

unesp  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

VIVIAN CESARINO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SUPORTADAS SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PARA ELETRO-
OXIDAÇÃO DE BENZENO**

**Guaratinguetá,
2011.**

VIVIAN CESARINO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SUPORTADAS SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PARA ELETRO-
OXIDAÇÃO DE BENZENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Faculdade da Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá.

Orientador: Sergio Antonio Spinola Machado

Co-Orientador: Fernando Cruz de Moraes

Guaratinguetá
2011.

Cesarino, Vivian

C421s Síntese de nanopartículas de prata suportadas sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas para eletro-oxidação de benzeno / Vivian Cesarino. – Guaratinguetá : [s.n], 2011

39 f. : il.

Bibliografia : f. 35-39

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011

Orientador: Prof. Sergio Antonio S. Machado

Co-orientador: Prof. Fernando Cruz de Moraes

1. Nanotubos de carbono 2. Prata I. Título

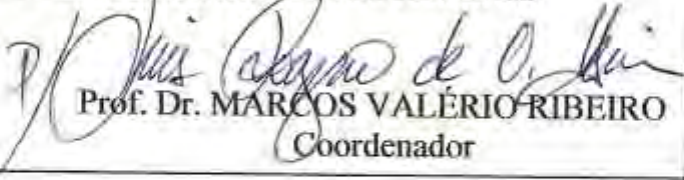
CDU 620.1

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SUPTORADAS SOBRE
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS PARA
ELETRO-OXIDAÇÃO DE BENZENO**

VIVIAN CESARINO


ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO
COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA
DE "GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

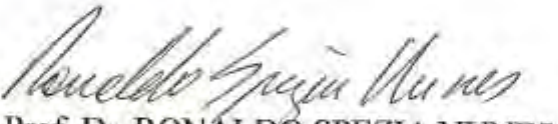
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Dr. FERNANDO CRUZ DE MOARES
Co-Orientador/USP


Prof. Dr. LUIS ROGÉRIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP-FEG


Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
UNESP-FEG

RESUMO

Nanopartículas de prata (Ag) foram depositadas sobre os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) por eletroless e o híbrido Ag/MWCNT foi utilizado na modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC). A caracterização eletroquímica comprovou a presença de Ag no nanocompósito, mostrando que a síntese foi realizada com sucesso. O eletrodo de GC modificado com filme do nanocompósito Ag/MWCNT foi avaliado para eletro-oxidação de benzeno, apresentando uma superfície catalítica em relação ao eletrodo GC não-modificado e um aumento de três vezes na corrente de pico anódica quando comparado com o eletrodo GC modificado somente com MWCNTs.

PALAVRAS-CHAVES: Nanocompósito, Prata, Nanotubos de carbono, Benzeno.

ABSTRACT

Silver nanoparticles (Ag) were deposited on multi-walled carbon nanotube by eletroless. The hybrid Ag/MWCNT was used in the modification of glassy carbon electrode (GC) surface. The electrochemical characterization confirmed the presence of Ag in the nanocomposite has been showed that the synthesis was successful. The GC electrode modified with Ag/MWCNT film was evaluated for electro-oxidation of benzene. The electrochemical behavior presented an improvement on the catalytic surface in relation to non-modified GC electrode. The anodic peak current increased the magnitude in three times when compared with the CG electrode modified only with MWCNT.

KEYWORDS: Nanocomposite, Silver, Carbon Nanotubes, Benzene.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 NANOTUBO DE CARBONO	10
1.1.1 <i>Nanotubo de Carbono e Paredes Múltiplas</i>	12
1.1.2 <i>Sínteses dos Nanotubos de carbono</i>	13
1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	13
1.2.1 <i>Nanopartículas de prata</i>	14
1.3 BENZENO	14
1.4 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	18
1.4.1 <i>Voltametria de pulso diferencial</i>	18
1.4.2 <i>Voltametria cíclica</i>	19
2 OBJETIVOS	21
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS.....	22
3.2 TRATAMENTO ÁCIDO DOS MWCNTs	23
3.3 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE AG/MWCNTs	23
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE GC MODIFICADOS	23
3.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE AG SUPPORTADAS EM MWCNT.	24
3.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	25
4.1.1 <i>Microscopia</i>	25
4.1.2 <i>Espectroscopia na região de infravermelho</i>	26
4.1.3 <i>Difratometria de raio-X</i>	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	28
4.2.1 <i>Voltametria</i>	28

4.2.2	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	31
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
6	BIBLIOGRAFIA	7

1 INTRODUÇÃO

A síntese de filmes para modificação da superfície de eletrodos tem sido uma área bastante representativa recentemente. Em sua maioria, essa modificação aumenta a sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade comparada a eletrodos convencionais [1]. Dentre as formas de modificação, o recobrimento da superfície com nanotubos de carbono (CNTs) é a mais estudada devido suas propriedades únicas como alta estabilidade química, boa condutividade elétrica, alta relação superfície-volume e alta capacidade de adsorção. Além disso, a elevada área superficial dos CNTs é capaz de suportar nanopartículas formando nanocompósitos com propriedades diferenciadas.

Os nanotubos podem ser utilizados em diferentes áreas tecnológicas e seu uso como material para o desenvolvimento de sensores tem adquirido importância fundamental. Contudo, a utilização de CNTs como material para o desenvolvimento de sensores na área de eletroanálise é devido a duas de suas principais propriedades: a alta área superficial, o que permite uma amplificação no sinal analítico e a segunda propriedade pronunciada é a eletrocatalise.

Os materiais híbridos formados por nanopartículas de prata (Ag) suportadas sobre nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT) apresentam vantagens devido ao efeito sinérgico da Ag e dos MWCNTs. Outro fator importante é que nanopartículas de Ag proporcionam ao nanocompósito características semelhantes aos dos metais nobres, além de aumentar a superfície de espalhamento Raman [2].

Para que ocorra a deposição de Ag sobre MWCNT é necessária à funcionalização ácida dos MWCNTs que resultará no surgimento de grupos funcionais (carboxílicos, hidroxilas, alcenos, etc.) nos planos de bordas, além de defeitos tanto nas paredes quanto nas bordas dos CNTs, facilitando a formação do material híbrido. Esse material pode ser aplicado em dispositivos ópticos, eletro-ópticos, bactericidas [3] e como sensores eletroquímicos.

O benzeno é um hidrocarboneto aromático tóxico e quando ingerido pode causar leucemia, mesmo em baixas concentrações [4]. De acordo com a resolução 357/2005

do CONAMA o valor máximo permitido para esse hidrocarboneto em água doce é de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [5].

Assim, o objetivo desse estudo é a síntese do filme híbrido de Ag e MWCNT na fabricação de sensores eletroquímicos para eletro-oxidação de benzeno. O híbrido Ag/MWCNT foi depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo (GC) e seu comportamento comparado com o eletrodo de CG/MWCNT para análise do efeito da Ag.

1.1 Nanotubo de Carbono

Desde sua descoberta em 1991 [6], os CNTs têm despertado um grande interesse em diferentes aplicações, devido às suas características próprias como propriedades eletrônicas, grande resistência mecânica e suas propriedades químicas. Com uma força de tensão 100 vezes maior que a do aço, excelente condutividade térmica e elétrica os CNTs, hoje em dia, são um dos componentes mais comuns usados no desenvolvimento da nanotecnologia e vem sendo alvo de pesquisa em diversos ramos da indústria de alta tecnologia, além de diversos grupos de pesquisas em todo o mundo.

Os CNTs são formados por arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, que são enroladas em formato cilíndrico, como mostrado na Figura 1. Com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento variando de nanômetros e podendo chegar até a ordem de micrômetros.

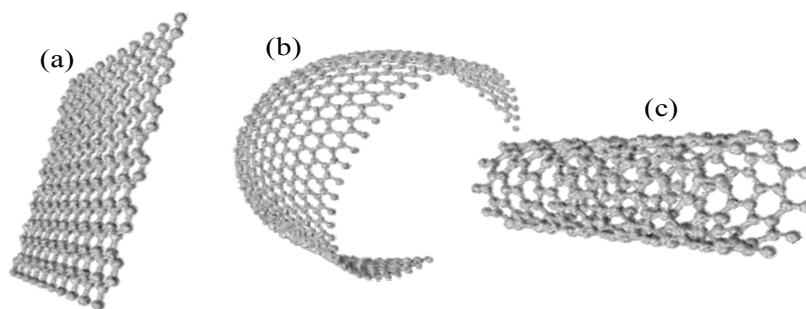


Figura1. Esquema de síntese dos nanotubos de carbono: (a) folha de grafeno, (b) fechamento da folha de grafeno e (c) nanotubo de carbono.

