

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, MICROSCÓPICA
E ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS MODIFICADOS COM
DIFERENTES NANOTUBOS DE CARBONO PARA A DETECÇÃO DE
CATECOL E DOPAMINA**

ANA PAULA DE LIMA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Coorientador: Prof. Dr. Edson Nossol

UBERLÂNDIA

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, MICROSCÓPICA
E ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS MODIFICADOS COM
DIFERENTES NANOTUBOS DE CARBONO PARA A DETECÇÃO DE
CATECOL E DOPAMINA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Mestranda: Ana Paula de Lima

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Coorientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Área de concentração: Química Analítica - Eletroanalítica

UBERLÂNDIA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L732c
2017 Lima, Ana Paula de, 1990-
 Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de
 eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a
 detecção de catecol e dopamina / Ana Paula de Lima. - 2017.
 139 f. : il.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Munoz.

Coorientador: Edson Nossol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Nanotubos de carbono - Teses. 3. Materiais
nanoestruturados - Teses. 4. Análise eletroquímica - Teses. I. Abarza
Munoz, Rodrigo Alejandro. II. Nossol, Edson. III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 251/PPQUI.

DATA: 16/02/2017

DISCENTE: Ana Paula de Lima

MATRÍCULA: 11512QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com nanotubos de carbono para aplicações analíticas.

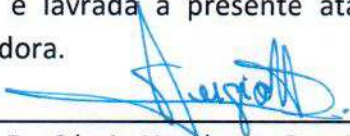
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

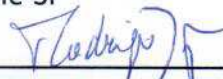
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de sensores eletroquímicos e métodos analíticos nas áreas de energia e meio-ambiente.

Às quatorze horas do dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sérgio Humberto Domingues, da Universidade Presbiteriana Mackenzie, Regina Massako Takeuchi e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a detecção de catecol e de paramina

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Sérgio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie-SP


Profª Dra. Regina Massako Takeuchi
UFU


Orientador(a): Prof Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

Ter fé não é achar que Deus fará o que eu quero,
mas ter a certeza de que Deus fará
por mim tudo o que preciso.

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

Diário de Santa Faustina, página 266

DEDICATÓRIA

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

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

A todos meus irmãos pelo carinho e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder forças para estar sempre disposta a continuar mesmo perante a tantas dificuldades que surgem, por me dar coragem e a não desistir quando não se tem ânimo em certas circunstâncias da vida e nas dificuldades que vivemos a cada dia da nossa existência. Por isso te agradeço Senhor pelo teu amor, pela tua graça, pela tua misericórdia, por tudo que Tu és e por tudo que fazes na minha vida. Sejas louvado para sempre! Agradeço também a minha mãezinha Nossa Senhora Aparecida, que sempre intercedeu por mim em todos os momentos de ansiedade e em todas as minhas lutas.

À minha família, meus amados pais e meus irmãos Núbia, Patrícia, Luiz Henrique, Alessandra e José Osias, principalmente meus pais que mesmo estando longe me dão todo apoio de que necessito orando por mim e me dando força em cada momento de dificuldade encontrado durante essa jornada. Mamãe e Papai obrigada por tudo, amo vocês! Vocês são a minha força!

Ao meu noivo, pela paciência e pela força que ele me dá a cada dia em que mesmo cansada ele me incentiva a sempre seguir em frente e a continuar mesmo perante às dificuldades e sempre está ao meu lado me apoiando e me dando forças para continuar.

Ao meu orientador Rodrigo Muñoz, que desde o princípio foi um exemplo para mim, sempre me ajudou em todas as minhas necessidades, até em momentos pessoais me estendeu a mão e me ajudou dando todo apoio. Agradeço pelos ensinamentos, pela paciência durante todos esses anos que estou trabalhando com você e ainda quero continuar trabalhando. Exemplo a ser seguido, sempre o terei como minha referência e nunca esquecerei tudo que fez por mim. Muito obrigada por tudo!

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

Ao professor Eduardo Richter pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos.

Em especial quero agradecer o meu querido e grande amigo Rodrigo Montes que sempre me ajudou e sem a sua ajuda e companheirismo eu não teria chegado onde estou hoje. Te agradeço pelas vezes que ‘puxou minha orelha’ algumas vezes somente para que eu aprendesse ainda mais. Desde a iniciação científica me ajudou, me ensinou e me acompanhou até o mestrado. Obrigado por tudo que fez por mim! Amigo que é inspiração e exemplo a seguir.

Aos amigos do NuPE que tornaram os dias de trabalho mais animados, obrigada pela amizade de todos: Dalyelli, Mariana, Michelle, Gracy, Jéssica, Poliana Freire, Jamília, Iana, Dani, Clarice, Brenda, Raquel, Denise, Laiz, Polyana, Polyana Luiza, Luiz André (que esteve sempre disposto a ajudar a quem precisar no laboratório e também me auxiliou diversas vezes), Thiago Costa (que me ajudou com a realização dos testes de infravermelho, sem sua ajuda não teria realizado esses testes), Thiago Tormin, Weberson, Jhonys, Rafael Dornellas, André, Rafael (Pisquilha), David, Rafael Melo, Jian, Diego, Eduardo Almeida, Helieder, Almir. Alguns destes já não estão no laboratório mas que convivi desde que entrei no laboratório e aos demais que eu não citei aqui.

Aos membros da banca de qualificação professor Dr. Diego Leoni Franco e professora Dr^a. Regina Massako Takeuchi que permitiram o aprimoramento deste trabalho e também a Regina que aceitou participar também da defesa e ao professor Dr. Sérgio Humberto Domingues por aceitar o convite de participar da banca. Agradeço pelas contribuições que serão concedidas.

Ao Instituto de Química pelo espaço concedido para a realização deste trabalho.

À Capes e a Fapemig pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os nanotubos de carbono (CNTs) possuem várias aplicações devido às suas propriedades com destaque à alta resistência química, baixa densidade e elevada condutividade elétrica. Dentro da Química Analítica, destacam-se as propriedades electrocatalíticas destes nanomateriais para a modificação da superfície de eletrodos de trabalho, e assim atuarem como sensores electroquímicos. Este trabalho investiga a utilização de três tipos de CNTs, um de paredes simples (SWCNT) e dois de paredes duplas (DWCNT), sendo um destes de menor comprimento (S-DWCNT), para a modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE). Inicialmente, a caracterização dos CNTs não funcionalizados e funcionalizados foi realizada com o intuito principal de analisar as possíveis mudanças obtidas pelo processo de funcionalização. As caracterizações foram feitas através de espectroscopia na região do infravermelho (IR) e espectroscopia Raman. As morfologias destes materiais foram avaliadas por microscopia electrónica de varredura (SEM). A estabilidade térmica foi observada pela análise termogravimétrica. Posteriormente à etapa de caracterização dos CNTs, investigou-se o comportamento electroquímico dos compostos fenólicos catecol (CT) e dopamina (DP) em eletrodos modificados com os três diferentes CNTs. O estudo do pH do eletrólito indicou melhores resultados em termos de corrente com a solução de HClO_4 . O estudo da velocidade de varredura de voltamogramas cíclicos indicou que os processos de oxidação electroquímica são controlados ora por difusão das espécies ao eletrodo ora por processos adsorptivos. A detecção amperométrica das espécies em sistema de análise por injeção em batelada (BIA) foi avaliada utilizando eletrodos modificados com os três CNTs. Obtiveram-se amplas faixas lineares de 1-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tanto para CT como para DP, em todos os casos. Para CT e DP, baixos desvios padrão foram obtidos para injeções consecutivas ($n=15$) de aproximadamente 1,0% para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Frequências analíticas de 135 h^{-1} foram obtidas empregando-se os eletrodos modificados, enquanto que em GCE obteve-se 105 h^{-1} . Baixos limites de detecção para CT (0,0093; 0,0136; 0,0715 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e DP (0,0145; 0,0493; 0,1743 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foram obtidos em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente, enquanto que em GCE foram obtidos 0,867 e 1,034 para CT e DP, respectivamente. Todos resultados obtidos mostraram-se promissores, com faixas lineares amplas e DLs baixos, manifestando assim que as modificações em GCE com os CNTs foram eficientes e resultaram em sensores electroquímicos mais sensíveis para os analitos investigados.

Palavras-chave: Catecol, Dopamina, Nanomateriais, Nanotubos de Carbono, Amperometria, Análise por injeção em batelada (BIA).

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have various applications due to their properties with emphasis to high chemical resistance, low density and high electrical conductivity. Within Analytical Chemistry, the electrocatalytic properties of these nanomaterials are highlighted towards the the surface modification of working electrodes, and thus act as electrochemical sensors. This work investigates the use of three types of CNTs, a single-walled (SWCNT) and two double walled carbon nanotubes (DWCNT), one of these of smaller length (S-DWCNT), for the modification of a glassy carbon electrode (GCE). Initially, the functionalized and non-functionalized CNTs were characterized aiming to analyze the possible changes obtained by functionalization process. The characterizations were made through infrared (IR) and Raman spectroscopies. The morphologies of these materials were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). The thermal stability was observed by thermogravimetric analysis. After the step of characterizing the CNTs, it was investigated the electrochemical behavior of the phenolic compounds catechol (CT) and dopamine (DP) on electrodes modified with three different CNTs. The study of pH of the electrolyte showed best results in terms of current for HClO₄ solution. Study of cyclic voltammetry scan rate indicated that the electrochemical oxidation processes are controlled either by diffusion of the species to the electrode or by adsorptive processes. The amperometric detection analysis of the species using a batch injection system (BIA) was carried out using three CNTs modified electrodes. It was obtained wide linear ranges of 1-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for both CT and DP in all cases. For CT and DP, low standard deviations were obtained for consecutive injections ($n = 15$) of approximately 1.0% on GCE, SWCNT, DWCNT and S-DWCNT. Analytical frequencies of 135 h^{-1} were obtained employing the modified electrodes, while in GCE was obtained 105 h^{-1} . Low detection limits for CT (0.0093; 0.0136; 0.0715 $\mu\text{mol L}^{-1}$) and DP (0.0145; 0.0493; 0.1743 $\mu\text{mol L}^{-1}$) were obtained in SWCNT, DWCNT and S-DWCNT, respectively, while in GCE 0.867 and 1.034 $\mu\text{mol L}^{-1}$ were obtained for CT and DP, respectively. All results proved to be promising, with wide linear ranges and low DLs, thus manifesting that the modifications of GCE with CNTs were efficient and resulted in more sensitive electrochemical sensors for the analytes investigated.

Keywords: Catechol, Dopamine, Nanomaterials, Carbon Nanotubes, Amperometry, Batch injection analysis (BIA).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo, (A) visão frontal; e (B) visão lateral e sua estrutura em (C).	23
Figura 2. Representação das estruturas geométricas de SWCNT. A - armchair, B - zig-zag e C - quiral.....	25
Figura 3. Representação gráfica dos CNTs: (A) SWCNT, (B) DWCNT, (C) MWCNT e as correspondentes microscopias eletrônica de transmissão (TEM) de cada CNT.	26
Figura 4. Defeitos típicos encontrados em CNTs: (A) anéis de cinco e sete membros instalados nos pontos de tensão e dobradura (defeitos tipo Stones-Wales); (B) defeitos produzidos por carbonos hibridizados em sp^3 ; (C) danos da parede por condições oxidativas; e (D) extremidades dos CNTs funcionalizadas com grupos carboxílicos, sendo possível encontrar outros grupos como: $-NO_2$, $-OH$, $-H$, $-C=O$, dentre outros.	28
Figura 5. Esquema para se funcionalizar CNTs quimicamente com grupos carboxílicos.	29
Figura 6. Fórmula Estrutural do Catecol.	33
Figura 7. Mecanismo da oxidação eletroquímica do Catecol.....	34
Figura 8. Fórmula estrutural da Dopamina.....	36
Figura 9. Mecanismo da oxidação eletroquímica da Dopamina.	37
Figura 10. Sistema BIA com detecção eletroquímica. Corpo da célula em vidro; tampa superior e base inferior de polietileno; eletrodo de trabalho (WE); eletrodo de referência (RE); eletrodo auxiliar (CE); ponteira de micropipeta para injeção.....	40
Figura 11. Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.	41
Figura 12. Esquema do procedimento realizado para a modificação do GCE com SW, DW e S-DW CNTs (direita). Imagem real do GCE com a dispersão de nanotubos em sua superfície (esquerda).	48
Figura 13. (A) Célula eletroquímica “wall jet” para sistema BIA; (B) pipeta eletrônica posicionada na célula BIA, conformação utilizada durante as medidas eletroquímicas.	51
Figura 14. Espectros na região do infravermelho obtidos em cristal de ATR para SWCNT não funcionalizado (—) e SWCNT funcionalizado (—).	59
Figura 15. Espectros na região do infravermelho obtidos em cristal de ATR para DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados (—) e funcionalizados (—).	59
Figura 16. Representação esquemática das vibrações dos átomos de carbono que contribuem para as principais bandas de Raman. (A) Modos de vibração da banda G (longitudinais e transversais) e (B) Modos de vibração das bandas D e 2D.	62

Figura 17. Espectros Raman para SWCNT, não funcionalizado (—) e após a funcionalização (—).	63
Figura 18. Espectros Raman para DWCNT e S-DWCNT, não funcionalizados (—) e após a funcionalização (—).	65
Figura 19. Imagens de SEM para SWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.	67
Figura 20. Imagens de SEM para DWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.	68
Figura 21. Imagens de SEM para S-DWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.	69
Figura 22. Gráficos de TGA para (A) SWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—); (B) DWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—); (C) S-DWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—) e (D) comparação de todos os CNTs.	71
Figura 23. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes dispersões de 0,5 mg mL ⁻¹ (—); 0,34 mg mL ⁻¹ (—) e 0,25 mg mL ⁻¹ (—) para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Análise em tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ pH 2 com a adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de K ₄ [Fe(CN) ₆]. Potenciais aplicados de -0,1 a 0,6 V, velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ .	75
Figura 24. Comparação entre as curvas de calibração em sistema BIA das soluções padrão de K ₄ [Fe(CN) ₆] 1, 10, 25, 50 75 e 100 μmol L ⁻¹ BR 0,1 mol L ⁻¹ pH 2. Dispersões de 0,5 mg mL ⁻¹ (■); 0,34 mg mL ⁻¹ (●) e 0,25 mg mL ⁻¹ (▲), 1 mg mL ⁻¹ (◆), para SWCNT, DWCNT, S-DWCNT. Para comparação: GCE limpo (▼). Potencial de trabalho 0,4 V, volume de injeção 100 μL, velocidade de despejamento 153 μL s ⁻¹ .	76
Figura 25. Voltamogramas cíclicos do SWCNT para o sistema redox [Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , realizado em solução de K ₄ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidades de varredura: 20, 40, 60, 80 e 100 mV s ⁻¹ .	78
Figura 26. (A) Espectro de impedância obtido em 1 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e K ₄ [Fe(CN) ₆] em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Estudos realizados em GCE modificado com SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e GCE limpo (■). Step potencial: 0,22 V; frequência de 0,1 a 20 kHz como um sinal de amplitude 0,01 mV com 10 pontos de frequência por década. (B) Voltamogramas cíclicos correspondentes às modificações realizadas em GCE com SWCNT (—), DWCNT (—), S-DWCNT (—) e GCE (—). Potenciais: -0,2 a 0,7 V; velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ .	80
Figura 27. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo de pH em GCE, e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de CT em	

0,1 mol L ⁻¹ de HClO ₄ (—); 0,1 mol L ⁻¹ de solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—) e 6,0 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ , potenciais aplicados de 0 a 1,0 V.	83
Figura 28. Representação gráfica dos valores do potencial de pico anódico em função do pH, para CT, em solução de HClO ₄ (pH 1,0) e tampão BR (pH 2, 4, 6).	84
Figura 29. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo de pH em GCE, e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de DP em 0,1 mol L ⁻¹ de HClO ₄ (—); 0,1 mol L ⁻¹ de solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—) e 6,0 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ , potenciais aplicados de 0 a 1,0 V.	85
Figura 30. Representação gráfica dos valores do potencial de pico anódico em função do pH, para DP, em solução de HClO ₄ (pH 1,0) e tampão BR (pH 2, 4, 6).	86
Figura 31. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes velocidades de varredura para: GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S- DWCNT, utilizando como eletrólito suporte a solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com a adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de CT.	88
Figura 32. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das velocidades de varredura de 10 a 100 mV s ⁻¹ para GCE modificado com SWCNT e DWCNT. Adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de CT em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	89
Figura 33. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes velocidades de varredura para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, utilizando para a análise solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com a adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de DP.	90
Figura 34. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das velocidades de varredura, de 10 a 100 mV s ⁻¹ , para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 1,0 mmol L ⁻¹ de DP em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	91
Figura 35. Gráfico de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (esquerda) e gráfico de I versus a velocidade de varredura (direita) para o GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de CT, sendo (■) I _{pa} e (●) I _{pc}	94
Figura 36. Gráfico de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (esquerda) e gráfico de I versus a velocidade de varredura (direita) para o GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de DP, sendo (■) I _{pa} e (●) I _{pc}	95
Figura 37. Gráfico de log I versus log da velocidade de varredura para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de 1,0 mmol L ⁻¹ de CT e DP, sendo (■) I _{pa} e (●) I _{pc}	98
Figura 38. Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico de 50 μmol L ⁻¹ de CT e DP em função dos potenciais	

aplicados para GCE modificado com SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e GCE limpo (■). Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ HClO₄, volume de injeção de 100 μL, velocidade de despejamento de 153 μL s⁻¹..... 100

Figura 39. Estudo do volume injetado no sistema BIA utilizando GCE modificado com SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e GCE limpo (■). Injeções de 10, 20, 50, 100 e 200 μL de solução padrão de 50 μmol L⁻¹ de CT e DP em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, potencial de trabalho de 0,7 V, velocidade de despejamento de 153 μL s⁻¹..... 102

Figura 40. Estudo da velocidade de despejamento no sistema BIA, utilizando GCE modificado com SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e GCE limpo (■), empregando as velocidades de despejamento de 28; 57; 100; 153 e 257 μL s⁻¹ para injeções em triplicata da solução padrão contendo 50 μmol L⁻¹ de CT e DP em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, potencial de trabalho: 0,7 V, volume de injeção: 100 μL..... 103

Figura 41. Repetibilidade no sistema BIA para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 50 μmol L⁻¹ de CT em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Potencial de trabalho de 0,7 V, volume injetado de 100 μL, velocidade de despejamento de 153 μL s⁻¹.. 105

Figura 42. Repetibilidade no sistema BIA para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 50 μmol L⁻¹ de DP em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Potencial de trabalho de 0,7 V, volume injetado de 100 μL, velocidade de despejamento de 153 μL s⁻¹.. 106

Figura 43. Respostas amperométricas obtidas em BIA, utilizando GCE limpo (A) SWCNT (B), DWCNT (C), S-DWCNT (D), para injeções em triplicata de soluções padrão de CT 1, 5, 10, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 μmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. Potencial: 0,7 V, volume de injeção: 100 μL; velocidade de despejamento: 153 μL s⁻¹. Curvas de calibração correspondentes utilizando GCE limpo (■), SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e (E) comparações de todas as curvas de calibração. 108

Figura 44. Respostas amperométricas em BIA, utilizando GCE limpo (A) SWCNT (B), DWCNT (C), S-DWCNT (D), para injeções em triplicata de soluções padrão de DP 1, 5, 10, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 μmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. Potencial: 0,7 V, volume de injeção 100 μL e velocidade de despejamento de 153 μL s⁻¹. Curvas de calibração correspondentes utilizando GCE limpo (■), SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e (E) comparações de todas as curvas de calibração. 110

Figura 45. (A) Amperogramas para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT com injeções em triplicata de soluções padrão de CT 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 μmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. Potencial fixado em 0,7 V, volume de injeção

100 μL e velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. (B) Curvas de calibração correspondentes, crescentes (\blacktriangle) e decrescentes (\blacktriangledown). 119

Figura 46. (A) Amperogramas para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT com injeções em triplicata de soluções padrão de DP 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 . Potencial fixado em 0,7 V, volume de injeção 100 μL e velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. (B) Curvas de calibração correspondentes, crescentes (\blacktriangle) e decrescentes (\blacktriangledown). 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados para o desenvolvimento dos trabalhos realizados.....	45
Tabela 2. Número de onda (cm^{-1}) das bandas RBM, D, G^+ , G^- e 2D, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o SWCNT não funcionalizado e funcionalizado.	64
Tabela 3. Número de onda (cm^{-1}) das bandas 2D, D e G, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o DWCNT não funcionalizado e funcionalizado.	65
Tabela 4. Número de onda (cm^{-1}) das bandas 2D, D e G, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o S-DWCNT não funcionalizado e funcionalizado.....	66
Tabela 5. Valores de T_i – Temperatura inicial de degradação em $^{\circ}\text{C}$ e de $T_{\text{máx}}$ – Temperatura máxima de degradação $^{\circ}\text{C}$, para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.....	72
Tabela 6. Resultados obtidos pela análise elementar CHNS, para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados e funcionalizados.	74
Tabela 7. Resultados obtidos para corrente de pico anódica (i_{pa}) e corrente de pico catódica (i_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), variação de potencial entre o pico catódico e anódico (ΔE), e área efetiva (A) para GCE limpo e modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Valores recolhidos na VV de 40 mV s^{-1}	79
Tabela 8. Características observadas para os gráficos de I versus a raiz da VV e para os gráficos de I versus a VV, para CT em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.....	96
Tabela 9. Características observadas para os gráficos de I versus a raiz da VV e para os gráficos de I versus a VV, para DP em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.....	96
Tabela 10. Dados obtidos pela análise dos gráficos de $\log I$ versus $\log V$, para CT e DP em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Sendo I_{pa} (corrente de pico anódica) e I_{pc} (corrente de pico catódica); A (coeficiente linear) e B (coeficiente angular).....	99
Tabela 11. Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para CT.....	107
Tabela 12. Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para DP.....	107
Tabela 13. Resultados das análises das faixas lineares para CT no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e GCE modificado com SW, DW e S-DW CNTs.	113
Tabela 14. Resultados das análises das faixas lineares para DP no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e GCE modificado com SW, DW e S-DW CNTs.	113

Tabela 15. Comparação dos diferentes resultados obtidos na determinação de CT em diferentes eletrodos e modificações.....	116
Tabela 16. Comparação dos diferentes resultados obtidos na determinação de DP em diferentes eletrodos e modificações.....	117
Tabela 17. Resultados obtidos pela análise do efeito de memória para CT.	121
Tabela 18. Resultados obtidos pela análise do efeito de memória para DP.	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMP – Amperometria

ATR – do inglês, *attenuated total reflectance* - Reflectância total atenuada

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

BR – Britton-Robinson

CE – do inglês, *counter electrode* - Eletrodo auxiliar

CME – do inglês, *chemically modified electrode* - Eletrodo quimicamente modificado

CNT – do inglês, *carbon nanotubes* - Nanotubos de carbono

CT – Catecol

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

DL – do inglês, *detection limit* - Limite de detecção

DMF – N-N Dimetilformamida

DP – Dopamina

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

DWCNT – do inglês, *double walled carbon nanotubes* - Nanotubos de carbono de paredes duplas

EDTA – do inglês, *ethylenediamine tetraacetic acid* - ácido etilenodiamino tetra-acético

EIS – do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy* - espectroscopia de impedância eletroquímica

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

IR – do inglês, *infrared* - Infravermelho

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

QL – do inglês, *quantitation limit* - Limite de quantificação

RE – do inglês, *reference electrode* - Eletrodo de referência

SEM – do inglês, *scanning electron microscopy* - Microscopia eletrônica de varredura

SWCNT – do inglês, *single walled carbon nanotubes* - nanotubos de carbono de paredes simples

S-DWCNT – do inglês, *short double walled carbon nanotubes* - Nanotubos de carbono de paredes duplas, de menor tamanho

TEM – do inglês, *transmission electronic microscopy* - Microscopia eletrônica de transmissão

TGA – do inglês, *thermogravimetric analysis* - Análise termogravimétrica

WE – do inglês, *working electrode* - Eletrodo de trabalho

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	19
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
1.2	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.....	21
1.2.1	Eletrodo de Carbono Vítreo	22
1.3	NANOTUBOS DE CARBONO	23
1.3.1	Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	27
1.4	USO DOS CNTS EM SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	30
1.5	IMPORTÂNCIA DA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS.....	32
1.5.1	Catecol - CT	33
1.5.2	Dopamina - DP.....	36
1.6	ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA	39
1.7	OBJETIVOS.....	43
1.7.1	Objetivos Gerais.....	43
1.7.2	Objetivos Específicos	43
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
2.1	REAGENTES.....	45
2.2	SOLUÇÕES	45
2.3	FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	46
2.4	MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO	47
2.4.1	Eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo.....	48
2.5	TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS	49
2.5.1	Voltametria Cíclica - CV.....	49
2.5.2	Amperometria.....	49
2.6	INSTRUMENTAÇÃO.....	50
2.6.1	Sistema BIA	50
2.6.1.1	Medidas Eletroquímicas.....	52
2.7	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	52
2.8	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53

2.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - SEM.....	54
2.10	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA.....	55
2.11	ANÁLISE ELEMENTAR.....	55
2.12	MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS	55
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	58
3.1.1	Caracterização dos SWCNT, DWCNT e S-DWCNT por espectroscopia na região do IR	58
3.1.2	Caracterização de SWCNT, DWCNT e S-DWCNT por espectroscopia Raman.....	61
3.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM.....	66
3.1.4	Análise Termogravimétrica	70
3.1.5	Análise Elementar.....	73
3.2	OTIMIZAÇÃO DAS DISPERSÕES PARA SWCNT, DWCNT E S-DWCNT	74
3.3	ESTUDO DA ÁREA ATIVA PARA GCE E GCE MODIFICADO COM SWCNT, DWCNT E S-DWCNT	77
3.4	ESTUDO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	79
3.5	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM GCE E GCE MODIFICADO COM SWCNT, DWCNT E S-DWCNT.....	82
3.5.1	Estudo do pH e Eletrólito - CT.....	82
3.5.2	Estudo do pH e Eletrólito - DP.....	85
3.6	ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA E INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE DE MASSA.....	87
3.6.1	Velocidade de Varredura - CT	87
3.6.2	Velocidade de Varredura - DP	90
3.6.3	Análise do transporte de massa para CT e DP	93
3.7	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA BIA	100
3.7.1	Hidrodinâmico e Estudo dos potenciais	100
3.7.2	Estudo do Volume Injetado.....	101
3.7.3	Estudo da Velocidade de Despejamento	102

3.8	ESTABILIDADE DAS MODIFICAÇÕES REALIZADAS EM GCE: REPETIBILIDADE	104
3.9	ESTUDO DA FAIXA LINEAR DE TRABALHO.....	108
3.10	ANÁLISE DO EFEITO DE MÉMORIA PARA AS MODIFICAÇÕES REALIZADAS EM GCE.....	118
4	CONCLUSÕES.....	122
5	REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nas últimas décadas, houve avanços consideráveis no campo da nanotecnologia e de nanomateriais, que vêm sendo aplicados na fabricação de sensores. Dentre esses nanomateriais encontram-se os nanotubos de carbono (CNTs) que possuem propriedades intrínsecas como alta área superficial, estabilidade química favorável, alta condutividade, dentre outras. O uso dos CNTs tem se destacado na fabricação de sensores químicos, de gás, mecânicos, de ressonância, de umidade, sensores utilizados para meio ambiente, sensores acústicos e ópticos, etc. Além de estenderem suas aplicações em nanoeletrônica, materiais compósitos, investigação energética e biomedicina. Por esses motivos, os CNTs tornaram-se um dos nanomateriais mais atrativos para a nanotecnologia [1,2].

O uso dos CNTs em sensores eletroquímicos tem ganhado evidência, principalmente porque estudos têm demonstrado que os CNTs conferem forte atividade eletrocatalítica a dispositivos eletroquímicos e podem minimizar a adsorção de espécies na superfície do eletrodo. As propriedades únicas dos CNTs permitem promover reações de transferência de elétrons e sua compatibilidade com diferentes materiais permite a preparação de diferentes tipos de eletrodos baseados em CNTs. Além de permitir análises em diferentes áreas (diagnósticos clínicos e ambientais, indústria de alimentos e fármacos) [3,4] e com diversos materiais como enzimas e sistemas de detecção de DNA, no qual os CNTs são utilizados tanto para aumentar a velocidade transferência de elétrons como para desempenhar o papel de uma plataforma de imobilização bimolecular [2].

Esses nanomateriais vêm sendo aplicados em eletrodos quimicamente modificados, pois apresentam excelentes propriedades, tais como seu tamanho nanométrico, suas propriedades eletrocatalíticas e elevada condutividade elétrica, além de apresentarem propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito atrativas. Além disso, os CNTs podem ser funcionalizados com a inserção de compostos orgânicos e ainda assim ter suas propriedades eletrônicas e químicas preservadas, o que torna este nanomaterial mais versátil em aplicações para sensores eletroquímicos [5].

Neste sentido, esta dissertação apresenta a investigação de eletrodos modificados com diferentes CNTs com o intuito de avaliar a detectabilidade de duas espécies, catecol e dopamina, utilizando voltametria cíclica e amperometria. Além disso, os diferentes CNTs foram caracterizados com intuito de explicar e correlacionar a diferença de desempenho entre

os eletrodos modificados de acordo com as propriedades de cada CNTs apontadas pelas caracterizações realizadas.

1.2 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Em 1975, Murray e colaboradores [6] introduziram a definição de eletrodos quimicamente modificados (CME, do inglês, *chemically modified electrode*), sendo definidos como eletrodos com espécies químicas ativas imobilizadas em sua superfície. O objetivo principal dessa modificação foi pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo e levando a várias aplicações, além da utilização de agentes para aumentar a transferência de elétrons [7,8] e fazer o uso de agentes que promovam a pré-concentração de traços de moléculas ou íons em soluções para análises quantitativas [9].

Um CME consiste basicamente de duas partes: o eletrodo base e o modificador químico. A forma de preparação do CME é determinada pelas características analíticas desejadas do sensor. É necessário considerar alguns fatores em relação ao preparo destes eletrodos. O eletrodo base deve exibir características eletroquímicas adequadas, além de corresponder com o método de imobilização desejado. Dentre os materiais convencionais mais empregados, estão: ouro, platina, mercúrio, carbono vítreo, pasta de carbono, fibras de carbono, diamante dopado com boro entre outras formas de eletrodos de carbono. Carbono vítreo reticulado, material plástico condutor e vidros condutores, estão incluídos entre os substratos menos usuais [10].

Diferentes métodos são utilizados para imobilização do modificador, como adsorção, ligação covalente, recobrimento com filmes poliméricos ou materiais compósitos.

A modificação de superfícies de carbono, via ligação covalente do modificador, tem sido em grande parte baseada na manipulação da reatividade dos grupos funcionais como álcoois (fenóis), ácidos carboxílicos, cetonas (quinonas) e anidridos, frente a reagentes como aminas, organosilanos, cloreto de tionila, e cloreto cianúrico, entre outros. Entretanto, também tem sido explorada a possibilidade de modificar covalentemente superfícies de carbono livres de óxidos. Tratamentos como abrasão mecânica ou fratura sob atmosfera inerte, “decapagem” por plasma de argônio ou termólise sob vácuo, são capazes de gerar superfícies livres de óxidos, com grande reatividade frente a uma ampla variedade de reagentes [10].

Os eletrodos modificados via ligação covalente demandam de maior tempo para a realização, gerando cobertura com no máximo uma monocamada imobilizada, sendo mais

difíceis de serem preparados, mas obtêm-se eletrodos modificados estáveis, sendo considerados mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos [6].

A metodologia de modificação de eletrodo por adsorção é muito empregada, devido principalmente à sua simplicidade e eficiência em muitos casos. Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado, e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo à esta solução. Pode também envolver a disposição desta solução, por exemplo com o auxílio de uma pipeta, sobre a superfície a ser modificada, com posterior evaporação do solvente. Embora os primeiros estudos envolvendo adsorção tenham utilizado eletrodos de platina [11], a maioria dos trabalhos subsequentes foram realizados com eletrodos de grafite e carbono vítreo [10].

A técnica de adsorção, mesmo sendo bastante empregada apresenta também algumas desvantagens, como de produzir CMEs com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que geralmente limita a faixa de resposta linear. Além disso, pode ocorrer a dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, ocasionando a perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do CME preparado desta forma [12]. Por outro lado, as modificações com nanomateriais, como os CNTs, são modificações estáveis e não levam à dessorção do modificador no meio durante as análises, sendo assim o sistema permanece sem alterações que possam prejudicar a reprodutibilidade do sinal analítico, durante as análises.

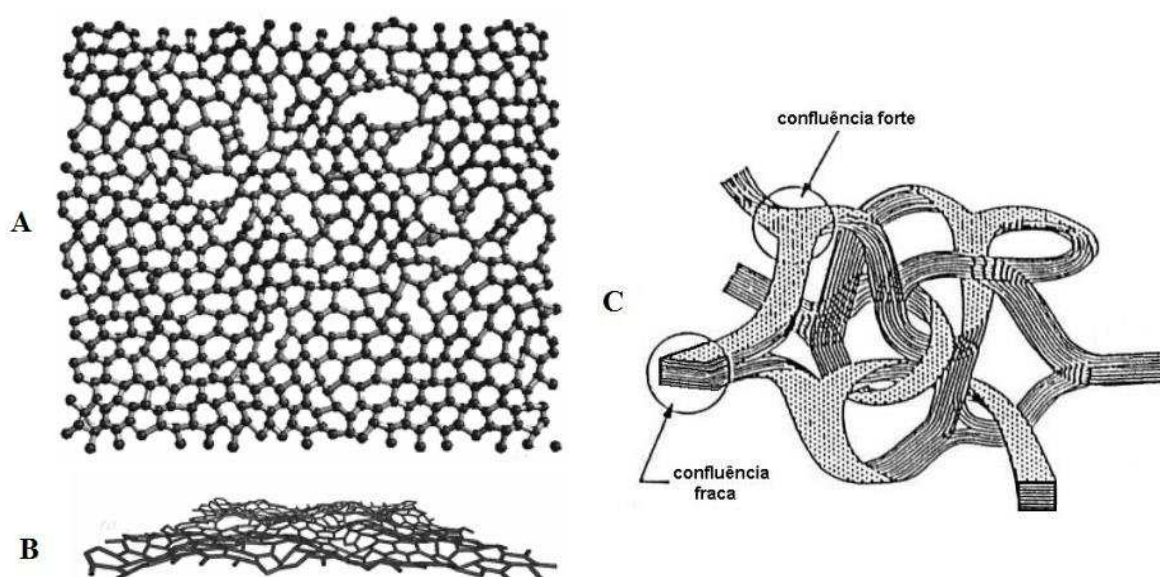
1.2.1 Eletrodo de Carbono Vítreo

O carbono vítreo, as fibras de carbono, o carbono amorfo e os nanotubos de carbono são alguns dos tipos de carbono que são empregados como eletrodos. Dentre estes, o mais utilizado tem sido o carbono vítreo, que possui alta estabilidade térmica, alta resistência à ataques químicos, bem como poros de pequenas dimensões, exibe uma taxa de oxidação baixa e ainda se caracteriza como um material praticamente impermeável a gases e líquidos. Estas propriedades fazem do carbono vítreo um ótimo eletrodo inerte [13].

O eletrodo de carbono vítreo, GCE (*glassy carbon electrode*), se encontra incluso na categoria de carbono amorfo, e consiste de um material desordenado [14]. É preparado por meio de um programa de aquecimento cuidadosamente controlado por um corpo de resina polimérica (fenol-formaldeído) pré-moldado numa atmosfera inerte. O processo de carbonização é efetuado bem lentamente ao longo de temperaturas que vão de 300 a 1200 °C, para assegurar a eliminação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio [15].

Sua estrutura é formada predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , podendo apresentar até 10% dos átomos de carbono com hibridização sp^3 e algumas sp . Sua estrutura envolve fitas finas emaranhadas de folhas de grafite na forma de ligações cruzadas, como é apresentado na Figura 1, juntamente com a representação esquemática do plano basal para o carbono vítreo [16,17].

Figura 1. Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo, (A) visão frontal; e (B) visão lateral e sua estrutura em (C).



Fonte: Adaptado de Jenkins 1976 [18] e O'malley 1998 [14].

O GCE é frequentemente utilizado nas análises eletroquímicas e eletroanalíticas devido principalmente às suas propriedades mecânicas e elétricas favoráveis, ampla janela de potencial, inércia química (resistência a solventes) e desempenho relativamente reprodutível [19]. Além disso, esse eletrodo vem sendo muito empregado como eletrodo base para diversas modificações principalmente com nanomateriais, como os CNTs, para estudos em diversos âmbitos.

1.3 NANOTUBOS DE CARBONO

O átomo de carbono possui quatro elétrons na camada de valência, que podem se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes. Pode ligar-se numa ligação

sigma (σ) e numa ligação pi (π) enquanto se forma uma molécula e a estrutura molecular final depende do nível de hibridização dos orbitais de carbono. Na hibridização sp tem-se duas ligações σ e duas π , já na hibridização sp^2 tem-se três ligações σ e uma π e o carbono hibridado sp^3 forma quatro ligações σ . Dependendo da natureza dessas ligações, compostos com estruturas inteiramente distintas podem ser gerados, os quais são as formas alotrópicas do carbono, como o grafite, o diamante, ou ainda estruturas fechadas, como é o caso dos CNTs e dos fulerenos [20,21,22].

