isoniazid) in Drug Formulations with Thallium (III). **Analytical Letters**, 18, 11-19, 1985.
- 78 HAGHIGHI, B.; BOZORGZADEH, S. Flow injection chemiluminescence determination of isoniazid using luminol and silver nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 192–197, 2010.
- 79 ZHANG, H.; WU, L.; LI, Q.; DU, X. Determination of isoniazid among pharmaceutical samples and the patients' saliva samples by using potassium ferricyanide as spectroscopic probe reagent. **Analytica Chimica Acta**, v. 628, p. 67–72, 2008.
- 80 MILOGLU, F. D.; OZNULUER, T.; OZDURAK, B.; MILOGLU, E. Design and optimization of a new voltammetric method for determination of Isoniazid by using PEDOT modified gold electrode in pharmaceuticals. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 15, p. 65–73, 2016.
- 81 JANIN, Y. L. Antituberculosis drugs: Ten years of research. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 15, p. 2479–2513, 2017.
- 82 GOWTHAMAN, N. S. K.; KESAVAN, S.; JOHN, S. A. Monitoring isoniazid level in human fluids in the presence of theophylline using gold platinum core shell nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 157–166, 2016.
- 83 SHAHROKHIAN, S.; ASADIAN, E. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, acetaminophen and isoniazid using thionine immobilized multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, 55, 666–672, 2010.
- 84 SZLOSARCZYK, M.; PIECH, R.; BATOR, B. P.; MASLANKA, A.; OPOKA, W.; KRZEK, J. Voltammetric determination of isoniazid using cyclic renewable mercury film silver based electrode. **Pharmaceutica Analytica Acta**, v. 3, p. 1–5, 2012.
- 85 GUO, Z.; WANG, Z. Y.; WANG, H. H.; HUANG, G. Q.; LI, M. M. Electrochemical sensor for Isoniazid based on the glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide-Au nanomaterials. **Materials Science and Engineering: C**, v. 57, p. 197–204, 2015.
- 86 ZHU, X.; XU, J.; DUAN, X.; LU, L.; ZHANG, K.; YU, Y. XING, H.; GAO, Y.; DONG, L.; SUN, H.; YANG, T. Controlled synthesis of partially reduced graphene oxide: Enhance electrochemical determination of isoniazid with high sensitivity and stability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 183–191, 2015.
- 87 LIMA, K. C. M. S.; SANTOS, A. C. F.; FERNANDES, R. N.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. Development of a novel sensor for isoniazid based on 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone and graphene: Application in drug samples utilized in the treatment of tuberculosis. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 226–234, 2016.
- 88 CHOKKAREDDY, R.; BHAJANTHRI, N. K.; REDDI, G. G. An Enzyme-Induced Novel Biosensor for the Sensitive Electrochemical Determination of Isoniazid. **Biosensors**, v. 7, n. 2, p. 21-32, 2017.

- 89 FERNANDES, D. S.; BONFIM, K. S.; DO CARMO, D. R. Silver Hexacyanoferrate (III) on a Hybrid Graphene Oxide/PAMAM Dendrimer Surface and Application as a Electrocatalyst in the Detection of Isoniazid. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1-11, 2018.
- 90 CLOUGH, S. R. Cysteine, N-Acetyl-L. **Encyclopedia of toxicology**, 2.ed. Westford: [s.n.], 2005. p. 716-718.
- 91 HARADA, D.; NAITO, S.; KAWAUCHI, Y.; ISHIKAWA, K.; KOSHITANI, O.; HIRAOKA, I.; OTAGIRI, M. Determination of reduced, protein-unbound, and total concentrations of n-acetyl-L-cysteine and l-cysteine in rat plasma by postcolumn ligand substitution highperformance liquid chromatography. **Analytical Biochemistry**, v. 290, p. 251-259, 2001.
- 92 KUSMIEREK, K.; BALD, E. Determination of n-acetylcysteine and thioglycolic acid in human urine. **Chromatographia**, v.67, n. 1, p.23-29, 2008.
- 93 SANTOS, V. S.; MARALDI, V. A.; BONFIM, K. S.; SOUZA, T. R.; NAKAMURA, A. P. R.; MAGOSSO, M. S.; MAGOSSO, M. S.; FERNANDES, D. S.; DO CARMO, D. R. Voltammetric Behavior of Zinc Hexacyanoferrate (III) Nanoparticles and Their Application in the Detection of N-Acetylcysteine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 7142-7153, 2017.
- 94 DO CARMO, D. R.; SILVESTRINI, D. R.; BARUD, H. S.; DIAS FILHO, N. L.; BICALHO, U. O.; SOARES, L. A. A Silsesquioxane Organically Modified with 4-Amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol: Thermal Behavior and Its Electrochemical Detection of Sulfhydryl Compounds. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, ID 695954, 11 páginas, 2014.
- 95 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulfhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n.4, p. 616-620, 2003.
- 96 LIU, X. W.; YAO, Z. J.; WANG, Y. F.; WEI, X. W. Graphene oxide sheet-prussian blue nanocomposites: Green synthesis and their extraordinary electrochemical properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, p. 508-512, 2010.
- 97 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- 98 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- 99 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- 100 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.
- 101 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