Estes cilindros são fechados como uma espécie de abóboda de carbono, onde esta abóboda de fechamento é o resultado da inclusão de pentágonos na estrutura hexagonal da parede de grafeno durante o processo de síntese [7].

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNTs: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) cuja sigla deriva do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, que compreendem um conjunto de três ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si, como mostrados na Figura 2.

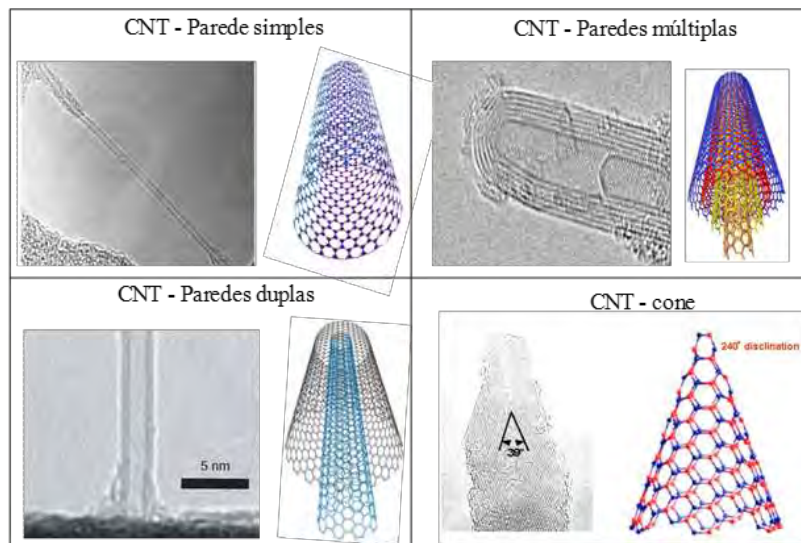


Figura 2. Diagrama e microscopias dos diferentes tipos de CNTs

Outros tipos de CNTs podem ser sintetizados tais como: nanotubos de carbono de paredes duplas, nanotubos de carbono alinhados, nanotubos de carbono em formato de cone (cup-stack), dentre outros, onde a formação destas estruturas são simplesmente variações das condições de síntese.

As propriedades eletrocatalíticas estão diretamente relacionadas ao tipo de transporte eletrônico presente nos CNTs. Alguns estudos [8,9] demonstraram que o transporte eletrônico nos CNTs pode ocorrer de forma balística, no plano basal.

Entretanto o aumento da velocidade no transporte eletrônico é devido à presença de grupos funcionais dispostos nos CNTs. Estes grupos estão localizados principalmente nos planos de borda, que surgem nos CNTs via tratamento em meio oxidante. Estes planos de borda encontram-se principalmente em defeitos presentes no corpo do tubo além das extremidades, chamada de “boca do tubo”. Desta forma, tanto a condução balística quanto a presença de planos de borda fornecem a estes materiais a capacidade de mediar a transferência de elétrons em reações com espécies em solução [10].

Assim, os CNTs atendem às principais características de um material, para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência eletrônica, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em CNTs sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies.

1.1.1 Nanotubo de Carbono e Paredes Múltiplas

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são usualmente utilizados devido ao seu baixo custo em comparação com os nanotubos de parede simples (SWCNT), os quais requerem um processo de fabricação mais complexo e custoso. Na Figura 3 são mostradas as primeiras observações dos MWCNT [6].

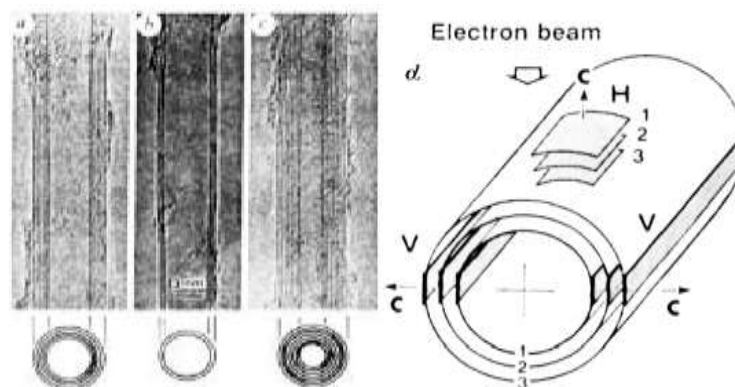


Figura 3. Observações de MWCNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos (d_i) e externos (d_e). (a) $N = 5$, $d_i = 6,7$ nm, (b) $N = 2$, $d_e = 5,5$ nm e (c) $N = 7$, $d_i = 2,3$ nm $d_e = 6,5$ nm, (d)

Os MWCNT são sintetizados a partir de cilindros concêntricos que estão em torno de uma cavidade central, comum, com espaçamento das camadas de 0,34 nm [11]. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro pode chegar de 100 à 1000 nm e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

1.1.2 Sínteses dos Nanotubos de carbono

Os CNTs podem ser sintetizados por diversos métodos: a síntese catalítica que utiliza metais de transição sobre suportes de sílica, alumina e zeólitas [12], a decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e altas temperaturas [13], a erosão a laser [14], o método de pirólise em arco voltaico [15] e o método mais utilizado que é o da deposição por vapor químico (CVD). Esses processos apresentam o problema de produzir, paralelamente, o carbono amorfo, além da presença inevitável de partículas metálicas oriundas dos catalisadores. No entanto, a síntese catalítica e a CVD possibilitam um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos demais processos listados anteriormente. Com a otimização das condições de síntese, o método CVD apresenta alta eficiência na obtenção de grandes quantidades de nanotubos de boa qualidade e com baixo teor de impurezas [16]

1.2 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas possuem propriedades físicas e químicas dependentes do seu tamanho e forma. A redução do tamanho em dimensões nanométricas levam os materiais a possuírem comportamento intermediário entre o *bulk* e o molecular. Um exemplo é a diminuição da densidade de estados eletrônicos em uma partícula metálica, que é intermediária ao modelo de bandas de sólidos estendidos, e aos níveis discretos de energia dos orbitais moleculares, modificando as suas propriedades eletrônicas. Outra propriedade diretamente relacionada com a diminuição do tamanho das partículas é o aumento de sua área superficial, melhorando a sua eficiência em aplicações que sejam dependentes de sítios superficiais como a catálise.

Nanopartículas metálicas são materiais de grande interesse na química moderna e na pesquisa de novos materiais, com aplicação em áreas diversas como fotoquímica, nanoeletrônica, ótica e catálise. Frequentemente estas nanopartículas possuem propriedades físicas e químicas que são distintas dos aglomerados metálicos, moléculas ou átomos isolados. Estas características únicas das nanopartículas metálicas são significativamente influenciadas por parâmetros tais como: tamanho das nanopartículas, sua organização no retículo cristalino e da natureza química do microambiente envolvendo a nanopartícula.

1.2.1 Nanopartículas de prata

Devido às propriedades únicas como alta condutividade elétrica e térmica, as nanopartículas de prata estão tendo bastante destaque nas áreas de catalise, eletroquímica, fotônica, e fotográfica e em diversos ramos da nanotecnologia.

A sua grande utilização ocorre por causa de seu pequeno tamanho, as nanopartículas de prata podem entrar em contato com bactérias, penetrar nas mesmas e suprimir a sua respiração e seu crescimento. Esta atividade antibacteriana (nanobiocida) já é amplamente usada no mercado como aplicação em refrigeradores, celulares, roupas, etc. Também são à base de sistemas nanobiotecnológicos com potencial para uso no transporte e entrega de medicamentos dentro do organismo humano [17].

Vários métodos podem ser aplicados para sintetizar nanopartículas de prata com formas bem definidas. A maioria das abordagens é baseada na redução de nitrato de prata com borohidreto de sódio ou citrato de sódio [18].