Os CNTs foram descobertos em 1991 pelo pesquisador japonês Sumio Iijima quando tentava produzir fulerenos utilizando a técnica de descarga de arco elétrico [23]. Iijima observou imagens de microscopia eletrônica de transmissão de uma estrutura com morfologia tubular, ou seja, formadas por múltiplas camadas de folhas de grafeno com diâmetros de dimensões nanométricas e comprimentos maiores que $1,0 \mu\text{m}$ [23].

Estes materiais podem ser produzidos por diferentes métodos, como descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor. A técnica de descarga por arco baseia-se na geração de um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite sob uma atmosfera inerte de hélio ou argônio, a pressão reduzida. A alta temperatura produzida ($> 3000^\circ \text{C}$) leva à vaporização do carbono do anodo, que deposita-se sobre o catodo, formando assim os nanotubos e outros subprodutos de carbono, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem. Na síntese de CNTs pelo método da ablação por laser é utilizado um laser para vaporizar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200°C na presença de um fluxo de gás inerte. A vaporização produz espécies de carbono que são arrastadas pelo gás inerte da zona de alta temperatura e depositadas em um coletor cônico de cobre resfriado por água [24,25,26].

As limitações das técnicas de descarga por arco e ablação por laser resultaram no desenvolvimento da técnica de deposição química de vapor, baseada na decomposição térmica de fontes de carbono gasosas, como CH_4 , C_2H_4 ou outras moléculas orgânicas, na superfície de catalisadores metálicos nanoparticulados a pressão atmosférica [27]. Este é um método mais barato e requer temperaturas relativamente baixas, entre 500 e 1000°C , quando comparado aos métodos citados anteriormente. Além disso, permite a produção em larga escala e pode ser operado continuamente, já que há uma contínua alimentação da fonte de carbono pelo fluxo de gás. [24,25,26].

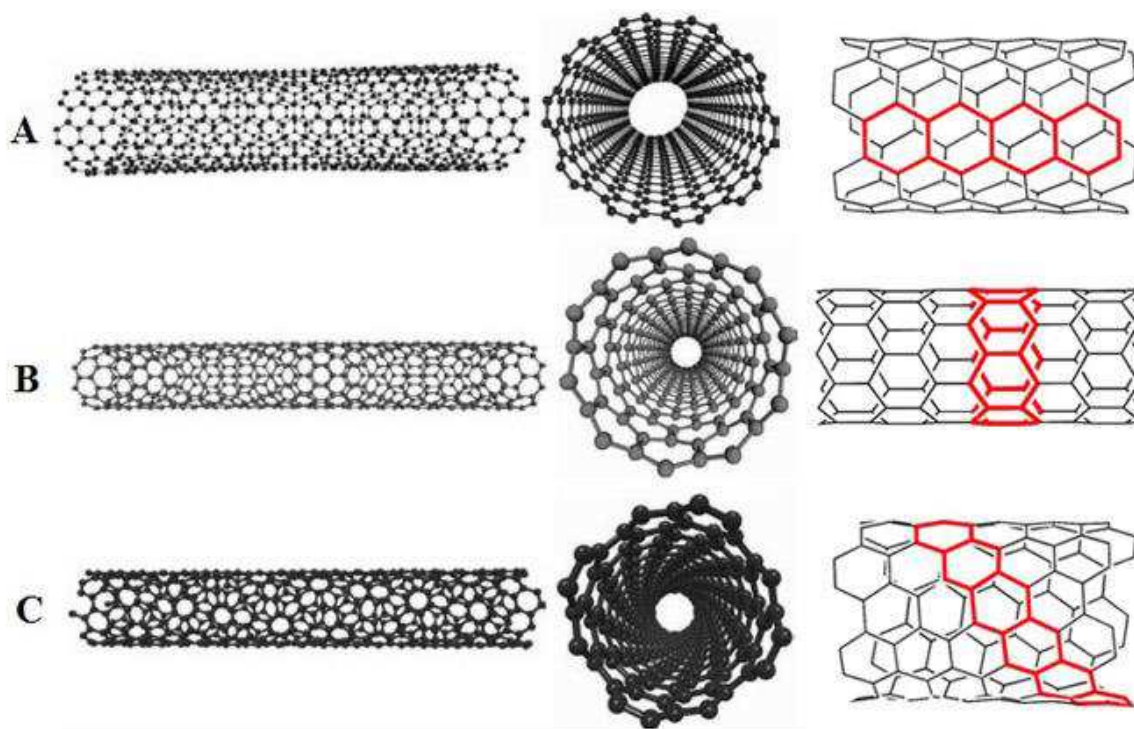
Os CNTs têm sido reconhecidos como um importante nanomaterial para a concepção de sensores e biossensores eletroquímicos. Eles possuem um forte efeito eletrocatalítico, uma rápida taxa de transferência de elétrons, resistência a tração elevada (100 vezes maior que a

do aço inoxidável), condutividade térmica alta (comparável ao diamante), bem como diferentes propriedades elétricas (excelentes condutores comparáveis ao cobre ou semicondutores dependendo da disposição da folha de grafeno), além de boa estabilidade química e excelente biocompatibilidade [28,29].

A estrutura química básica dos CNTs é formada por uma folha de grafeno enrolada em um cilindro, normalmente com diâmetros em nanômetros e comprimento em micrômetros [30]. Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos, cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite, em dimensões nanométricas, formando uma cavidade interna oca [31].

Os CNTs conduzem eletricidade devido à estrutura estendida de ligações π deslocalizadas que vão de um extremo do tubo ao outro. Ao longo do eixo do tubo, a condutividade dos nanotubos depende de como eles estão enrolados [30]. Desta forma, os CNTs podem apresentar três diferentes estruturas quirais: armchair, zig-zag e quiral [32]. Estas estruturas são apresentadas na Figura 2.

Figura 2. Representação das estruturas geométricas de SWCNT. **A** - armchair, **B** - zig-zag e **C** - quiral.

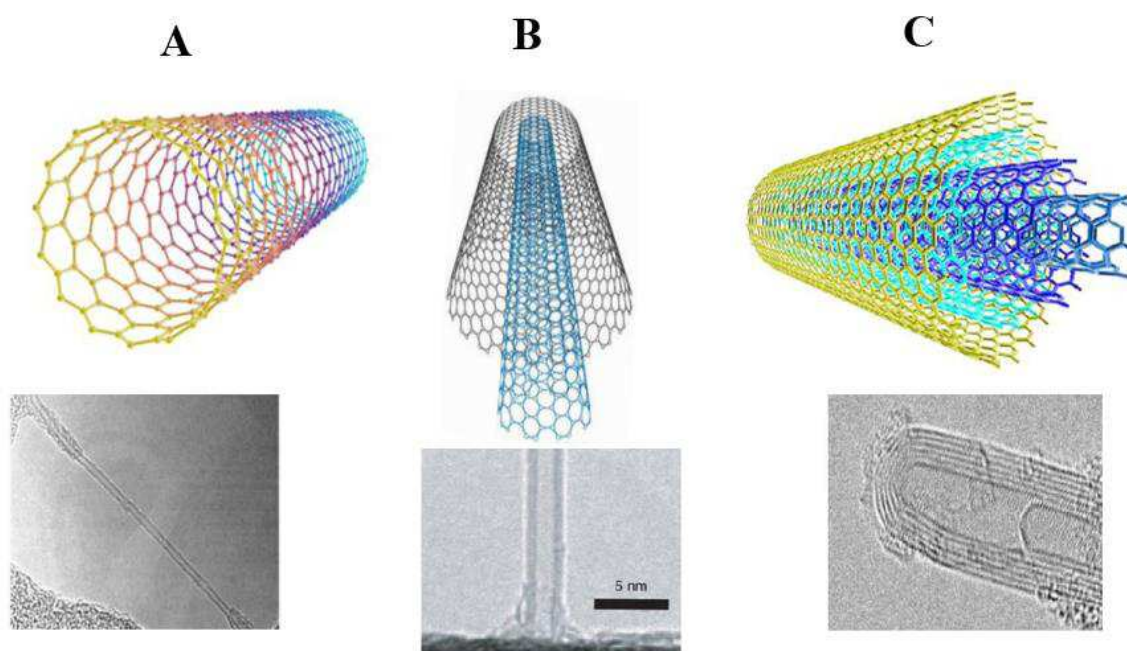


Fonte: Adaptado de O'Connell 2006 [21] e Sisto 2016 [33].

As estruturas quirais dos CNTs é que caracterizam as suas propriedades eletrônicas, nos CNTs com estrutura armchair os vértices dos hexágonos estão alinhados com o eixo longo do tubo, sua condutividade é suficientemente alta para ser considerada metálica, já nos CNTs com estrutura zig-zag e quiral, os vértices estão alinhados perpendicularmente ao eixo longo do tubo, dessa forma, estes CNTs agem como semicondutores [30].

Estruturalmente, os CNTs podem ser divididos em diferentes classes, podem ser observadas estruturas de múltiplas camadas (MWCNT - *multi walled carbon nanotubes*), estruturas de camadas duplas (DWCNT - *double walled carbon nanotubes*) e estruturas de uma única camada (SWCNT - *single walled carbon nanotubes*). Os MWCNT são constituídos de dois ou mais cilindros concêntricos de grafeno espaçados por aproximadamente 0,34 nm, os DWCNT são constituídos de dois cilindros de grafeno, já os SWCNT são formados por um único cilindro de grafeno e podem ser obtidos isoladamente ou em bandos contendo dezenas de nanotubos [34,35]. As três estruturas são apresentadas na Figura 3.

Figura 3. Representação gráfica dos CNTs: (A) SWCNT, (B) DWCNT, (C) MWCNT e as correspondentes microscopias eletrônica de transmissão (TEM) de cada CNT.



Fonte: Adaptada de Fernandes 2008 [36] e Santos 2012 [37].

Neste trabalho foram utilizados SWCNT e dois tipos de DWCNTs. Os SWCNTs são macromoléculas, constituídas apenas de átomos de carbono em hibridização inicialmente sp^2 ,

dispostos em arranjos hexagonais onde cada carbono faz uma ligação dupla (C=C) e duas ligações simples (C-C). Uma característica importante da estrutura dos SWCNTs é a quiralidade [38] da rede bidimensional do grafite em relação ao eixo do tubo. Devido à simetria hexagonal dos átomos de carbono na folha de grafeno, a ligação se dá basicamente através de sítios idênticos para formar um cilindro perfeito, levando a diferentes maneiras de orientar os anéis hexagonais de carbono sobre a superfície dos tubos, o que gera, portanto, um número expressivo de estruturas possíveis para os SWCNTs [39].

Já os DWCNTs são as formas mais simples dos nanotubos de múltiplas paredes, possuindo apenas dois nanotubos de parede simples dispostos coaxialmente e interagindo via forças de van der Waals. Estes sistemas apresentam uma propriedade interessante: as paredes internas são relativamente isoladas do meio externo e tendem a preservar suas propriedades intrínsecas quando modificadas [40].

Os CNTs estão entre os materiais mais promissores para a próxima geração tecnológica. Como a ligação C-C nas estruturas gráficas é uma das mais fortes da natureza, os CNTs representam uma das estruturas mais robustas conhecidas, com propriedades físicas formidáveis, como altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos [32,33]. E por possuir propriedades destacadas os CNTs atualmente têm sido um dos materiais mais empregados para estudos de modificação de eletrodos, para serem usados como sensores, principalmente em aplicações analíticas.

1.3.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

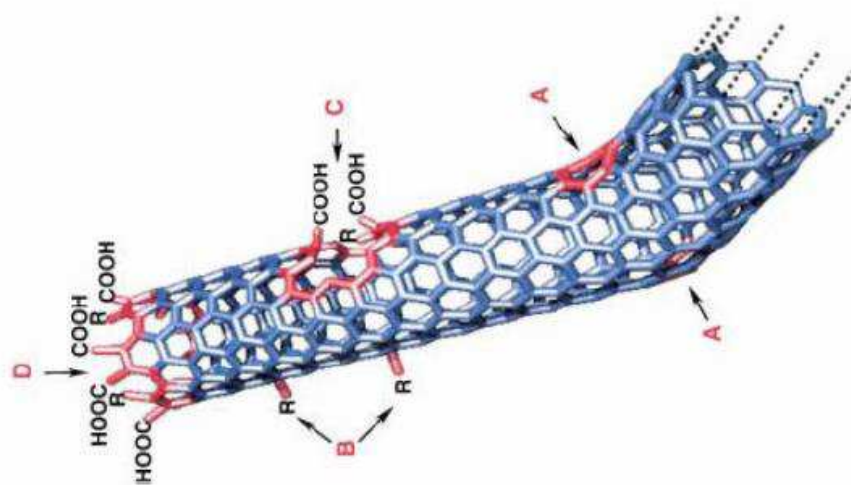
A funcionalização ou a modificação química dos CNTs, através do ‘ancoramento’ de átomos ou moléculas às superfícies dos tubos, tem sido a estratégia utilizada para conferir especificidade química e permitir a manipulação dos CNTs nas diversas aplicações, com possibilidade inclusive de controle do grau de alteração em suas propriedades. Os CNTs da forma que são produzidos apresentam diferentes diâmetros e comprimentos de caráter metálicos ou semicondutor, os quais são pouco solúveis em água ou solvente orgânico. Dessa forma, o conhecimento específico da estrutura e principalmente da superfície dos CNTs, sua reatividade e seletividade, tem sido bastante requerido e explorado, no sentido de favorecer a seleção dos CNTs por tipos, além de levar ao estudo fundamental desses tubos de maneira individual e a sua integração com diferentes meios (orgânico, inorgânico e biológico) [39].

Uma das características dos CNTs é o fato deles serem pouco dispersos em água. Determinados tipos de funcionalização fazem com que os CNTs sejam dispersos mais

facilmente em água (hidrofílicos). O processo de funcionalização consiste na introdução de grupos funcionais à superfície dos CNTs, mudando quimicamente estas estruturas. Normalmente, os CNTs são estruturas com defeitos em suas paredes, e suas extremidades possuem alta reatividade quando comparado com átomos do interior do tubo, dessa forma, são nesses locais que a funcionalização ocorre com maior facilidade [22].

A introdução de imperfeições na rede hexagonal dos CNTs pode ocorrer durante os processos de síntese ou devido aos tratamentos pós-síntese de purificação, gerando deformações ou tensões nas paredes ao longo do tubo e aumentando, portanto, significativamente sua reatividade. As principais imperfeições são os defeitos de curvatura como pares de pentágonos e heptágonos (defeitos do tipo Stones-Wales), vacâncias com ligações incompletas, sítios contendo carbonos hibridizados em sp^3 e extremidades, que são as regiões contendo maior número de imperfeições e ligações incompletas. A funcionalização desses sítios ilustrados na Figura 4 pode levar à adição, principalmente, de grupos oxigenados [41] tais como: grupos carboxílicos, aldeídos, álcoois, fenóis, anidridos, cetonas, quinonas e lactonas [42].

Figura 4. Defeitos típicos encontrados em CNTs: (A) anéis de cinco e sete membros instalados nos pontos de tensão e dobradura (defeitos tipo Stones-Wales); (B) defeitos produzidos por carbonos hibridizados em sp^3 ; (C) danos da parede por condições oxidativas; e (D) extremidades dos CNTs funcionalizadas com grupos carboxílicos, sendo possível encontrar outros grupos como: $-NO_2$, $-OH$, $-H$, $-C=O$, dentre outros.

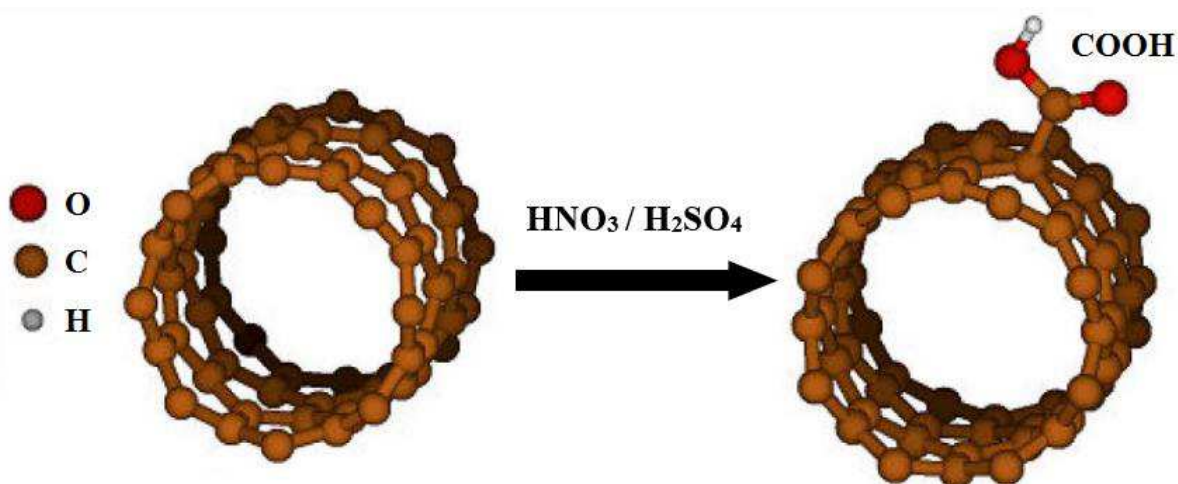


Fonte: Hirsch 2002 [43].

De maneira geral, a funcionalização dos CNTs advém de interações não-covalentes, no qual os sistemas, geralmente moléculas funcionais, interagem fracamente com os nanotubos; e interações covalentes em que os grupos químicos interagem fortemente com carbonos da rede hexagonal ou em regiões de defeitos dos CNTs, causando mudanças drásticas nas suas propriedades. A funcionalização não-covalente apresenta algumas vantagens tais como o fato de que as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas porque a estrutura da ligação sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas. Um exemplo desse tipo de funcionalização não-covalente é a dispersão dos CNTs em cadeias poliméricas lineares e surfactantes tais como dodecil sulfato de sódio, polivinil, poliestireno, entre outros [43,44].

A funcionalização covalente consiste em anexar à superfície dos CNTs grupos funcionais através de ligações covalentes. Dentre os vários grupos empregados para funcionalização, destaca-se o grupo carboxílico que é considerado um grupo padrão nesse processo. A reação de carboxilação liga o átomo de carbono do COOH covalentemente aos átomos de carbono do nanotubo, como apresentado na Figura 5. Através de outra reação é possível deslocar o grupo OH da carboxila permitindo anexar outros grupos ou moléculas. Este tipo de interação através de grupos carboxílicos abre possibilidades muito interessantes para aportar moléculas mais complexas como aminoácidos, DNA, marcadores fluorescentes, etc [45,46].

Figura 5. Esquema para se funcionalizar CNTs quimicamente com grupos carboxílicos.



Fonte: Adaptada de Fagan 2005 [47].

Dessa forma, a funcionalização química se torna essencial, ampliando a versatilidade dos CNTs, permitindo um maior controle da sua pureza, estrutura e solubilidade, facilitando a obtenção de materiais adequados à confecção de dispositivos de alta sensibilidade e

seletividade e que possam melhor interagir com sistemas biológicos, orgânicos e inorgânicos [39].

1.4 USO DOS CNTS EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Os CNTs em suas diversidades são amplamente empregados em sensores eletroquímicos. Os SWCNT e DWCNT foram utilizados em algumas aplicações como fabricação de capacitores [48,49], biossensores [50,51], dentre outros. Contudo, a utilização destes CNTs para a modificação do GCE para serem empregados como sensores eletroquímicos é pouco abordada na literatura. A seguir são destacados alguns trabalhos que utilizaram DWCNT e SWCNT para a modificação do GCE e um artigo que utilizou DWCNT para a modificação de eletrodos impressos descartáveis (SPEs, screen-printed electrodes).

Pumera [52] propôs a avaliação das propriedades eletroquímicas do DWCNT e comparou tais resultados com os obtidos em SWCNT. O comportamento eletroquímico dos CNTs foi avaliado utilizando GCE modificado com os CNTs funcionalizados, empregando a técnica de voltametria cíclica com o uso dos analitos ferricianeto de potássio e NADH (dinucleotídeo de nicotinanamida e adenina). As dispersões dos CNTs foram preparadas na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em água destilada. O eletrodo modificado com o DWCNT apresentou rápida transferência de elétrons e a redução do sobrepotencial de NADH, quando comparado ao SWCNT. Já o SWCNT apresentou melhor transferência de elétrons quando se analisou o ferricianeto de potássio.

Kruusenberg *et al.* [53] investigaram a reação de redução de oxigênio (O_2) com GCE modificado com DWCNT em meio ácido ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) e alcalino ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH), utilizando o eletrodo de disco rotatório. As suspensões do DWCNT foram preparadas utilizando Nafion (em meio ácido) e Triton X-100 (em meio básico), na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Os resultados obtidos no trabalho indicaram que em soluções alcalinas o GCE modificado com DWCNT age como catalisador na redução de O_2 , já em meio ácido o GCE modificado com DWCNT possui propriedades eletrocatalíticas discretas para a redução de O_2 .

Stuart e Pumera [54] descreveram o uso de SPEs de carbono modificados com DWCNT, CNTs puros (DWCNT) e nanopartículas de óxidos metálicos (Fe_3O_4 , Co_3O_4 e MoO_3) para o estudo de dois peróxidos (peróxido de cumeno e peróxido de *terc*-butila), utilizando a técnica de voltametria cíclica. Os CNTs foram dispersados em DMF utilizando uma concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Os resultados demonstram que as nanopartículas de óxido de ferro são responsáveis pelo efeito eletrocatalítico dos DWCNTs, ou seja, as impurezas de óxido de

ferro presentes nos CNTs são as principais responsáveis pela redução eletroquímica de peróxido de hidrogênio e dos demais compostos que possuem o grupo peróxido.

Pumera e Iwai [55] demonstraram que em alguns casos os CNTs podem conter impurezas residuais de nanopartículas metálicas, que permanecem mesmo após a síntese e ao processo de purificação, e estas impurezas são responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas desses nanomateriais. As análises foram realizadas com peróxido de hidrogênio, utilizando DWCNT funcionalizado, nanopartículas de óxidos metálicos (Fe_3O_4 , Co_3O_4 , MoO_3) e de molibdênio, para a modificação do GCE. Os DWCNTs foram dispersados em água destilada na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Já as nanopartículas dos óxidos metálicos foram preparadas em DMF, na mesma concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Foi mostrado que os nanotubos contêm impurezas de nanopartículas de cobalto e que as impurezas à base de ferro presentes juntamente com as nanopartículas de Co no DWCNT são responsáveis pela redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio.

Yu *et al.* [56] apresentaram um novo método para a determinação de L-tirosina, no qual foi utilizado SWCNT para a modificação do GCE. Os SWCNT funcionalizados foram dispersos em água bidestilada na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial para investigação do comportamento eletroquímico do analito. A modificação em GCE com SWCNT mostrou-se eficaz exibindo um aumento notável no efeito eletrocatalítico na oxidação da L-tirosina. Obtiveram-se faixas lineares de 5 a $20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R = 0,9952$) e 27 a $260 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R = 0,9998$), com limite de detecção de $0,093 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Luo *et al.* [57] exibiram o comportamento eletroquímico do GCE modificado com SWCNT funcionalizado, frente aos analitos dopamina, epinefrina e ácido ascórbico. A dispersão de SWCNT foi realizada em DMF na concentração de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Utilizou-se a técnica de voltametria cíclica nos estudos e obtiveram-se resultados favoráveis, mostrando que o GCE modificado com SWCNT apresentou comportamento voltamétrico estável e um desempenho eletrocatalítico promissor para as biomoléculas estudadas.

Wang *et al.* [58] determinaram simultaneamente os isômeros orto, meta e para dihidroxibenzeno (catecol, resorcinol e hidroquinona, respectivamente), utilizando o GCE modificado com SWCNT funcionalizado. A dispersão do SWCNT foi realizada na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em meio de DMF. O estudo foi realizado por voltametria cíclica demonstrou que o GCE modificado com SWCNT exibiu estabilidade e sinais expressivos quando comparado com GCE limpo. Os isômeros o-, m- e p-di-hidroxibenzeno apresentaram

sinais de corrente em potenciais diferentes, evidenciando assim que o método proposto é promissor para a determinação simultânea de catecol, resorcinol e hidroquinona.

Wang *et al.* [59] estudaram o comportamento eletroquímico do citocromo C por voltametria cíclica, utilizando o GCE modificado com SWCNT funcionalizado. A dispersão de SWCNT foi preparada em DMF na concentração de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. As análises por voltametria cíclica mostraram que o GCE modificado com SWCNT foi bastante eficiente nas reações de redução/oxidação do citocromo C, mostrando também que ocorre um processo difusional na superfície do GCE modificado com SWCNT, havendo aumento nas correntes de pico com uma faixa linear entre 30 e $700 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção (DL) de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Dessa forma, verifica-se que não há trabalhos que comparem a eficiência de SWCNTs e os dois tipos de DWCNTs e há poucos, envolvendo o desenvolvimento de sensores eletroquímicos usando SWCNTs para catecol ou dopamina, mas nenhum usando DWCNTs.

1.5 IMPORTÂNCIA DA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

Quimicamente, os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Possuem estrutura variável e com isso, são multifuncionais. Existem cerca de cinco mil fenóis, dentre eles, destacam-se os flavonóides, ácidos fenólicos, fenóis simples, cumarinas, taninos, ligninas e tocoferóis. A diversidade estrutural dos compostos fenólicos deve-se à grande variedade de combinações que acontece na natureza e os compostos resultantes são chamados de polifenóis. Estas combinações fenólicas podem ser categorizadas em várias classes que englobam desde moléculas simples até moléculas com alto grau de polimerização [60].

Várias fontes de antioxidantes naturais são conhecidas e algumas são amplamente encontradas no reino vegetal. Diversos extratos de ervas têm sido estudados devido ao poder antioxidante, que pode ser atribuído ao seu conteúdo de compostos fenólicos [61].

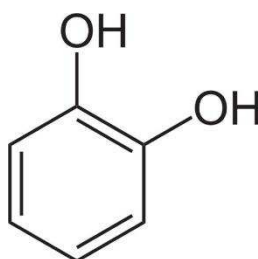
Além da ação antioxidante, estes compostos possuem outros efeitos benéficos como antiplaquetária, antitrombótica, antialérgica, antitumoral, antiviral e anti-inflamatória [62,63]. Dessa forma, estes compostos se tornam essenciais, pois beneficiam a saúde, e cada vez mais são analisados, uma vez que há a necessidade do uso destes compostos na indústria alimentícia e farmacêutica [63].

No entanto, estes compostos podem ter efeitos maléficos, ou seja, podem ser tóxicos para as plantas e animais, pois facilmente penetram pela pele e membranas celulares. Dessa forma, os fenóis têm sido definidos como poluentes devido a sua alta toxicidade e persistência no ambiente. Com isso, os governos criaram leis que limitam os níveis de descarte para um número diverso destas substâncias. A legislação brasileira estabelece um limite máximo diferenciado de fenóis totais em cada tipo de corpo d'água natural, limite este estabelecido pelo capítulo II na Resolução CONAMA nº 430, publicada em 13 de maio de 2011, que revogou a Resolução CONAMA 430/2011 e define como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais [64].

1.5.1 Catecol - CT

O Catecol (CT) 1,2-dihidroxibenzeno, conhecido também como pirocatecol, afeta a imunidade da medula óssea tanto sozinho ou quando combinado com a hidroquinona (HQ). A exposição oral ao CT causa efeitos teratogênicos em fetos, possuindo também efeito carcinogênico [65]. Sua fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 6.

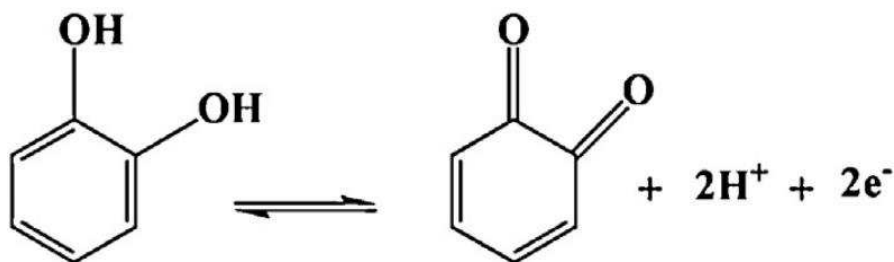
Figura 6. Fórmula Estrutural do Catecol.



O CT é uma importante matéria prima e é utilizado em diversas indústrias, como por exemplo, indústrias de fotografia, tintas, cosméticos e ainda em indústrias químicas e farmacêuticas [66] sendo este um efluente destas indústrias. Devido a sua alta toxicidade, este composto é considerado um poluente ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e a União Europeia (UE) [67].

O mecanismo de oxidação eletroquímica do CT pode ser observado na Figura 7. Nesse processo o CT é eletroquimicamente oxidado em um processo que envolve a perda de 2 elétrons e 2 prótons [68].

Figura 7. Mecanismo da oxidação eletroquímica do Catecol.



Fonte: Feng, 2013 [68].

Compostos fenólicos como o CT, são amplamente utilizados em produtos industriais e entram no ambiente aquático através de resíduos de diferentes tipos de produção, como plásticos, corantes, resinas, pesticidas e especialmente papel e celulose. Dessa forma podem se acumular no ambiente e na cadeia alimentar ecológica através do consumo desses compostos pela fauna ou absorção por plantas [69,70]. Devido à sua presença nas matrizes de água, ar e alimentos, representam riscos tóxicos significativos para o ambiente e a saúde humana [70]. Portanto, o desenvolvimento de técnicas analíticas simples e o uso de sensores que proporcionem maiores sensibilidades têm sido investigados. Nesse âmbito, o uso de nanomateriais, como CNTs, tem sido abordado com grande frequência para a determinação de CT.

Huang *et al.* [71] desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em uma dispersão de nafion, MWCNTs (funcionalizados) e pontos quânticos (*carbon dots*), MWCNTs. O sensor foi aplicado para a determinação simultânea de HQ, CT e resorcinol, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. A modificação do GCE foi feita através da técnica de *layer by layer* (camada por camada), os MWCNTs e os *carbon dots* foram dispersos em água na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Após a diluição, $5,0 \text{ }\mu\text{L}$ de MWCNT foram colocados sobre a superfície do GCE, em seguida colocou-se $5,0 \text{ }\mu\text{L}$ de *carbon dots* e por último $1,0 \text{ }\mu\text{L}$ de Nafion, a fim de proteger a modificação do GCE da lixiviação. Foram obtidos resultados satisfatórios para os três analitos, as faixas lineares foram de $1,0$ a $200,0 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, $4,0$ a $200,0 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e $3,0$ a $400,0 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e os limites de detecção de $0,07$, $0,06$ e $0,15 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente para HQ, CT e resorcinol. Além disso, obtiveram-se recuperações consideráveis nas amostras de água (rio e torneira) que foram analisadas.

Karim-Nezhad *et al.* [72] apresentaram um novo sensor voltamétrico empregando o GCE modificado com MWCNTs e revestidos com uma camada eletropolimerizada de L-arginina. O sensor foi aplicado para a determinação simultânea de CT e HQ utilizando a técnica de

DPV. Para a modificação do GCE foi preparada uma dispersão na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ dos MWCNTs em brometo de cetiltrimetilamônio ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$), o GCE foi modificado com a dispersão dos MWCNTs e em seguida foi feita a eletropolimerização da L-arginina utilizando a técnica de voltametria cíclica (potenciais: $-2,5$ a $2,3 \text{ V}$; 100 mV s^{-1} ; 20 mmol L^{-1} de L-arginina em tampão fosfato pH 7). O uso do GCE modificado permitiu a determinação simultânea de CT e HQ de forma seletiva e mais sensível em amostras de água (rio e torneira), obtendo limites de detecção de 40 e 62 nmol L^{-1} , para CT e HQ, respectivamente.

Wang *et al.* [73] propuseram o uso e desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um compósito de MWCNT funcionalizados, polidopamina (PDA), nanopartículas de ouro (AuNPs) e quitosana (CS) para a modificação do GCE. Este sensor foi aplicado para a determinação simultânea de CT e HQ em amostras de água (torneira e lago), por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. Primeiramente foi feita a síntese do compósito MWCNTs/PDA/AuNPs e em seguida foi preparada a dispersão do mesmo. A dispersão foi preparada em uma concentração de $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em água bidestilada e assim feita a modificação do GCE. Em seguida foi acrescentado sobre a modificação do GCE $2,0 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de quitosana (quitosana 1% e ácido acético 2%), resultando no sensor CS/MWCNTs/PDA/AuNPs/GCE. O sensor proposto proporcionou boa sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade, com respostas lineares de $0,1$ a $10 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e limites de detecção $0,035$ e $0,047 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente para CT e HQ.

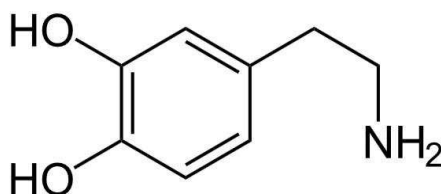
Goulart e Mascaro [74] expuseram a determinação eletroquímica de bisfenol A, HQ e CT fazendo uso do GCE modificado com MWCNT funcionalizados e óxido de níquel (NiO). A preparação do GCE foi realizada em duas etapas. Primeiramente foi feita a modificação do GCE com MWCNT, os quais foram dispersos em DMF na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$, em seguida foi feita a eletrodeposição de NiO pela técnica de voltametria cíclica em uma solução de $8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NiO em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após a modificação foram feitos também voltamogramas cíclicos numa solução de NaOH para a eletrodissolução e passivação da camada de NiO na modificação do GCE/MWCNT. As determinações de bisfenol A, HQ e CT foram feitas pela técnica de voltametria de pulso diferencial. As curvas analíticas mostraram uma excelente resposta linear e os limites de detecção para a determinação simultânea de foram de $0,028$, $0,027$ e $0,059 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente para bisfenol A, HQ e CT.

Song *et al.* [75] determinaram simultaneamente CT e HQ utilizando um GCE modificado com MWCNTs funcionalizados, grafeno e cloreto de poli dialildimetilamônio (PDDA). A preparação do GCE modificado foi feita primeiramente com a dispersão de 1,0 mg de grafeno e MWCNT em 1,0 mL de água bidestilada, depois de dispersos foram adicionados 10 μ L de PDDA (20% em água) e por último o GCE foi modificado com essa dispersão. Os resultados obtidos por voltametria de pulso diferencial mostraram que GCE modificado com MWCNTs-PDDA-grafeno exibiram um excelente desempenho eletroquímico, com respostas lineares amplas de 0,5 a 400 μ mol L⁻¹ com limites de detecção de 0,02 e 0,018 μ mol L⁻¹, respectivamente para HQ e CT. O GCE modificado com MWCNTs-PDDA-GR também se mostrou eficiente na detecção sensível e simultânea de HQ e CT em amostras de água.

1.5.2 Dopamina - DP

A Dopamina (DP) 1,2-dihidroxibenzeno-5-etanoamina é um neurotransmissor pertencente à classe das catecolaminas, que é sintetizado por certas células nervosas, sendo responsável pela comunicação entre os neurônios, pelas sensações de euforia, prazer, coordenação motora e à motivação sexual. Precursora metabólica da adrenalina e da noradrenalina, atua em receptores específicos presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e coronárias. Níveis anormais (altos) da DP podem implicar em doenças como Alzheimer e mal de Parkinson [76,77]. Sua fórmula molecular é C₉H₁₂O₂N e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 8.

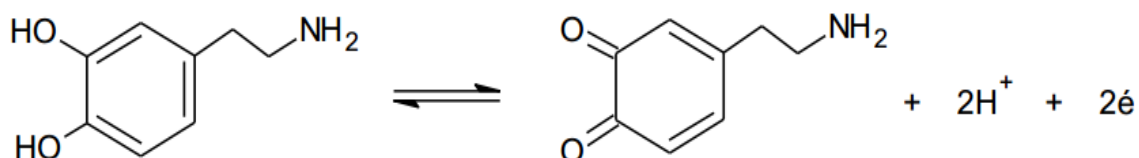
Figura 8. Fórmula estrutural da Dopamina.



As catecolaminas são amplamente utilizadas no tratamento de asma bronquial, hipertensão, doença de Parkinson, no uso excessivo de drogas, esquizofrenia e infarto do miocárdio, nesse caso atua como dilatador dos vasos sanguíneos renais, causando um aumento no fluxo sanguíneo [77,78].

O mecanismo de oxidação eletroquímica da DP é observado na Figura 9. Nesta etapa a DP é eletroquimicamente oxidada em um processo que envolve a perda de 2 elétrons e 2 prótons, produzindo um derivado quinônico [79,80].

Figura 9. Mecanismo da oxidação eletroquímica da Dopamina.



Fonte: Oliveira, 2004 [80].

A DP desempenha um papel importante nas atividades funcionais do sistema nervoso central, cardiovascular e hormonal. Além de ter um papel significativo no regulamento de funções cognitivas como estresse, comportamento e atenção [81]. Dessa forma, a determinação de DP necessita cada vez mais de análises precisas e que demandem maior sensibilidade. Nesse intuito o uso de nanomateriais como os CNTs, para a determinação de DP, tem sido bastante explorado.

Cheemalapati *et al.* [82] descreveram um nanocompósito a base de MWCNT não funcionalizado e óxido de grafeno para a determinação simultânea de DP e paracetamol utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e por amperometria. O nanocompósito foi preparado utilizando os MWCNTs e óxido de grafeno na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$. A dispersão foi preparada com água e utilizou-se $8 \mu\text{L}$ desta dispersão sobre o GCE. Os resultados demonstraram um efeito sinérgico pelo uso dos MWCNT juntamente com o óxido de grafeno, levando a uma determinação mais sensível de DP e paracetamol. Foram obtidos faixas lineares de $0,2$ a $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,5$ a $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limites de detecção de 22 e 47 nmol L^{-1} , respectivamente para DP e paracetamol. Além de que foram obtidas recuperações favoráveis de DP e paracetamol nas amostras de urina e comprimidos de paracetamol analisados.