- 102 LOBO, O.; MARTIN, A.; ANTUNES, E.; TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- 103 BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy-Basic Principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209-215, 2016.
- 104 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.
- 105 SEZEN, H.; SUZER, S. XPS for chemical - and charge - sensitive analyses. **Thin Solid Films**, v. 534, p.1-11, 2013.
- 106 BARALDI, A.; COMELLI, G.; LIZZIT, S.; KISKINOVA, M.; PAOLUCCI, G. Real-time X-Ray photoelectron spectroscopy of surface reactions. **Surface Science Reports**, v. 49, n. 6-8, p. 169-224, 2003.
- 107 QIAN, G.; LI, Y.; GERSON, A. R. Applications of surface analytical techniques in Earth sciences. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 1, p. 86-133, 2015.
- 108 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 109 SHENG, Y.; TANG, Y.; PENG, E.; XUE, J. Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 4, p. 512-521, 2013.
- 110 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica: princípios, métodos e aplicações. **Oxford University Press**, Oxford, v. 5, p. 236-244, 416-418, 1996.
- 111 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 2005.
- 112 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and Applications**. New York: Wiley, 1980.
- 113 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- 114 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.
- 115 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 116 GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010.

- Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- 117 BRUGNERA, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. **Eclética Química**, v. 31, n. 4, p. 63-68, 2006.
 - 118 STORM, M. M.; JOHNSEN, R. E.; NORBY, P. In situ X-ray powder diffraction studies of the synthesis of graphene oxide and formation of reduced graphene oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 240, p. 49–54, 2016.
 - 119 POWELL, C.; BEALL, G. W. Graphene oxide and graphene from low grade coal: Synthesis, characterization and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, p. 362–366, 2015.
 - 120 GHALSASI, P. P.; GHALSASI, P. S.; MUTHU, D. V. S. Back-bonding signature with high pressure: raman studies on silver nitroprusside. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 9669-9675, 2017.
 - 121 OSIRY, H.; CANO, A.; REGUERA, L.; LEMUS-SANTANA, A. A.; REGUERA, E. Mercury (I) nitroprusside: A 2D structure supported on homometallic interactions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, p. 79-84, 2015.
 - 122 TAO, C.; WANG, J.; QIN, S.; LV, Y.; LONG, Y.; ZHUA, H.; JIANG, Z. Fabrication of pH-sensitive graphene oxide–drug supramolecular hydrogels as controlled release systems. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 47, p. 24856–24861, 2012.
 - 123 YU, B.; WANG, X.; QIAN, X.; XING, W.; YANG, H.; MA, L.; LIN, Y.; JIANG, S.; SONG, L.; HU, Y.; LO, S. Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared *via in situ* polymerization for improving the fire safety of polypropylene. **RSC Advances**, v. 4, n. 60, p. 31782–31794, 2014.
 - 124 DREWNIAK, S.; MUZYKA, R.; STOLARCZYK, A.; PUSTELNY, T.; KOTYCZKA-MORANSKA, M.; SETKIEWICZ, M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. **Sensors**, v. 16, n. 103, p. 1-16, 2016.
 - 125 DEMENTJEV, A. P.; DE GRAAF, A.; VAN DE SANDEN, M. C. M.; MASLAKOV, K. I.; NAUMKIN, A. V.; SEROV, A. A. X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon-nitrogen films. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1904-1907, 2000.
 - 126 WANG, X.; LOU, M.; YUAN, X.; DONG, W.; DONG, C.; BI, H.; HUANG, F. Nitrogen and oxygen dual-doped carbon nanohorn for electrochemical capacitors. **Carbon**, v. 118, p. 511-516, 2017.
 - 127 OKU, M.; MATSUTA, H.; WAGATSUMA, K. Chemical change of nitrosylpentacyanoferrate(II) during XPS measurements: Identification of the irradiated product by DV-X α molecular orbital calculations. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 6, p. 1061-1064, 1997.