1.3 Benzeno

Episódios de contaminação envolvendo hidrocarbonetos de petróleo são relatados com bastante frequência, principalmente em função dos acidentes envolvendo transporte e estocagem de combustíveis [19,20]. Nos Estados Unidos, por exemplo,

estima-se que 35% dos tanques de armazenamento subterrâneo de gasolina e diesel apresentam problemas de vazamento, o que irremediavelmente resulta na contaminação de solos e águas subterrâneas [21]. No Brasil, o problema da contaminação de águas subterrâneas é recente e se torna importante, pois os dados estatísticos apontam para uma demanda crescente deste tipo de água para abastecimento. Na Grande São Paulo, por exemplo, 95% das indústrias, hospitais, hotéis e condomínios têm poços de captação subterrânea de água. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental [22], existiam 1396 casos de áreas contaminadas no Estado de São Paulo em 2009, sendo que 1081 são áreas contaminadas por postos de combustível.

Os maiores problemas de contaminação são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e móveis da fração da gasolina, dentre os quais se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). De acordo com a portaria 518/04 do Ministério da Saúde [23], os valores máximos permitidos para estes hidrocarbonetos são: $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, $170 \mu\text{g L}^{-1}$ para tolueno, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para os xilenos. Áreas contaminadas por combustíveis com elevado teor de álcool têm sido apontadas como um problema ambiental emergente, principalmente em função de este aditivo facilitar, por efeito cossolvente, a mobilização dos hidrocarbonetos em solos contaminados por derramamento. Em geral, estima-se que a adição de 10% de álcool (etílico ou metílico) favorece largamente a solubilização de benzeno e tolueno em água, com efeitos menos significativos para etilbenzeno e xilenos [17]. Trata-se de uma observação que permite prever um potencial poluente ainda maior para a gasolina comercializada no Brasil, a qual é aditivada com cerca de 25% de etanol.

O benzeno é um hidrocarboneto aromático tóxico e quando ingerido, pode causar leucemia, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos [4]. Para compreender os mecanismos de toxicidade é importante acompanhar a metabolização do benzeno e a formação de metabolitos tóxicos apresentados na Figura 4. Em primeiro lugar, o benzeno vai ser oxidado pelo citocromo P450 originando um epóxido que pode dar origem ao fenol. Este epóxido sofre uma hidroxilação mediada pela

epóxido hidrolase, forma-se assim um diidrodiol que vai ser desidrogenado pela diidrodiol desidrogenase originando o catecol. A oxidação do catecol forma a o-benzoquinona. O catecol pode ser hidroxilado e originar o 1,2,4-trihidroxibenzeno. O fenol formado também pode ser hidroxilado a catecol (que segue depois a transformação já referida) e a hidroquinona (que por oxidação origina p-benzoquinona). Após a primeira oxidação do benzeno pode ocorrer a conjugação do epóxido por ação da glutationa-S-epóxido-transferase. Pode também ocorrer abertura do epóxido com formação do muconaldeído. Todos os mecanismos que potenciam a metabolização do benzeno pelas vias referidas aumentam consequentemente os seus efeitos tóxicos [24].

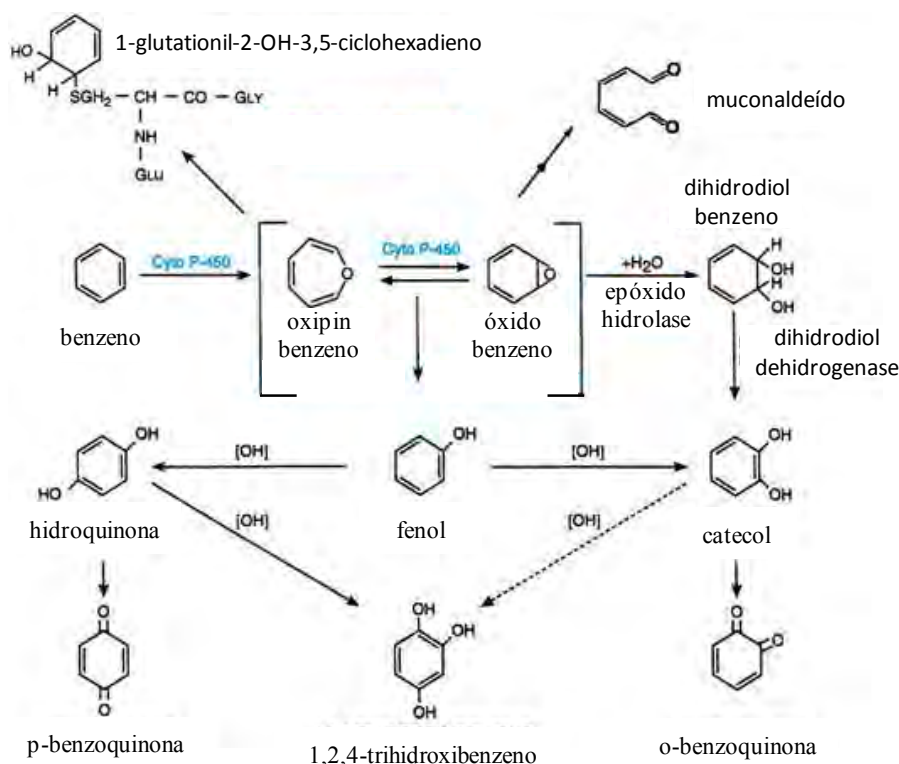


Figura 4. Metabolização do benzeno e a formação de metabolitos tóxicos.

De acordo com a USEPA-United States Environmental Protection Agency (2001) e o GWRTAC-Ground Water Remediation Technologies Analysis Center (2006) [25,26] algumas tecnologias de remediação de águas subterrâneas mais utilizadas atualmente são: *air stripping*, *air sparging*, extração de vapor do solo, barreira reativa, sistema *pump-and-treat*, biorremediação, oxidação química, *in situ flushing* e

tratamento térmico *in situ*. Cada uma dessas tecnologias apresentam suas vantagens e desvantagens, como por exemplo, o uso de barreiras reativas [27] no tratamento de solos, o qual é extremamente dificultado, tanto pela complexidade da matriz de solo, como pela elevada velocidade com que os poluentes solúveis são lixiviados. Por outro lado, a tecnologia *air-stripping* [28] envolve processos de remoção física ou, mais frequentemente, processos de bioatenuação natural, fundamentados na ação de microorganismos autóctones [29]. Em geral, os processos físicos permitem uma eficiente remoção dos hidrocarbonetos voláteis. Entretanto, o seu caráter não destrutivo implica na necessidade de processos auxiliares, orientados a adsorver, degradar ou dispor os hidrocarbonetos previamente extraídos.

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indireta, por meio de processos eletroquímicos de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem adição de produtos químicos. Neste tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos ao estágio final de um processo industrial. Este tratamento alternativo de resíduos e efluentes se destaca por apresentar algumas vantagens como: versatilidade, processos que consistem na aplicação de reações de oxi-redução, diretas e/ou indiretas; eficiência energética, processos eletroquímicos projetados para minimizar as perdas de potência decorrentes da queda ôhmica, da distribuição irregular de corrente e da presença de reações paralelas; facilidade de automação, variáveis na diferença de potencial entre eletrodos e a corrente aplicada à célula; relação custo benefício, estabilidade química e tempo de vida dos eletrodos.

É importante salientar que na eliminação de benzeno tem sido sugerido a utilização de processos alternativos ou modificados [30,31,32,33]. No entanto, o desenvolvimento, a construção e a aplicação dos tratamentos eletroquímicos de efluentes em larga escala estão vinculados à aplicação de materiais, para a confecção dos eletrodos, que tenham um bom poder eletrocatalítico conjugado a uma elevada resistência à corrosão.

1.4 Técnicas voltamétricas

O conjunto de técnicas voltamétricas está sendo cada vez mais utilizado nas mais diversas áreas do conhecimento com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios de adsorção em superfícies e de mecanismos de transferência de elétrons exemplificam algumas das aplicações das técnicas [34].

Uma grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificação ou de separações prévias [35]. Estas vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e à alta sensibilidade que as técnicas eletrocatalíticas apresentam em relação à presença de interferentes fizeram com que elas fossem cada vez mais intensamente utilizadas [36].

1.4.1 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial fossem realizados em intervalos de tempo muito pequenos [37]. Pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, a corrente é medida imediatamente antes do pulso ser aplicado e no final do pulso. Essas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica mais a capacitiva. A variação de corrente é plotada em função do potencial, gerando uma curva de formato gaussiano, como mostrado na Figura 5B: Essa técnica é mais sensível, pois possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido, devido à tomada de corrente na forma diferencial.