Allothman *et al.* [83] investigaram a determinação simultânea de DP e acetaminofeno (paracetamol), por meio das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Utilizaram MWCNT funcionalizados para a modificação do GCE. A dispersão dos MWCNT foi preparada na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ com o dispersante DMF. DP e paracetamol proporcionaram uma resposta linear de 3 - $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 3 - $300 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Foram obtidas recuperações altas nas amostras farmacêuticas e os desvios padrões adquiridos foram de 1,7% para DP e 2,7% para paracetamol e nas amostras de soro humano 1,7% para DP e 1,9% para paracetamol.

Hu *et al.* [84] avaliaram três diferentes modificações frente à determinação de DP e ácido úrico na presença de ácido ascórbico, por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. Para a modificação do GCE foi utilizado MWCNTs, nanofitas de grafeno (GONRs como nanomateriais 1D e quase 1D) e nanotubos parcialmente descompactados (PUCNTs como nanomateriais intermediários). As diferentes dispersões foram preparadas em água na concentração de 1,0 mg mL⁻¹. Os diferentes nanomateriais exibiram excelentes desempenhos e atividade eletrocatalítica em relação DP e ácido úrico, na presença e ausência de ácido ascórbico. Obtendo faixas lineares favoráveis e resultados satisfatórios pelas análises das amostras de plasma de animais. GCE modificado com MWCNT apresentou melhores resultados em relação às duas modificações, resultando em um sensor com excelente sensibilidade.

Haghshenas *et al.* [85] reportaram o uso do GCE modificado com MWCNT para a determinação simultânea de DP e doxorrubicina, além da análise destes analitos em amostras de sangue e urina. A modificação foi realizada pelo método de oxidação eletroquímica em meio básico utilizando a solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. O GCE foi primeiramente oxidado em solução de NaOH e posteriormente modificado com MWCNTs dispersados em água bidestilada, etanol e dodecilsulfato de sódio (1,0 mg dos MWCNT em 5,0 mL da mistura 3:1:1 de água bidestilada, etanol e dodecilsulfato de sódio). Através da técnica de voltametria de onda quadrada obtiveram-se resultados favoráveis para a determinação simultânea de DP e doxorrubicina, sendo obtidas faixas lineares de 0,03-55 µmol L⁻¹ e 0,04-90 µmol L⁻¹ e limites de detecção de 0,0085 e 0,0094 µmol L⁻¹.

Bi *et al.* [86] estudaram o efeito dos grupos funcionais na superfície dos MWCNT na modificação do GCE para a determinação simultânea de ácido ascórbico, DP e ácido úrico, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Foram utilizados MWCNT não funcionalizados (puros), MWCNT-COOH, MWCNT-OH e MWCNT com tratamento ácido. As dispersões foram preparadas separadamente e todas utilizando o mesmo procedimento, no qual usaram uma concentração de 1,0 mg mL⁻¹ em uma solução de 0,05% de Nafion. Verificaram que os grupos funcionais presentes nos MWCNT desempenham papéis importantes na atividade eletrocatalítica do GCE/MWCNT. A presença do grupo carboxila no MWCNT promoveu desempenho eletrocatalítico, enquanto que o MWCNT-OH não obteve

respostas favoráveis para detecção seletiva dos três analitos em questão. O desempenho de eletrooxidação do MWCNT/GCE para determinação simultânea de DP, ácido úrico e ácido ascórbico seguiu a seguinte ordem: MWCNT com tratamento ácido > MWCNT-COOH > MWCNT-OH > MWCNT puro.

Em todos os trabalhos citados anteriormente, os sensores foram utilizados para a determinação de CT e DP juntamente com outro analito e na maioria dos trabalhos foi empregada a técnica de voltametria de pulso diferencial, no qual os nanotubos foram associados a outros nanomateriais para a formação de novos compósitos e utilizados também individualmente para a modificação do GCE.

Cardoso *et al.* 2015 [87] utilizaram a técnica de amperometria associada ao sistema BIA (Análise por injeção em batelada) para a análise de quatro compostos fenólicos: CT, DP, TBHQ (terc-butil-hidroquinona) e HQ. Foram comparados os comportamentos dos diferentes analitos frente à modificação do GCE com dois MWCNTs funcionalizados. Empregaram MWNCTs de diferentes dimensões, sendo um com menor diâmetro (SD-MWCNT) e outro com maior diâmetro (LD-MWCNT). A dispersão dos MWCNT foi preparada na concentração de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ com o dispersante DMF. As medidas amperométricas revelaram uma diminuição nos valores de potencial de oxidação e um aumento substancial na sensibilidade para a oxidação dos quatro analitos com os SD-MWCNTs, mostrando que o diâmetro dos CNTs influencia na oxidação eletroquímica dos compostos fenólicos, além de que os melhores resultados obtidos para este CNT está associado também à maior quantidade de defeitos estruturais observados por Raman.

Nesta dissertação também foi utilizado o sistema BIA para a análise de três diferentes CNTs, sendo estudado o comportamento dos analitos CT e DP perante às modificações realizadas em GCE com estes diferentes CNTs.

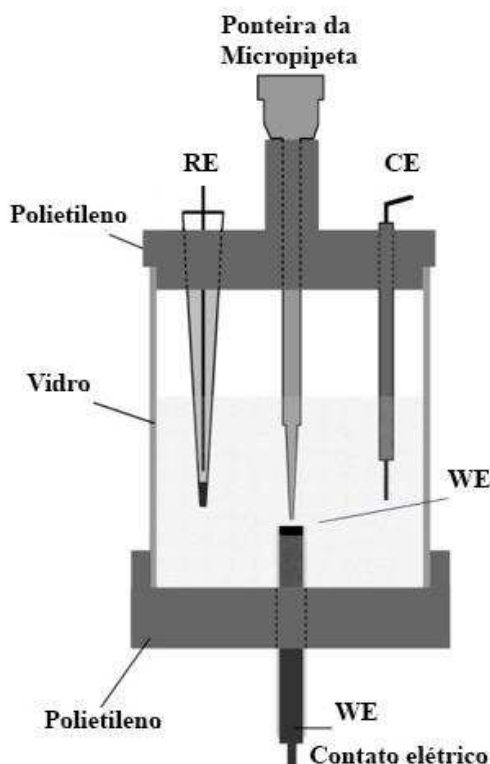
1.6 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA

O método de análise por injeção em batelada (BIA do inglês *Batch Injection Analysis*) foi introduzido por Wang e Taha [88] no início da década de 90. Neste sistema, pequenos volumes do analito são injetados, com o auxílio de uma micropipeta, diretamente sobre a superfície de um detector, no caso o eletrodo de trabalho (WE) posicionado em configuração “*wall jet*”, imerso em um grande volume de solução. A passagem do analito sobre a superfície do eletrodo resulta em sinais transientes semelhantes aos obtidos em sistemas em fluxo. Este

sistema apresenta características atrativas, como rapidez, volumes pequenos de amostras e padrões, simplicidade, repetibilidade e sensibilidade [89].

A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático de uma célula BIA que geralmente é utilizada nos trabalhos científicos.

Figura 10. Sistema BIA com detecção eletroquímica. Corpo da célula em vidro; tampa superior e base inferior de polietileno; eletrodo de trabalho (WE); eletrodo de referência (RE); eletrodo auxiliar (CE); ponteira de micropipeta para injeção.



Fonte: Silva 2012 [90].

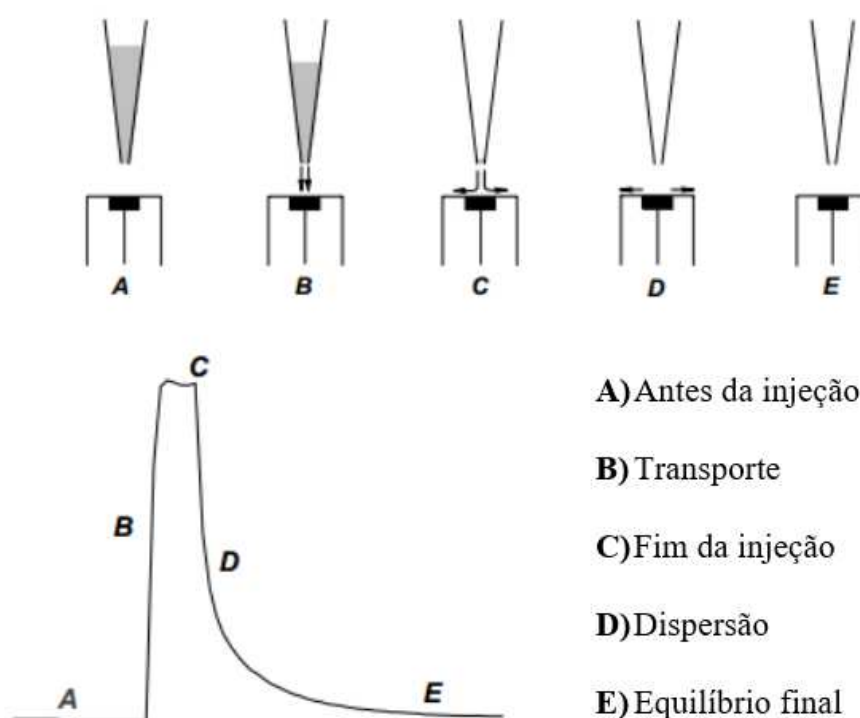
Em uma célula BIA, o WE é posicionado na direção oposta à da injeção, ou seja, ele se encontra numa posição invertida em relação à posição normalmente utilizada em células eletroquímicas. Para a injeção das soluções de análise pode ser usada uma micropipeta convencional ou uma micropipeta eletrônica [91], sendo que a micropipeta eletrônica fornece maior precisão, pois, as condições de volume e principalmente velocidade de injeção são programadas no momento do uso, ou seja, de forma eletrônica. Isso permite que qualquer operador possa realizar as injeções no sistema de forma reprodutível. A ponteira da micropipeta é colocada em um orifício na tampa da célula posicionado na direção oposta ao eletrodo de trabalho, de modo que todas as injeções são feitas com a mesma distância entre a

ponteira e a superfície do WE. Este pode ser movido para cima ou para baixo, de modo a ajustar a melhor distância entre a superfície do eletrodo e a ponteira da micropipeta. Em outros dois orifícios localizados na tampa da célula, são fixados o RE e o CE [92].

Por último, é adicionada a solução do eletrólito suporte em volume suficiente para que os três eletrodos tenham contato elétrico entre si.

A Figura 11 exibe as etapas para a aquisição do sinal analítico depois da injeção de solução padrão ou amostra no sistema BIA, no qual a alíquota da solução é direcionada à superfície do eletrodo com transporte reprodutível e dispersão controlada em tempo e espaço. A resposta tem forma de pico, seguido de uma rápida queda do sinal até a linha base e a altura do mesmo é proporcional à concentração da espécie de interesse.

Figura 11. Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.



Fonte: Quintino, 2003 [89].

Antes da injeção (A), observa-se uma corrente constante referente ao eletrólito suporte, sendo ausente a transferência eletrônica na interface eletrodo/solução; no início da injeção (B), existe o aumento abrupto da corrente, referente à conversão redox do analito (oxidação ou redução) transportado mecanicamente com o uso de micropipeta eletrônica até a superfície do WE; no final da injeção (C), é alcançado um valor máximo de corrente que permanece constante durante um pequeno intervalo de tempo; após o fim da injeção (D), existe uma forte

queda na corrente, que é referente à mudança do transporte mecânico para o transporte de massa por difusão. Depois do processo de dispersão (E), o analito começa a ser diluído pelo eletrólito suporte (difusão devido ao gradiente de concentração) até que se restabeleçam as condições iniciais do equilíbrio existente antes da injeção. Algumas condições de trabalho típicas de sistemas BIA com detecção amperométrica são: células com volume total entre 10,0 e 200,0 mL; geralmente o uso do volume de injeção de 100 μ L, isso porque a corrente máxima é facilmente atingida com este volume injetado; distância entre a superfície do WE e a ponteira da micropipeta de 2 mm [92].

A análise por injeção em batelada (BIA) tem sido estudada por proporcionar diversas vantagens em relação aos métodos voltamétricos convencionais, tais como, elevada frequência analítica, baixo consumo de amostras e reagentes, reduzida contaminação do WE, elevada sensibilidade e repetibilidade adequada no procedimento de injeção com o uso de pipeta eletrônica, possuindo ainda uma instrumentação versátil e portátil, baixo custo dos componentes do sistema, podendo ser facilmente miniaturizadas, pois o perfil hidrodinâmico da injeção “*wall jet*” elimina a necessidade de uma enorme diluição, logo células com menores volumes de trabalho podem ser utilizadas [92].

Além disso, o fenômeno de passivação ou contaminação do WE é menor nos sistemas em batelada, devido ao relativo pequeno tempo de contato entre o analito e a superfície do eletrodo [93].

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 Objetivos Gerais

O trabalho tem como objetivo geral explorar o comportamento eletroquímico de dois compostos fenólicos, catecol e dopamina, fazendo o uso do eletrodo de carbono vítreo modificado com diferentes CNTs, SWCNT e dois tipos de DWCNTs, por voltametria cíclica e amperometria empregando o sistema BIA. Além de caracterizar os CNTs e avaliar as suas propriedades observadas, frente às análises eletroquímicas atingidas.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os diferentes CNTs por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, impedância eletroquímica;
- Utilizar três CNTs, sendo dois de paredes duplas e um de parede simples para a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo;
- Estudo do comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com os diferentes CNTs perante os compostos fenólicos catecol e dopamina;
- Avaliação do sistema BIA com detecção amperométrica para a determinação dos compostos fenólicos empregando eletrodo modificado com os três CNTs;
- Comparação entre as respostas obtidas pelo uso dos diferentes CNTs para a modificação do eletrodo e o eletrodo não modificado.
- Avaliar as propriedades dos três CNTs de acordo com os resultados eletroquímicos obtidos.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES

Para o preparo das soluções foi utilizada água deionizada do sistema de purificação Milli Q Plus da Millipore, resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, (Bedford, MA, EUA). Todas as soluções foram preparadas com reagentes de pureza analítica (PA). Na Tabela 1 são listados todos os reagentes que foram utilizados, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 1. Reagentes utilizados para o desenvolvimento dos trabalhos realizados.

Reagentes	Procedência	% (m/m) / Pureza
Ácido perclórico	Reagen	70%
Ácido acético glacial	Synth	99,7%
Ácido fosfórico	Reagen	85%
Ácido nítrico	Synth	64%
Ácido sulfúrico	Vetec	95%
Ácido bórico	QM	PA
Hidróxido de sódio	Dinâmica	PA
Cloreto de potássio	Proquimios	PA
Ferrocianeto de potássio	Vetec	PA
Ferricianeto de potássio	Synth	PA
N-N Dimetilformamida	Vetec	PA
Catecol	Acros	$> 99\%$
Dopamina	Sigma Aldrich	$> 99\%$
SWCNT (diam. = 0,7-0,9 nm e comp. = 0,45-2 μm)	Sigma Aldrich	$> 90\%$
DWCNT (diam. = 3,5 nm e comp. = 1-10 μm)	Sigma Aldrich	$> 90\%$
S-DWCNT (diam. = 3,5 nm e comp. = 3 μm)	Sigma Aldrich	$> 95\%$

2.2 SOLUÇÕES

Utilizou-se solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte para a diluição dos padrões dos analitos e também para o preenchimento da célula BIA e para as demais análises neste sistema.

Solução tampão Britton-Robinson (BR), composta por uma mistura de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético glacial, ácido bórico e ácido fosfórico, com valores de pHs ajustados com

soluções diluídas de hidróxido de sódio ou ácido nítrico, foi utilizada para os testes de eletrólito para CT e DP, sendo empregada em diferentes valores de pHs. A solução de ferricianeto de potássio em meio de KCl foi utilizada durante as análises para os estudos das áreas ativas do eletrodo de carbono vítreo nas suas diferentes modificações.

Ácido sulfúrico e ácido nítrico na proporção de $(3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}:\text{1HNO}_{3(\text{conc})}, \text{v/v})$ foram utilizados durante o processo de funcionalização dos SWCNT, DWCNT, S-DWCNT. N-N Dimetilformamida (DMF) foi utilizada para a preparação da dispersão dos CNTs de diferentes tamanhos.

Todas as soluções estoque utilizadas foram preparadas imediatamente antes da realização das análises.

2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Antes de serem utilizados, os CNTs foram submetidos a um processo de pré- tratamento. Esse processo é feito com soluções ácidas, a fim de tentar incorporar defeitos nas paredes dos nanotubos, com o intuito de melhorar o seu desempenho tanto eletroquímico como eletroanalítico, no qual são introduzidos diferentes grupos, como os carboxílicos [94].

Foram utilizadas massas pequenas de cada CNT para ser realizada a funcionalização, visto que a quantidade disponível dos mesmos era reduzida. Para isso, 125 mg de SWCNT foram misturados a 140 mL da solução de sulfonítrica ($3\text{H}_2\text{SO}_4:\text{1HNO}_3; \text{v/v}$) e 500 mg de DWCNT e S-DWCNT foram misturados a 550 mL da mesma solução de sulfonítrica. Em seguida, essas misturas foram submetidas a um banho de ultrassom durante 6 horas a 40 °C a fim de introduzir os grupos carboxílicos na superfície dos CNTs. Após esta mistura adquirir a temperatura ambiente (mistura dos CNTs carboxilados com ácido), foram adicionados lentamente a 1000 mL de água deionizada à temperatura ambiente e depois foram filtrados a vácuo através de um papel de filtro com poros de tamanho igual a 0,05 mm. O filtrado foi em seguida lavado com água deionizada de forma contínua até adquirir um pH aproximadamente neutro (pH = 7). A amostra foi então seca em uma estufa à temperatura de 80 °C durante 8 horas [95]. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa e recolhidas do papel filtro com uma espátula e armazenadas em recipientes adequados, desprovidos de luz e oxigenação.

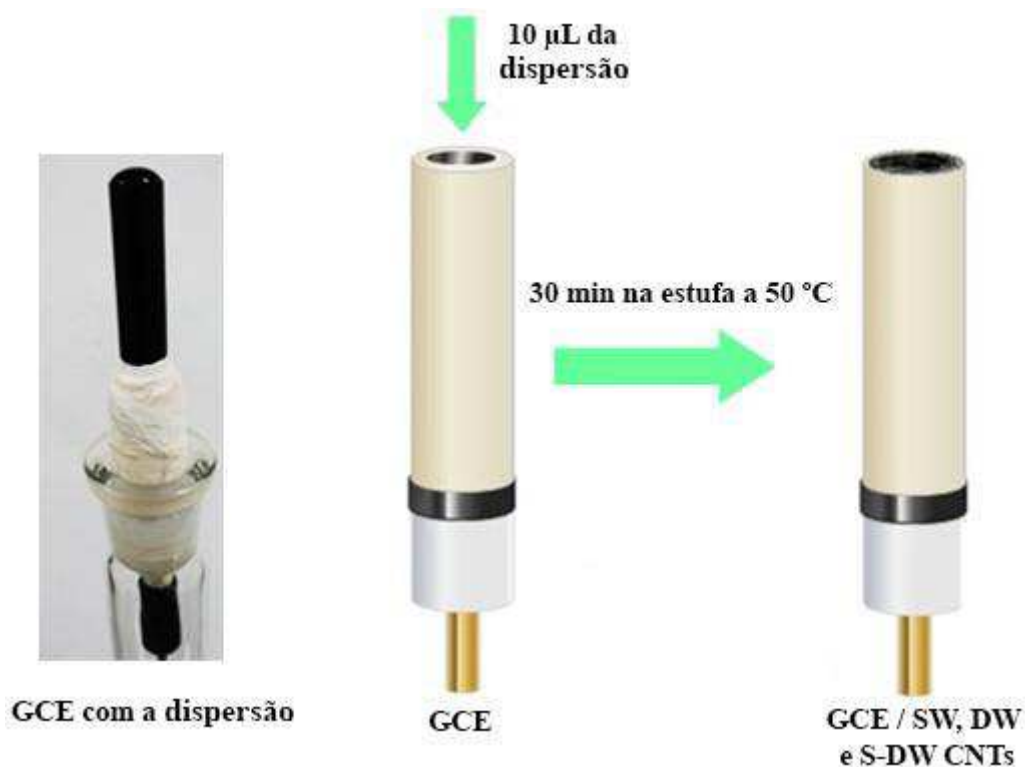
2.4 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

As dispersões com diferentes tipos de CNTs foram preparadas individualmente para serem colocadas na superfície do GCE. A dispersão do SWCNT foi preparada pela adição de 1,0 mg do CNT a 3 mL do solvente DMF, a dispersão do DWCNT foi preparada pela adição de 1,0 mg do CNT a 2 mL de DMF, já dispersão do S-DWCNT foi preparada pela adição de 1,0 mg do CNT a 1 mL de DMF. As dispersões das misturas foram feitas utilizando um banho de ultrassom (Unique, 40Hz) durante 10 minutos e em seguida cada dispersão foi sonicada em uma sonda ultrassônica (Cole-Parmer, modelo CPX 130 de potência igual a 130 W e frequência de 20 KHz) em uma amplitude de 30% durante 20 minutos com pulso de 5 para 2 segundos. Todas as dispersões foram escolhidas com base no estudo de otimização que avaliou qual seria a dispersão ideal para cada CNT.

Para a preparação do GCE modificado, com CNTs, foram colocados 10 μ L da dispersão preparada, com o auxílio de uma pipeta, na superfície do GCE, assim o eletrodo foi fixado sobre um suporte de maneira a ficar posicionado com a superfície para cima, em seguida foi colocado na estufa a uma temperatura de 50 °C durante 30 minutos, esse tempo foi suficiente para evaporar o solvente e resultar na formação de um filme contendo os CNTs.

A Figura 12 apresenta a representação do esquema utilizado para a preparação do GCE.

Figura 12. Esquema do procedimento realizado para a modificação do GCE com SW, DW e S-DW CNTs (direita). Imagem real do GCE com a dispersão de nanotubos em sua superfície (esquerda).



Fonte: A autora

2.4.1 Eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo

Utilizou-se uma célula eletroquímica com três eletrodos distintos para as determinações. Um fio de platina, utilizado como CE ou contra eletrodo; um eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ como RE [96] construído no próprio laboratório e o GCE (Ø = 1,6 mm de diâmetro, adquirido da BASi – West Lafayette, EUA) como WE. O GCE foi utilizado para as análises sem modificação e para as modificações que foram realizadas em sua superfície com os CNTs, sendo que a cada dia de análise foi feito um novo filme dos SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

A limpeza do GCE foi feita sempre anteriormente e posteriormente às análises, sendo efetivada manualmente sobre a superfície de um feltro de polimento, espécie de pano macio, estando sobre esta superfície uma dispersão de pó de alumina (0,3 mm) com água deionizada. Após a limpeza o eletrodo foi lavado abundantemente também com água deionizada e seco com um papel macio.

Antes das análises, o WE foi submetido a sucessivos voltamogramas cíclicos para avaliar se havia alguma contaminação e também para o condicionamento do eletrodo.

2.5 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Os processos eletroquímicos podem ser investigados por um conjunto de técnicas fundamentadas nas propriedades elétricas de uma solução na presença de um analito quando o mesmo faz parte de uma célula eletroquímica. Na química analítica estas são chamadas de técnicas eletroanalíticas e são capazes de fornecer: boa sensibilidade e baixos limites de detecção; seletividade nas determinações resultantes do processo de redução e/ou oxidação das espécies analíticas de interesse em função do potencial aplicado [97].

2.5.1 Voltametria Cíclica - CV

A voltametria cíclica (CV - do inglês *cyclic voltammetry*) é uma técnica eletroanalítica de grande importância, amplamente empregada. A CV não é muito utilizada na análise quantitativa, no entanto, encontra vasta aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na CV a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo CV pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial, ou ainda vários ciclos [97].

2.5.2 Amperometria

A amperometria está entre as técnicas voltamétricas mais utilizadas para estudar reações que acontecem na superfície do eletrodo de trabalho. Esta técnica é comumente usada para complementar a voltametria cíclica na análise de mecanismos eletroquímicos, como redução ou oxidação das espécies analisadas. Nesse caso há a aplicação de um potencial constante, no qual ocorre a oxidação ou redução eletroquímica de compostos eletroativos de interesse, e mede-se a corrente correspondente ao longo do tempo, relacionando-a à concentração [89,98].

Na detecção amperométrica, as medidas são baseadas em picos de corrente (sistemas em fluxo) em função do tempo, obtidas pela aplicação de um potencial constante ao eletrodo de trabalho. A diferença entre os sinais de corrente produzidos pelo analito e pelo eletrólito suporte é a medida de interesse, e deve ser proporcional à concentração do analito. A corrente gerada pelo eletrólito suporte apresenta valor muito baixo, decorrido de pequenas quantidades

de impurezas [89,98]. Para este tipo de trabalho, estudos prévios envolvendo técnicas de varredura de potencial são necessários a fim de selecionar o potencial de oxidação (ou redução) adequado à análise.

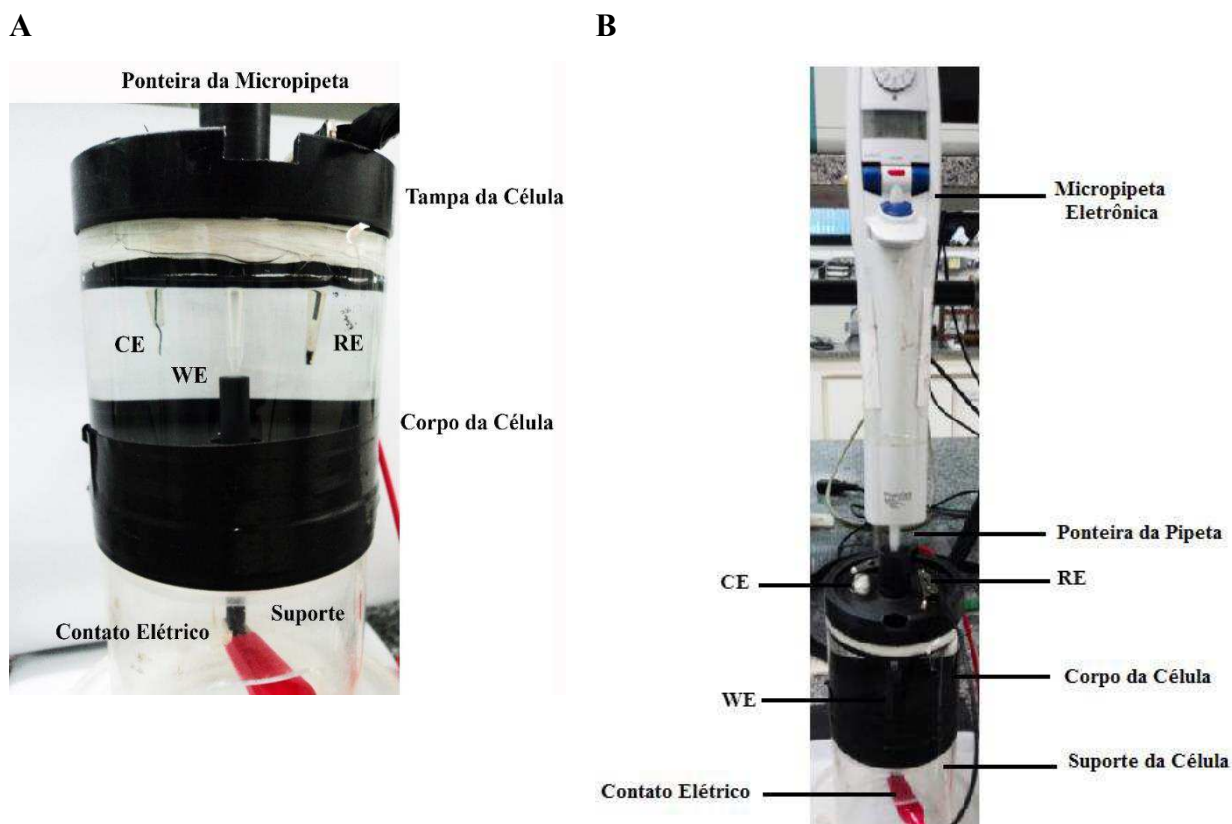
Os detectores amperométricos são bastante sensíveis, alcançando medidas de concentrações e correntes bem baixas. Neste caso a corrente pode ser obtida nas escalas de μA e nA . Esses fatos estão associados principalmente à ausência de corrente capacitiva ocasionada pelo carregamento da dupla camada elétrica do eletrodo, uma vez que o potencial do eletrodo é mantido em um único valor fixo e menor efeito de contaminação da superfície do eletrodo de trabalho devido ao menor tempo de contato da amostra e dos produtos do processo redox com o eletrodo (comparado aos processos estacionários) [99]. Desta forma, uma maior estabilidade pode ser adquirida, proporcionando alta reprodutibilidade nos resultados obtidos.

2.6 INSTRUMENTAÇÃO

2.6.1 Sistema BIA

Para a realização das análises utilizou-se uma célula eletroquímica – célula BIA, construída no próprio laboratório. O aparato utilizado para as determinações encontra-se esquematizado na Figura 13.

Figura 13. (A) Célula eletroquímica “*wall jet*” para sistema BIA; (B) pipeta eletrônica posicionada na célula BIA, conformação utilizada durante as medidas eletroquímicas.



Fonte: A autora

A célula BIA é constituída por um tubo de vidro no qual na sua extremidade inferior contém uma peça de PVC (tampa) fixada firmemente para evitar quaisquer tipos de vazamentos. Esta tampa possui um orifício central onde é posicionado o eletrodo de trabalho, posição esta em que o eletrodo de trabalho encontra-se invertido em relação à posição normalmente utilizada em células eletroquímicas, ou seja, é disposto na direção oposta à da injeção, em uma configuração chamada de “*wall jet*”, no qual as soluções de análise são injetadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. A injeção das soluções de análise pode ser feita por uma micropipeta convencional ou uma micropipeta eletrônica [91].

A extremidade superior da célula BIA contém uma tampa de polietileno com 3 orifícios. A abertura central permite o posicionamento da ponteira da micropipeta eletrônica, que é colocada de forma a permanecer a uma distância de aproximadamente 2 mm [93] do WE disposto na posição oposta. As outras duas aberturas são destinadas ao posicionamento do RE e do CE, dispostos paralelamente à ponteira da micropipeta eletrônica. A célula BIA possui

um volume de aproximadamente 200 mL, no qual é adicionada a solução do eletrólito suporte em volume suficiente para que os três eletrodos tenham contato elétrico entre si.

Um suporte de acrílico foi confeccionado no próprio laboratório para dispor a célula BIA, de forma a facilitar o manuseio durante as análises, além de permitir que a célula BIA fique fixa, permitindo melhor desempenho no decorrer dos experimentos, já que mantém a célula em uma mesma posição. A mesma célula BIA foi utilizada para todos os testes, no qual foi utilizado o WE não modificado e modificado com os diferentes CNTs.

As injeções foram realizadas com uma pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream). A micropipeta eletrônica fornece mais precisão do que micropipetas convencionais, pois as condições de volume e velocidade de despejamento são programadas de forma eletrônica [92]. Ela dispõe de dez níveis de velocidades de injeção distintas, de 1 a 10, os quais correspondem à quantidade de solução que é injetada por segundo na superfície do eletrodo de trabalho. Os valores correspondentes a cada velocidade são: $v_1 = 28,33$; $v_2 = 43,33$; $v_3 = 56,67$; $v_4 = 75$; $v_5 = 100$; $v_6 = 113,33$; $v_7 = 153,33$; $v_8 = 193,33$; $v_9 = 256,67$ e $v_{10} = 345 \mu\text{L s}^{-1}$. A ponteira da micropipeta é acomodada próxima ao WE (2 mm), com o intuito de que os resultados sejam mais reprodutíveis, eliminando os efeitos de transporte de massa (dispersão), permitindo assim que não haja alteração dos resultados no decorrer das análises.

2.6.1.1 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas de amperometria no sistema BIA e CV foram todas realizadas utilizando um potenciostato μ -Autolab Tipo III (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), controlado pelo software NOVA 1.11.

Nos estudos foram utilizadas as técnicas de CV e de amperometria e todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido.

2.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A região espectral do infravermelho (IR - do inglês *Infrared*) compreende a radiação com número de onda que varia de cerca de 12.800 a 10 cm^{-1} . O espectro IR é usualmente subdividido em três regiões, denominadas IR-próximo, IR-médio e IR-distante, de acordo com os tipos de aplicações e de instrumentação [100]. Nesse trabalho foi utilizada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, utilizando o modo ATR (reflectância total atenuada).

A transformada de Fourier é importante, pois é capaz de fazer todo o processamento dos dados. O uso de instrumentos com transformada de Fourier apresenta também diversas vantagens como, melhor aproveitamento da energia radiante porque estes instrumentos possuem poucos elementos ópticos e não possuem fendas, poder de resolução extremamente alto e reprodutibilidade do comprimento de onda, permitindo análises de espectros complexos, pois todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente, tornando possível a obtenção de dados de todo o espectro em um segundo ou menos [100].

Na espectroscopia de infravermelho no modo ATR, o feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um menos denso (amostra) ocorrendo assim a reflexão. O uso do cristal de ATR permite uma análise direta, não é destrutiva, além de não necessitar de preparo de amostras [100].

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas utilizando um equipamento de espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, modelo Spectrum two da Perkin Elmer. As amostras foram avaliadas na sua forma de pó, sem a necessidade de nenhum tratamento prévio. Fez-se uso de um cristal de ATR (seleneto de zinco), sendo feitas oito varreduras na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , região que compreende o infravermelho médio com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando a radiação passa através de um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. O espalhamento Raman resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais associadas com a absorção no IR. Embora possam existir consideráveis semelhanças entre os espectros Raman e os espectros de IR, existem diferenças suficientes entre os tipos de grupos que são ativos no IR e ativos no Raman, o que as tornam técnicas complementares [100].

Os espectros Raman são adquiridos irradiando-se a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou IR-próxima. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido a um ângulo de 90° com um espectrômetro adequado [100].

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva e muito utilizada na caracterização dos CNTs. Em condições de forte ressonância, essa técnica se tornou uma das mais importantes ferramentas na caracterização destes sistemas porque é possível obter muitas informações (vibracionais, estruturais e eletrônicas) sobre o sistema em apenas um experimento [101].

Para a obtenção dos espectros Raman dos CNTs não funcionalizados e funcionalizados foi utilizado um espectrofotômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . No caso dos CNTs funcionalizados, através deste estudo é possível observar e definir as mudanças induzidas destes materiais no espectro Raman (intensidade, deslocamento nos números de onda e perfil das bandas) [102]. Utilizou-se um laser de He-Ne (632,8 nm) com potências de incidência de 2 mW. Para a aquisição dos espectros fez-se o uso das amostras na forma de pó, nos quais se variaram as acumulações de 5 a 10 segundos, sendo que na região de 130 a 3000 cm^{-1} utilizou um tempo de acumulação de 20 segundos. A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada utilizando-se o programa Origin 9.0, através da ferramenta *fitting multi-peaks Lorentziano* em diferentes regiões espectrais.

2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - SEM

A superfície de um sólido em contato com uma fase líquida ou gasosa comumente difere-se do seu interior, tanto na composição química como nas propriedades físicas. A caracterização das propriedades superficiais destes sólidos é de grande importância em campos distintos, como o desenvolvimento e aplicação de sensores e tecnologia de filmes finos e semicondutores [100].

A microscopia eletrônica de varredura (SEM - do inglês *scanning electron microscopy*) é uma técnica utilizada para as caracterizações morfológica e microestrutural de materiais sólidos. Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra e a detecção dos elétrons espalhados. Para formar a imagem, a amostra é varrida com um feixe de elétrons que se deslocam sobre a superfície do material, ou seja, o equipamento cria imagens varrendo a superfície com feixe de elétrons e detectando, ponto a ponto, sinais gerados pela interação entre os elétrons incidentes e a superfície da amostra [103].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas empregando um equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN) operado a 10 kV. As amostras de CNT foram utilizadas na forma de pó. O aumento mínimo utilizado foi de 50000 vezes e o aumento máximo de 200000 vezes.

2.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA

As técnicas de análise térmica são aquelas nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura. Os instrumentos para TGA (do inglês *thermogravimetric analysis*) consistem de uma termobalança, que são capazes de fornecerem informações quantitativas das amostras com massas de 1 mg a 100 g e um forno que abrange temperaturas desde a ambiente até 1000 °C. As amostras são geralmente colocadas em porta amostras feitas de platina, alumínio ou alumina. Há também um sistema de gás de purga para deixar a atmosfera inerte e um computador para a aquisição e processamento dos dados [100].

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. Um gráfico que descreve essas modificações de massa em função do tempo é gerado, comumente chamado de decomposição térmica [100].

As estabilidades térmicas dos SWCNT, DWCNT, S-DWCNT, antes e após funcionalização, foram avaliadas com o auxílio de um equipamento Shimadzu DTG-60H. As amostras com massa entre 5 e 7 mg (com precisão de 0,1 mg) foram colocadas em um porta-amostra de alumina e aquecidas de 25 a 800 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

2.11 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar foi realizada para determinar o teor de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre percentuais totais presentes nos CNTs não funcionalizados (sem tratamento ácido) e nos CNTs funcionalizados, ou seja, após passarem por tratamento ácido a fim de inserir diferentes grupos, principalmente os carboxílicos nestes materiais. Para isso foi utilizado um analisador elementar EA -1110 CHNS/S de instrumentos CE. As massas empregadas foram entre 1 e 2 mg com aproximação (precisão) de 0,001 mg e este ensaio foi feito em triplicata.