- 128 CASCALHEIRA, A. C.; ABRANTES, L. M. Caracterização por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) de filmes de polipirrole em cobre. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 27, n. 1, p. 6–14, 2008.
- 129 GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; REGUERA, E. Unique coordination in metal nitroprussides: The structure of $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 34, n. 12, p. 893-903, 2004.
- 130 DO CARMO, D. R.; SOUZA, M. M.; BICALHO, U. O.; DOS SANTOS, V. S.; SOUZA, J. P.; SILVESTRINI, D. R. Direct Preparation and Characterization of Copper Pentacyanonitrosylferrate Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-6, 2015.
- 131 LOVRIĆ, M.; SCHOLZ, F. A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 3, p. 172-175, 1999.
- 132 LOVRIĆ, M.; SCHOLZ, F. A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, p. 108-113, 1997.
- 133 OLDHAM, K. B. Voltammetry at a three-phase junction. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, p. 367-377, 1998.
- 134 ENGEL, D; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate-modified glassy carbon: a novel type of potassium-selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
- 135 BALDWIN, R. P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R. K. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 9, p. 820-823, 1984.
- 136 RAZMI-NERBIN, H.; POURNAGHI-AZAR, M.H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, p.126–133, 2002.
- 137 RASTOGI, P. K.; GANESAN, V.; KRISHNAMOORTHY, S. Palladium nanoparticles decorated guar gum based hybrid material for electrocatalytic hydrazine determination. **Electrochimica Acta**, v. 125, p. 593–600, 2014.
- 138 PANCHOMPOO, J.; ALDOUS, L.; DOWNING, C.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R. G. Facile Synthesis of Pd Nanoparticle Modified Carbon Black for Electroanalysis: Application to the Detection of Hydrazine. **Electroanalysis**, v. 23, n. 7, p. 1568–1578, 2011.
- 139 MALIK, P.; SRIVASTAVA, M.; VERMA, R.; KUMAR, M.; KUMAR, D.; SINGH, J. Nanostructured SnO_2 encapsulated guar-gum hybrid nanocomposites for electrocatalytic determination of hydrazine. **Materials Science and Engineering C**, v. 58, p. 432–441, 2016.
- 140 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of hydrazine at manganese hexacyanoferrate modified graphite-wax composite electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 348–354, 2007.

- 141 ROSTAMI, S.; AZIZ, S. N.; GHASEMI, S. Simultaneous electrochemical determination of hydrazine and hydroxylamine by CuO doped in ZSM-5 nanoparticles as a new amperometric sensor. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 13712–13723, 2017.
- 142 YI, Q.; NIU, F.; YU, W. Pd-modified TiO₂ electrode for electrochemical oxidation of hydrazine, formaldehyde and glucose. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3155–3161, 2011.
- 143 SLJUKIC, B.; BANKS, C. E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R.G. Iron(III) oxide graphite composite electrodes: Application to the electroanalytical detection of hydrazine and hydrogen peroxide, **Electroanalysis**, v. 18, n. 18, p. 1757–1762, 2006.
- 144 Zahra Sepehri, Hasan Bagheri, Elias Ranjbari, Mohaddeseh Amiri-Aref, Salimeh Amidi, Mohammad Reza Rouini, Yalda Hosseinzadeh Ardakani. Simultaneous electrochemical determination of isoniazid and ethambutol using poly-melamine/electrodeposited gold nanoparticles modified pre-anodized glassy carbon electrode, **Ionics**, v. 24, p. 1253–1263, 2018.
- 145 Zhuo Guo, Ze-yu Wang, Hui-hua Wang, Guo-qing Huang, Meng-meng Li. Electrochemical sensor for Isoniazid based on the glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–Au nanomaterials, **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 197-204, 2015.
- 146 Rajasekhar Chokkareddy, Natesh Kumar Bhajanthri, Gan G. Redhi. An Enzyme-Induced Novel Biosensor for the Sensitive Electrochemical Determination of Isoniazid, **Biosensors**, v. 7, n. 21, p. 2-12, 2017.
- 147 Paulo Roberto de Oliveira, Marcela Mohallem Oliveira, Aldo J.G. Zarbin, Luiz Humberto Marcolino-Junior, Marcio F. Bergamini. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, p. 795–802, 2012.
- 148 Xiaofei Zhu, Jingkun Xu, Xuemin Duan, Limin Lu, Kaixin Zhang, Yongfang Yu, Huakun Xing, Yansha Gao, Liqi Dong, Hui Sun, Taotao Yang. Controlled synthesis of partially reduced graphene oxide: Enhance electrochemical determination of isoniazid with high sensitivity and stability, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 757, p. 183-191, 2015.
- 149 RALPH, T. R.; HITCHMAN, M. L.; MILLINGTON, J. P.; WALSH, F. C. The electrochemistry of l-cystine and l-cysteine: thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 375, p. 1-15, 1994.
- 150 DE SÁ, A. C.; PAIM, L. L.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Determination of N-Acetylcysteine by Cyclic Voltammetry Using Modified Carbon Paste Electrode with Copper Nitroprusside Adsorbed on the 3-Aminopropylsilica. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 3754 – 3767, 2011.
- 151 PIPI, A. R. F.; DO CARMO, D. R. Voltammetric studies of titanium (IV) phosphate modified with copper hexacyanoferrate and electroanalytical determination of N-acetylcysteine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 787–793, 2011.

- 152 ZHANGA, J.; CHANG, Y.; DONG, C. Electrocatalytic Oxidation and Sensitive Determination of N-Acetyl-L-Cysteine at Cyclodextrin-Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, 2015, v. 51, n. 2, p. 111–117, 2015.