Antes de se realizar uma análise, a escolha dos parâmetros deve ser feita. Um deles, na DPV, é o valor da amplitude do pulso a ser usada. Geralmente são escolhidos valores entre 10 e 100 mV. A escolha da amplitude deve ter uma relação entre o

aumento da sensibilidade e da perda da resolução. Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. Velocidades de varreduras muito maiores que 10 mV s^{-1} podem levar à má definição do pico. Nesse caso, haveria perda de resolução, pois haveria registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos ou, até mesmo, esses picos poderiam não ser registrados [34].

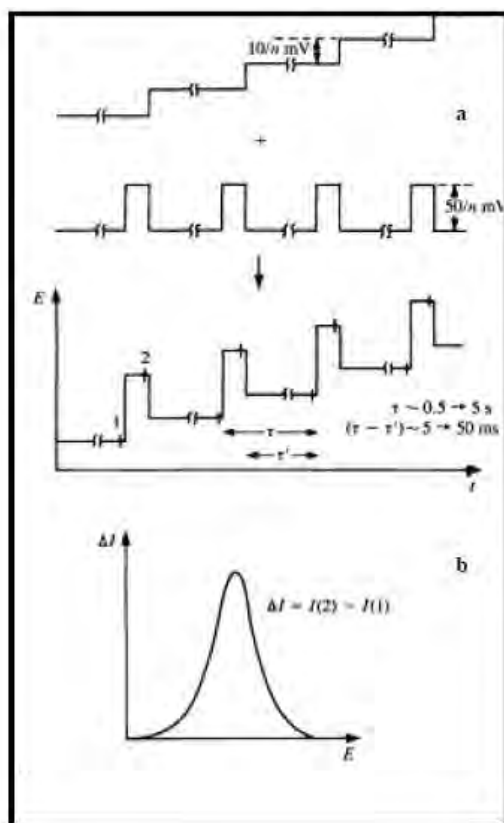


Figura 5: DPV: A) Esquema de aplicação de potenciais (algumas vezes sobrepostos sobre uma rampa ao invés de uma escada B) Modelo esquemático do voltamograma resultante.

1.4.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada. Embora a VC não seja utilizada com frequência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. A técnica de VC baseia-se em uma varredura

triangular, na qual o potencial varia linearmente com a variação de tempo, conforme apresentado na Figura 6 [31].

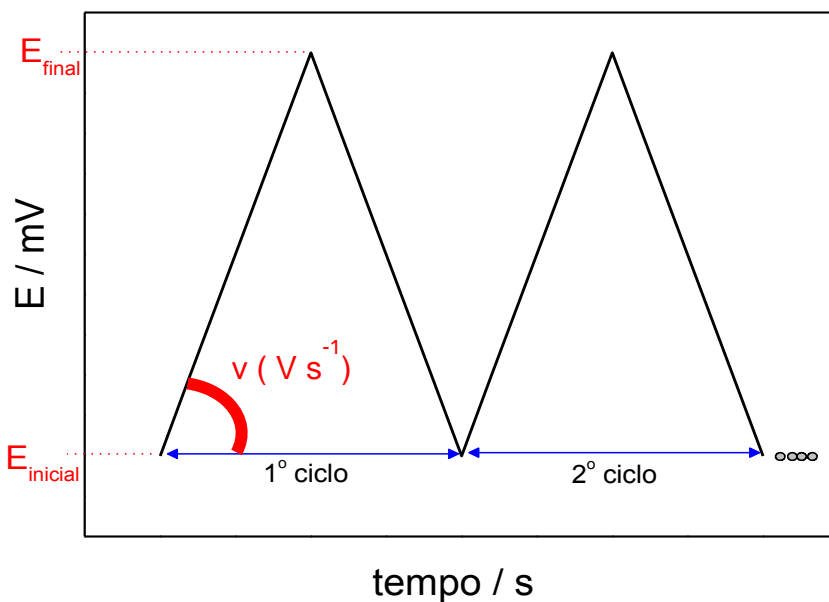


Figura 6: Esquema de aplicação de potencial em função do tempo na voltametria cíclica.

A varredura começa no potencial E_{inicial} que é variado até um potencial de vértice E_{final} e retorna para o potencial E_{inicial} fechando um ciclo. Esse processo pode-se repetir dependendo do número de ciclos desejados. Na VC a tangente do ângulo formado entre o potencial e o tempo fornece a velocidade de varredura. Um voltamograma é apresentado na forma de corrente em relação ao potencial. Neste caso, a corrente é amostrada em cada tempo da onda triangular.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi funcionalizar, caracterizar e utilizar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com nanopartículas de prata, no desenvolvimento de um método eletroquímico para eletroxidação de benzeno.

Os objetivos específicos foram:

- Funcionalizar os MWCNTs em meio oxidante ácido.
- Caracterizar a morfologia e o aparecimento de nanopartículas de prata nos MWCNTs
- Avaliar as propriedades eletrocatalíticas geradas nos MWCNTs, a partir da etapa de síntese de nanopartículas metálicas.
- Avaliar o funcionamento deste material para a eletroxidação do benzeno

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação e métodos

Experimentos de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizados utilizando um sistema eletroquímico Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), equipado o software GPES (Eco Chemie, Utrecht, Holanda). A célula eletroquímica foi montada usando um sistema convencional de três eletrodos: eletrodos de carbono vítreo (GC) modificado com Ag/MWCNT como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência e uma placa de Pt como eletrodo auxiliar. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada (25 ± 1 °C). Os experimentos de DPV foram realizadas em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, com amplitude de pulso de 100 mV, incremento de potencial de 2 mV, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, ao longo de um intervalo relevante potencial. Os experimentos de VC foram feitos em solução KNO₃ 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

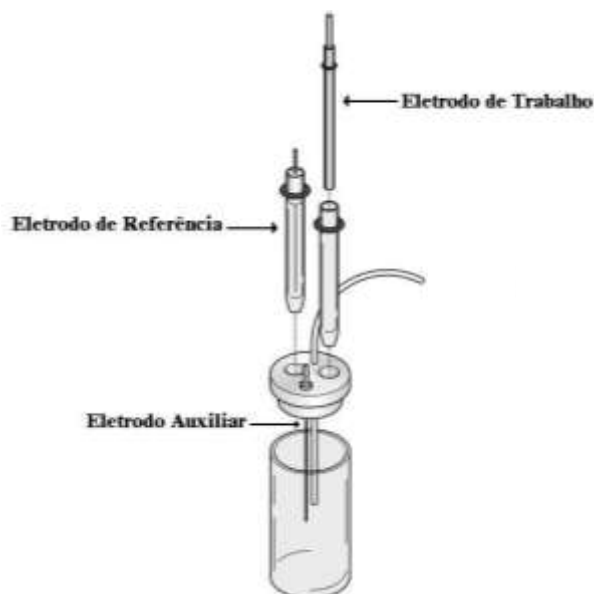


Figura 7: Esquema de célula convencional

3.2 Tratamento ácido dos MWCNTs

Uma mistura constituída de 700 mg de MWCNT e 500 mL de solução 1:3 HNO₃/H₂SO₄ foi agitada por 12 horas, a fim de promover a funcionalização dos MWCNT. Após, a mistura foi filtrada em filtro de membrana Millipore Nylon de 0,45 µm. Os MWCNTs resultantes foram continuamente lavados com água ultrapura e secos em estufa a vácuo por 12 horas a 70 °C.

3.3 Síntese dos nanocompósitos de Ag/MWCNT

Para suportar partículas de Ag sobre MWCNT é necessária a presença de um surfactante, no caso utilizou-se o ácido cítrico. Assim, preparou-se um suspensão de MWCNTs e ácido cítrico na proporção de 10:4 em meio etanólico. Após 20 minutos de banho ultrasônico, adicionou o agente redutor, borohidreto de sódio, sob agitação, por mais 20 minutos. Então, uma solução de nitrato de prata, foi lentamente gotejada sobre a solução de MWCNT, mantendo a solução sob constante agitação. Uma vez completada a reação, os nanocompósitos de Ag/MWCNT foram dispersos utilizando sonda ultrasônica por 1 hora. Finalmente, o híbrido de Ag/MWCNT resultante foi filtrado à vácuo e lavado diversas vezes com água ultrapura para a eliminação do surfactante. O nanocompósito formado foi secado em estufa a vácuo por 12 horas a 60 °C.