2.12 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA - EIS

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) fornece uma visão detalhada das características elétricas da

interface eletrodo/solução, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. É uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades [104].

Para as análises de impedância foi utilizado um PGSTAT 128N, com módulo de impedância, controlado também pelo software NOVA 1.11, utilizando as frequências de 0,1 a 20 KHz como um sinal de amplitude 1,0 mV com 10 pontos de frequência por década.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

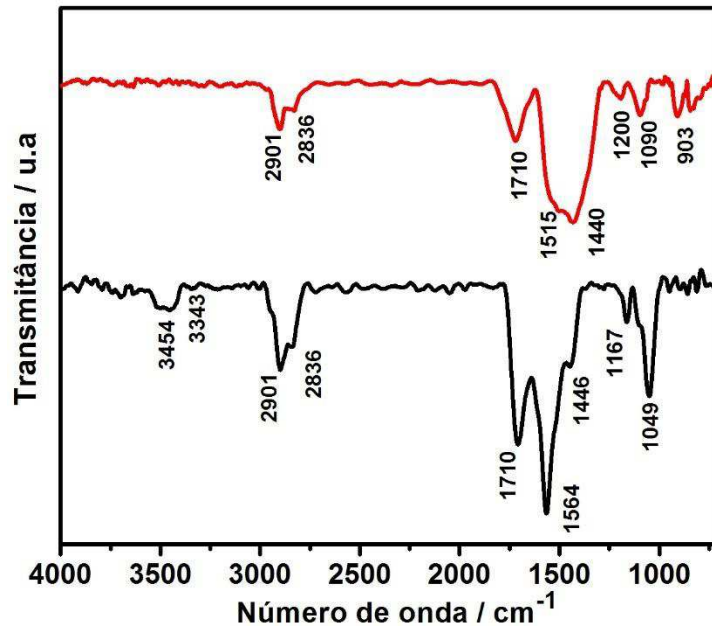
A caracterização dos CNTs foi feita para os nanotubos não funcionalizados e funcionalizados com o intuito principal de analisar as mudanças obtidas pelo processo de funcionalização. Foram realizados estudos de caracterização através da espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman. Também foram estudados outros aspectos dos CNTs, como a sua morfologia, que foi avaliada pela microscopia eletrônica de varredura. A análise elementar e o comportamento térmico destes materiais permitiram evidenciar diferenças estruturais do processo de funcionalização dos CNTs.

3.1.1 Caracterização dos SWCNT, DWCNT e S-DWCNT por espectroscopia na região do IR

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização, pois através dela é possível observar a presença de grupos inseridos na estrutura dos CNTs através da comparação do espectro dos CNTs não funcionalizados e funcionalizados. Ela tem sido a mais utilizada na identificação de grupos funcionais presentes nos nanotubos após o processo de modificação química, ou seja, após a funcionalização.

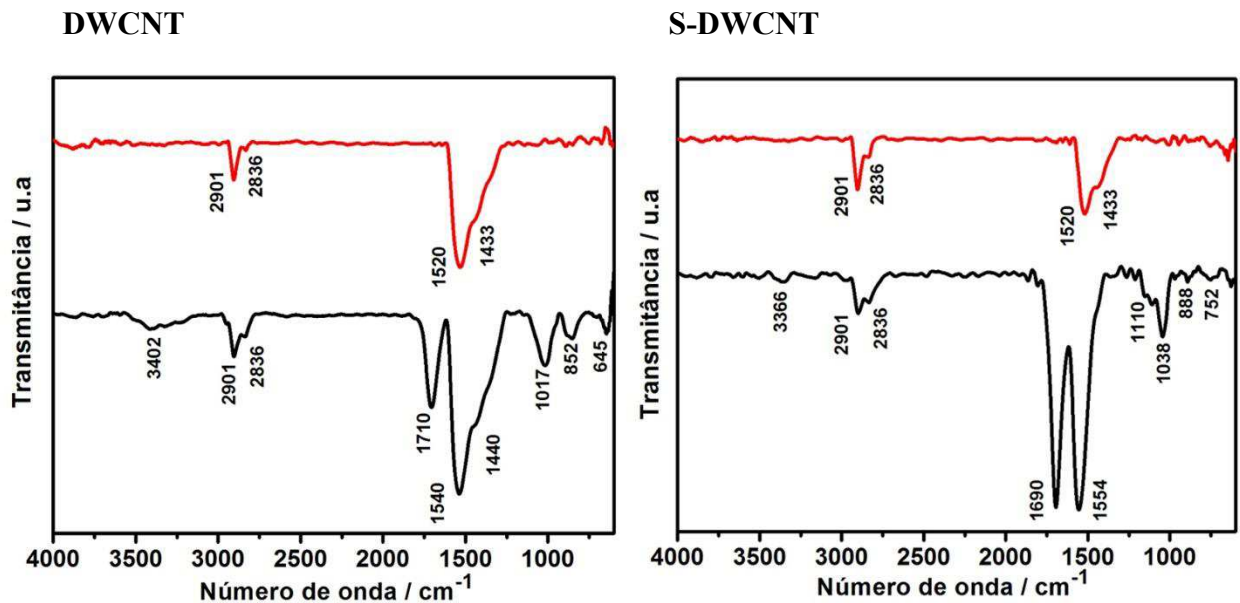
Foram obtidos espectros de infravermelho para os nanotubos funcionalizados e não funcionalizados, para que dessa forma fosse observado o aparecimento de bandas características dos processos de funcionalização. As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de infravermelho para os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente.

Figura 14. Espectros na região do infravermelho obtidos em cristal de ATR para SWCNT não funcionalizado (—) e SWCNT funcionalizado (—).



Fonte: A autora

Figura 15. Espectros na região do infravermelho obtidos em cristal de ATR para DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados (—) e funcionalizados (—).



Fonte: A autora

Para os CNTs não funcionalizados observa-se uma semelhança entre SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, que apresentam bandas coincidentes em regiões bem próximas (2901 e

2836 cm^{-1}). Essas bandas correspondem aos modos de estiramento simétricos e assimétricos de grupos C-H [105].

Para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, a faixa que vai de 1520 a 1433 cm^{-1} também apresenta semelhanças e compreende a região correspondente à deformação da ligação C-H [106].

Para o SWCNT há uma região que se estende aproximadamente entre 1700 a 900 cm^{-1} . As bandas que compreendem a região de 1700 a aproximadamente 1630 cm^{-1} estão associadas às ligações de estiramento C=C [105]. No entanto, a banda de 1710 cm^{-1} é incomum aparecer para um CNT não funcionalizado, pois ela está relacionada à presença de C=O, sendo característica do processo de funcionalização [107,108]. A presença dessa banda pode estar relacionada à presença de impurezas no CNT advindas principalmente do seu processo de fabricação.

São observadas bandas nas demais regiões que se estendem de aproximadamente 1580 a 803 cm^{-1} , e estas estão associadas aos modos vibracionais das ligações C=C da rede hexagonal dos SWCNTs [109].

Considerando os espectros dos CNTs funcionalizados, percebe-se que ocorre o aparecimento de novas bandas e há também o aumento da intensidade de outras, sendo características do processo de funcionalização. Para os CNTs SWCNT, DWCNT e S-DWCNT são notadas bandas na região que abrange a faixa entre 3700 a 3000 cm^{-1} que indicam a presença de grupos carboxílicos e hidroxilas, ou seja, decorrentes da deformação axial da ligação -OH [105]. A largura dessas bandas indica que diferentes grupos contendo hidroxilas, como grupos carboxílicos, alcoólicos ou fenólicos, estão provavelmente presentes [109].

Na região de 2900 a 2836 cm^{-1} é possível notar um aumento na intensidade das bandas que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos C-H [110]. Isso ocorre porque a funcionalização faz com que esses estiramentos aconteçam mais frequentemente, ocasionando dessa forma, o aumento das bandas.

Nos espectros de SWCNT, DWCNT e S-DWCNT são observadas bandas intensas na região de 1850 a 1650 cm^{-1} , especificamente em 1710 cm^{-1} para SWCNT e DWCNT e em 1690 cm^{-1} para S-DWCNT. Estas bandas são correspondentes ao estiramento das ligações C=O [111, 112]. Além disso, apresentam bandas intensas nas regiões entre 1540 e 1565 cm^{-1} , especificamente em 1564 cm^{-1} para SWCNT, em 1554 cm^{-1} para S-DWCNT e em 1540 cm^{-1} para DWCNT. Essas bandas são geralmente atribuídas ao estiramento das ligações C=C,

[105] apresentando uma intensidade maior devido principalmente à indução de momentos de dipolo pela criação de defeitos nas paredes dos nanotubos [39].

Para os SWCNT e DWCNT há a presença de bandas na região de 1450 a 1200 cm^{-1} , localizadas em 1446 cm^{-1} para SWCNT e 1440 cm^{-1} para DWCNT, que correspondem à deformação da ligação O-H [106].

Para os três CNTs há bandas na região que vai de 1300 a 900 cm^{-1} . Para o SWCNT estão em 1049 e 1167 cm^{-1} , para o S-DWCNT em 1110 e 1038 cm^{-1} , já para o DWCNT em 1017 cm^{-1} . Essas regiões correspondem ao estiramento da ligação C-O [108,113] e a intensidade dos mesmos é devido à funcionalização dos CNTs.

Para os DWCNT e S-DWCNTs notam-se bandas na região de 900 a 600 cm^{-1} , para o S-DWCNT são observadas em 888 e 752 cm^{-1} e para o DWCNT em 852 e 645 cm^{-1} . Essa região corresponde às ligações C=C dos CNTs [106].

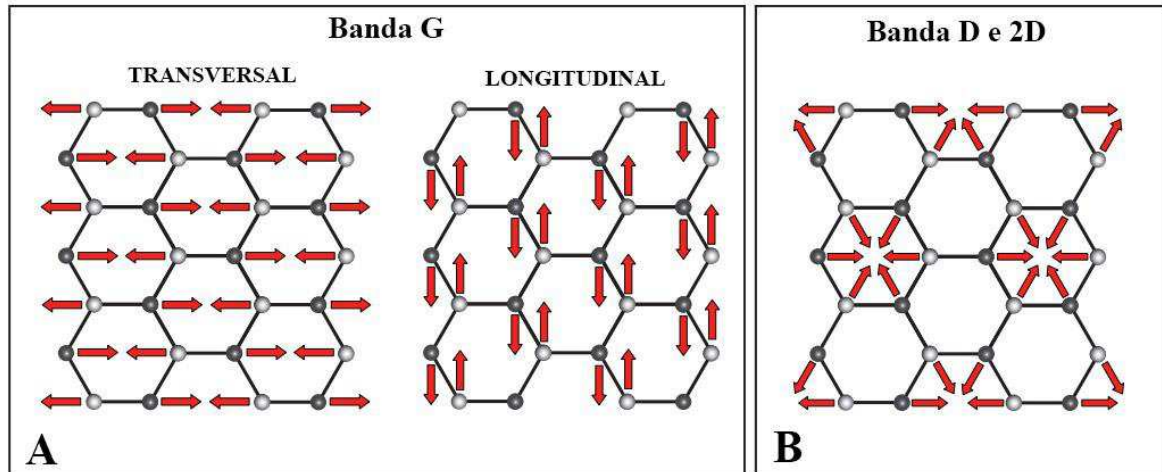
3.1.2 Caracterização de SWCNT, DWCNT e S-DWCNT por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é frequentemente usada na determinação do caráter eletrônico (metálico ou semicondutor) [114] e caracterização de fenômenos de transferência de carga [115,116] bem como na caracterização estrutural, com a determinação de diâmetro, quiralidade e presença de defeitos nos nanotubos [117].

Um dos principais parâmetros obtidos pela espectroscopia Raman é a quantidade de defeitos (grau de desordem ou funcionalização) presentes nos CNTs. Os defeitos presentes nos CNTs são estimados através da razão entre as intensidades (I) ou áreas (A) das bandas D e G, que são obtidas através da espectroscopia Raman.

A banda G está relacionada ao modo de vibração em materiais grafíticos (hibridização sp^2) em que dois átomos de carbono na folha de grafeno movem-se tangencialmente um contra o outro. No caso dos SWCNTs, esses modos podem ser divididos em longitudinais (LO ou G^+) e transversais (TO ou G^-) a um eixo de simetria. O modo G^+ corresponde às vibrações dos átomos de carbono ao longo do CNT e o modo G^- corresponde também às vibrações dos átomos de carbono, no entanto, essas são ao longo da circunferência dos nanotubos, ou seja, ocorrem perpendicularmente ao eixo do tubo. Esses modos aparecem em frequências mais baixas que as longitudinais [39,118]. A representação dos modos vibracionais da banda G e das bandas D e 2D são apresentadas na Figura 16.

Figura 16. Representação esquemática das vibrações dos átomos de carbono que contribuem para as principais bandas de Raman. (A) Modos de vibração da banda G (longitudinais e transversais) e (B) Modos de vibração das bandas D e 2D.



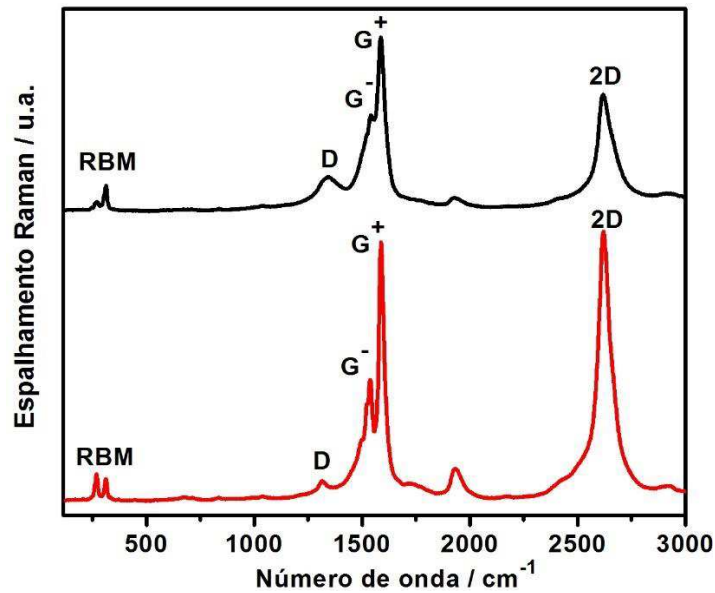
Fonte: Adaptada de Beams 2015 [119].

A banda D é formada por modos vibracionais de estiramento C-C que se tornam ativos por perda de simetria quando há a presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno [120]. Diz-se então que é uma banda induzida por desordem estrutural, como vacâncias, heteroátomos, pares pentágonos-heptágonos, junções, dobras, hibridização sp^2 para sp^3 , que pode estar presente também em qualquer material grafitico [121,122].

Com a obtenção dos espectros Raman dos nanotubos funcionalizados e não funcionalizados, foi possível a observação clara da presença das bandas D e G, tanto para os CNTs funcionalizados e não funcionalizados. Para a obtenção das áreas dessas bandas foi realizada a deconvolução Lorentziana, que é utilizada para a comparação pela razão entre as áreas das bandas D e G.

Os espectros Raman obtidos para SWCNT encontram-se na Figura 17.

Figura 17. Espectros Raman para SWCNT, não funcionalizado (—) e após a funcionalização (—).



Fonte: A autora

Para o SWCNT há a presença de bandas que se diferenciam daquelas apresentadas em CNTs de paredes duplas ou paredes múltiplas. Para este CNT há a presença das bandas RBM, D, G⁻, G⁺ e 2D, que podem ser observadas para os CNTs funcionalizados e não funcionalizados.

As bandas RBM chamadas de modo radial de respiração dos tubos (RBM - *radial breathing mode*), que apresentam duas bandas observadas na região entre 100 e 400 cm⁻¹ [123], correspondem às vibrações em que todos os átomos do tubo vibram em fase na direção radial como se o tubo estivesse respirando [124]. Essas bandas geralmente são características de SWCNTs, e estão relacionadas também com o diâmetro dos tubos [125].

A banda D pode ser encontrada na faixa de 1300-1400 cm⁻¹, já a banda G, dividida em G⁻ e G⁺, está presente na faixa que vai de 1500-1600 cm⁻¹ [123], sendo que ambas foram descritas anteriormente.

Nesse espectro há também a presença da banda 2D que está na faixa de 2600-2800 cm⁻¹ e corresponde aos sobretons da banda D e está relacionada às mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos e à ordem bidimensional do grafeno [126].

Pode ser observado nos espectros do SWCNT não funcionalizado que a intensidade da banda 2D é maior, diminuindo para o CNT funcionalizado; isso ocorre devido às mudanças estruturais que sucedem na parede do tubo durante a funcionalização [127].

Os valores precisos do número de onda de cada banda (RBM, D, G⁺, G⁻ e 2D) do espectro para o SWCNT e as respectivas razões das áreas das bandas D e G encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Número de onda (cm⁻¹) das bandas RBM, D, G⁺, G⁻ e 2D, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o SWCNT não funcionalizado e funcionalizado.

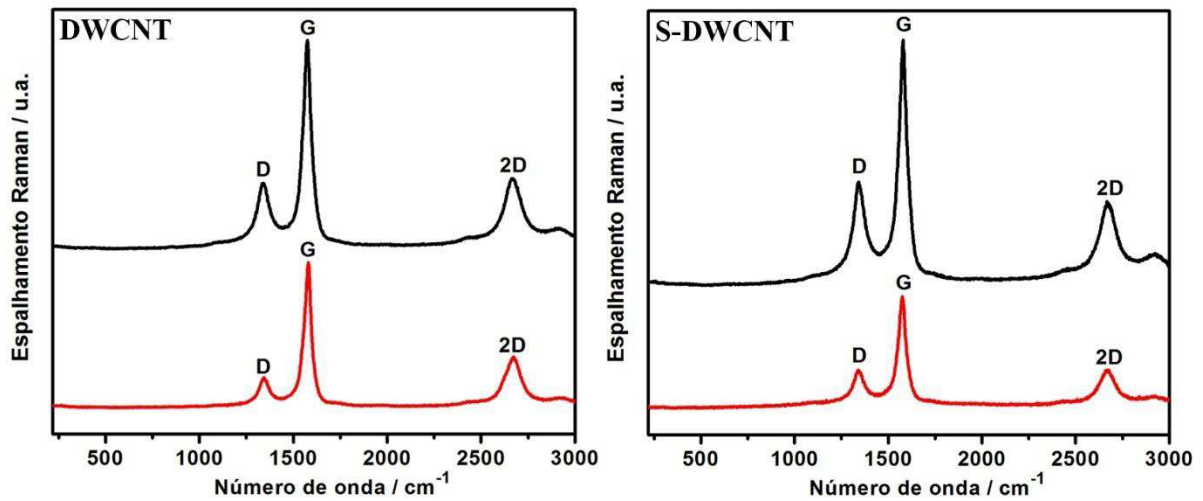
	SW não funcionalizado	SW funcionalizado
Banda RBM	268 e 311 cm ⁻¹	268 e 311 cm ⁻¹
Banda D	1315 cm ⁻¹	1340 cm ⁻¹
Banda G⁻	1540 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹
Banda G⁺	1587 cm ⁻¹	1586 cm ⁻¹
Banda 2D	2618 cm ⁻¹	2618 cm ⁻¹
I_D/I_G	0,055	0,512

Pode-se observar que a razão das áreas entre a banda D e G (I_D/I_G) para SWCNT funcionalizado é bem maior em comparação ao SWCNT não funcionalizado. Isso confirma a maior quantidade de defeitos estruturais presentes nos CNTs funcionalizados, sendo um indicativo de que o processo de funcionalização nas paredes do SWCNT foi efetiva. Outro fato que indica que a funcionalização aconteceu de uma forma efetiva é a mudança de intensidade das bandas, quando se compara o espectro para o CNT funcionalizado e não funcionalizado. Houve a diminuição das bandas RBM, G e 2D e o aumento da banda D, que geralmente aumenta quando se tem o processo de funcionalização, pois está diretamente relacionada a desordem na estrutura destes materiais.

O grau de funcionalização faz com que a banda RBM diminua, podendo até desaparecer de acordo com esse grau de funcionalização. Já a banda G e 2D tornam-se gradativamente menos intensas e um pouco alargadas. Essa redução na amplitude das bandas está relacionada a dois fatores: que a funcionalização covalente destrói parcialmente a estrutura eletrônica do tubo, diminuindo o efeito ressonante do processo Raman dos nanotubos e que as ligações e a simetria dos nanotubos comumente mudam de forma geral após a funcionalização [39].

A seguir são apresentados os espectros Raman obtidos para os DWCNT e S-DWCNT, que se encontram na Figura 18.

Figura 18. Espectros Raman para DWCNT e S-DWCNT, não funcionalizados (—) e após a funcionalização (—).



Fonte: A autora

DWCNT e S-DWCNT apresentaram espectros Raman similares além de exibirem as mesmas bandas. As bandas características destes nanotubos foram as bandas D, G e 2D. Os valores precisos do número de onda de cada banda (2D, D e G) de cada espectro para DWCNT e S-DWCNT e as respectivas razões das áreas entre as bandas D e G, encontram-se nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Número de onda (cm^{-1}) das bandas 2D, D e G, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o DWCNT não funcionalizado e funcionalizado.

	DW não funcionalizado	DW funcionalizado
Banda D	1344 cm^{-1}	1339 cm^{-1}
Banda G	1580 cm^{-1}	1575 cm^{-1}
Banda 2D	2671 cm^{-1}	2668 cm^{-1}
I_D/I_G	0,33	0,50

Tabela 4. Número de onda (cm^{-1}) das bandas 2D, D e G, e a razão das áreas das bandas D e G (I_D/I_G) para o S-DWCNT não funcionalizado e funcionalizado.

	S-DW não funcionalizado	S-DW funcionalizado
Banda D	1338 cm^{-1}	1341 cm^{-1}
Banda G	1574 cm^{-1}	1579 cm^{-1}
Banda 2D	2671 cm^{-1}	2671 cm^{-1}
I_D/I_G	0,44	0,63

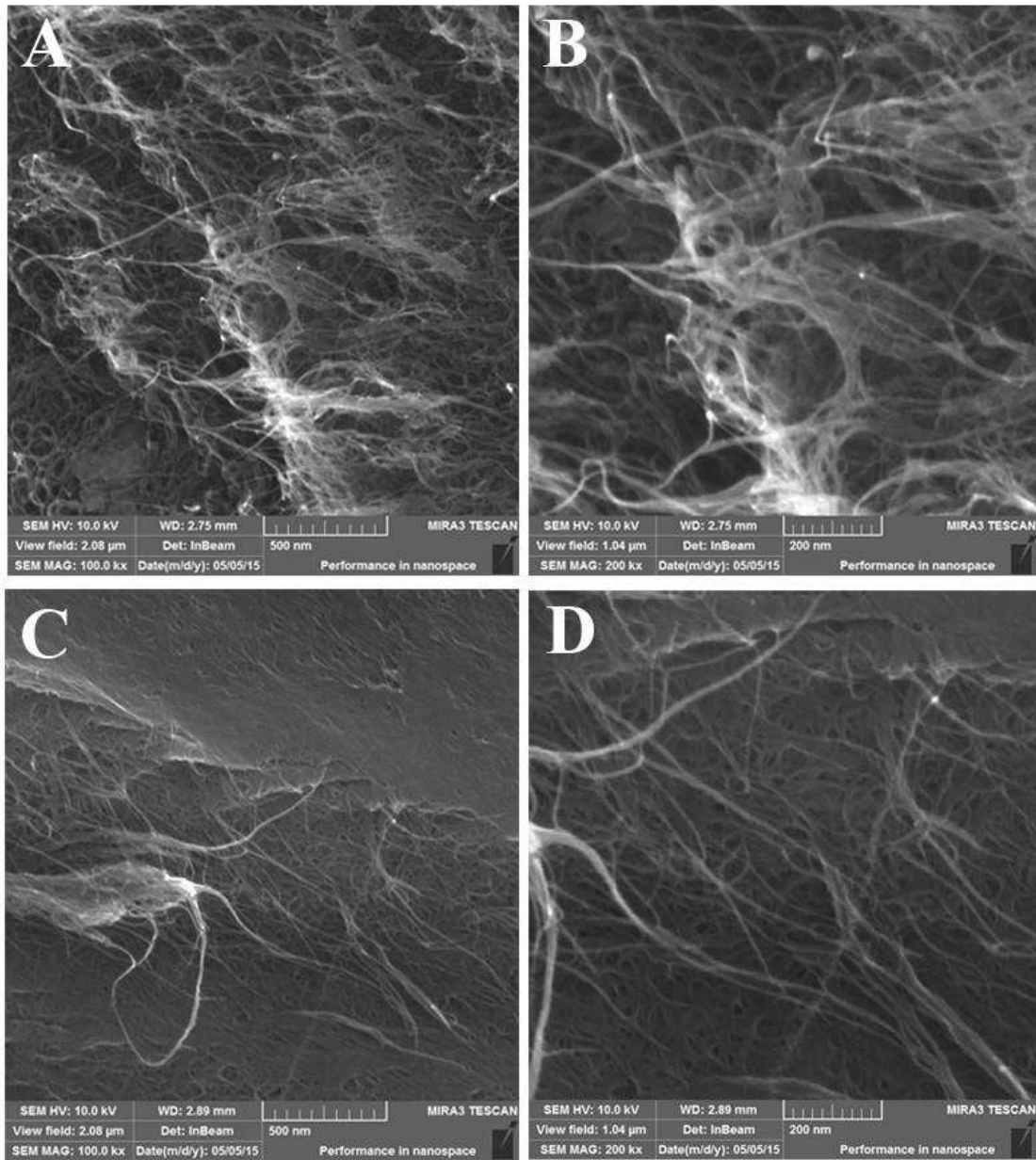
Pode-se observar que as razões das áreas entre as bandas D e G (I_D/I_G) tanto para DWCNT quanto para S-DWCNT funcionalizados é maior em comparação às razões das bandas dos respectivos não funcionalizados, o que indica que há mais defeitos estruturais presentes nos CNTs funcionalizados e isso evidencia que aconteceu o processo de funcionalização nas paredes destes CNTs. Outro fato que comprova que a funcionalização ocorreu de forma efetiva é a alteração na intensidade das bandas, quando se compara os espectros para os CNTs funcionalizados e não funcionalizados.

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

As imagens de microscopia eletrônica de varredura permitem a análise da morfologia dos CNTs. Os diagnósticos de SEM foram feitos para os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados e funcionalizados, a fim de verificar a morfologia destas amostras antes do processo de funcionalização (tratamento ácido) e após esse processo, conferindo se houve alterações expressivas nestes materiais.

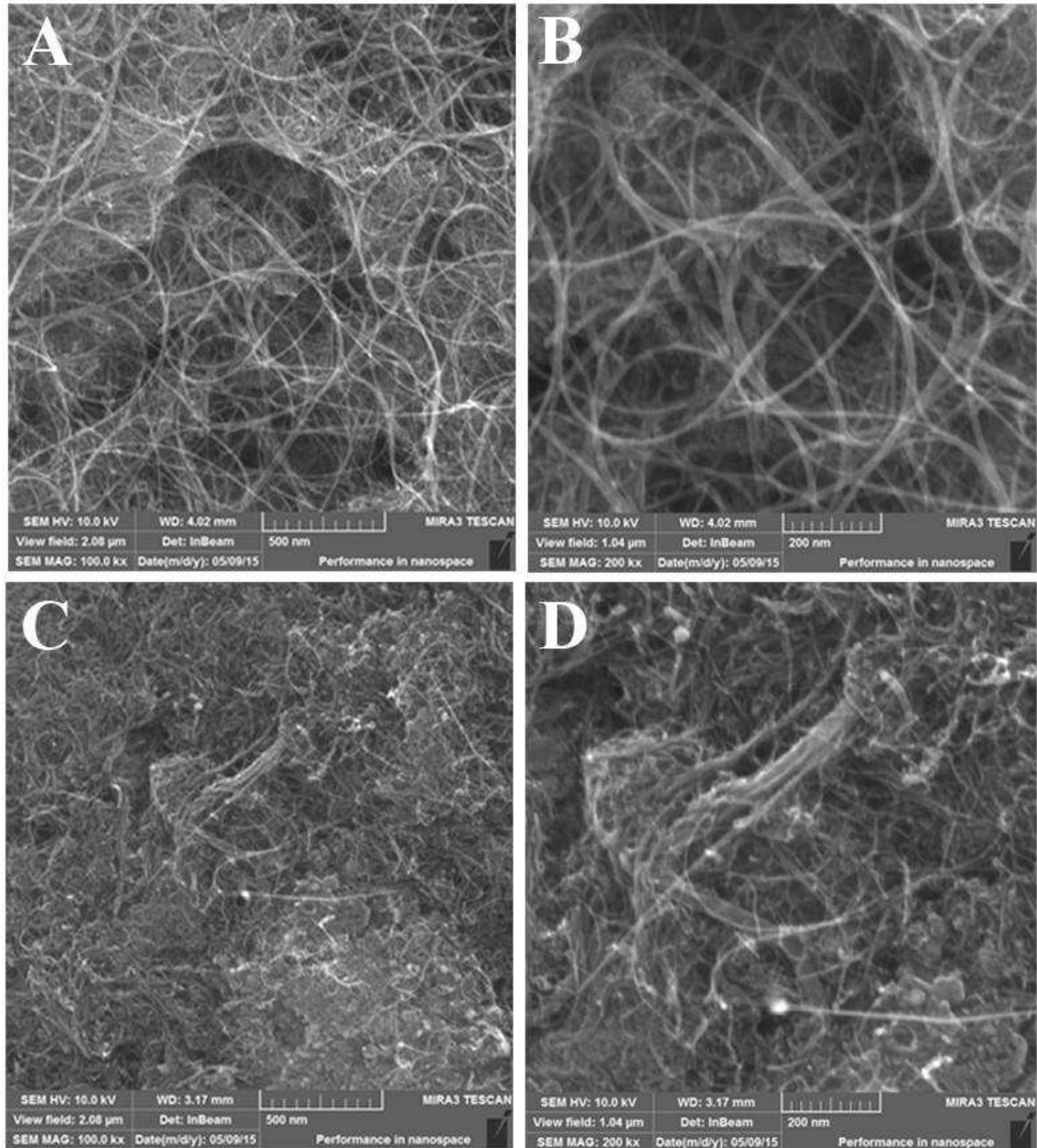
As imagens de SEM para os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT encontram-se nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente.

Figura 19. Imagens de SEM para SWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.



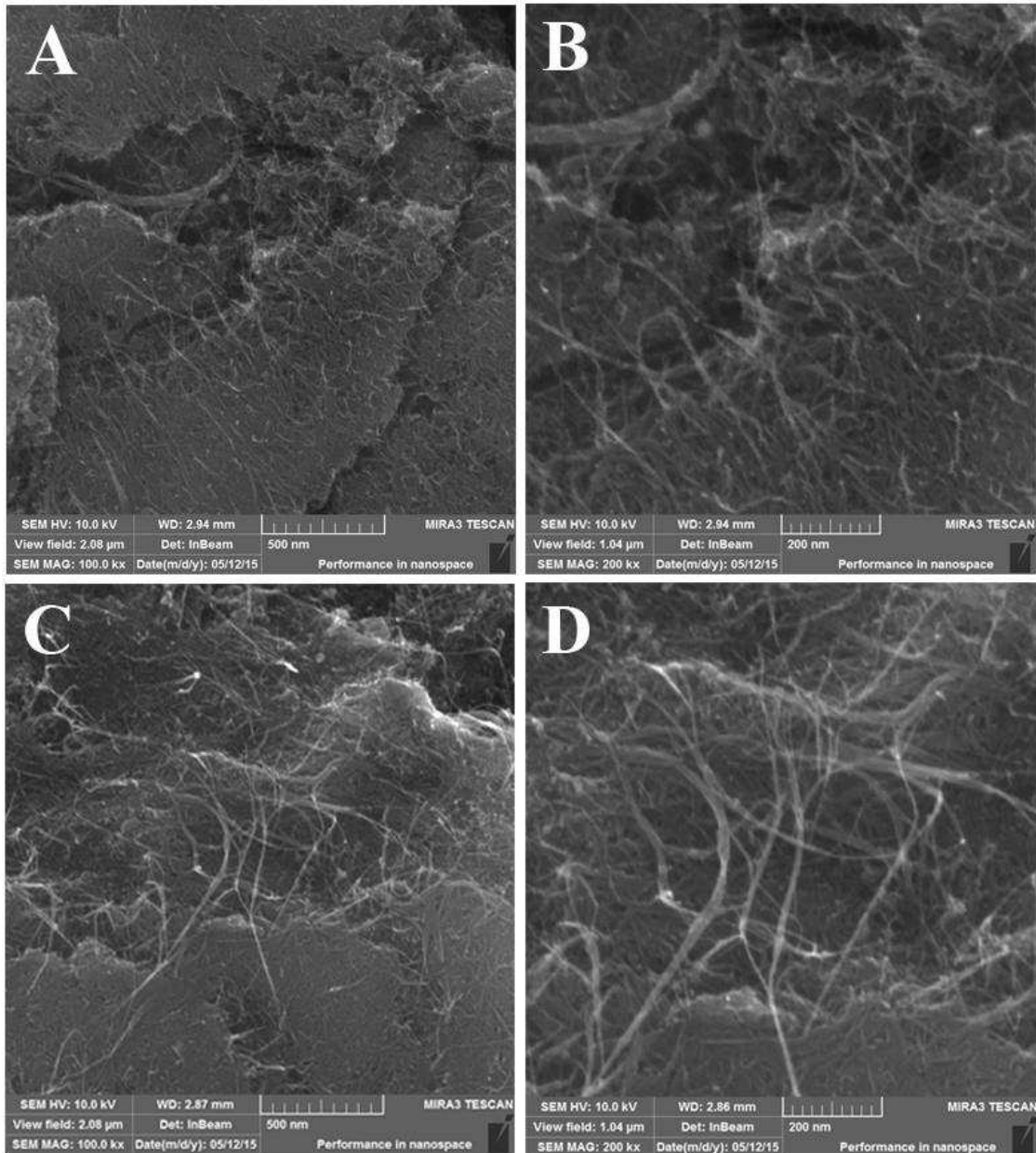
Fonte: A autora

Figura 20. Imagens de SEM para DWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.



Fonte: A autora

Figura 21. Imagens de SEM para S-DWCNT. A e B - CNT não funcionalizado, C e D - CNT funcionalizado.



Fonte: A autora

O objetivo principal deste estudo foi a observação da morfologia dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados. Através das imagens é possível analisar algumas diferenças entre os CNTs.

Para o SWCNT (Figura 19), observa-se que para os CNTs não funcionalizados (A e B) há pontos de maior claridade que podem ser explicados devido à passagem do feixe paralelamente aos tubos ou a incidência do feixe sobre os tubos em posições verticais (com a abertura para cima), além de poder ser atribuída também à presença de alguns metais nas paredes dos tubos. Para este CNT observam-se maiores aglomerações. Já para os SWCNTs funcionalizados (C e D) é possível ver com clareza alguns tubos que se encontram menos aglomerados além de mostrarem estruturas longas e finas [108].

Para o DWCNT (Figura 20) não funcionalizado (A e B) pode-se notar a presença dos CNTs que são vistos com clareza e formando aglomerações. Para o CNT funcionalizado (C e D) observam-se alguns pontos de claridade, e podem ser vistos os tubos também em aglomerados. Já para o S-DWCNT (Figura 21) não funcionalizado (A e B) também nota-se maiores aglomerações, que são vistas com menos intensidade para o CNT funcionalizado (C e D), onde se observam a presença de tubos mais isolados.

Para todos os CNTs pôde-se observar que não houve a decomposição, nem ocorreram grandes mudanças em sua morfologia, confirmando assim a preservação das propriedades morfológicas dos CNTs durante o processo de funcionalização [103].

3.1.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é usada para avaliar reações de decomposição, oxidação e processos físicos de vaporização, sublimação e dessorção. Essa técnica está baseada na mudança de massa de uma amostra que é medida em função da temperatura, nesse processo a amostra é submetida a uma programação controlada. Atualmente essa técnica tem sido bastante utilizada para o estudo do teor de pureza dos CNTs após cada síntese e principalmente após tratamentos químicos para retirada de catalisadores e impurezas [103].