3.4 Preparação dos eletrodos de GC modificados

Suspensões contendo 2,0 mg do nanocompósito Ag/MWCNT em 1,0 mL de solução etanol contendo 0,5% de Nafion® foram preparadas e submetidas a 30 minutos de banho ultrasônico. Após esta etapa de homogeneização, 10 µL desta suspensão foi gotejada na superfície do eletrodo GC, previamente polido com suspensão de alumina 0,05 µM e sonificado 5 minutos em álcool e 5 minutos em água.

3.5 Caracterização morfológica das nanopartículas de Ag suportadas em MWCNT.

A caracterização morfológica dos materiais nanoestruturados foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão.

3.6 Caracterização eletroquímica

As caracterizações eletroquímicas dos sensores foram realizadas a partir de comparações do perfil voltamétrico dos eletrodos de carbono vítreo sem modificação, modificado com MWCNT e modificado com o material previamente sintetizado de MWCNT/Ag em solução de KNO_3 para serem observados os processos de redução e oxidação da prata. Foi utilizada a voltametria de pulso diferencial para observar o deslocamento o pico de oxidação do benzeno utilizando os filmes de MWCNT e MWCNT/Ag. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) na presença de benzeno foi utilizada para analisar a capacitância dos filmes e a resistência de transferência eletrônica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização estrutural e morfológica

4.1.1 Microscopia

Na Figura 8 são mostradas as imagens da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), em que, pode ser observado que os CNTs na ausência de nanopartículas de Ag (Figura 8a) apresentam tubos de diversos comprimentos e diâmetros e estão dispersos de forma não homogênea. Os diâmetros de alguns nanotubos podem alcançar até 100 nm e o comprimento podendo chegar até micrometros. Após a etapa de síntese, (Figura 8b) as nanopartículas de prata estão dispersas e suportadas sobre as paredes do nanotubo de carbono.

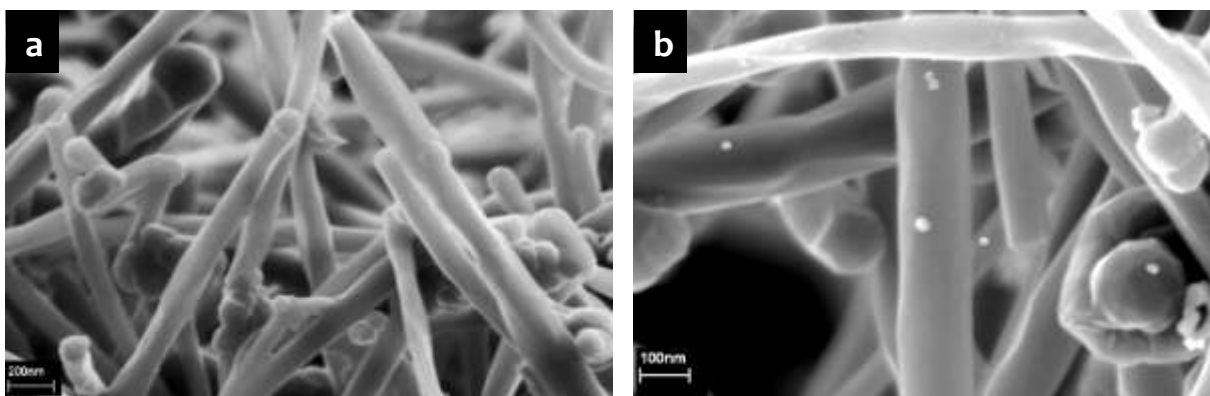


Figura 8: Microscopia do tipo FEG-SEM para (a) MWCNT e (b) MWCNT/Ag

As observações feitas acima foram confirmadas utilizando as microscopias de transmissão eletrônica (TEM) mostradas na Figura 9. A Figura 9a apresenta os nanotubos antes da etapa de síntese das nanopartículas e na Figura 9b pode ser observada as nanopartículas de prata estão totalmente dispersas e suportadas sob os nanotubos de carbono.

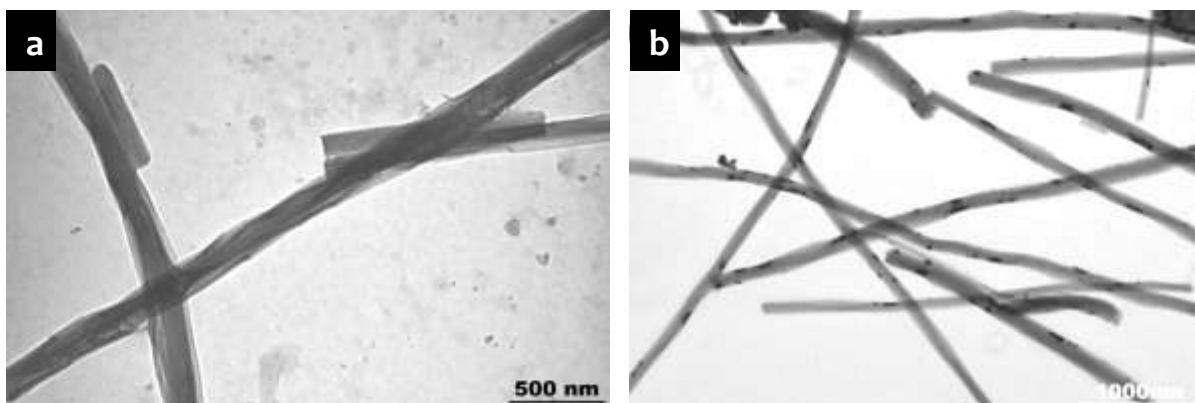


Figura 9: Microscopia do tipo TEM para (a) MWCNT e (b) MWCNT/Ag

4.1.2 Espectroscopia na região de infravermelho

Os espectros infravermelho (FTIR) dos nanohíbridos Ag/MWCNT com diferentes proporções entre Ag e MWCNT são mostrados na Figura 10. O espectro de infravermelho correspondente ao MWCNT na ausência de prata (Figura. 10f) demonstrou a presença de grupos hidroxila em 3441 cm^{-1} , oscilações de $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ em 2918 cm^{-1} e uma banda representativa de grupos carboxílicos que aparecem em 1632 cm^{-1} . Outros estiramentos que aparecem no espectro podem estar associados ao C-O (1053 cm^{-1}) e o grupo funcional C-O-C em 672 cm^{-1} . Estes estiramentos aparecem em razão da funcionalização prévia dos nanotubos em ácido [38].

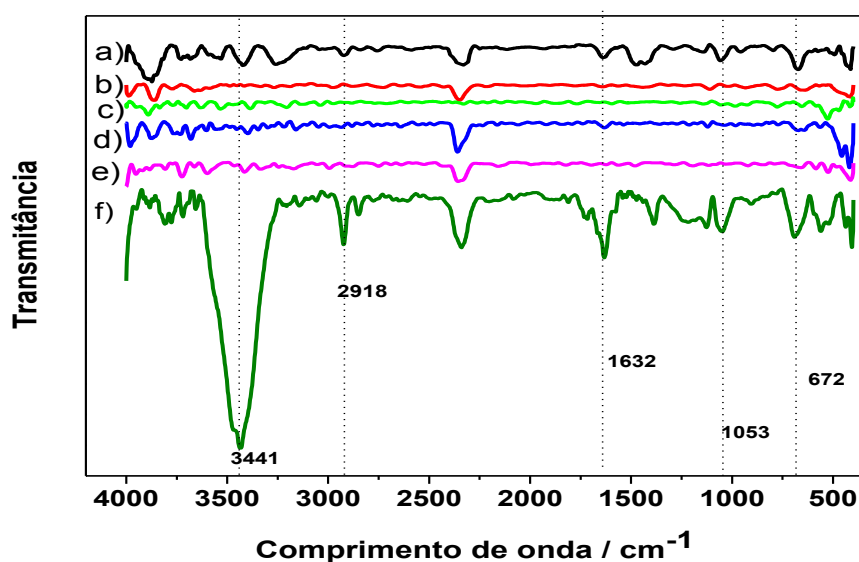


Figura 10: Infravermelho do MWCNT/Ag contendo (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20% e (e) 25% de prata e do (f) MWCNT.

Analisando o espectro de FTIR do nanohidrido Ag/MWCNT contendo 5% de Ag (Figura.10a), foi observado diminuição drástica das bandas características dos MWCNT, . Entretanto, os espectros dos compósitos contendo 10%, 15%, 20% 25% de Ag, não apresentaram nenhuma banda. Este fato indica que o MWCNT foi modificado e que o material nanoestruturado está estável. [39]

4.1.3 Difratometria de raio-X

Com a finalidade de confirmar que o método de síntese, onde nanopartículas de prata foram suportadas sobre os MWCNT, experimentos de DRX foram realizados e os espectros são mostrados na Figura 11.

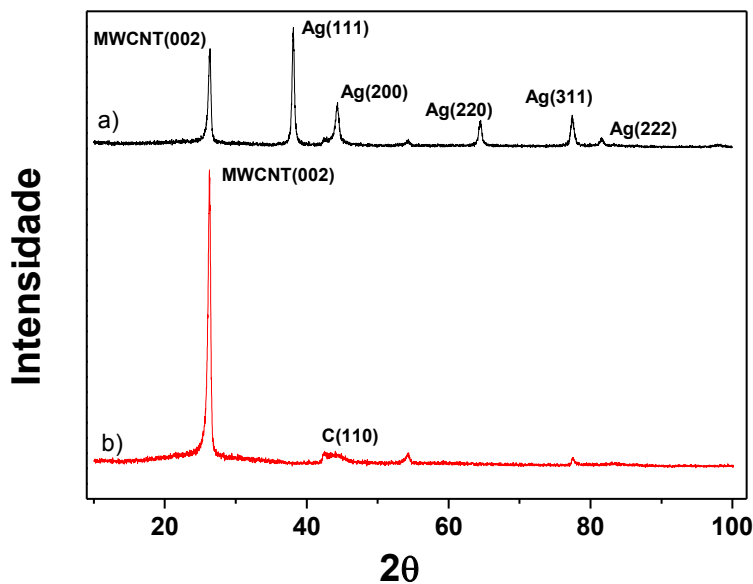


Figura 11: Difratogramas: (a) do compósito MWCNT/Ag 20% e (b) somente do MWCNT

Pode-se observar os espectros de DRX que existe a presença de um pico típico (002) com reflexão em 25,99°, que corresponde ao grafite presente no nanotubo de carbono. Entretanto ocorreu uma queda significativa deste pico no compósito. O espectro mostrado na Figura 11a apresenta diferentes picos correspondentes à difração da prata como 37,90 ° 44,61 °, 64,57 °, 77,30 ° e 81,32 ° que correspondem respectivamente aos picos (111), (200), (220), (311) e (222) .Foi relatado que essas reflexões correspondem à simetria da cúbica de face centrada(CFC) [40].

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Voltametria

A caracterização eletroquímica do eletrodo GC modificado com Ag/MWCNT foi realizada em solução KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, comparada com o eletrodo GC sem modificação e o eletrodo GC modificado apenas com MWCNT, como apresentado na Figura 12. Para o eletrodo de GC não-modificado não foi observado nenhum processo redox no voltamograma cíclico. Entretanto, após modificação com MWCNT a corrente de difusão aumentou claramente, pois MWCNT tem uma superfície cataliticamente ativa que aumenta a área superficial ativa do eletrodo modificado. Contudo, para o eletrodo modificado com o nanohíbrido Ag/MWCNT foram observados um processo de oxidação em $0,4 \text{ V}$ e um processo de redução em $0,2 \text{ V}$, sendo este processo atribuídos à oxidação e a redução da Ag, respectivamente, evidenciando a existência de nanopartículas de Ag depositadas no eletrodo.

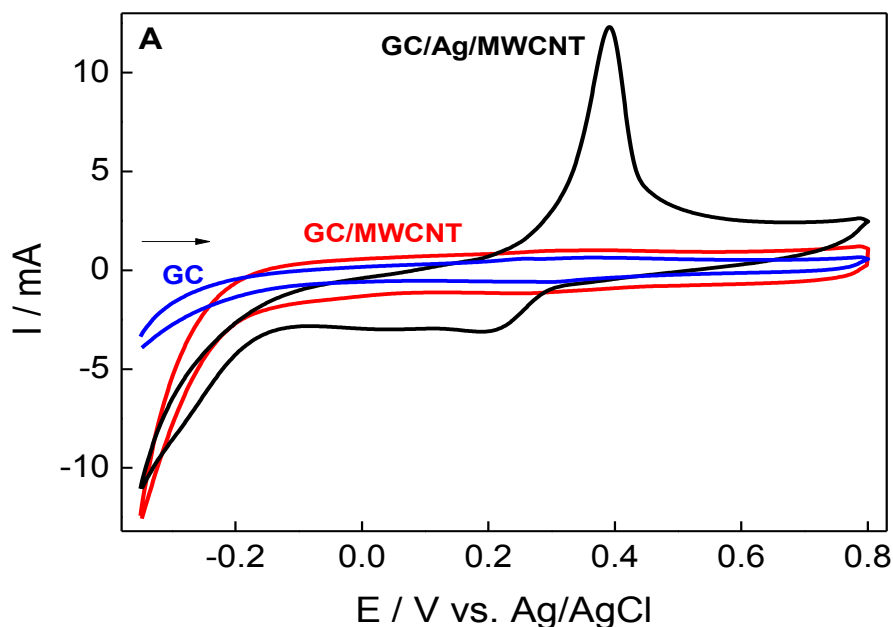


Figura 12: Voltamogramas cíclicos em solução KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos de GC modificados e sem modificação.

A Figura 13 apresenta os experimentos de DPV para os eletrodos GC modificados e não-modificado na eletro-oxidação de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ benzeno em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para o eletrodo GC/MWCNT a oxidação de benzeno ocorreu em $+1,85 \text{ V}$, ou seja, foi observado um deslocamento de $0,3 \text{ V}$ para valores menos positivos de potencial, quando comparado ao eletrodo GC sem modificação ($+2,05 \text{ V}$). Além disso, a oxidação realizada na superfície catalítica apresentou uma corrente de pico aproximadamente oito vezes maior em comparação ao eletrodo não-modificado. No eletrodo GC modificado com o nanocompósito Ag/MWCNT a oxidação de benzeno ocorreu quase no mesmo valor de potencial observado para o eletrodo GC/MWCNT ($+1,85 \text{ V}$), contudo foi observado um aumento de aproximadamente três vezes na corrente de pico quando comparado ao eletrodo GC modificado com nanotubos de carbono na ausência de Ag. O aumento nos valores de corrente provavelmente está associado ao aumento da área eletroativa do eletrodo causada pela presença de Ag no nanocompósito.

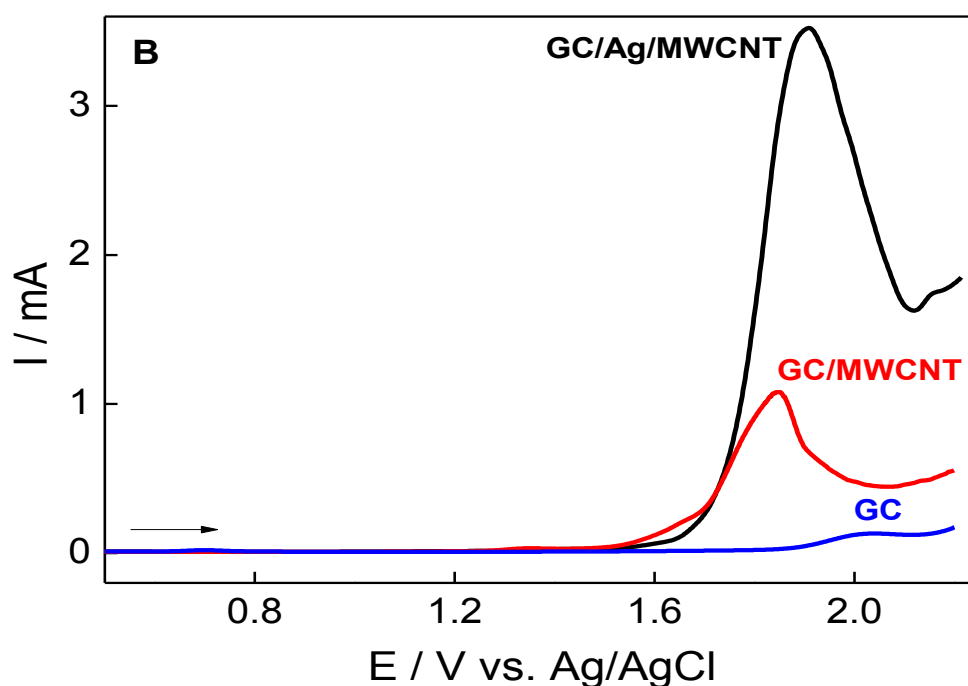


Figura 13: Experimentos de DPV para os eletrodos de GC modificados e sem modificação na eletro-oxidação de benzeno em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de benzeno.