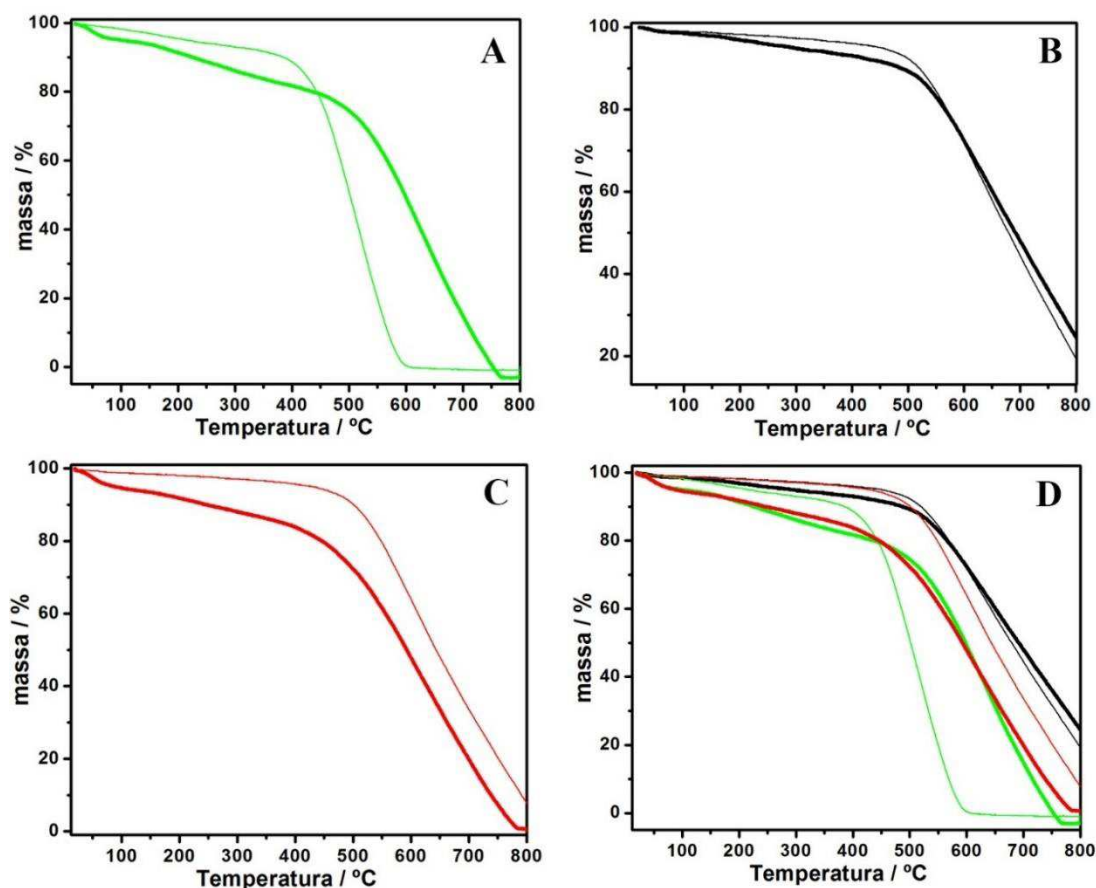
Para CNTs, a termogravimetria pode ser usada para avaliar a resistência térmica da amostra. No caso de CNTs funcionalizados a termogravimetria é comumente usada para avaliar a composição da amostra e a resistência térmica da funcionalização nos CNTs modificados [103].

A análise termogravimétrica foi realizada para os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados e funcionalizados, com o objetivo de avaliar a resistência térmica destes materiais antes do processo de funcionalização e após esse processo.

Foram obtidos gráficos da % de massa em função da temperatura que cada amostra foi submetida, chamado também de TGA ou TG. Através destas análises também é possível a obtenção do gráfico de DTG (Termogravimetria derivativa). Neste trabalho foi apresentado somente o gráfico de TGA.

A Figura 22 mostra os gráficos de TGA obtidos para os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

Figura 22. Gráficos de TGA para (A) SWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—); (B) DWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—); (C) S-DWCNT, não funcionalizado (—), funcionalizado (—) e (D) comparação de todos os CNTs.



Fonte: A autora

Através destes gráficos de TGA é possível obter a temperatura inicial de degradação dos CNTs, que foram adquiridas pelo método da tangente. Já a temperatura máxima de degradação é observada através do gráfico da derivada (DTG), no qual apresentam picos de máximo, sendo exatamente estes picos que indicam as temperaturas máximas de degradação. Esses gráficos não foram apresentados neste trabalho.

Os valores das temperaturas iniciais de degradação (T_i) e das temperaturas máximas de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) dos CNTs não funcionalizados e funcionalizados, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de T_i – Temperatura inicial de degradação em °C e de $T_{m\acute{a}x}$ – Temperatura máxima de degradação °C, para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

Nanotubos	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
SWCNT não funcionalizado	400,8	608,8
SWCNT funcionalizado	387,1	570,8
DWCNT não funcionalizado	483,8	676,1
DWCNT funcionalizado	463,4	653,0
S-DWCNT não funcionalizado	467,3	634,5
S-DWCNT funcionalizado	368,6	606,6

Os decaimentos observados nos gráficos são correspondentes às perdas de massas dos CNTs durante o processo de aquecimento. É possível observar através dos gráficos de TGA que ocorreram pequenas mudanças nos perfis, no qual para o SWCNT houve um deslocamento do gráfico, levando em consideração o material não funcionalizado e o funcionalizado. Já para DWCNT e S-DWCNT observam-se pequenas variações, menores ainda para o DWCNT. Este resultado indica que o ataque ácido para funcionalização dos CNTs foi menos efetivo na estrutura do DWCNT, ou seja, a funcionalização deste CNT deve ter ocorrido em menor intensidade em relação aos outros dois CNTs. Por outro lado, nota-se maior alteração estrutural do SWCNT após funcionalização, uma vez que o perfil termogravimétrico foi bastante alterado após a funcionalização deste CNT. Estes resultados estão de acordo com os valores de I_D/I_G obtidos por espectroscopia Raman, razão que indica maior número de defeitos na estrutura do CNT. Observou-se maior variação de valores de I_D/I_G em ordem decrescente: SWCNT > S-DWCNT > DWCNT.

Avaliando os valores de T_i e $T_{m\acute{a}x}$, observa-se que todos os CNTs seguiram uma tendência, ou seja, as amostras não funcionalizadas apresentam maiores temperaturas tanto inicial como temperatura máxima de degradação, em relação às amostras funcionalizadas. Isto

indica que o material não funcionalizado apresenta uma maior estabilidade térmica, ou seja, sua degradação se inicia em temperaturas mais altas, quando comparado aos materiais funcionalizados, que iniciam sua degradação em temperaturas menores.

Como os nanotubos não funcionalizados (puros) exibem alto grau de organização estrutural, eles apresentam uma temperatura de decomposição acima de 500 °C ocorrendo em único evento. Já os CNTs, que passaram pelo processo de funcionalização, apresentaram valores de temperatura de decomposição menores, ou seja, começam a se degradar em temperaturas menores. Isso acontece porque, de forma geral a funcionalização danifica a estrutura dos CNTs, ou seja, pelo tratamento ácido ocorre a inserção de defeitos e de grupos funcionais como COOH e OH nas paredes dos CNTs, ocasionando assim, uma diminuição na temperatura de degradação, tornando-os menos estáveis [128,129,130].

Como pode ser observado, os CNTs não funcionalizados apresentaram temperaturas maiores de degradação em relação aos CNTs funcionalizados, sendo assim mais estáveis. No entanto, a variação de temperatura não é tão expressiva, mostrando de tal modo que o processo de funcionalização não afetou drasticamente os CNTs, de forma que pode se considerar que os CNTs funcionalizados possuem uma estabilidade térmica favorável. Além disso, as temperaturas em que este material foi submetido neste trabalho não favorece a sua degradação, mantendo assim a sua forma original sem nenhuma alteração.

3.1.5 Análise Elementar

Os testes de análise elementar foram realizados com o intuito de avaliar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio percentuais totais presentes nos CNTs não funcionalizados e nos CNTs funcionalizados. A finalidade principal desse teste foi observar as mudanças nos teores de carbono e oxigênio, depois do processo de funcionalização, para confirmar se realmente houve o acréscimo de oxigênio nos CNTs, evidenciando assim que ocorreu a funcionalização. Outro fato importante foi a observação dos teores de outros elementos, como o hidrogênio, nitrogênio e enxofre. As quantidades de enxofre e nitrogênio obtidas foram valores relativamente baixos e com variações mínimas, desta forma os valores em porcentagem para estes dois elementos foram desconsiderados, já que foram considerados praticamente desprezíveis.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos em % dos elementos carbono, hidrogênio e oxigênio.

Tabela 6. Resultados obtidos pela análise elementar CHNS, para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT não funcionalizados e funcionalizados.

Nanotubos	% C	% H	% O
SWCNT não funcionalizado	91,28	0,46	7,11
SWCNT funcionalizado	69,99	1,17	28,02
DWCNT não funcionalizado	91,44	0,09	8,32
DWCNT funcionalizado	84,97	0,31	14,37
S-DWCNT não funcionalizado	87,56	0,12	12,18
S-DWCNT funcionalizado	73,57	0,72	25,30

Analisando primeiramente os CNTs não funcionalizados, nota-se que a quantidade de carbono presente é significativa, havendo a presença de poucos átomos de hidrogênio, indicando que o material está no seu estado puro. Nota-se também a presença de oxigênio em uma quantidade considerável nos CNTs não funcionalizados, essa presença está relacionada ao processo de fabricação desses materiais.

Considerando os CNTs funcionalizados observa-se que houve mudanças expressivas, principalmente levando em conta a quantidade de carbono e oxigênio. Essa é uma das principais características que indica que realmente ocorreu a funcionalização dos CNTs, ou seja, após passarem por tratamento ácido foram inseridos diferentes grupos em suas paredes, principalmente os carboxílicos, isso porque houve um pequeno aumento da quantidade de átomos de hidrogênio, indicando a presença desses átomos juntamente com os átomos de oxigênio (que ocorreu um aumento considerável) e também ligados aos átomos de carbono.

3.2 OTIMIZAÇÃO DAS DISPERSÕES PARA SWCNT, DWCNT E S-DWCNT

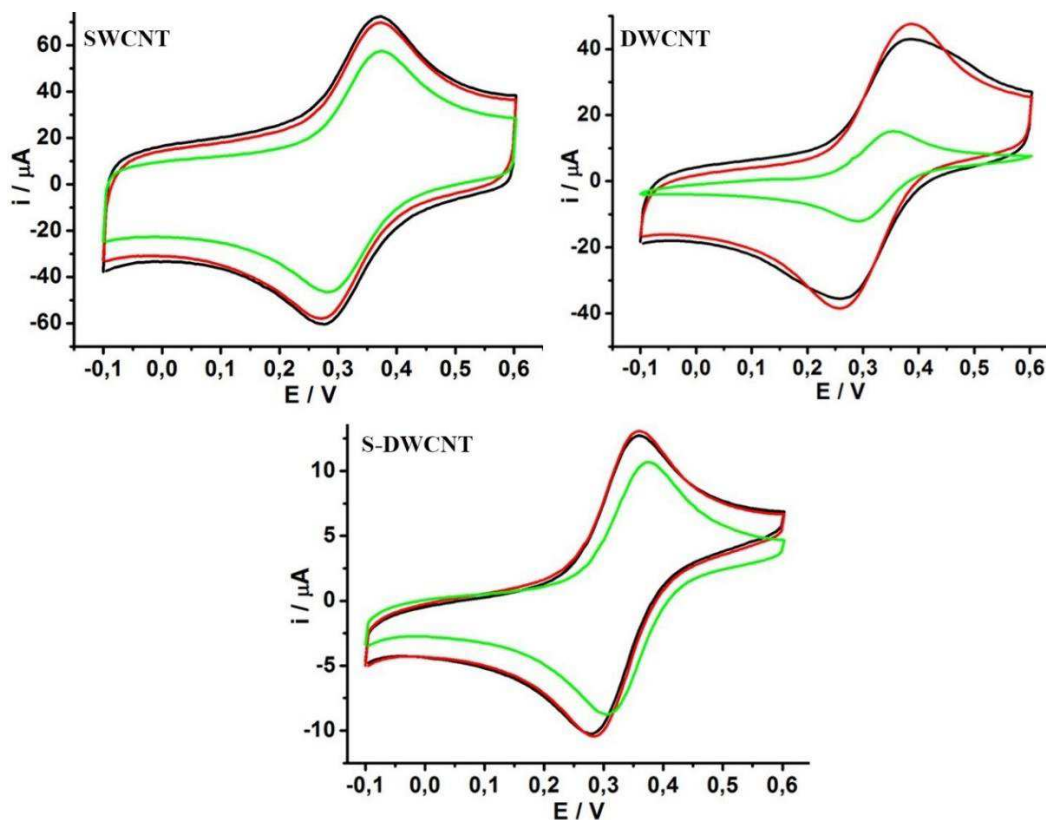
Primeiramente foram otimizadas as dispersões a serem utilizadas dos diferentes CNTs. De princípio tentou-se usar a dispersão de 1,0 mg dos CNTs funcionalizados por 1,0 mL do solvente DMF utilizada em trabalhos anteriores [87,131], no entanto, não foram obtidos resultados satisfatórios para SWCNT e DWCNT em relação à dispersão dos CNTs, ou seja, não foi obtida uma dispersão homogênea mesmo com uso de sonda ultrassônica. Já para o S-

DWCNT ocorreu a dispersão utilizando $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Dessa forma, foram testadas três diferentes dispersões para todos os CNTs, incluindo o S-DWCNT.

Para isso foram feitos voltamogramas cíclicos com os eletrodos modificados com as diferentes dispersões e em seguida foram realizadas curvas de calibração das soluções padrão de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com as mesmas dispersões no intuito de avaliar qual seria a dispersão ideal para ser utilizada. Foram utilizadas dispersões de $0,5$; $0,34$ e $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ de cada CNT no dispersante DMF, ou seja, $1,0 \text{ mg}$ em 2 mL ; $1,0 \text{ mg}$ em $3,0 \text{ mL}$ e $1,0 \text{ mg}$ em $4,0 \text{ mL}$, respectivamente, e somente na curva de calibração das soluções padrão de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ para o S-DWCNT foi incluída também a dispersão de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos por CV nas diferentes dispersões dos SWCNT, DWCNT e S-DWCNT para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferrocianeto de potássio triidratado ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) em BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2.

Figura 23. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes dispersões de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (—); $0,34 \text{ mg mL}^{-1}$ (—) e $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ (—) para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Análise em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2 com a adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Potenciais aplicados de $-0,1$ a $0,6 \text{ V}$, velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



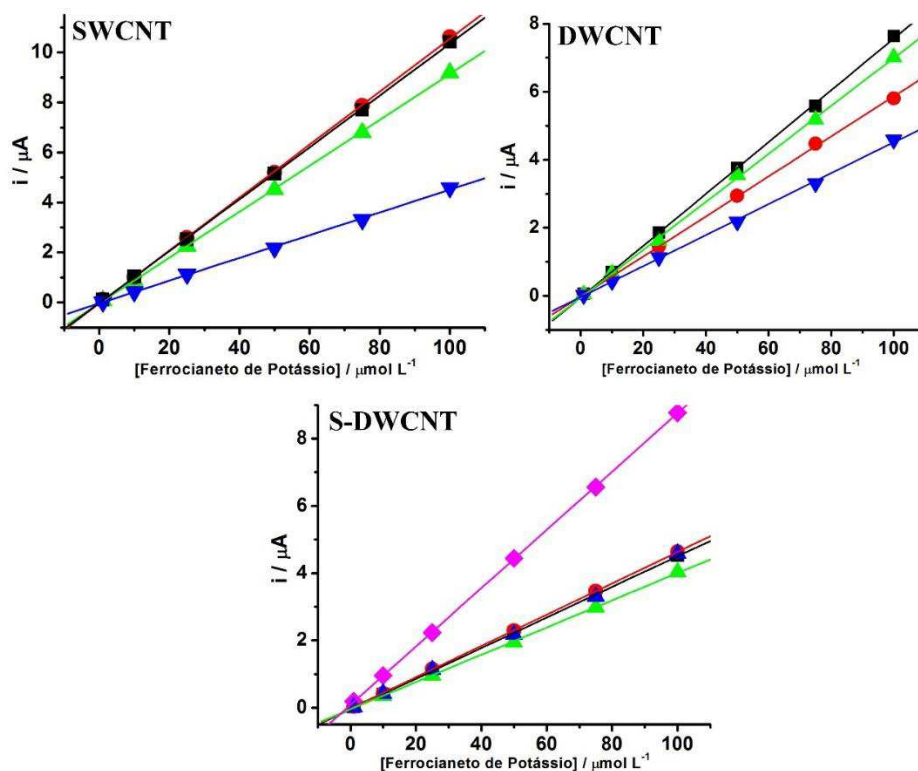
Fonte: A autora

As análises por CV mostram que ocorrem apenas pequenas variações no sinal de corrente considerando as diferentes dispersões para os três CNTs. Observa-se que a dispersão de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ (—) apresentou menor sinal de corrente e as dispersões de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (—) e $0,34 \text{ mg mL}^{-1}$ (—), apresentaram sinais de corrente bastante similares. Por esse motivo foram realizados testes em amperometria afim de garantir qual seria a melhor dispersão a ser utilizada.

Para isso foram feitas curvas com o mesmo analito usado nos testes anteriores, empregando o sistema BIA com os seguintes parâmetros: Potencial de trabalho $0,4 \text{ V}$, volume de injeção $100 \text{ } \mu\text{L}$, velocidade de despejamento $153 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$.

A Figura 24 apresenta a comparação dos resultados obtidos no sistema BIA utilizando como técnica de análise a amperometria, com injeções em triplicata dos padrões do analito nas diferentes dispersões de SWCNT, DWCNT e S-DWCNT e para GCE não modificado.

Figura 24. Comparação entre as curvas de calibração em sistema BIA das soluções padrão de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1, 10, 25, 50, 75$ e $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 2. Dispersões de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (■); $0,34 \text{ mg mL}^{-1}$ (●) e $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$ (▲), 1 mg mL^{-1} (◆), para SWCNT, DWCNT, S-DWCNT. Para comparação: GCE limpo (▼). Potencial de trabalho $0,4 \text{ V}$, volume de injeção $100 \text{ } \mu\text{L}$, velocidade de despejamento $153 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Pela análise das curvas que foram feitas para todos os CNTs observa-se que ocorre uma distinção maior entre o valor de corrente entre algumas das dispersões, dessa forma, foi possível escolher a melhor dispersão a ser utilizada para cada CNT em específico. Para o SWCNT (A) a dispersão de 0,34 mg mL⁻¹ foi a que apresentou uma maior sensibilidade em relação às outras dispersões. Já para o DWCNT (B) a melhor dispersão foi de 0,5 mg mL⁻¹ que apresentou um aumento de corrente considerável em relação às outras dispersões. Para o S-DWCNT (C) foi estudada uma dispersão a mais em relação aos outros CNT, isso porque se observou que as dispersões estudadas apresentaram praticamente os mesmos valores de corrente e próximos dos valores registrados em GCE limpo. Dessa forma, incluiu-se no estudo a dispersão de 1,0 mg mL⁻¹ que havia funcionado somente para este CNT e, realmente, esta condição foi a que apresentou maior sinal de corrente. Dessa forma as melhores dispersões para todos os CNTs foram escolhidas para serem utilizadas em todos os demais testes.

3.3 ESTUDO DA ÁREA ATIVA PARA GCE E GCE MODIFICADO COM SWCNT, DWCNT E S-DWCNT

Posteriormente à otimização da condição de dispersão dos CNTs e as caracterizações dos mesmos, foi realizado o estudo da área ativa do GCE com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, além de GCE não modificado para comparação. Para isso, o GCE foi modificado com os três CNTs diferentes e analisados separadamente utilizando as dispersões específicas, citadas anteriormente.

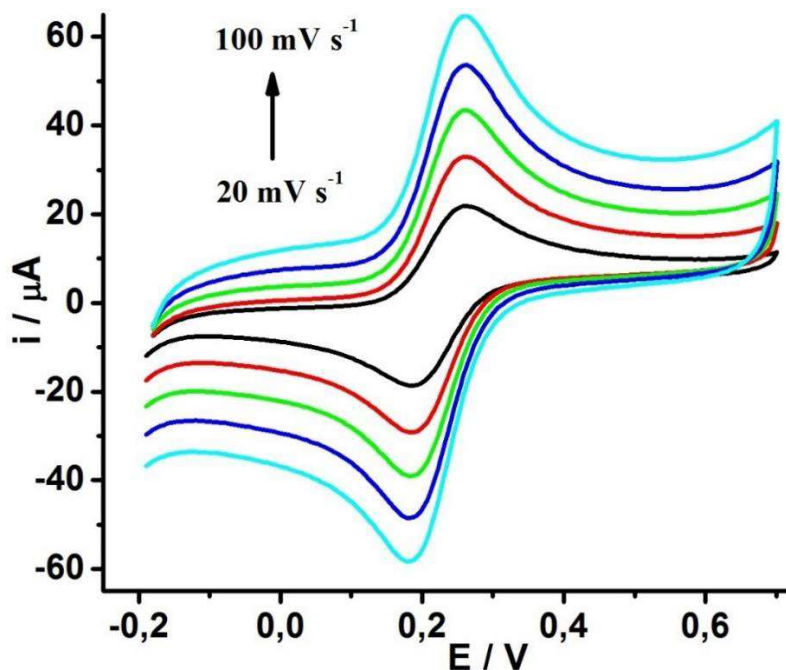
Para esse estudo foi utilizada a técnica de CV, na qual utilizou-se uma solução de K₄[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ variando-se o potencial de -0,2 a 0,7 V. Para a realização dos cálculos foi empregada a equação de Randles-Sevcik que é rearranjada de forma a isolar o termo referente à área na equação, para se estimar a área efetiva do eletrodo, expressa pela equação (1):

$$A = \frac{ip}{v^2} \times \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C_0} \quad (1)$$

Sendo: *ip* - corrente de pico em amperes; *n* - número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional); *A* - área do eletrodo (cm²); *D* - coeficiente de difusão (cm² s⁻¹); *C*₀ - concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³) e *v* = velocidade de varredura (V s⁻¹)

Para isso foram feitas varreduras em diferentes velocidades: 20, 40, 60, 80 e 100 mV s^{-1} . Este estudo foi feito para todos os CNTs e também para o GCE não modificado, no entanto são apresentados somente os voltamogramas cíclicos para o SWCNT (Figura 25).

Figura 25. Voltamogramas cíclicos do SWCNT para o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, realizado em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidades de varredura: 20, 40, 60, 80 e 100 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Utilizando a equação de Randles-Sevcik para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, as variáveis são: $n = 1$, $C_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, e o coeficiente de difusão do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em meio de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que é igual a $6,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [132].

O valor de área ativa foi estimado para o GCE não modificado e GCE com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7, na qual foram colocadas informações relevantes como os potenciais de pico anódico e catódico, como também o valor da variação destes potenciais de pico. Os valores de corrente dos picos anódicos e catódicos também foram apresentados, para serem comparados. Esses dados foram recolhidos considerando uma velocidade de varredura mediana, sendo esta de 40 mV s^{-1} , avaliando todas as modificações realizadas e o GCE não modificado. Esses dados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos para corrente de pico anódica (I_{pa}) e corrente de pico catódica (I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), variação de potencial entre o pico catódico e anódico (ΔE), e área efetiva (A) para GCE limpo e modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Valores recolhidos na velocidade de varredura de 40 mV s^{-1} .

Eletrodos	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pc} / \mu\text{A}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E / \text{V}$	A / mm^2
GCE	4,642	-4,566	0,333	0,142	0,191	5,172
SWCNT	27,35	-27,85	0,258	0,187	0,071	20,756
DWCNT	24,09	-22,54	0,273	0,177	0,096	13,316
S-DWCNT	20,35	-22,60	0,298	0,157	0,141	15,168

Os valores expressados na Tabela 7 demonstram que há diferenças entre o GCE não modificado comparado com as modificações que foram realizadas. Observa-se uma diminuição do valor de ΔE , que indica maior reversibilidade eletroquímica para o par redox estudado, ou seja, os SWCNT, DWCNT e S-DWCNT facilitaram o processo de transferência de elétrons entre a espécie e o eletrodo. Além disso, notou-se grande aumento de corrente com os eletrodos modificados com CNTs, o que é indicativo do aumento da área eletroativa de todos os eletrodos modificados em relação ao GCE limpo. Este parâmetro deve ser discutido mais adiante frente ao estudo da oxidação eletroquímica de dopamina e catecol.

O aumento da área eletroativa foi cerca de 4 vezes maior para a modificação com SWCNT, 3 vezes para S-DWCNT e 2,5 vezes para DWCNT. Este aumento de área eletroativa é proporcional às dimensões de cada CNT, descritas na parte experimental.

3.4 ESTUDO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

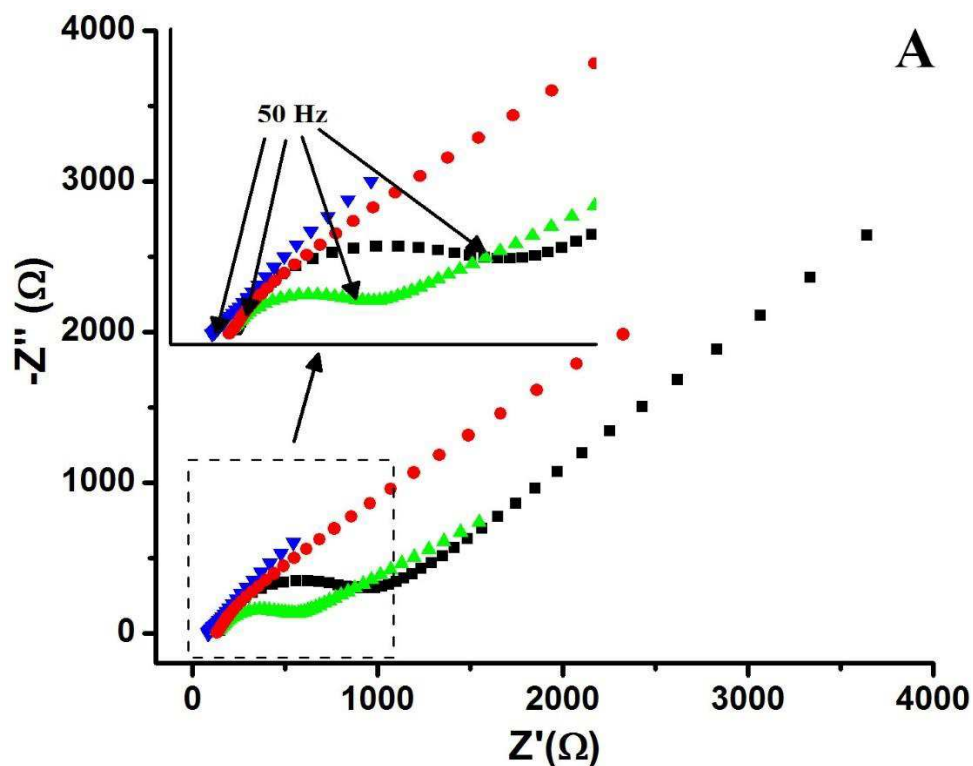
Diferentes materiais podem ser usados para revestir a superfície do eletrodo, como polímeros condutores, surfactantes, nanomateriais semicondutores, etc. Tais materiais podem mudar a capacitância da dupla camada e a resistência à transferência de elétrons interfacial do eletrodo correspondente [133]. Dessa forma, a espectroscopia de impedância pode revelar as mudanças interfaciais advindas do processo de modificação da superfície dos eletrodos.

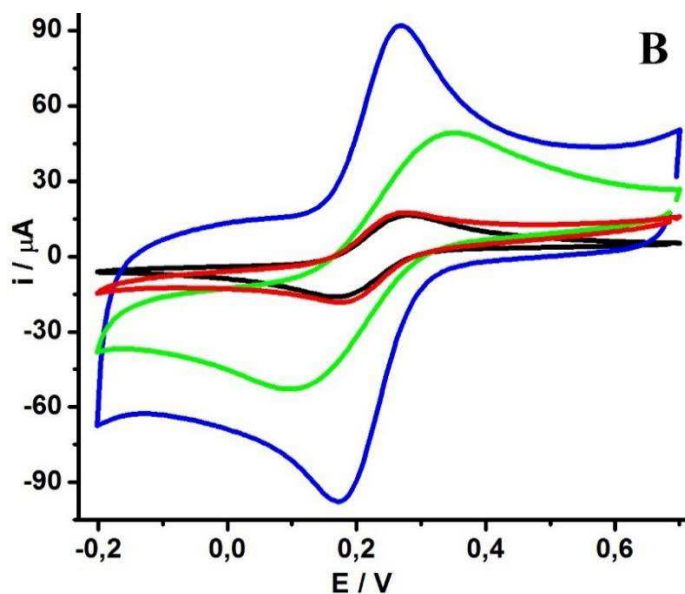
Após as otimizações das dispersões específicas para cada CNT e estudo da área ativa destes, fez-se o estudo da impedância. Tais estudos foram realizados com o intuito de

analisar-se a superfície do GCE não modificado e após a modificação com os CNTs, investigando as alterações interfaciais fornecidas pela modificação do GCE com os diferentes CNTs e também avaliar as propriedades de transferência de elétrons nestes eletrodos.

Os testes foram realizados fazendo-se uso da técnica de EIS, utilizando o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de KCl. Os gráficos de Nyquist obtidos por meio de medições de EIS e os voltamogramas cíclicos para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT são representados na Figura 26.

Figura 26. (A) Espectro de impedância obtido em 1 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos realizados em GCE modificado com SWCNT (\blacktriangledown), DWCNT (\blacktriangle), S-DWCNT (\bullet) e GCE limpo (\blacksquare). Step potencial: $0,22 \text{ V}$; frequência de $0,1$ a 20 kHz como um sinal de amplitude $0,01 \text{ mV}$ com 10 pontos de frequência por década. (B) Voltamogramas cíclicos correspondentes às modificações realizadas em GCE com SWCNT (---), DWCNT (---), S-DWCNT (---) e GCE (---). Potenciais: $-0,2$ a $0,7 \text{ V}$; velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .





Fonte: A autora

Os gráficos de impedância mostram diferentes perfis obtidos para GCE e para as modificações realizadas neste eletrodo.

A parte do gráfico que apresenta um semicírculo (altas frequências) e a parte linear (baixas frequências) da curva de Nyquist representam o processo limitado pela transferência de elétrons e o processo limitado pela difusão, respectivamente [134]. A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, já em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa (difusão) [104].

Na Figura 26, nota-se que o GCE não modificado (■) apresentou um semicírculo mais expressivo, em relação às modificações, na região de frequência alta que mostra uma resistência significativa para o processo de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, ou seja, o processo de transferência de elétrons não é facilitado, ocorrendo mais lentamente.

Já para o GCE modificado notam-se diferenças grandes em relação ao GCE não modificado, nos quais é apresentada apenas uma pequena região com um semicírculo para o DWCNT (▲) e S-DWCNT (●) enquanto que para o SWCNT (▼) observa-se praticamente uma linha reta. Isso indica que os filmes dos CNTs na superfície do eletrodo proporcionam uma baixa impedância e quanto menor o semicírculo menor será a resistência à transferência de elétrons, nesse caso o SWCNT apresentou a menor impedância.

O que comprova os dados obtidos são os voltamogramas apresentados na parte B da Figura 26, os quais os resultados obtidos pela impedância corresponderam, mostrando que para o SWCNT (—) há a menor impedância, permitindo assim a maior transferência de elétrons e conseqüentemente aumentando os valores de corrente nos voltamogramas cíclicos,

assim como aconteceu para as demais modificações. Somente para S-DWCNT que os valores de corrente foram menos consideráveis, sendo pouco maiores em comparação com GCE, no qual para a transferência eletrônica não é tão facilitada resultando em menores valores de corrente.

A baixa impedância dos filmes de CNT na superfície do eletrodo é devido à própria natureza desses materiais que são ótimos condutores, indicando assim que os CNTs na superfície do eletrodo propiciam uma maior velocidade de transferência de elétrons, ou seja, é fornecida uma menor resistência para a transferência de elétrons, o que resulta nos maiores sinais de corrente obtidos por CV e amperometria.

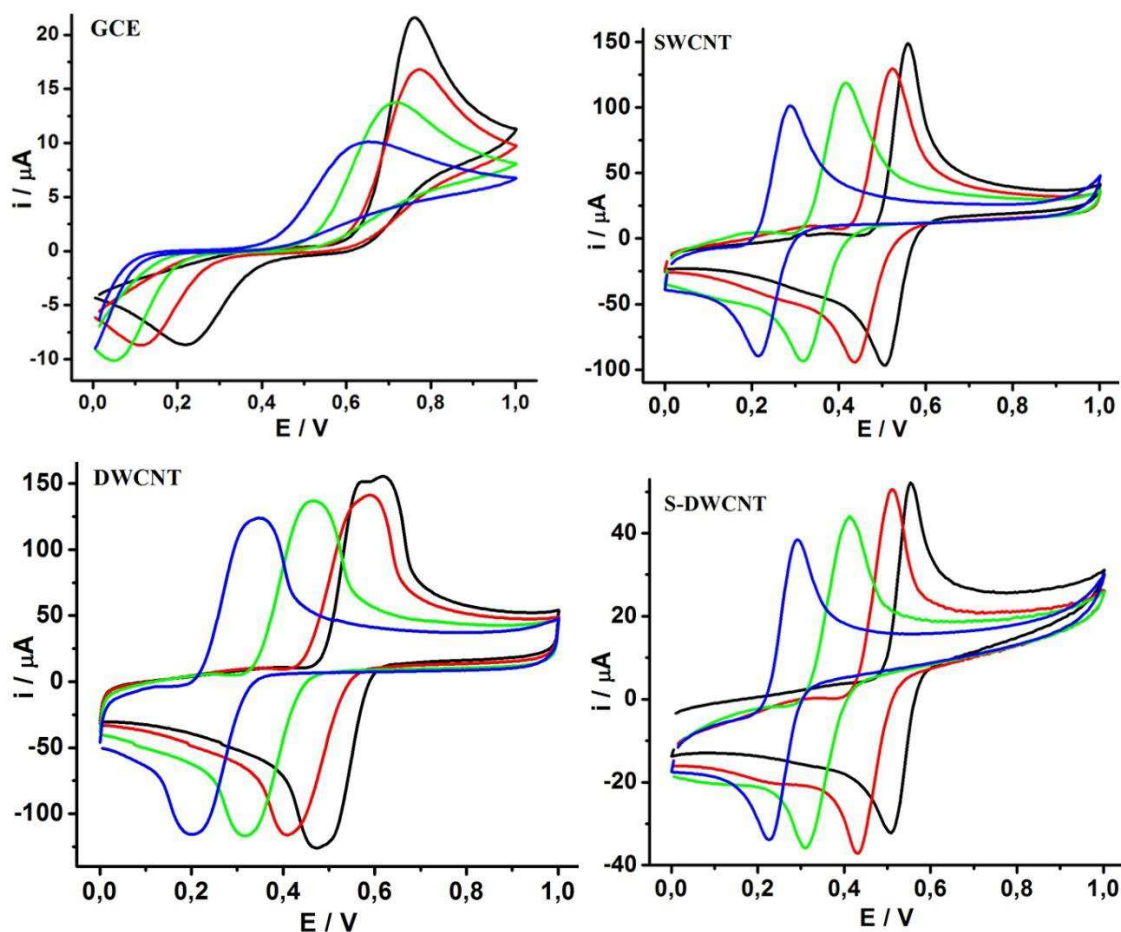
3.5 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM GCE E GCE MODIFICADO COM SWCNT, DWCNT E S-DWCNT

Após todas as otimizações das dispersões dos CNTs e do estudo da área ativa e impedância, foi feito o estudo de qual o eletrólito a ser usado nas análises e qual o valor de pH apropriado e ideal para estes estudos. Foram analisados quais os melhores pHs para CT e DP, frente às modificações realizadas no GCE com os três diferentes CNTs e em GCE não modificado. Os resultados serão apresentados separadamente para CT e DP.

3.5.1 Estudo do pH e Eletrólito - CT

Inicialmente, a oxidação eletroquímica de CT foi estudada utilizando GCE não modificado e modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. O estudo foi feito em diferentes soluções tampão em pHs distintos, sendo estas soluções: tampão BR pH 2,0; 4,0 e 6,0 e solução de ácido perclórico (HClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 27 apresenta os respectivos voltamogramas para estas soluções, todas contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT, para GCE limpo e modificado com todos os CNTs.

Figura 27. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo de pH em GCE, e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 (—); $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—) e 6,0 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , potenciais aplicados de 0 a $1,0 \text{ V}$.

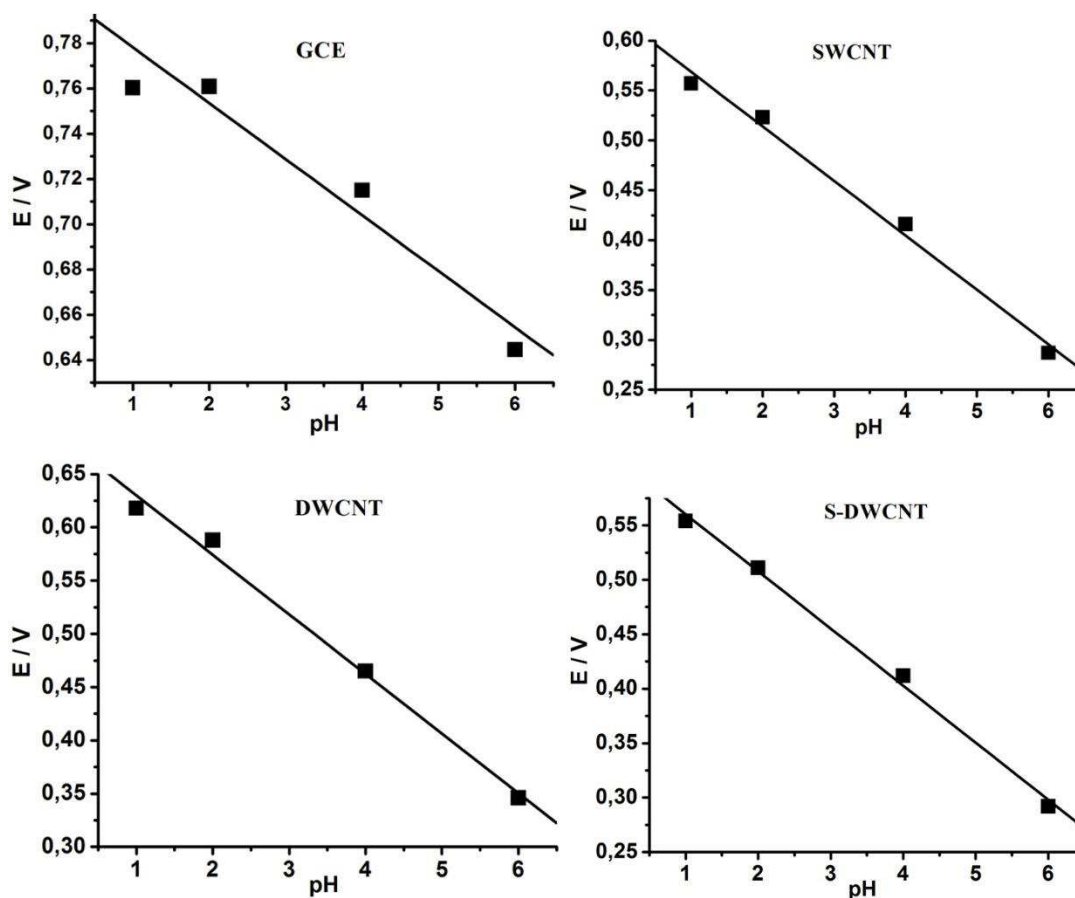


Fonte: A autora

Com a análise do estudo do pH para CT, nota-se que em todos os casos, quando se utilizou GCE e GCE modificado com os CNTs, ocorre um deslocamento no pico de oxidação e no pico de redução para todos os valores de pH que foram utilizados, e que esse deslocamento ocorreu à medida que houve o aumento do pH. As respostas voltamétricas obtidas em solução de HClO_4 e tampão BR utilizando pHs distintos mostram forte evidência de que o mecanismo da oxidação eletroquímica de CT é dependente do pH, isso porque à medida que o pH foi aumentado, observou-se um deslocamento no potencial de pico para valores de potencial menos positivos. Observa-se também na Figura 27, que os maiores valores de corrente de pico anódica foram para a solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o que evidencia uma maior transferência de carga entre o eletrodo e o CT para este eletrólito.