O efeito da porcentagem de Ag na resposta eletroquímica do híbrido Ag/MWCNT foi avaliado em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de benzeno como apresentado na Figura 14. Neste estudo a quantidade de MWCNT foi mantida constante e o teor de Ag foi variado nas seguintes proporções: 5%, 10%, 15%, 20% e 25% (m/m). A corrente de pico para o processo de oxidação do benzeno aumentou para quantidades de 5% até 20% de Ag na composição do eletrodo. Para teores de Ag acima de 20% foi observada uma diminuição no pico de oxidação do benzeno devido à formação de núcleos aglomerados de Ag, o que acarreta em uma piora na nanoestruturação das partículas de Ag na superfície do híbrido e consequentemente a diminuição da área superficial do eletrodo. Portanto, a melhor porcentagem de Ag para formação do híbrido Ag/MWCNTs foi de 20% (m/m).

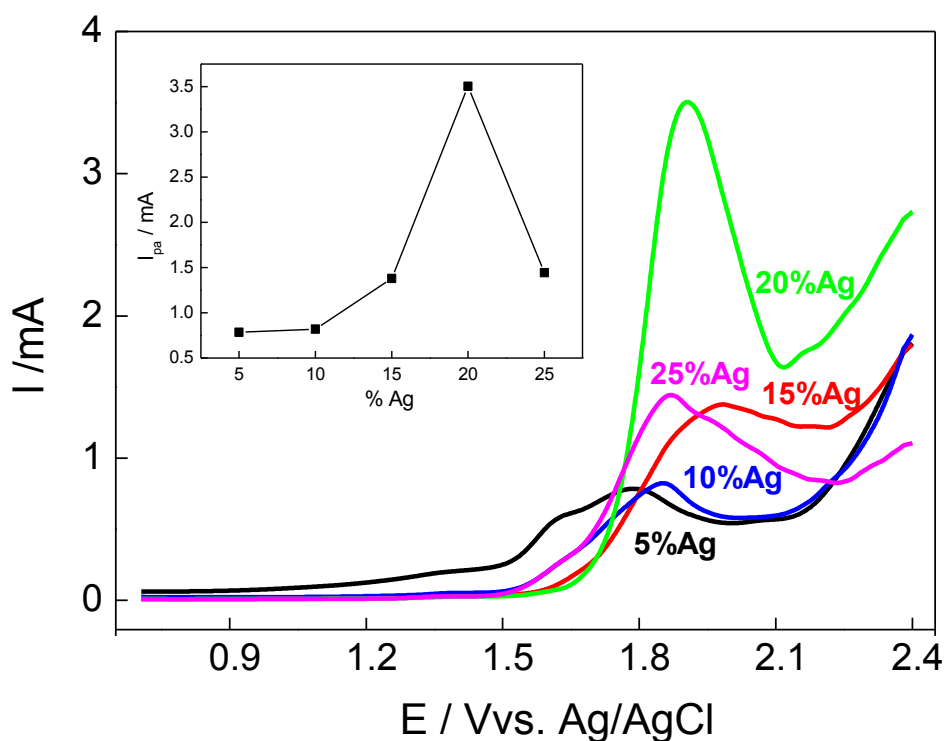


Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para eletro-oxidação de benzeno utilizando os eletrodos de GC modificados com o nanocompósito Ag/MWCNTs contendo diferentes proporções de Ag. O detalhe mostra a variação da corrente de pico anódica em relação à porcentagem de Ag.

Para averiguar se a eficiência do material nanoestruturado de MWCNT/Ag é a mesma que a eletro deposição de um filme de prata sob eletrodo de carbono vítreo

modificado com MWCNT, foi realizada a voltametria de pulso diferencial em solução de H₂SO₄.

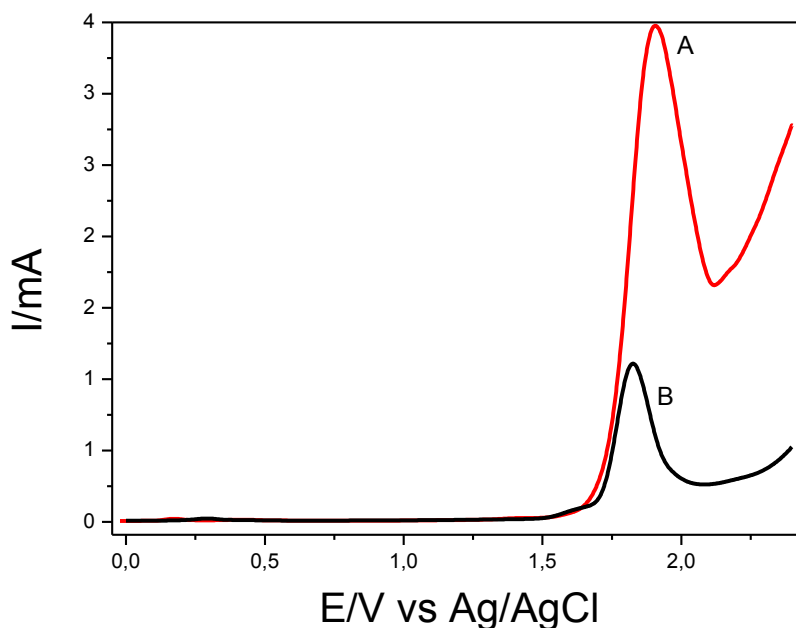


Figura 15: Voltamograma de pulso diferencial em solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para eletro-oxidação de benzeno utilizando (a) os eletrodos de GC modificados com o nanocompósito Ag/MWCNTs (b) Eletrodeposição de Ag no eletrodo de GC modificado com MWCNT

Analisando a Figura 15, pode-se concluir que a corrente de pico do material nanoestruturado (A) é 3 vezes maior comparado com o filme de prata depositado sob o MWCNT. Sendo assim, a sensibilidade do composto é maior.

4.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os experimentos de EIS a fim de obter a taxa de transferência de carga para eletrodo de carbono vitreo sem modificação, modificado com MWCNT e MWCNT/Ag. Os espectros de impedância foram registrados em potenciais onde o benzeno foi eletrooxidado (+1.84 V). Os espectros de impedância são apresentados na Figura 16 como Nyquist, onde os planos complexos consistem em semicírculos em altas para média frequência.

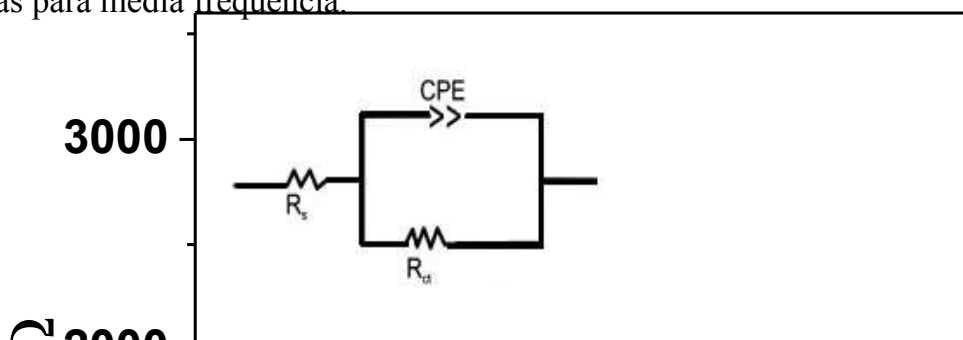


Figura 16: Espectros de impedância eletroquímica realizada com os eletrodos GC, GC/MWCNT e CG/MWCNT/Ag em solução $0,5\text{mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ contendo 10mmol L^{-1} de benzeno

Para analisar quantitativamente os resultados experimentais, uma versão modificada do circuito de Randles que consistiu na R_s resistência celular ligada em série com uma combinação paralela de um elemento de fase constante CPE que representa a capacitância C não ideal, e uma resistência de transferência de carga em R_{ct} . Um esquema de tal circuito modificado foi incluído na Figura 16.

Para as condições investigadas, pode-se observar que a resistência de transferência de carga MWCNT/Ag é consideravelmente menor como é apresentado na Tabela 1. Esta diminuição na R_{ct} é atribuída ao efeito sinérgico da Ag e MWCNTs além de as nanopartículas de prata proporcionar em um aumento na condutividade elétrica.

Tabela1: Resultados estimados da EI dos eletrodos de GC, GC modificado com MWCNT e GC modificado com MWCNT/Ag

<i>Eletrodos</i>	R_s/Ω	$CPE/\mu F.s^{\alpha-1}$	α	R_{ct}/Ω
<i>GC</i>	13	7,5	0,825	2950
<i>MWCNT</i>	18	22,00	0,685	2650
<i>MWCNT-Ag</i>	15	30,00	0,775	1050

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização eletroquímica, estrutural e morfológica comprovou a existência de nanopartículas de Ag suportadas sobre MWCNT. O nanocompósito desenvolvido mostrou-se promissor para determinação e degradação desse hidrocarboneto aromático tóxico em amostras de interesse ambiental já que o eletrodo modificado com o filme de MWCNT/Ag apresentou maior sensibilidade na eletro-oxidação do benzeno

Futuramente, esse nanohíbrido será aplicado como material no desenvolvimento de catodos em reatores para eletro-oxidação de benzenos em efluentes industriais. Também serão estudados o suporte de outras nanopartículas tais como, antimônio, platina e dióxido de titânio para essas aplicações.

6 BIBLIOGRAFIA

- 1 SOUZA, M.F.B. **Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma Breve abordagem.** Quim. Nova, São Paulo: Bookman, 1997. v. 20, 191–195 p.
- 2 CHE, X.; et al **Amperometric immunosensor for the determination of α -1-fetoprotein based on multiwalled carbon nanotube-silver nanoparticle composite.** J. Colloid Interface Sci., Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 345, 174–180 p.
- 3 LI, Z.; FAN, L.; ZHANG, T.; LI, K.; **Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on MWCNTs with favorable stability and their bactericidal properties.** J. Hazard. Mater., Amsterdam: Elsevier, 2011. v. 187: 466–472 p.
- 4 BAIRD, C.; Química Ambiental, Porto Alegre: Bookman, Trad. Maria A.L.R. 2^a ed, pp. 622, 2002.
- 5 CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente, website: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acesso 29/04/2011
- 6 IJIMA, S.; **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature, New York: Macmillan Publishers Ltd, 1991. v. 354: 56 p.
- 7 MERKOÇI, A. et al. **New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes.** Trac-Trends Anal. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2005.v. 24, 826 p.
- 8 BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.; DE HEER, W.A.; **“Carbon nanotubes -the route toward applications”.** Science, Washington: AAAS, 2002. v. 297, 787 p.
- 9 MASHETER, A.T. et al. **Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles.** J. Mater. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 17, 2616 p.
- 10 HIURA, H.; EBBESEN, T.W.; TANIGAKI, K.; **Opening and purification of carbon nanotubes in high yields.** Advanced Mater., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995. v. 7, 275 p.
- 11 LI, Z.; FAN, L.; ZHANG, T.; LI, K.; **Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on MWCNTs with favorable stability and their bactericidal properties** J. Hazard. Mater., Amsterdam: Elsevier, 2011. v. 187, 466–472 p.
- 12 IVANOV, V et al. **The study of carbon nanotubules produced by catalytic method.** Chem. Phys. Lett., Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 223, 329 p.

13 CHIANG, I.W. et al. **Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process).** J. Phys. Chem. B., Washington: ACS Publication, 2001. v. 105, 8297, 2001 p.

14 THESS, A. et al **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.** Science, Washington: AAAS, 1996 v. 273, 483 p.

15 PUNBUSAYAKUL, N. et al. **Double-walled carbon nanotube electrodes for electrochemical sensing.** Electrochem. and Solid-State Lett., Pennington: The Electrochemical Society, 2007. v. 10, 13 p.

16 HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M.; **Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar.** Quim. Nova, São Paulo: Bookman, 2004 v. 27, 986 p.

17 ANDRADE, J.E.; **Síntese, caracterização e modificação de nanopartículas de prata com 5-fluorouracil sob a influência do PH** São Cristóvão – Sergipe, 2008.

18 AKHBARI K., MORSALI A.; **Preparation of silver nanoparticles from silver(I) nano-coordination polymer** Inorg. Chim. Acta, Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 363, 1435-1440 p.

19 FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C.; **Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors-A review** Water Res., Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 42, 1325 p.

20 DE NARDI, I.R. et al. **“Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers”** Process Biochem., Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 40, 587 p.

21 LEE, K.Y.; **Phase partitioning modeling of ethanol, isopropanol, and methanol with BTEX compounds in water.** Environ. Pollut., Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 154, 320 p.

22 Companhia de tecnologia de saneamento ambiental–CETESB. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em: 08/06/2011.

23 BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo mínimo e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Portaria MS n.º 518/2004, Diário oficial da União, Brasília, n.º 59, 26 março de 2004, seção 1, p.266-270.

24 CASARETT AND DOULL'S **Toxicology**: 5nd ed. Edition. Klaassen, C.D., ed. McGraw-Hill Publishing Co., Inc., New York, 1995.

25 United States Environmental Protection Agency-USEPA. A Citizen's Guide to In situ Flushing. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>>. Acesso em 22/05/2011.

26 Ground Water Remediation Technologies Analysis Center-GWRTAC. Technology Status Report: Treatment trains for remediation of soil and groundwater. Prepared by: Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/citizens/citsve.pdf>>. Acesso em: 22/05/11.

27 VESELA, L. et al. **Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier** Int. Biodeterior Biodegrad., Amsterdan: Elsevier, 2006. v. 58, 224 p.

28 RUEY-SHIN, J.; SU-HSIA, L.; MIN-CHIH, Y.; **Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers.** J. Membr. Sci., Amsterdan: Elsevier, 2005. v. 255, 79 p.

29 FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C.; **“In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review”** Bioresour Technol., Amsterdan: Elsevier, 2008. v. 99, 529 p.

30 KIM, K.W.; KUPPUSWAMY, M.; SAVINELL, R.F, **Electrolytic decomposition of amaranth dyestuff using diamond electrodes.** J. Appl Electrochem., Berlin: Springer, 2000. v. 30, 543p.

31 MONTILA, F.; MORALLÓN, E.; VAZQUEZ J.,L.; **Electrochemical study of benzene on Pt of various surface structures in alkaline and acidic solutions.** Electrochim. Acta, Amsterdan: Elsevier, 2002. v. 47, 4399 p..

32 OLIVEIRA, R.T.S.; SALAZAR-BANDA, G.R.; SANTOS, M.C.; CALEGARO, M.L.D.; MIWA, W.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; **Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes.** Chemosphere, Amsterdan: Elsevier, 2007. v. 66, 2152 p.

33 MININNI, G.; SBRILLI, A.; GUERRIERO, E.; ROTATORI, M.; **“Dioxins and furans spiked with organic chlorine”** Chemosphere, Amsterdan: Elsevier, 2004. v. 54, 1337 p.

34 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis.** 5. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 917, 1998 .

35 RUPP, E.B. et al. **Polarographic-determination of some pesticides - application to a study of their adsorption on lignin.** J. Agric. Food Chem., Washington: ACS Publication, 1992. v. 40, 2016-2021 p.

36 SOUZA, D.; MACHADO, S .A. S.; AVACA, L. A.; **Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos.** Quim. Nova, São Paulo: Bookman, 2003. v. 26, 81-89 p.

37 ALEIXO, L.M., **Voltametria: conceitos e técnicas.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2000. 40 p. Apostila.

38 MORAES, F.C.; CABRAL, M.F.; MASCARO, L.H.; MACHADO, S.A.S.; **“The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development”** Appl. Surf. Sci., Amsterdam: Elsevier, 2011.v. 605, 435–440 p.

39 NEELGUND, G. M.; OKI, A.; **“Deposition of Silver Nanoparticles on Dendrimer Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Antimicrobial”** J. Nanosci. Nanotechnol., Valencia: American Science Publisher, 2011.v. 11, 3621–3629 p.