Portanto, esta solução foi escolhida para as demais análises de CT. Gráficos dos valores de potencial de pico em função dos valores de pH dos dados obtidos nos eletrodos modificados e não modificado são apresentados na Figura 28.

Figura 28. Representação gráfica dos valores do potencial de pico anódico em função do pH, para CT, em solução de HClO_4 (pH 1,0) e tampão BR (pH 2, 4, 6).



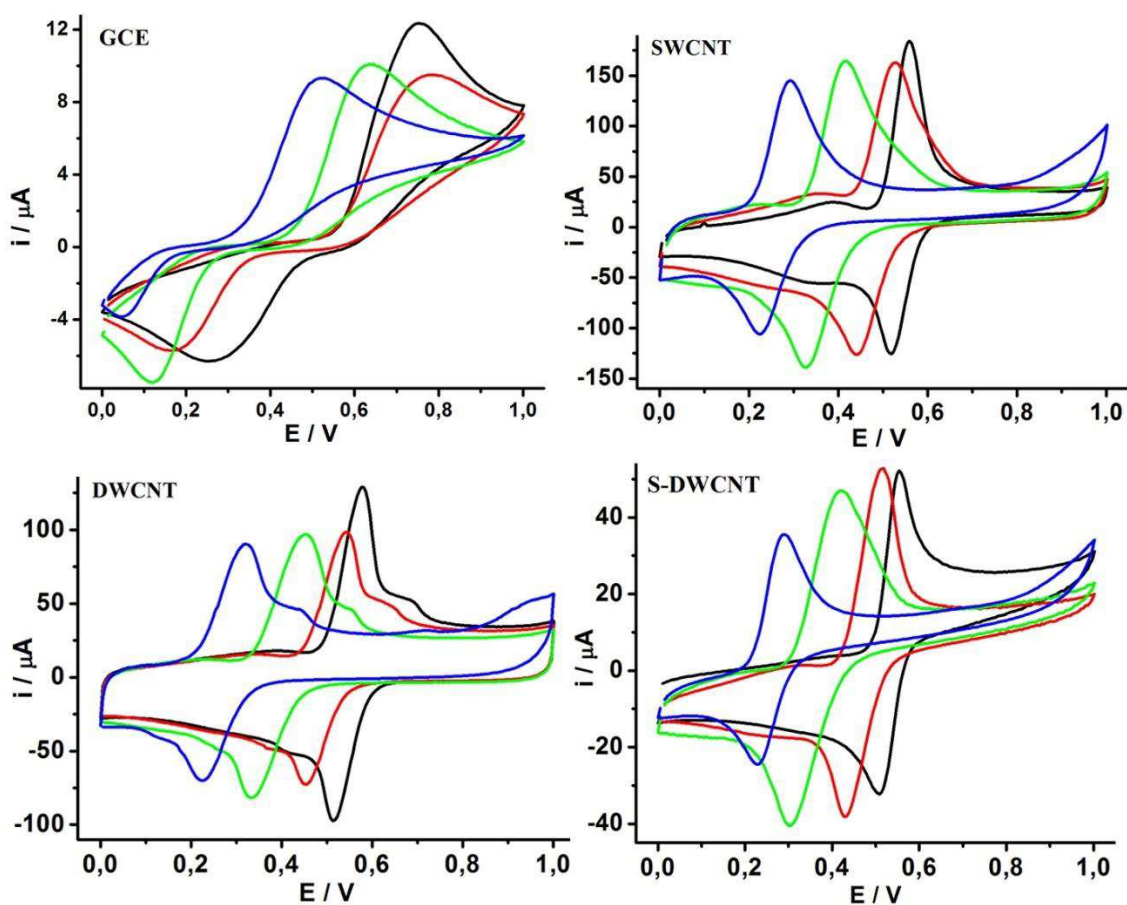
Fonte: A autora

Os gráficos do potencial de pico *versus* os valores de pH para CT, na Figura 28, apresentaram coeficientes angulares de 0,0239 V para GCE e 0,0546, 0,0559 e 0,0524 V para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, por unidade de pH, respectivamente. Esses valores estão próximos ao valor de 0,059 V, o que indica que o mesmo número de prótons e elétrons está envolvido no processo de eletro-oxidação do CT, o que realmente acontece, como foi mostrado anteriormente na Figura 7, em que o mecanismo de oxidação eletroquímica do CT envolve 2 elétrons e 2 prótons.

3.5.2 Estudo do pH e Eletrólito - DP

O estudo do eletrólito e do pH ideal também foi realizado para a DP, no qual sua oxidação eletroquímica foi estudada utilizando GCE não modificado e modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. O estudo foi feito nas mesmas soluções utilizadas para a análise de CT, sendo estas, tampão BR pH 2,0; 4,0 e 6,0 e solução de ácido perclórico (HClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 29 apresenta os respectivos voltamogramas para estas soluções, todas contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DP.

Figura 29. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo de pH em GCE, e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 (—); $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—) e 6,0 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , potenciais aplicados de 0 a $1,0 \text{ V}$.



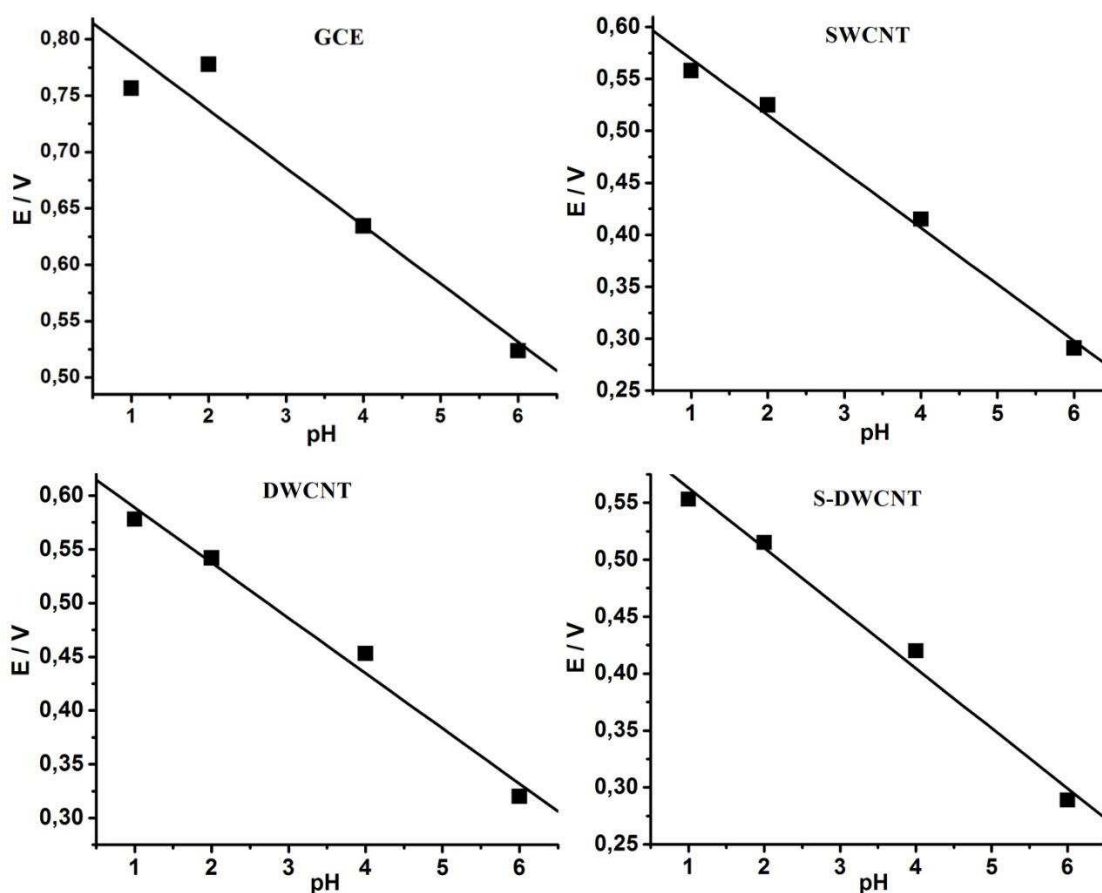
Fonte: A autora

Com a análise do estudo do pH para DP, notam-se similaridades entre os testes de pH para CT, no qual em todos os casos estudados (GCE, GCE modificado com os CNTs)

acontece o deslocamento no pico de anódico e no pico catódico para valores menores, à medida que houve o aumento do pH. Isso mostra que o mecanismo da oxidação eletroquímica da DP também é dependente do pH. Assim como para o CT, os maiores valores de corrente de pico anódica para DP foram obtidos para a solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mostrando que a transferência eletrônica é facilitada em eletrólito contendo HClO_4 . Portanto, a solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi escolhida para as demais análises de DP.

Dessa forma, todos os valores de potencial de pico obtidos foram plotados contra os valores de pH e os resultados obtidos são mostrados na Figura 30.

Figura 30. Representação gráfica dos valores do potencial de pico anódico em função do pH, para DP, em solução de HClO_4 (pH 1,0) e tampão BR (pH 2, 4, 6).



Fonte: A autora

Os gráficos do potencial de pico *versus* os valores de pH para DP, na Figura 30, apresentaram declives de $0,0514 \text{ V}$ para GCE e $0,0542$, $0,0514$ e $0,0527 \text{ V}$ para SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, por unidade de pH, respectivamente. Esses valores obtidos, assim

como para CT, se aproximam do valor teórico de 0,059 V, o que indica que o mesmo número de prótons e elétrons está envolvido no processo de eletro-oxidação da DP, como foi mostrado por Oliveira [80], cujo mecanismo envolve 2 elétrons e 2 prótons no processo da oxidação eletroquímica da DP.

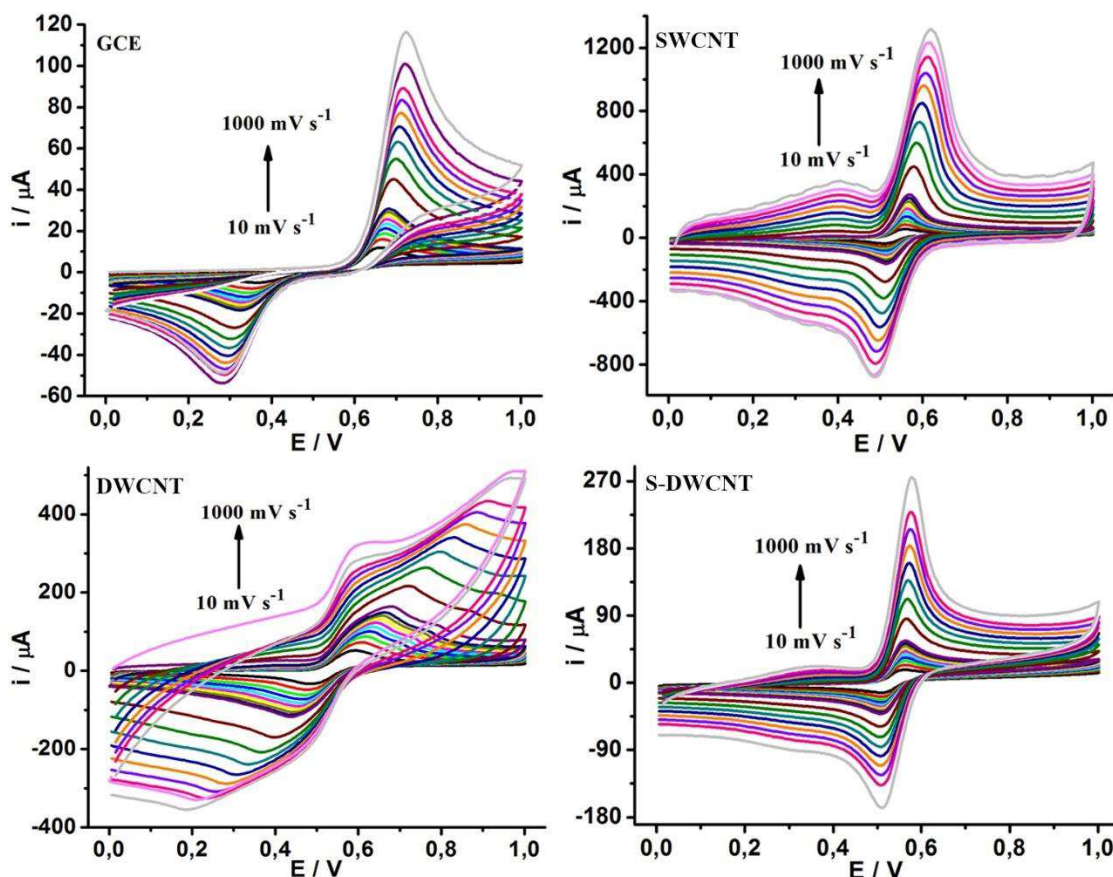
3.6 ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA E INVESTIGAÇÃO DO TRANSPORTE DE MASSA

Após o estudo e a escolha do eletrólito a ser utilizado, foram realizados voltamogramas em meio de HClO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura utilizando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, para a avaliação do efeito da velocidade de varredura na oxidação de CT e DP nas superfícies modificadas com CNTs. Este estudo foi feito também em GCE não modificado para ser feita a comparação dos resultados obtidos. As VV estudadas foram de 10 a 1000 mV s^{-1} . Para melhor explicação, o estudo da velocidade de varredura e a investigação do transporte de massa de CT e DP foram separados em tópicos.

3.6.1 Velocidade de Varredura - CT

A Figura 31 apresenta os voltamogramas cíclicos correspondentes a diferentes velocidades de varredura para CT em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

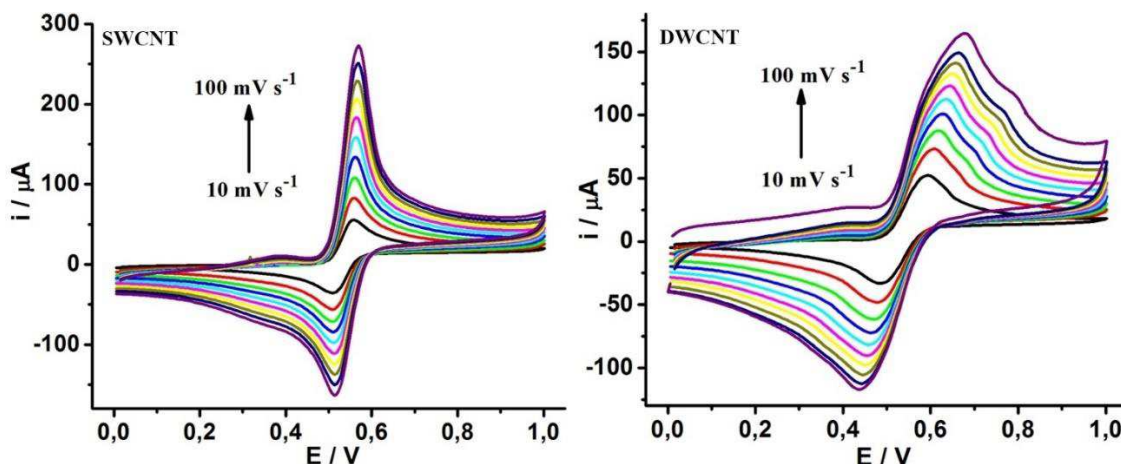
Figura 31. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes velocidades de varredura para: GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S- DWCNT, utilizando como eletrólito suporte a solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT.



Fonte: A autora

Para o estudo da velocidade de varredura para CT (Figura 31), a princípio observa-se que há o aumento de corrente para todas as modificações que foram realizadas no GCE. O estudo da velocidade de varredura em GCE foi mostrado para a comparação entre as modificações que foram realizadas, indicando que todas as modificações levaram a um ganho de corrente considerável para CT, além de propiciarem o aumento da reversibilidade. Neste estudo, nota-se um comportamento diferente para o DWCNT durante a varredura de potenciais, no qual os picos de oxidação e redução para CT não se apresentam definidos. Para o SWCNT observou-se também o surgimento de um pico, por volta de 0,4 V. Para melhor análise foram registrados os voltamogramas cíclicos para SWCNT e DWCNT de 10 a 100 mV s^{-1} , com o intuito de analisar o comportamento do analito em velocidades de varredura menores, os quais são mostradas na Figura 32.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} para GCE modificado com SWCNT e DWCNT. Adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora

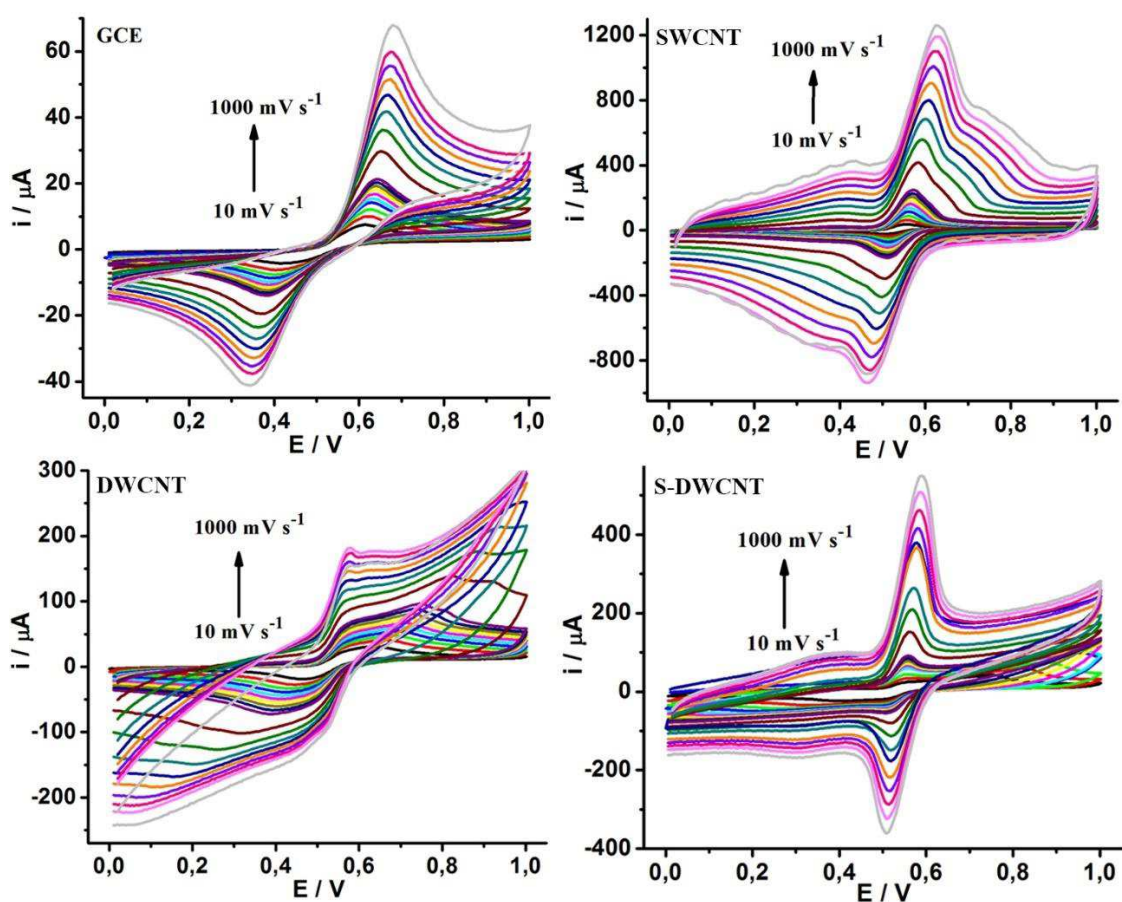
Observando a Figura 32, verifica-se que em velocidades menores para SWCNT há também um pequeno pico em aproximadamente 0,4 V que é intensificado em velocidades maiores, como foi notado na Figura 31. Esse pico pode ser devido ao surgimento de outro processo que ocorre na superfície do GCE modificada com SWCNT. No estudo do valor de pH, Figura 27, também pode-se observar a presença desse pequeno pico por volta do potencial de 0,4 V.

Já para o DWCNT em velocidades menores o comportamento dos voltamogramas cíclicos é diferente, apresentando perfis mais bem definidos. Nota-se, na Figura 31, que em velocidades maiores, para CT em DWCNT, os voltamogramas cíclicos ficam inclinados, indicativo da dificuldade na transferência de elétrons, enquanto que em velocidades menores, os voltamogramas cíclicos adquirem comportamento normal observado na Figura 32. O que pode ser observado é a presença de um pico pouco intenso, próximo a 0,8 V (que tem potencial deslocado à medida que a velocidade diminui), nos voltamogramas cíclicos, o que provavelmente seja característico do material na presença de CT, pois, na Figura 27, quando se estudou o pH, nota-se um pequeno pico próximo a 0,7 V nos voltamogramas cíclicos para a solução de HClO_4 , similar aos picos verificados na Figura 32 para DWCT.

3.6.2 Velocidade de Varredura - DP

A Figura 33 apresenta os voltamogramas cíclicos correspondentes a velocidade de varredura para DP em GCE e GCE modificado com o SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

Figura 33. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das diferentes velocidades de varredura para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, utilizando para a análise solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DP.



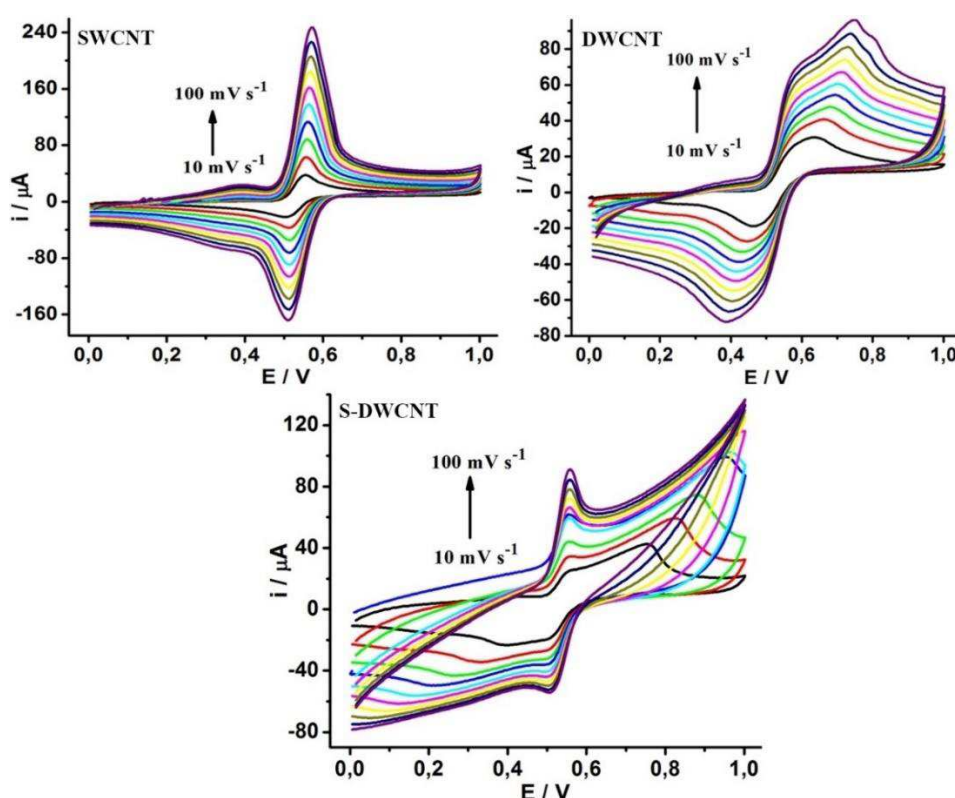
Fonte: A autora

No estudo da velocidade de varredura para DP, assim como para CT, observou-se acréscimo de corrente para todas as modificações que foram realizadas no GCE em comparação com o estudo feito em GCE limpo, e também induziram ao aumento da reversibilidade.

Neste estudo nota-se também um comportamento distinto para o DWCNT durante a varredura de potenciais, com o aparecimento de outros processos em potenciais mais positivos

e negativos. Da mesma forma, para o SWCNT observou-se também o surgimento de picos de baixa intensidade próximos de 0,4 e 0,8 V. Já para o S-DWCNT nota-se apenas uma inclinação mínima dos voltamogramas cíclicos de maior velocidade de varredura, sendo este um comportamento diferente do que foi observado para CT. Para fazer-se uma análise mais detalhada dos processos que ocorrem em velocidades menores e para melhor observação dos mesmos, foram apresentados na Figura 34 os voltamogramas cíclicos para SWCNT e DWCNT de 10 a 100 mV s^{-1} , também com o intuito de avaliar o comportamento do analito em função das modificações realizadas no GCE.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos correspondentes ao estudo das velocidades de varredura, de 10 a 100 mV s^{-1} , para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de 1,0 mmol L^{-1} de DP em HClO_4 0,1 mol L^{-1} .



Fonte: A autora

A análise dos voltamogramas cíclicos de 10 a 100 mV s^{-1} revela que, em velocidades menores, o pequeno pico em aproximadamente 0,4 V também pode ser visto no eletrodo modificado com SWCNT, no entanto, com menor intensidade do que em velocidades maiores, como foi notado na Figura 33. Já o pico que foi observado em aproximadamente 0,8 V não está mais presente nos voltamogramas cíclicos de menor velocidade de varredura

(assim como nota-se na Figura 29 no estudo de pH). Esse pico pode ser devido ao surgimento de um processo distinto que ocorre na superfície do GCE com os CNTs.

Para o DWCNT o comportamento observado para DP foi semelhante ao obtido para CT, no qual os voltamogramas cíclicos apresentaram perfis bastante distintos. Quando se observa os voltamogramas cíclicos em velocidades menores para este CNT, nota-se que os perfis mudam completamente, apresentando picos mais definidos de oxidação e redução, apesar dos pequenos picos entre 0,7 e 0,8 V. O aparecimento de picos para este CNT também foi notado no estudo do pH para a DP (Figura 29), no qual para a solução de HClO_4 , surge um pico por volta de 0,7 V.

Já para o S-DWCNT ocorre o surgimento de dois picos que antes não eram vistos, em aproximadamente 0,4 e 0,8 V, e se deslocam à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura. Esse comportamento é desconhecido, visto que para o estudo do valor de pH não se observou esses picos e provavelmente possa ter ocorrido devido à formação de um novo produto da reação da DP na presença desse CNT, já que para CT não se observou esse comportamento.

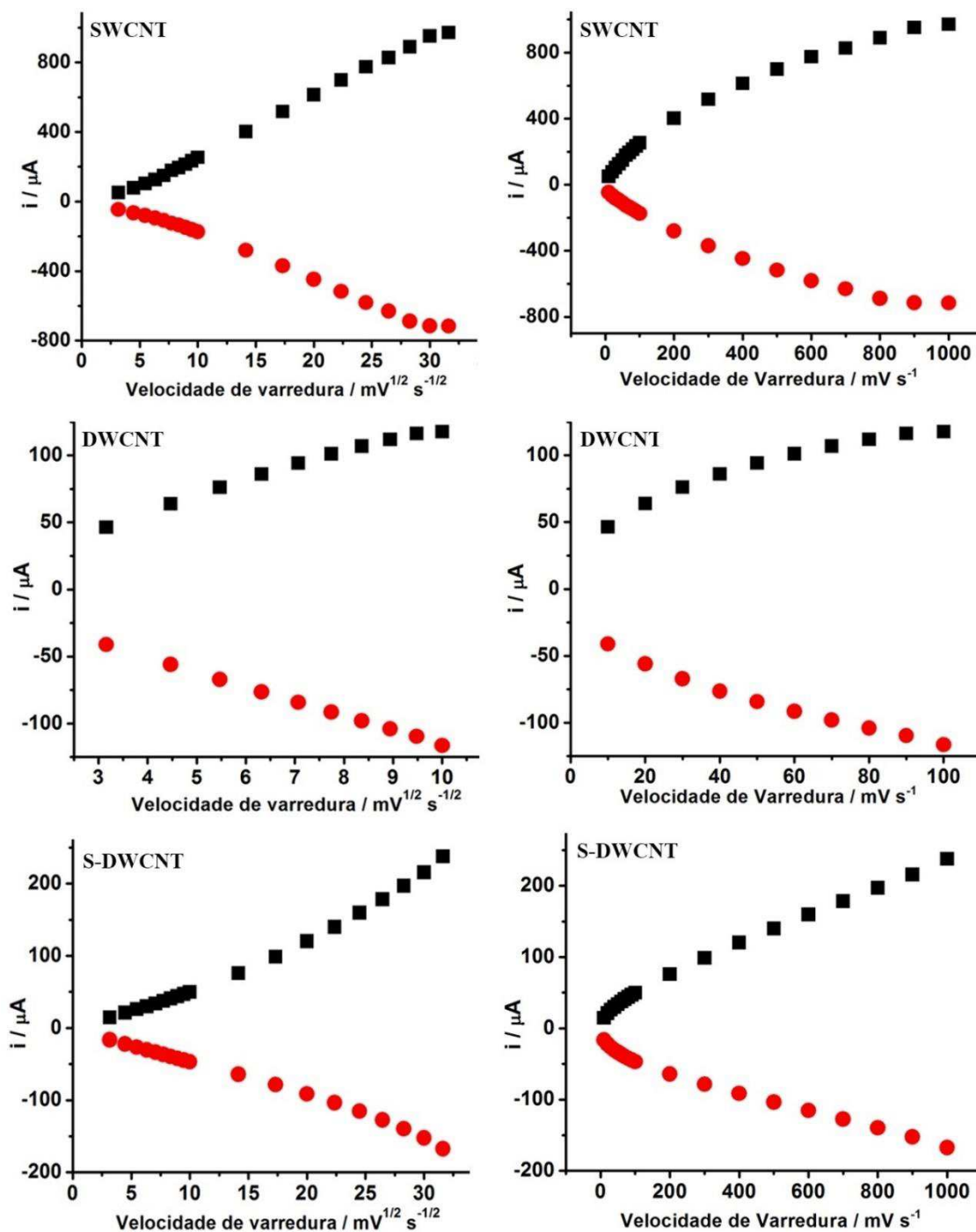
No caso da DP, o surgimento de picos não esperados para o GCE modificado com DWCNT e S-DWCNT podem estar associados à formação de um produto descrito por Li *et al.* 2012 [135], no qual a DP é oxidada a orto-dopaminaquinona em um processo que envolve dois prótons e dois elétrons, como já foi descrito anteriormente. A o-dopaminaquinona produzida durante a primeira etapa, pode ser imobilizada na superfície do eletrodo (por meio de espécies fosfato) promovendo a formação de um complexo ativado que facilita a formação do produto leucodopaminaquinona (5,6-dihidroxi-indolina), que estende as reações para a formação de novos produtos de oxidação. Esses produtos atuam como precursores poliméricos, sendo formados diretamente sobre a superfície de eletrodos modificados quando se utiliza processos químicos ou eletroquímicos e por esses motivos os picos diferentes aparecem principalmente nos estudos de velocidade de varredura e puderam ser vistos também no estudo de pH. No caso do CT pode ter ocorrido o mesmo que aconteceu para a DP, principalmente para o DWCNT, no entanto, não há descrições na literatura que abordam demais produtos formados pela oxidação do CT.

3.6.3 Análise do transporte de massa para CT e DP

O estudo da velocidade de varredura em voltametria cíclica permite analisar se a etapa lenta do processo eletroquímico é o transporte difusional do analito ao eletrodo ou a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo. Neste último, o analito se adsorve ao eletrodo e assim a transferência de elétrons do analito ao eletrodo torna-se a etapa lenta da reação eletroquímica.

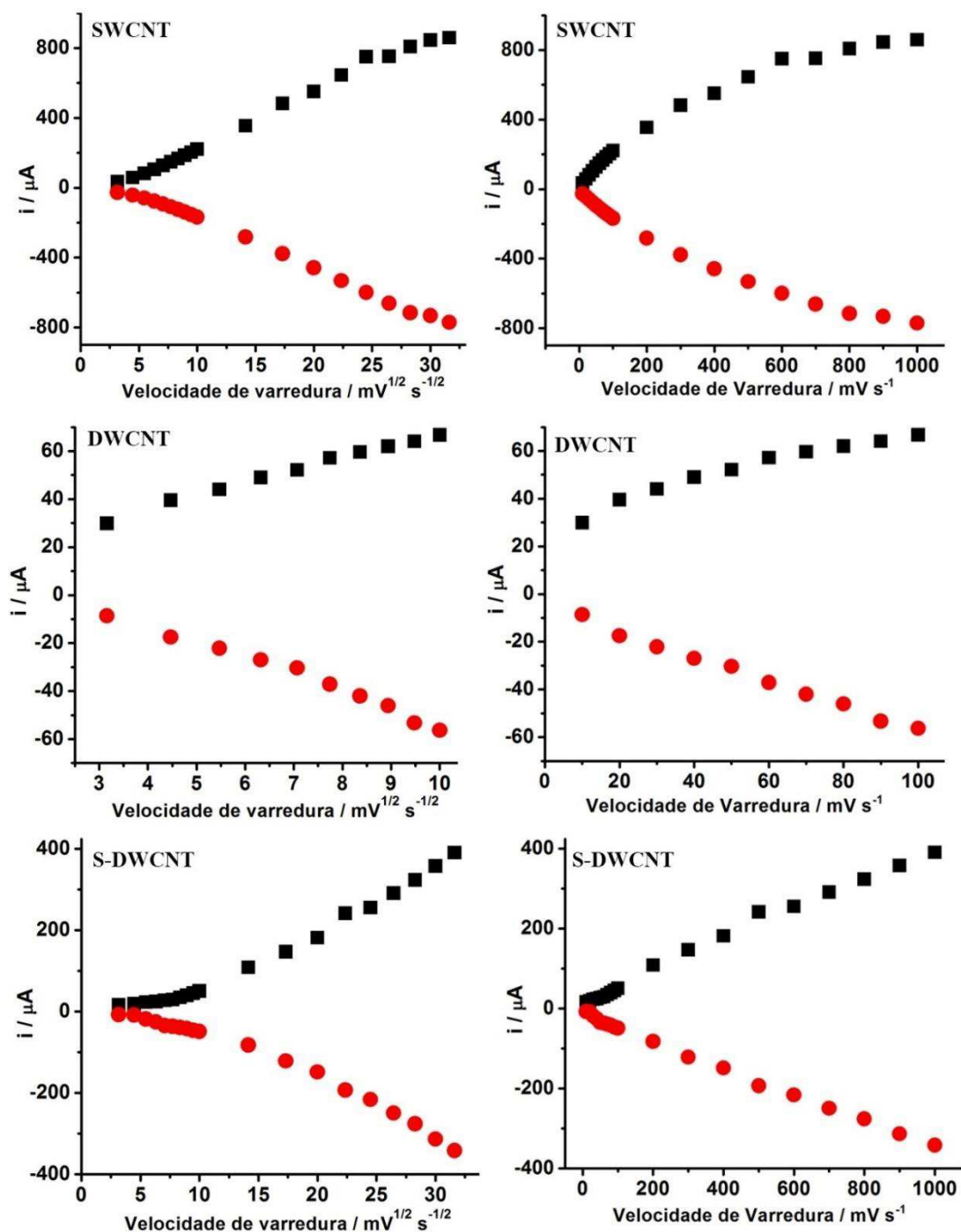
Para se analisar esse processo foram coletados os valores de corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) em um potencial de aproximadamente +0,66e +0,44 V, respectivamente, tanto para CT como para DP. Com os dados coletados é possível construir os gráficos correspondentes aos valores de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura e os de I versus a velocidade de varredura. Logo, é possível observar o perfil de cada gráfico, e é esse perfil que irá descrever qual mecanismo ocorre na superfície do eletrodo. Nas Figuras 35 e 36 são apresentados estes gráficos.

Figura 35. Gráfico de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (esquerda) e gráfico de I versus a velocidade de varredura (direita) para o GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT, sendo (■) I_{pa} e (●) I_{pc} .



Fonte: A autora

Figura 36. Gráfico de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (esquerda) e gráfico de I versus a velocidade de varredura (direita) para o GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DP, sendo (■) I_{pa} e (●) I_{pc} .



Fonte: A autora

O comportamento linear do gráfico obtido pelos valores de I versus a velocidade de varredura indica a ocorrência de processos adsorptivos na superfície do eletrodo, já aspecto

linear do gráfico obtido pelos valores de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura, indica a predominância de processos difusionais na superfície do eletrodo.

As Tabelas 8 e 9 resumem os parâmetros obtidos para cada CNT nos gráficos de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura e nos gráficos de I versus a velocidade de varredura, para CT e DP, respectivamente, sendo que para o DWCNT considerou-se somente até a velocidade de 100 mV s^{-1} , isso porque as demais velocidades apresentaram comportamento bastante irregular não sendo possível a análise a partir desta velocidade.

Tabela 8. Características observadas para os gráficos de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura e para os gráficos de I versus a velocidade de varredura, para CT em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

CNT	I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura	I versus a velocidade de varredura
SW	Linear entre 100 e 800 mV s^{-1} $R = 0,9985$	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9979$
DW	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9938$	Não é linear
S-DW	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9996$	Linear de 10 a 1000 mV s^{-1} $R = 0,9928$

Tabela 9. Características observadas para os gráficos de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura e para os gráficos de I versus a velocidade de varredura para DP em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

CNT	I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura	I versus a velocidade de varredura
SW	Linear entre 100 e 800 mV s^{-1} $R = 0,9979$	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9982$
DW	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9966$	Não é linear
S-DW	Linear de 10 a 100 mV s^{-1} $R = 0,9681$	Linear de 10 a 1000 mV s^{-1} $R = 0,9948$

Analisando os resultados para GCE modificado com SWCNT, observa-se o mesmo comportamento para CT e DP nos gráficos de I versus a raiz quadrada da velocidade de varredura e para os gráficos de I versus a velocidade de varredura. Esse comportamento apresenta duas etapas, uma até 100 mV e outra até 800 mV, mostrando dessa forma, que em SWCNT, tem-se um processo adsorativo de CT ou DP em velocidades menores, e em velocidades maiores tem-se o processo difusional predominante. Portanto, descreve-se um processo misto para o GCE modificado com o SWCNT.

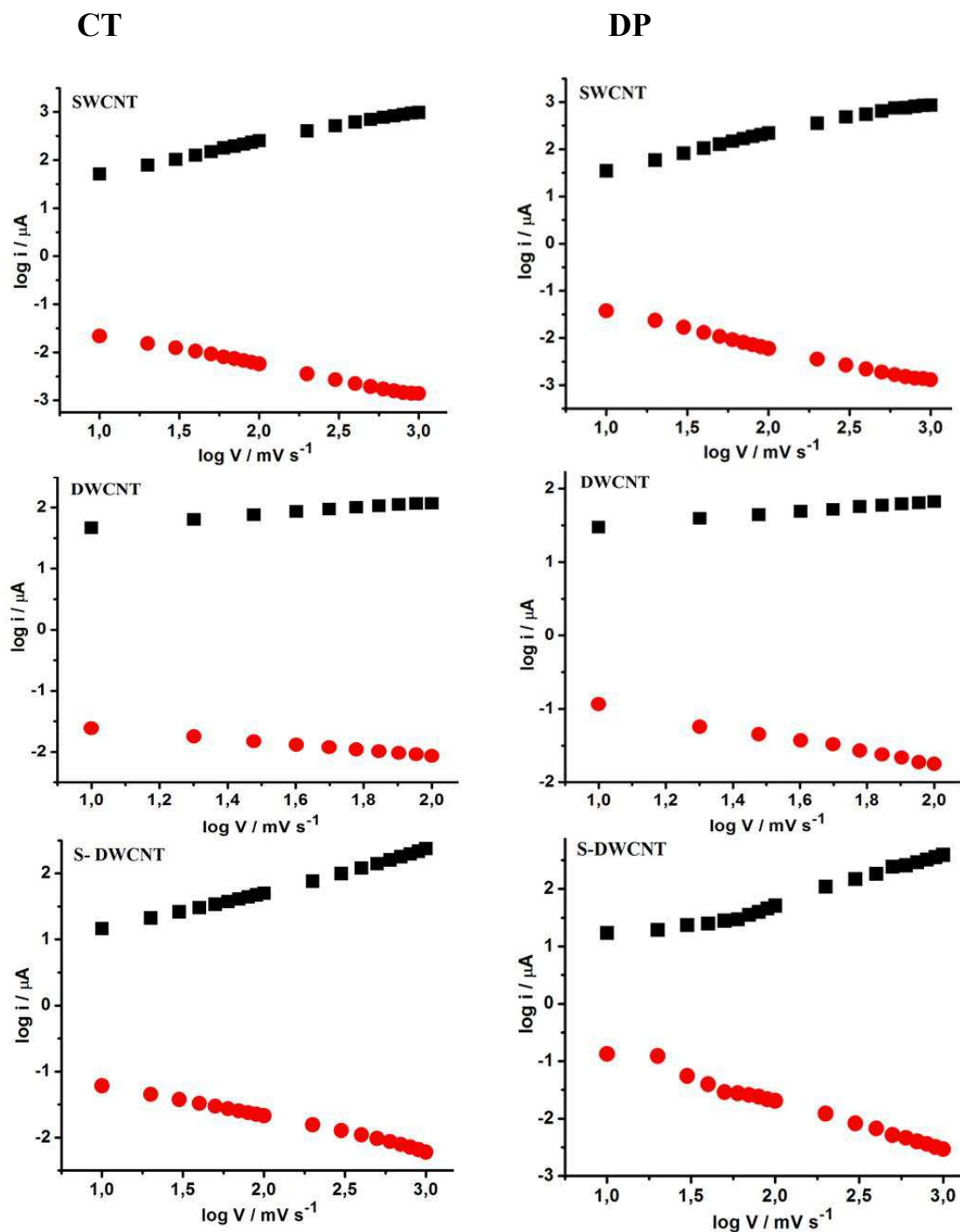
Em GCE modificado com DWCNT observa-se também um comportamento semelhante para CT e DP. No entanto, tem-se um processo predominante difusional das duas espécies, na faixa de estudo de 10 a 100 mV s⁻¹.

Para GCE modificado com S-DWCNT, nota-se também semelhante comportamento para CT e DP. Em velocidades menores, de 10 a 100 mV s⁻¹, tem-se um processo difusional, e em velocidades maiores tem-se um processo adsorativo, dessa forma, tem-se um processo misto para o GCE modificado com S-DWCNT.

Para confirmar os resultados obtidos foram plotados os gráficos de $\log I$ versus \log velocidade de varredura, nos quais se observam as inclinações das retas (coeficientes angulares) obtidas. Se a inclinação da reta for próxima a 1 o processo é controlado por adsorção. Já se este valor for próximo a 0,5 ele é controlado por difusão e se o valor obtido estiver entre 0,5 e 1, o processo é controlado tanto por difusão como por adsorção [136].

Na Figura 37 são apresentados os resultados das plotagens dos valores de $\log I$ versus \log velocidade de varredura, para CT e DP.

Figura 37. Gráfico de $\log I$ versus \log da velocidade de varredura para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT e DP, sendo (■) I_{pa} e (●) I_{pc} .



Fonte: A autora

A Tabela 10 apresenta os dados obtidos para cada CNT nos gráficos de $\log I$ versus \log velocidade de varredura, para CT e DP.

Tabela 10. Dados obtidos pela análise dos gráficos de log I *versus* log velocidade de varredura, para CT e DP em SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Sendo I_{pa} (corrente de pico anódica) e I_{pc} (corrente de pico catódica); A (coeficiente linear); B (coeficiente angular); e R (coeficiente de correlação).

CNT	Equação da Reta	
	CT	DP
SW	$I_{pa}: A = 1,071 / B = 0,6528 / R = 0,9985$	$I_{pa}: A = 0,902 / B = 0,7013 / R = 0,9963$
	$I_{pc}: A = -0,9757 / B = -0,6371 / R = -0,9987$	$I_{pc}: A = -0,697 / B = -0,7475 / R = 0,9983$
DW	$I_{pa}: A = 1,271 / B = 0,4090 / R = 0,9975$	$I_{pa}: A = 1,139 / B = 0,3437 / R = 0,9987$
	$I_{pc}: A = -1,164 / B = -0,4491 / R = -0,9999$	$I_{pc}: A = -0,1733 / B = -0,454 / R = 0,9965$
S-DW	$I_{pa}: A = 0,5016 / B = 0,6114 / R = 0,9981$	$I_{pa}: A = 0,1892 / B = 0,790 / R = 0,9847$
	$I_{pc}: A = -0,6867 / B = -0,5150 / R = -0,9985$	$I_{pc}: A = -0,0108 / B = -0,8403 / R = 0,9943$

Pelos dados apresentados na Tabela 10, observa-se que tanto para CT como para DP em SWCNT os valores dos coeficientes angulares obtidos foram valores entre 0,5 e 1, mostrando que o processo é controlado tanto por difusão como por adsorção, ou seja, tem-se um processo misto.

Para o DWCNT nota-se que todos os valores das inclinações obtidas, tanto para CT como para DP, foram valores menores que 0,5, que indicam que o processo é controlado por difusão.

Já para o S-DWCNT os valores obtidos das inclinações foram valores entre 0,5 e 1, para CT e DP, indicando assim que o processo é controlado por difusão e adsorção, portanto, um processo misto.

Os resultados alcançados pela plotagem de log I *versus* log velocidade de varredura confirmam os resultados que foram obtidos pelas análises dos gráficos de I *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura e os gráficos de I *versus* a velocidade de varredura, dos quais para SWCNT e S-DWCNT há a predominância de processos difusionais e adsorptivos das duas espécies. Já para DWCNT há a ocorrência somente de processos difusionais.

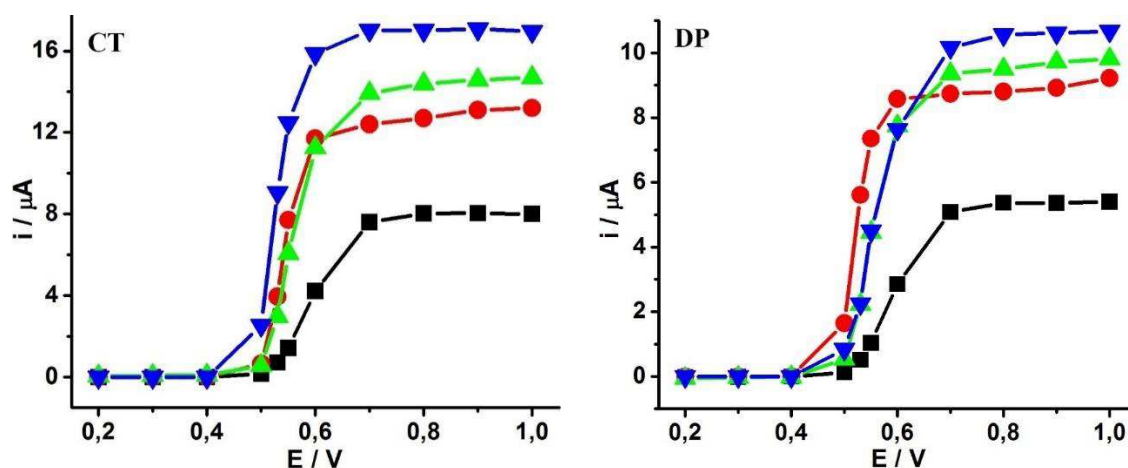
Dessa forma é possível afirmar que os processos de oxidação e redução dos analitos estudados são predominantemente controlados por processos adsorptivos, devido principalmente à superfície porosa dos CNTs e também por processos difusionais.

3.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA BIA

3.7.1 Hidrodinâmico e Estudo dos potenciais

Após os ensaios por voltametria cíclica, deu-se início aos testes amperométricos no sistema BIA. O primeiro estudo foi a investigação dos potenciais a serem fixados em todas as análises. Tal estudo foi realizado para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, todos separadamente. Para isso foram selecionados onze potenciais de 0,2 a 1,0 V, para os quais foram feitas injeções em triplicata das soluções padrão utilizando como eletrólito suporte a solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP, para todos os casos. A Figura 38 apresenta as comparações feitas para os valores da corrente de pico obtidos pela média de três injeções, em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT.

Figura 38. Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP em função dos potenciais aplicados para GCE modificado com SWCNT (\blacktriangledown), DWCNT (\blacktriangle), S-DWCNT (\bullet) e GCE limpo (\blacksquare). Eletrólito: 0,1 mol L^{-1} HClO_4 , volume de injeção de 100 μL , velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Com base nas respostas de corrente obtidas em diferentes potenciais aplicados, representadas pelo voltamograma hidrodinâmico, observa-se que há um aumento significativo de corrente a partir do potencial de 0,5 V, com acréscimos de corrente até o potencial de

0,7 V, sendo que em potenciais maiores os valores de corrente alcançam um patamar. Esse comportamento pôde ser observado tanto para CT como para DP em GCE modificado e limpo, sendo que para este, o aumento foi bem menor. Nota-se também que todas as modificações ampliaram a corrente em relação ao GCE limpo, mostrando assim que as modificações foram favoráveis neste estudo.

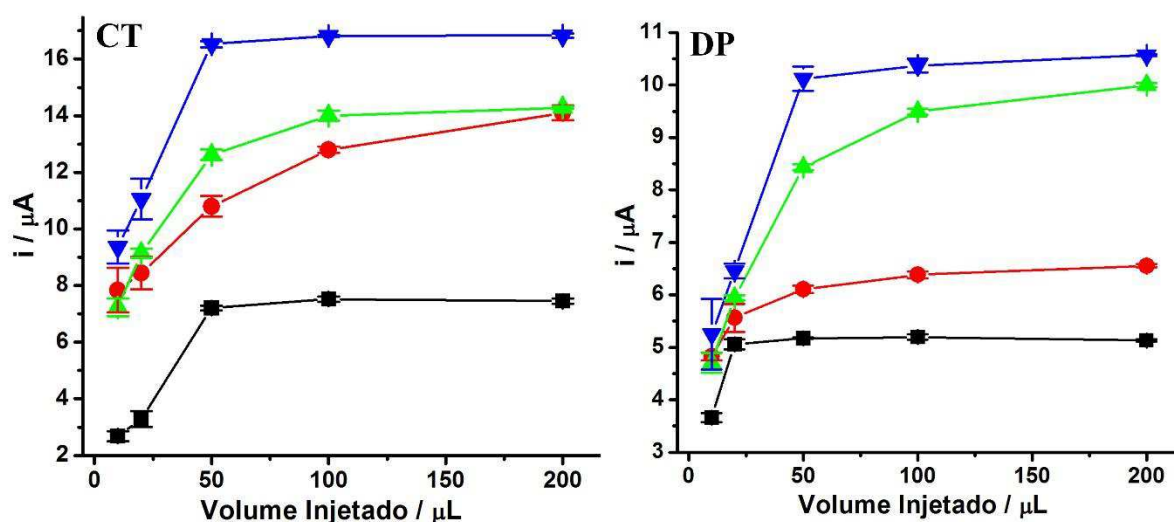
Para CT, nota-se que o GCE modificado com SWCNT produziu a maior corrente em relação às outras modificações e ao GCE limpo em todos os potenciais onde ocorre o processo de oxidação. Considerando as outras modificações, o S-DWCNT e o DWCNT apresentaram valores de correntes bastante similares, sendo levemente superiores para o DWCNT. Os valores de corrente para todas as modificações e para GCE se estabilizam a partir de 0,7 V, não havendo aumentos significativos. Dessa forma, o potencial de 0,7 V foi fixado em todos os estudos posteriores para CT.

Já para a DP, observam-se algumas diferenças, pois nesse caso o S-DWCNT apresenta correntes maiores em relação aos SWCNT e DWCNT até o potencial de 0,6 V, e a partir de 0,7 V, houve uma estabilização da corrente para o S-DWCNT, sendo que os maiores valores foram alcançados para SWCNT e DWCNT. Para a DP, a partir do potencial de 0,7 V também ocorreu a estabilização dos valores de corrente, sendo que nos demais potenciais não houve aumento considerável. Dessa forma, o potencial de 0,7 V foi fixado em todos os estudos posteriores para DP.

3.7.2 Estudo do Volume Injetado

Outro parâmetro do sistema BIA analisado foi o volume injetado. Este teste também foi realizado separadamente para o GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para os quais se utilizaram os volumes de 10, 20, 50, 100 e 200 μL . Tais volumes foram selecionados diretamente na pipeta eletrônica e injetados em triplicata. A velocidade de despejamento de $153 \mu\text{L s}^{-1}$ foi fixada neste estudo. Fez-se uso das soluções padrão de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP. Os resultados obtidos pela análise do volume injetado para CT e DP encontram-se na Figura 39.

Figura 39. Estudo do volume injetado no sistema BIA utilizando GCE modificado com SWCNT (\blacktriangledown), DWCNT (\blacktriangle), S-DWCNT (\bullet) e GCE limpo (\blacksquare). Injeções de 10, 20, 50, 100 e 200 μL de solução padrão de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} , potencial de trabalho de 0,7 V, velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

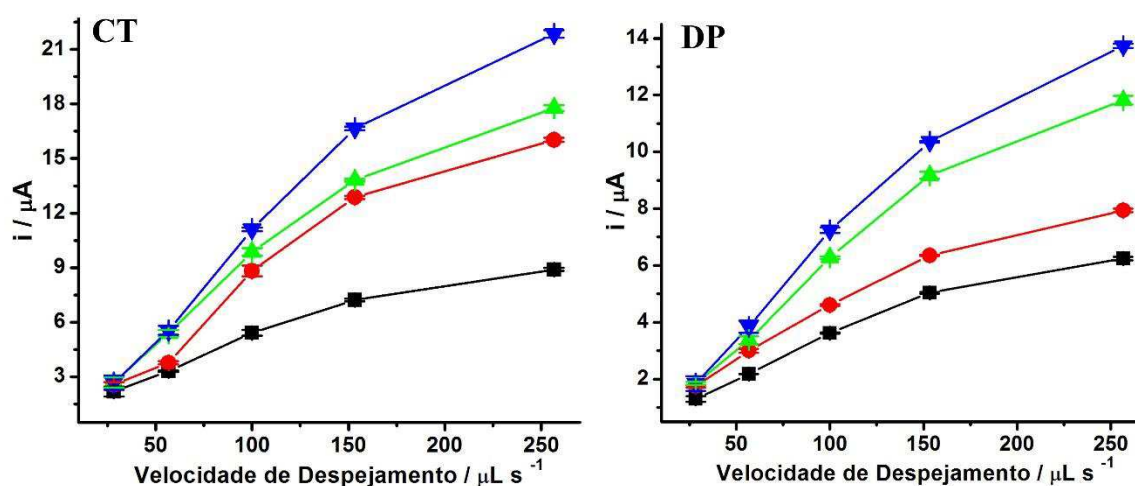
Conforme pode ser observado na Figura 39, os diferentes volumes de injeção apresentam diferenças quanto aos seus valores de corrente. Há um aumento considerável nesses valores para todas as modificações realizadas no eletrodo em comparação com o GCE não modificado. Para os volumes menores que 50 μL os valores de corrente são variáveis e apresentam menores correntes em relação aos demais volumes. A partir do volume de 50 μL ocorre um pequeno acréscimo de corrente, somente para o volume de 100 μL e para os demais volumes ocorre estabilização. Dessa forma, o volume de 100 μL foi fixado nas demais análises, pois, nas modificações com DWCNT para CT e DP este volume apresentou vantagens (aumento de corrente) quanto ao volume de 50 μL e em S-DWCNT para CT nota-se o mesmo efeito.

3.7.3 Estudo da Velocidade de Despejamento

A velocidade de despejamento corresponde à velocidade com que a solução contendo o analito entra em contato com a superfície do eletrodo de trabalho. Esse estudo foi realizado utilizando também uma pipeta eletrônica, para CT e DP. Foram selecionadas cinco velocidades para o estudo, sendo que as mesmas são selecionadas diretamente na pipeta eletrônica e analisadas individualmente, sendo estas, 1, 3, 5, 7 e 9. Os valores de velocidade de despejamento que correspondem a estas velocidades são: 28; 57; 100; 153 e 257 $\mu\text{L s}^{-1}$, e

foram avaliados em função da resposta amperométrica do analito. O estudo de velocidade de despejamento foi realizado para o GCE limpo e modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. A Figura 40 mostra os resultados obtidos pelo estudo da velocidade de despejamento para CT e DP.

Figura 40. Estudo da velocidade de despejamento no sistema BIA, utilizando GCE modificado com SWCNT (\blacktriangledown), DWCNT (\blacktriangle), S-DWCNT (\bullet) e GCE limpo (\blacksquare), empregando as velocidades de despejamento de 28; 57; 100; 153 e 257 $\mu\text{L s}^{-1}$ para injeções em triplicata da solução padrão contendo 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} , potencial de trabalho: 0,7 V, volume de injeção: 100 μL .



Fonte: A autora

De acordo com o que é mostrado na Figura 40, observa-se que as diferentes velocidades de despejamento apresentam comportamentos bem distintos e com valores crescentes de corrente, à medida que se aumenta a velocidade de injeção. Da mesma forma que aconteceu no estudo do volume de injeção, as modificações realizadas no GCE propiciaram um aumento de corrente considerável em relação ao GCE não modificado. As maiores velocidades de injeção apresentaram maiores valores de corrente. Observando o gráfico, a princípio se escolheria a maior velocidade de injeção, no entanto, esta velocidade ocasionou variações nos valores de corrente nas injeções em triplicata obtendo desvios de 0,086; 0,211; 0,156; 0,121 para CT em GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente e desvios de 0,068; 0,080; 0,149; 0,062 para DP em GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente. Dessa maneira fixou-se a velocidade de injeção 7, que corresponde a 153 $\mu\text{L s}^{-1}$, em todos os

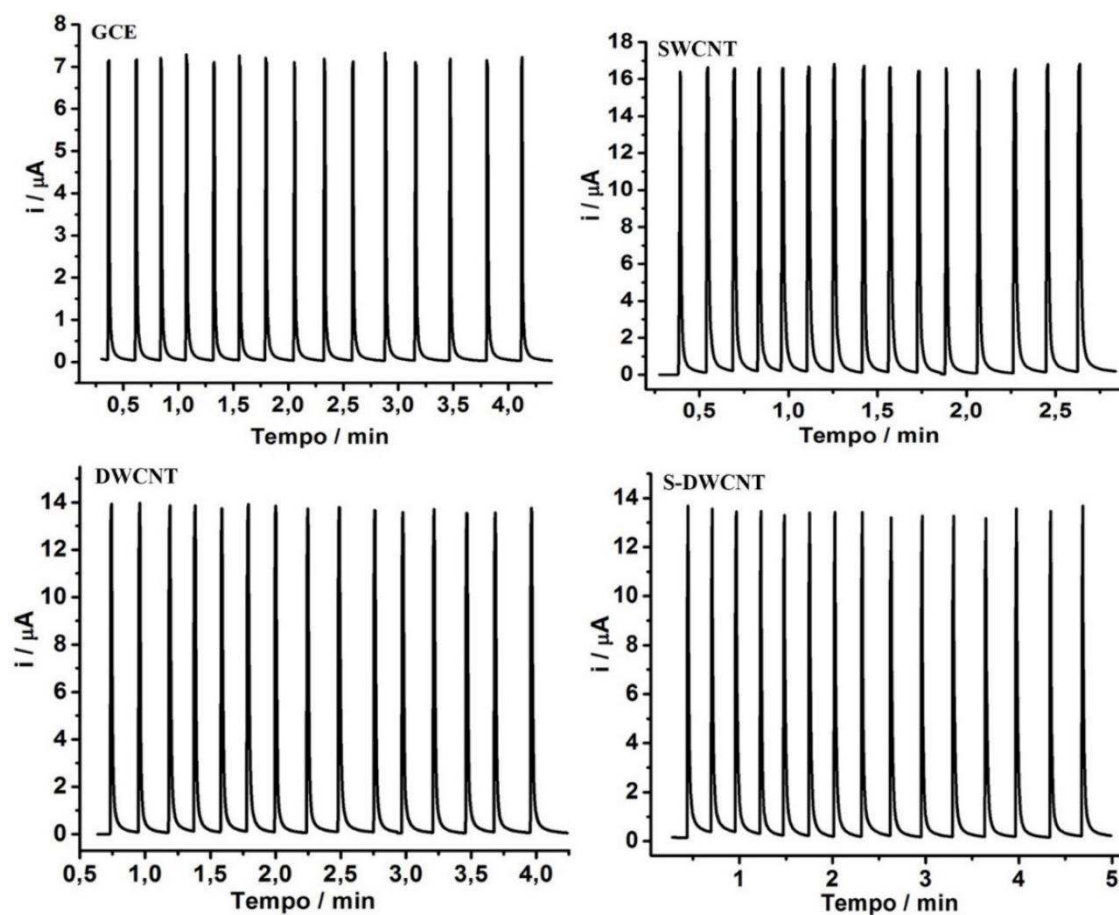
estudos seguintes no sistema BIA, pois propiciou mais estabilidade e repetibilidade com desvios de 0,077; 0,106; 0,071; 0,085 para CT em GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente e 0,031; 0,032; 0,119; 0,023 para DP em GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente, nas injeções e nos valores de corrente, quando comparado à velocidade 9, que corresponde a $257 \mu\text{L s}^{-1}$.

3.8 ESTABILIDADE DAS MODIFICAÇÕES REALIZADAS EM GCE: REPETIBILIDADE

O estudo da repetibilidade baseou-se em injeções sucessivas do analito, a fim de avaliar a eficiência e estabilidade no sistema BIA, principalmente para as modificações realizadas em GCE com os diferentes CNTs.

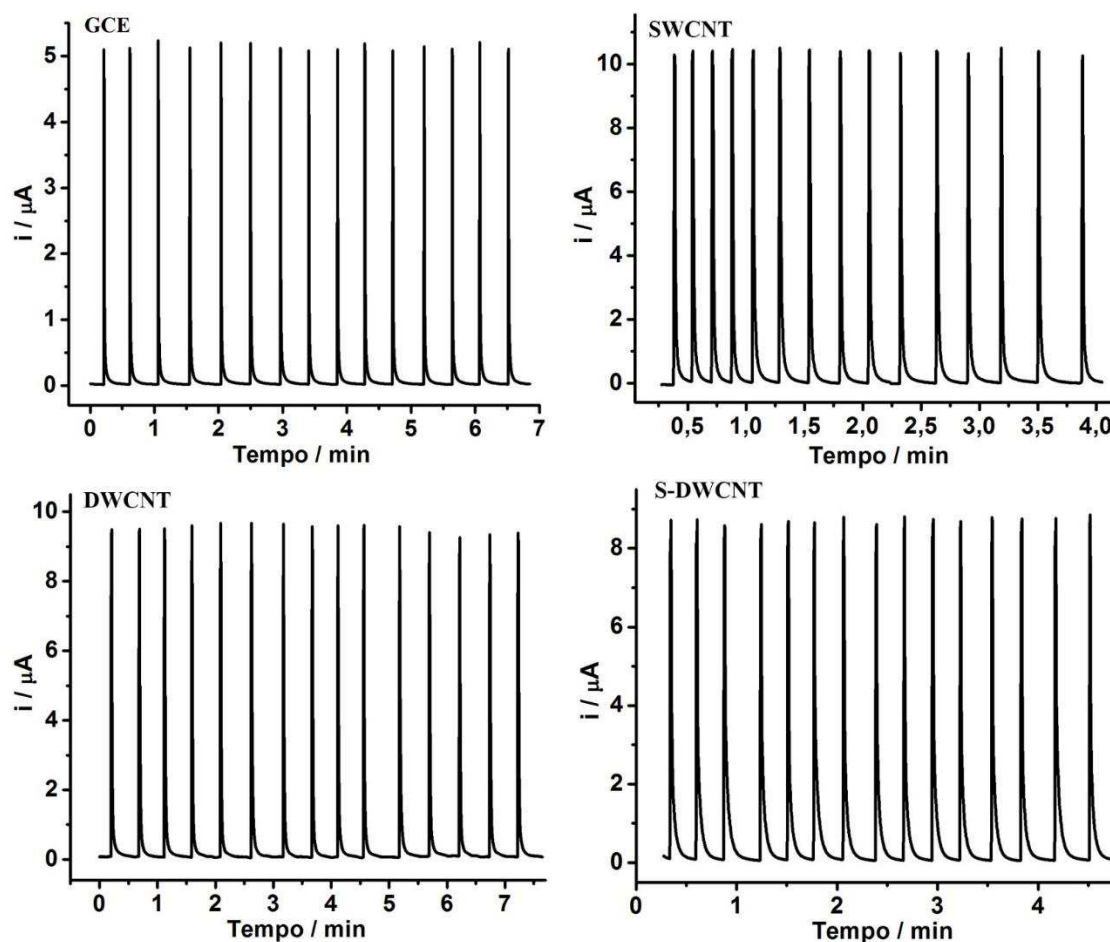
O teste de repetibilidade foi realizado para CT e DP em GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT e para GCE não modificado. As Figuras 41 e 42 mostram os estudos de repetibilidade para CT e DP, respectivamente.

Figura 41. Repetibilidade no sistema BIA para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de trabalho de $0,7 \text{ V}$, volume injetado de $100 \mu\text{L}$, velocidade de despejamento de $153 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Figura 42. Repetibilidade no sistema BIA para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Adição de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DP em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de trabalho de $0,7 \text{ V}$, volume injetado de $100 \mu\text{L}$, velocidade de despejamento de $153 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

De acordo com as Figuras 41 e 42, os estudos da repetibilidade tanto para o GCE como para GCE modificado com os CNTs resultaram em respostas reprodutíveis e estáveis, ou seja, os sinais amperométricos alcançaram valores de corrente semelhantes indicando a ausência de processos de adsorção do analito ao eletrodo.

Tanto para CT como para DP foram obtidos sinais de correntes com valores aproximados e com valores baixos de desvio padrão relativo. Os dados detalhados desse estudo encontram-se nas Tabelas 11 e 12, para CT e DP, respectivamente.

Tabela 11. Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para CT.

Eletrodos	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão
	i (μA)	(μA)	Relativo (%)
GCE	7,18	0,06	0,9
SWCNT	16,48	0,12	0,7
DWCNT	13,74	0,10	0,7
S-DWCNT	13,13	0,16	1,2

Tabela 12. Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade em GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para DP.

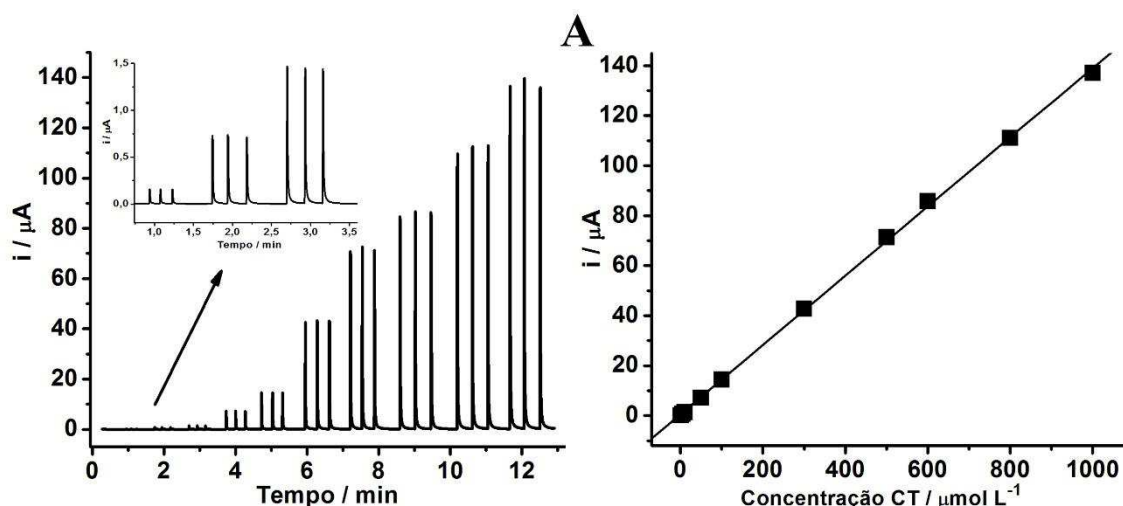
Eletrodos	Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão
	i (μA)	(μA)	Relativo (%)
GCE	5,13	0,05	1,0
SWCNT	10,40	0,06	0,6
DWCNT	9,45	0,13	1,4
S-DWCNT	8,66	0,08	0,9

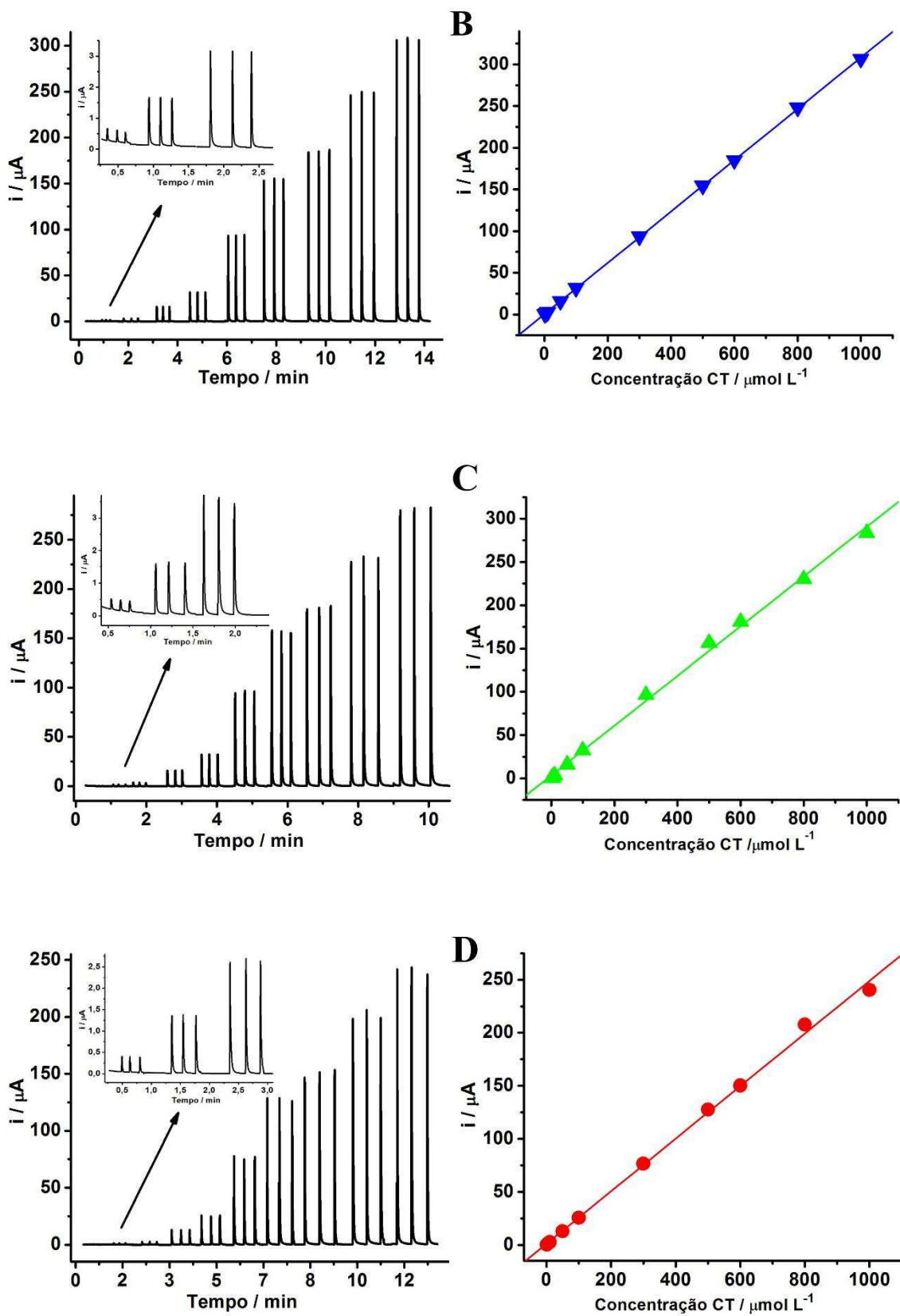
Valores de corrente expressivos foram alcançados para as modificações feitas em GCE, levando em consideração o GCE não modificado. Os maiores valores de corrente foram obtidos para GCE modificado com SWCNT, tanto para CT como para DP. Os outros CNTs também apresentaram valores consideráveis de corrente observados nas Tabelas 11 e 12. Nos dois casos, para CT e DP, obtiveram-se desvios baixos, já que os valores de corrente para $n = 15$ foram praticamente semelhantes, levando a desvios padrões relativos bem baixos, mostrando assim que o sistema é reprodutível, eficiente, além de mostrar estabilidade.

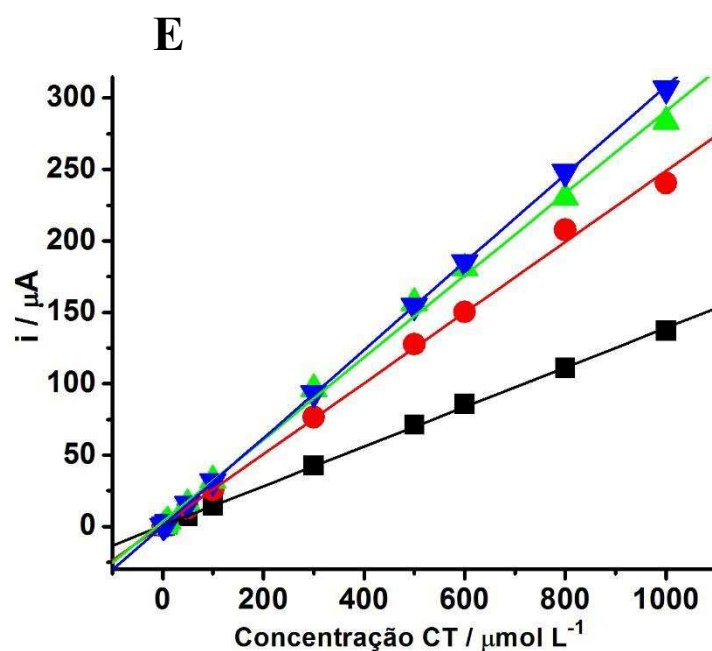
3.9 ESTUDO DA FAIXA LINEAR DE TRABALHO

Posteriormente às otimizações dos parâmetros no sistema BIA e estudo da repetibilidade, foi realizada a construção das curvas analíticas por meio da injeção de soluções padrão de 1, 5, 10, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP, utilizando como eletrólito suporte a solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Esse estudo foi realizado para GCE e GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. Foram construídas curvas analíticas para todas as modificações realizadas em GCE. As Figuras 43 e 44 apresentam os amperogramas e as comparações das curvas analíticas para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, para CT e DP, respectivamente.

Figura 43. Respostas amperométricas obtidas em BIA, utilizando GCE limpo (A) SWCNT (B), DWCNT (C), S-DWCNT (D), para injeções em triplicata de soluções padrão de CT 1, 5, 10, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 . Potencial: 0,7 V, volume de injeção: 100 μL ; velocidade de despejamento: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. Curvas de calibração correspondentes utilizando GCE limpo (■), SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e (E) comparações de todas as curvas de calibração.

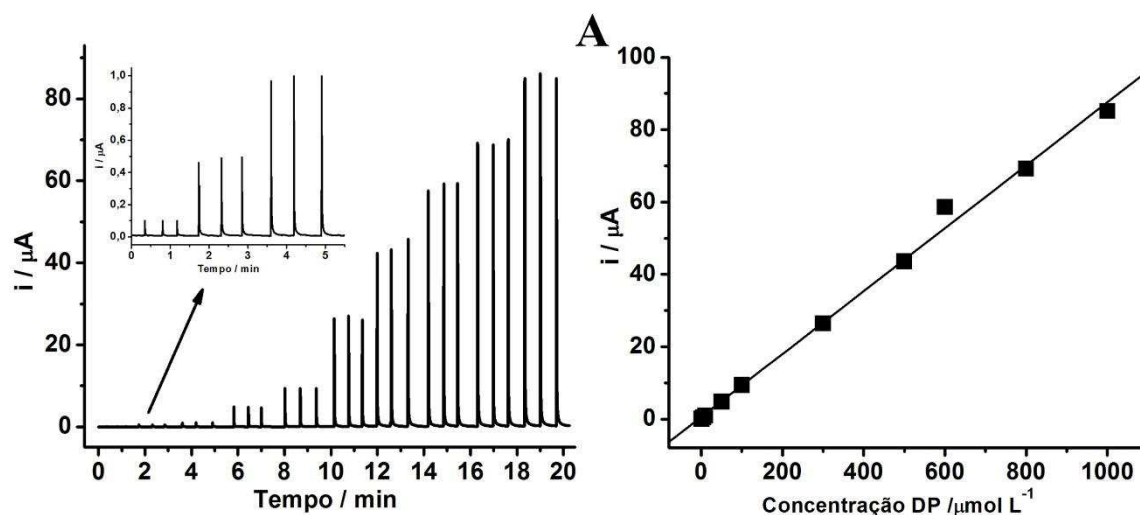


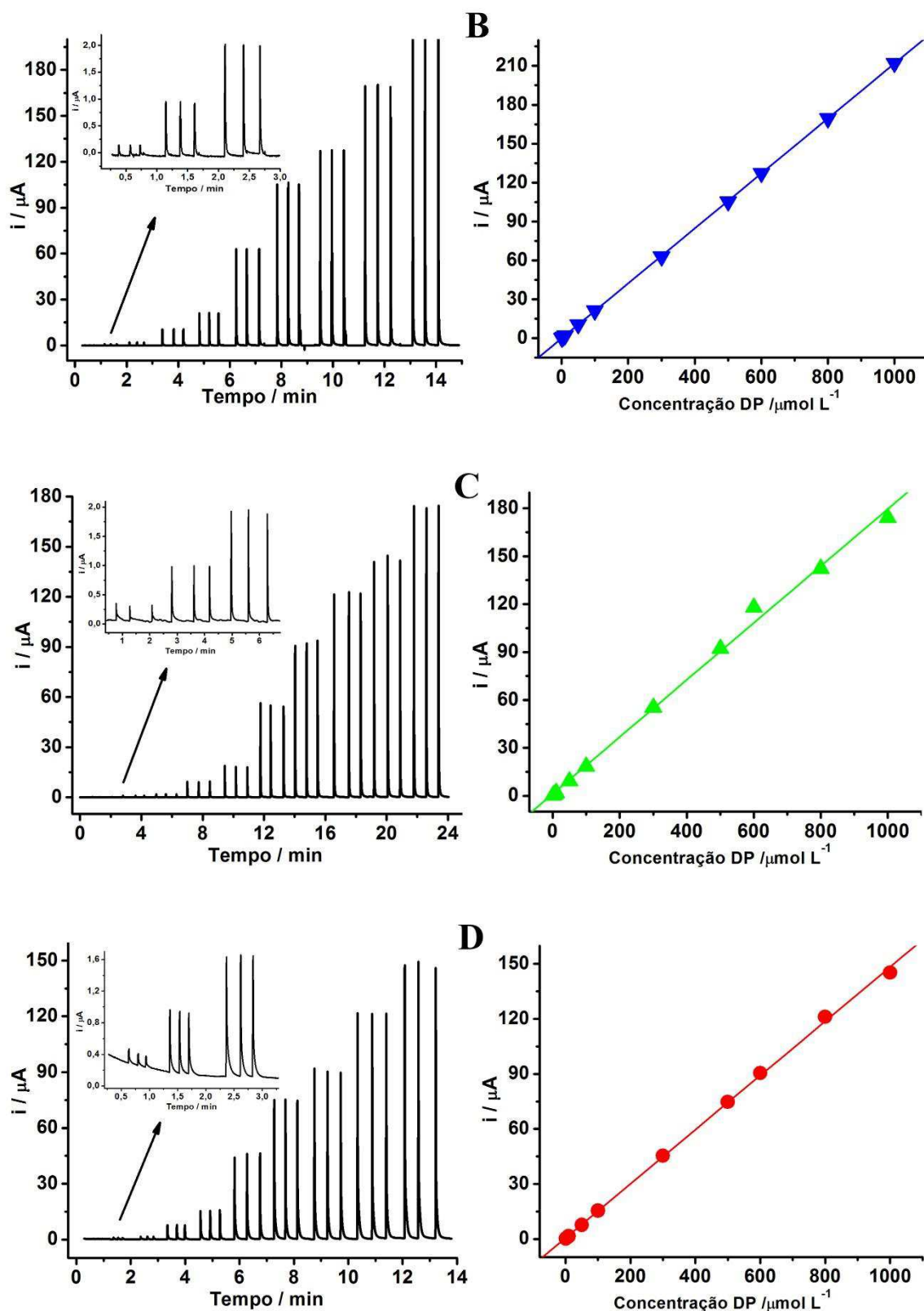


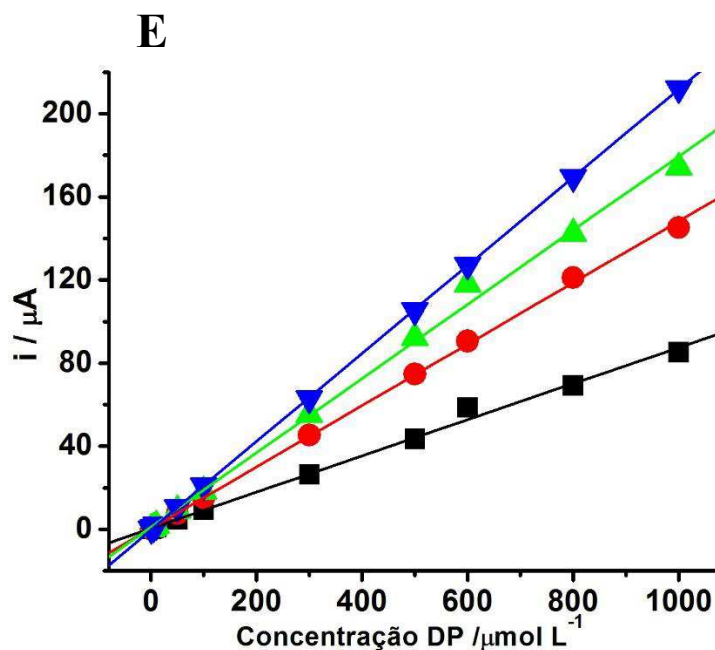


Fonte: A autora

Figura 44. Respostas amperométricas em BIA, utilizando GCE limpo (A) SWCNT (B), DWCNT (C), S-DWCNT (D), para injeções em triplicata de soluções padrão de DP 1, 5, 10, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 . Potencial: 0,7 V, volume de injeção 100 μL e velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. Curvas de calibração correspondentes utilizando GCE limpo (■), SWCNT (▼), DWCNT (▲), S-DWCNT (●) e (E) comparações de todas as curvas de calibração.







Fonte: A autora

As Figuras 43 e 44 (A - D) exibem os sinais amperométricos para GCE modificado com CNTs, testes realizados para CT e DP, tais sinais foram estáveis e as injeções em triplicata não apresentaram praticamente nenhum desvio, já que os valores de corrente foram semelhantes. Nestes ensaios com os CNTs foram alcançadas frequências analíticas médias de aproximadamente 135 h^{-1} (número de injeções por hora), enquanto que para o GCE limpo obteve-se uma frequência média de aproximadamente 105 h^{-1} , valores similares ao encontrado na literatura usando BIA [137].

Nas Figuras 43 e 44 (E) têm-se as curvas de calibração nos diferentes CNTs e em GCE não modificado para CT e DP. Nota-se que todas as modificações levaram a um aumento de sensibilidade analítica em relação ao GCE não modificado.

Vale ressaltar que injeções de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos analitos foram feitas e observou-se sinal analítico para cada composto. No entanto, nem sempre o sinal para esta concentração esteve dentro da faixa linear, provocando alteração do coeficiente de correlação das curvas. Por isso, estes sinais não são apresentados nos amperogramas. Foram estudadas também faixas lineares em concentrações maiores para avaliar a linearidade dos dois analitos em concentrações mais altas. Foram construídas faixas lineares nas concentrações de 250 a $6000 \mu\text{mol L}^{-1}$, as linearidades obtidas foram até $2000 \mu\text{mol L}^{-1}$, evidenciando que ocorre a perda de linearidade para concentrações maiores que estas.

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos pelo estudo das faixas lineares para CT e DP, respectivamente.

Tabela 13. Resultados das análises das faixas lineares para CT no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e GCE modificado com SW, DW e S-DW CNTs.

Eletrodos	Faixa linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$	R	DL $\mu\text{mol L}^{-1}$	QL $\mu\text{mol L}^{-1}$
GCE	1 - 1000	0,1385	0,9997	0,87	2,90
SWCNT	1 - 1000	0,3077	0,9999	0,009	0,030
DWCNT	1 - 1000	0,2874	0,9987	0,014	0,045
S-DWCNT	1 - 1000	0,2478	0,9989	0,072	0,238

Tabela 14. Resultados das análises das faixas lineares para DP no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e GCE modificado com SW, DW e S-DW CNTs.

Eletrodos	Faixa linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$	R	DL $\mu\text{mol L}^{-1}$	QL $\mu\text{mol L}^{-1}$
GCE	1 - 1000	0,0870	0,9977	1,03	3,44
SWCNT	1 - 1000	0,2120	0,9999	0,015	0,049
DWCNT	1 - 1000	0,1784	0,9982	0,049	0,164
S-DWCNT	1 - 1000	0,1478	0,9996	0,174	0,580

Como pode ser observado nas Tabelas 13 e 14, as modificações em GCE apresentaram sensibilidades expressivas em comparação ao uso do GCE não modificado, além de terem alcançado uma linearidade significativa. Os limites de detecção (DL) foram calculados seguindo as normas da IUPAC, no qual se tem $DL = 3s_B/S$ (s_B - desvio padrão do ruído linha base e S - coeficiente angular da curva analítica). Já os limites de quantificação (QL) foram calculados pelo uso da seguinte fórmula $QL = 10s_B/S$.

Pelos dados apresentados, o uso do GCE modificado proporcionou um aumento significativo de sensibilidade, que é representada pelo coeficiente angular das curvas analíticas. Quanto maior o valor desse coeficiente maior é a sensibilidade, dessa forma nota-se que a maior sensibilidade foi obtida para o SWCNT, tanto para CT como para DP, seguido do DWCNT e posteriormente pelo S-DWCNT. Além disso, considerando os valores de DL e QL, o uso dos CNTs proporcionou vantagens, alcançando valores bem baixos. Os valores de DL são parâmetros importantes para se caracterizar um sensor, dessa forma, quanto menor o DL mais eficiente se torna o sensor, ampliando sua aplicabilidade.

O parâmetro de sensibilidade entre as modificações realizadas no GCE e em GCE não modificado pôde ser comparada desde os testes iniciais sendo que na maioria destes o uso dos CNTs proporcionou maiores correntes. Por esse motivo, era esperado que o uso dos diferentes nanotubos proporcionasse maior sensibilidade ao GCE.

No estudo em questão, apesar de os coeficientes angulares das equações das retas de calibração referentes ao uso dos diferentes CNTs indicarem que as sensibilidades foram próximas, o SWCNT proporcionou resultados mais satisfatórios com respostas amperométricas com boa magnitude.

A maior sensibilidade para SWCNT, em comparação com os dois tipos de DWCNT pode ser explicada usando os resultados obtidos pelas análises da espectroscopia Raman, nas quais se obtiveram as razões de I_D/I_G para os CNTs não funcionalizados e funcionalizados. As diferenças entre as razões de I_D/I_G dos CNTs funcionalizados e não funcionalizados foram de 0,457, 0,170 e 0,190 para o SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente. O maior valor dessa diferença para o SWCNT comprova que mais defeitos foram inseridos em suas paredes, e esses defeitos estruturais estão relacionados diretamente à eletrocatalise que reduz a energia de ativação da transferência de elétrons, aumentando a velocidade dessa transferência e, conseqüentemente, ampliando o sinal analítico [12] proporcionando assim um aumento mais eficaz de sensibilidade em relação aos outros CNTs.

Outro fator importante que está relacionado com a maior sensibilidade obtida para o SWCNT é a sua condutividade. A condutividade de nanomateriais depende do diâmetro e comprimento dos mesmos, ou seja, quanto menor o diâmetro e maior o comprimento maior será a condutividade elétrica do CNT [138, 139]. O SWCNT empregado possui um diâmetro de 0,7-0,9 nm e o comprimento de 0,45-2 μm e segundo os fabricantes [140] a área superficial específica do SWCNT alcança um valor de 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Áreas superficiais maiores e diâmetros menores possibilitam condutividades elétricas superiores, indicando assim que a

condutividade elétrica para este CNT é elevada. Dessa forma, as características deste CNT condizem e confirmam os resultados eletroquímicos obtidos.

Levando em consideração os DWCNT e S-DWCNT, esperavam-se melhores resultados eletroquímicos para o S-DWCNT já que maiores quantidades de defeitos foram inseridos em suas paredes de acordo com as análises obtidas por Raman. No entanto, foram obtidos resultados mais satisfatórios para o DWCNT. O motivo pelo qual este CNT obteve melhores resultados está relacionado com sua condutividade elétrica. Como fora dito anteriormente, a condutividade de nanomateriais está diretamente relacionada com o diâmetro e com o comprimento [138,139]. Dessa forma como o DWCNT possui um comprimento maior (1-10 μm) e uma área superficial aproximadamente de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [140] (comprimento e área superficial maior que o S-DWCNT), logo sua condutividade será maior, resultando assim em maiores valores de corrente em relação ao S-DWCNT.

Os resultados obtidos por infravermelho também comprovam que realmente grupos foram inseridos nas paredes dos CNTs durante a funcionalização. Já as análises por espectroscopia de impedância comprovaram que as modificações com os CNTs em GCE proporcionaram baixa impedância, sugerindo a maior transferência de elétrons devido à baixa resistência para a transferência de elétrons, aumentando assim os sinais analíticos.

Alguns trabalhos realizados e citados na literatura [141,142,143] utilizaram a comparação entre os SWCNT e DWCNT, no entanto, estes descrevem apenas as comparações quanto à estabilidade e desempenho dos filmes, sendo observado, que a maior estabilidade obtida foi para o DWCNT. Já nesta dissertação é apresentado o estudo destes CNTs, de forma a proporcionar a relação entre as características observadas nos CNTs com resultados eletroquímicos obtidos. Sendo feita a comparação de valores de sensibilidade alcançados pelo uso destes CNTs como sensores eletroquímicos.

Trabalhos citados na literatura utilizaram outros tipos de modificações em GCE para a determinação de compostos fenólicos. As Tabelas 15 e 16 apresentam a comparação feita entre os estudos realizados neste trabalho, com estudos feitos com outros tipos de modificações realizadas em GCE, em trabalhos da literatura. Em relação a este trabalho, destacam-se os valores de limite de detecção para a determinação de CT e DP que exibiu uma melhoria significativa em relação a alguns trabalhos da literatura, permitindo o alcance de detecção e quantificação bastante promissor.

Tabela 15. Comparação dos diferentes resultados obtidos na determinação de CT para diferentes modificações realizadas em GCE.

Eletrodos	Técnica	Faixa linear	DL	Referências
		$\mu\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{mol L}^{-1}$	
SWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,009	Este trabalho
DWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,014	Este trabalho
S-DWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,072	Este trabalho
PDDA-G/GCE	CV	1 - 400	0,2	144
GR - chitosan/GCE	DPV	1 - 400	0,7	145
GR/GCE	DPV	1 - 50	0,01	146
RGO-MWCNT/GCE	CV e DPV	5,5 - 540	1,8	147
NiO/MWCNT/GCE	DPV	7,4 - 56	0,015	74
MnPc/MWCNT/GCE	CV e DPV	1 - 600	0,095 e 0,096	148
*MWCNT/GCE	AMP	0,5 - 1000	0,170	87

PDDA-G - poly (diallyldimethylammonium chloride) - graphene; GR - grafeno, RGO reduced graphene oxide; NiO - nickel oxide nanoparticles, MnPc - manganese phthalocyanine azo-macrocycle.; MWCNT* (dimensão D x L: 6-9 nm x 5 μm).

Tabela 16. Comparação dos diferentes resultados obtidos na determinação de DP para diferentes modificações realizadas em GCE.

Eletrodos	Técnica	Faixa linear	DL	Referências
		$\mu\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{mol L}^{-1}$	
SWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,015	Este trabalho
DWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,049	Este trabalho
S-DWCNT/GCE	AMP	1 - 1000	0,174	Este trabalho
Fc-SWCNT/GCE	CV e DPV	5 - 30	0,0500	149
MWCNT/GCE	DPV	0,05 - 5	0,0110	150
MWCNT-EDAS- AuNPs/GCE	CV e DPV	0,1 - 80	0,080	151
[Co(phen) ³] ²⁺ /MWCNT/GCE	AMP	5 - 453	1,760	152
CoNPs/MWCNT/GCE	SWV	0,05 - 3,0	0,150	153
PMB/MWCNT/GCE	CV	2,5 - 755	67	154
*MWCNT/GCE	AMP	0,1 - 1000	0,030	87

Fc- Ferroceno; EDAS - N-[3(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine; AuNPs - Gold nanoparticles; Co(phen) - Cobalt phenanthroline; CoNPs - cobalt nanoparticle; PMB - poly(methylene blue); DPV - Differential pulse voltammograms; SWV - square wave voltammetry; MWCNT* (dimensão D x L: 6-9 nm x 5 μm).

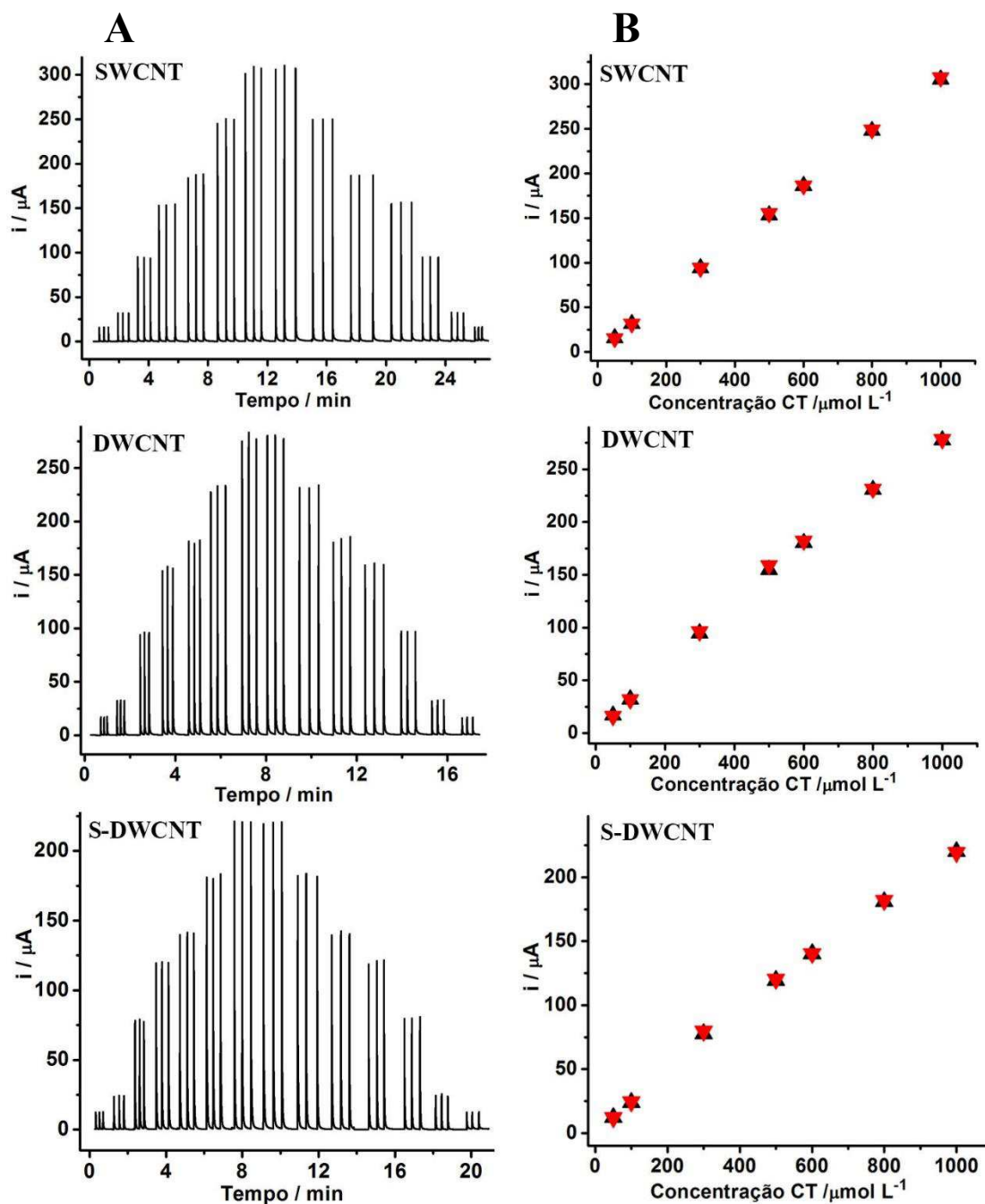
Perante aos dados apresentados nas Tabelas 15 e 16, notam-se os resultados obtidos neste trabalho, tanto para CT como para DP, foram promissores, alcançando faixas lineares amplas com DLs baixos, similares aos valores da literatura e em alguns casos, melhores resultados. Comparando os dados obtidos para estes eletrodos modificados com dados da literatura obtido por BIA com detecção amperométrica em GCE modificado com MWCNT (eletrodo GCE de mesma área geométrica e mesmos potenciais de detecção aplicados) para CT e DP [87], observou-se aumento de 45,7% e 35% da sensibilidade do eletrodo modificado com SWCNT (0,3077 e 0,2120 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$) enquanto que as modificações com DWCNT e S-DWCNT levaram a valores próximos ou inferiores (0,2874 e 0,2478 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ para CT e 0,1784 e

0,1478 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ para DP, respectivamente) em relação ao eletrodo modificado com MWCNT (0,1670 e 0,1380 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$).

3.10 ANÁLISE DO EFEITO DE MÉMORIA PARA AS MODIFICAÇÕES REALIZADAS EM GCE

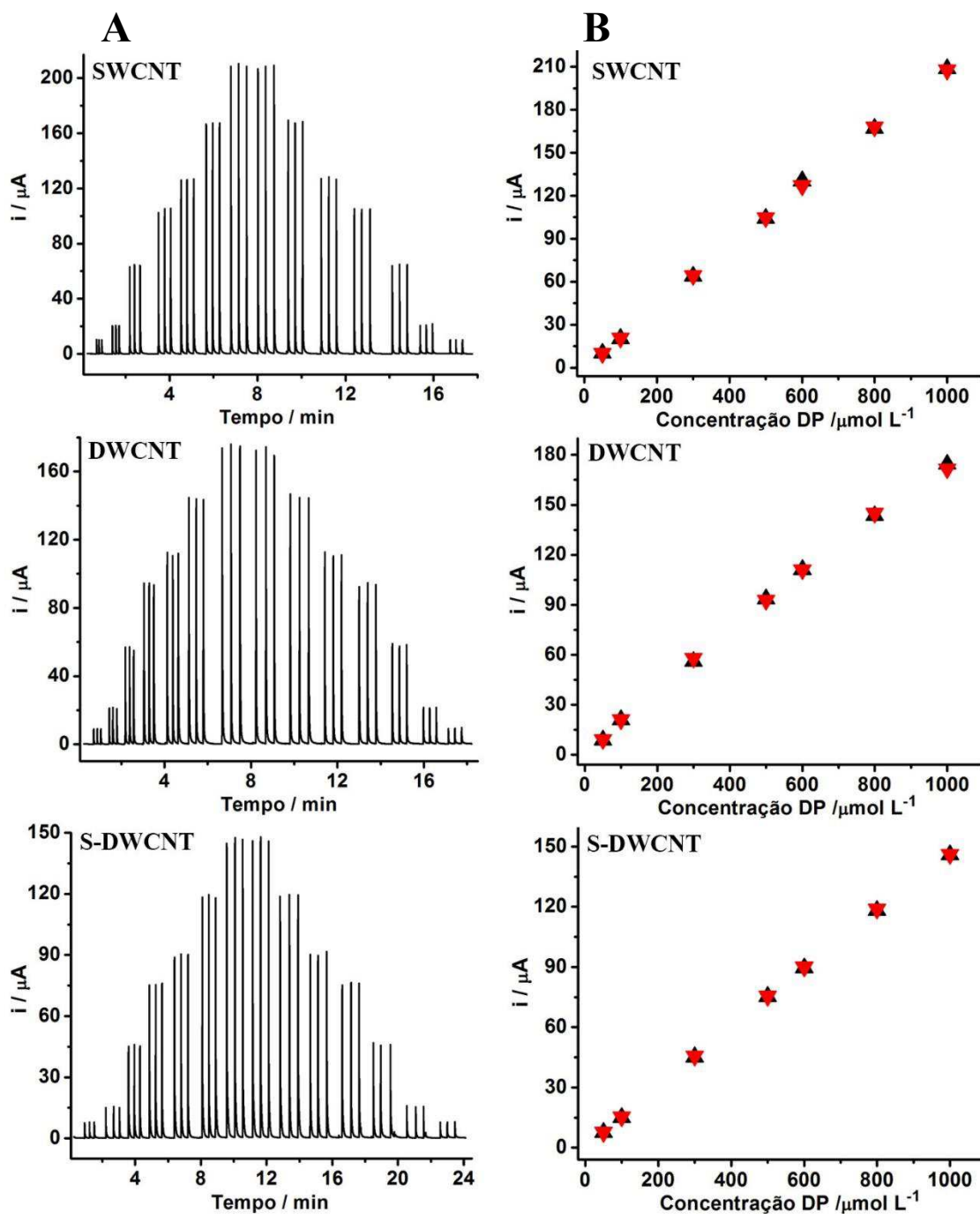
Com o objetivo de avaliar o efeito de memória na determinação dos compostos fenólicos, foi realizada a construção de curvas analíticas crescentes e decrescentes com a injeção de soluções padrão de 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT e DP, empregando como eletrólito suporte a solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Esse estudo foi realizado para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT. As Figuras 45 e 46 apresentam os amperogramas e as curvas analíticas para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT para CT e DP, respectivamente.

Figura 45. (A) Amperogramas para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT com injeções em triplicata de soluções padrão de CT 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 . Potencial fixado em 0,7 V, volume de injeção 100 μL e velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. (B) Curvas de calibração correspondentes, crescentes (\blacktriangle) e decrescentes (\blacktriangledown).



Fonte: A autora

Figura 46. (A) Amperogramas para GCE modificado com SWCNT, DWCNT e S-DWCNT com injeções em triplicata de soluções padrão de DP 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 . Potencial fixado em 0,7 V, volume de injeção 100 μL e velocidade de despejamento de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$. (B) Curvas de calibração correspondentes, crescentes (\blacktriangle) e decrescentes (\blacktriangledown).



Fonte: A autora

Pelos estudos realizados notam-se sinais amperométricos estáveis e com desvios baixos, pois apresentaram sinais de corrente praticamente iguais nas injeções em triplicata e as respectivas curvas de calibração obtiveram linearidades adequadas. Os dados obtidos neste estudo são apresentados com mais detalhes nas Tabelas 17 e 18, para CT e DP, respectivamente.

Tabela 17. Resultados obtidos pela análise do efeito de memória para CT.

Eletrodos	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Crescente)	R (Crescente)	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Decrescente)	R (Decrescente)
SWCNT	0,3061	0,9999	0,3084	0,9998
DWCNT	0,2774	0,9981	0,2790	0,9985
S-DWCNT	0,2194	0,9983	0,2187	0,9978

Tabela 18. Resultados obtidos pela análise do efeito de memória para DP.

Eletrodos	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Crescente)	R (Crescente)	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ (Decrescente)	R (Decrescente)
SWCNT	0,2097	0,9996	0,2086	0,9998
DWCNT	0,1746	0,9991	0,1726	0,9985
S-DWCNT	0,1462	0,9998	0,1464	0,9998

Os dados presentes nas Tabelas 17 e 18 permitem uma análise mais precisa dos dados obtidos pela observação das sensibilidades e linearidades. Pode ser observado tanto para CT como para DP que as sensibilidades obtidas tanto nas curvas crescentes como nas decrescentes foram similares, apresentando também linearidades semelhantes, exibindo boa correlação linear para todos os CNTs. Dessa forma, pode-se concluir que não há efeito de memória quando se modifica o GCE com estes CNTs, permitindo análises ainda mais precisas.

4 CONCLUSÕES

Perante aos estudos abordados neste trabalho, pode-se concluir que todos os objetivos propostos foram alcançados e a metodologia empregada para a determinação dos compostos fenólicos, CT e DP, pela utilização de nanomateriais para a modificação da superfície do GCE, proporcionou diversas vantagens, como uso de instrumentação versátil, baixo custo dos componentes do sistema, elevada frequência de amostragem, consumo reduzido de reagentes e amostras, redução na geração de resíduos, além de viabilizar novas propostas que induzem a sensibilidades ainda maiores.

Quanto aos testes de caracterização realizados para os três CNTs com o intuito de analisar as alterações adquiridas pelo processo de funcionalização, foi possível a obtenção de resultados relevantes para explicar os resultados eletroquímicos obtidos.

Os estudos realizados por espectroscopia na região do infravermelho mostraram bandas características de grupos funcionais, que surgiram devido ao tratamento ácido feito nos CNTs, mostrando que o processo de funcionalização ocorreu de forma eficaz nestes nanomateriais.

Já pela espectroscopia Raman, as razões obtidas das áreas entre as bandas D e G (I_D/I_G) foram maiores para os CNTs funcionalizados, levando em consideração os que não foram funcionalizados, o que comprova a existência de mais defeitos estruturais presentes nas paredes destes CNTs.

Os resultados obtidos por SEM mostraram que não houve a decomposição dos CNTs e suas propriedades estruturais foram preservadas durante os processos de funcionalização, resultados estes observados pelas morfologias dos CNTs.

Os dados alcançados pela análise de TGA levaram a concluir que o processo de funcionalização não afetou de maneira drástica os CNTs, e que estes materiais possuem uma estabilidade térmica favorável. As temperaturas nas quais os CNTs foram submetidos neste trabalho não levam a sua degradação, conservando suas propriedades em sua forma original.

Levando em consideração os estudos realizados com as diferentes modificações na superfície do eletrodo com os CNTs, pode-se concluir que o uso de materiais nanoestruturados traz diversas vantagens como aumento significativo em relação à sensibilidade permitindo o aumento de corrente observado nos voltamogramas cíclicos, e o trabalho em amplas faixas lineares de 1-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tanto para CT como para DP, em todas as modificações realizadas.

Através do sistema BIA foi possível estudar os diversos parâmetros quanto a CT e DP, utilizando os diferentes CNTs. Para CT obtiveram-se baixos desvios padrões, 0,9; 0,7; 0,7; 1,2% para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente. Baixos desvios também

foram obtidos para DP, sendo estes 1,0; 0,6; 1,4; 1,0% para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente, sendo ambos para $n = 15$. Adquiriram-se elevadas frequências analíticas médias de 135 h^{-1} levando em consideração as curvas analíticas em GCE modificado com diferentes CNTs e uma frequência média de aproximadamente 105 h^{-1} em GCE. Baixos limites de detecção para CT de 0,867; 0,009; 0,014; 0,072 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente e também para DP de 1,0; 0,015; 0,05; 0,17 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para GCE, SWCNT, DWCNT e S-DWCNT, respectivamente.

5 REFERÊNCIAS

- [1] SHARMA, P.; MEHRA, N. K.; JAIN, K.; JAIN, N. K. Biomedical applications of carbon nanotubes: a critical review. **Current Drug Delivery**, v. 12, 2015.
- [2] GAO, C.; GUO, Z.; LIU, J. H.; HUANG, X. J. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. **Nanoscale**, v. 4, n. 6, p. 1948-1963, 2012.
- [3] ANASTAS, P. T. Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology Development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 167-175, 1999.
- [4] WARD-JONES, S.; SIMM, A. O.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Acoustically fabricated random microelectrode assemblies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 3, p. 261-270, 2006.
- [5] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
- [6] MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975.
- [7] LIU, S.; JU, H. Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 3, p. 177-183, 2003.
- [8] SHAHROKHIAN, S.; SOURI, A.; KHAJEHSHARIFI, H. Electrocatalytic oxidation of penicillamine at a carbon paste electrode modified with cobalt salophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, n. 1, p. 95-101, 2004.
- [9] GONZÁLEZ, P.; CORTÍNEZ, V. A.; FONTÁN, C. A. Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 679-690, 2002.
- [10] SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- [11] LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 11, p. 1401-1410, 1973.
- [12] NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. 2009. 153 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [13] DEKANSKI, A.; STEVANOVIC, J.; STEVANOVIC, R.; NIKOLIC, B. Z.; JOVANOVIC, V. M. Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195-1205, 2001.
- [14] O'MALLEY, B.; SNOOK, I.; MCCULLOCH, D. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. **Physical Review B**, v. 57, n. 22, p. 14148-14157, 1998.
- [15] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. Wiley-VCH, 2001.

- [16] FAGAN, D.; HU, I. F.; KUWANA, T. Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 14, p. 2759-2763, 1985.
- [17] KOIVUSAARI, K. J.; RANTALA, T. T.; LEPPÄVUORI, S. Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3, p.736-740, 2000.
- [18] JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glass and Char**. 1° ed. Cambridge Press: Cambridge Univ, 1976.
- [19] USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, n. 5, p. 817-853, 2007.
- [20] FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono**. 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- [21] O'CONNELL, M. J. **Carbon Nanotubes Properties and Applications**, California: Taylor & Francis Group, LLC, Menlo Park, 2006.
- [22] RODRIGUES, J. G. **Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos funcionalizados**. 2011. 141 p. Dissertação (Mestrado em Ciências -Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [23] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- [24] HUBLER, U.; JESS, P.; LANG, H. P.; GÜNTHERRODT, H. J.; SALVETAT, J. P.; FORRO, L. Scanning probe microscopy of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 36, n. 5, p. 697-700, 1998.
- [25] ANDREWS, R.; JACQUES, D.; RAO, A. M.; DERBYSHIRE, F.; QIAN, D.; FAN, X.; DICHEY, E.C.; CHEN, J. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. **Chemical Physics Letters**, v. 303, n. 5, p. 467-474, 1999.
- [26] JOURNET, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 1, p. 1-9, 1998.
- [27] TRISTÃO, J. C.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M.; SAPAG, K. Sistema RTP: Uma técnica poderosa para o monitoramento da formação de nanotubos de carbono durante o processo por deposição de vapor químico. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1379-1383, 2010.
- [28] MONTES, R. H. O. **Efeito do tamanho de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em sensores eletroquímicos para moléculas de interesse farmacêutico ambiental**. 2015. 177 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- [29] HERRERA-HERRERA, A. V.; GONZÁLEZ-CURBELO, M. Á.; HERNÁNDEZ-BORGES, J.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. Á. Carbon nanotubes applications in separation science: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 1-30, 2012.

- [30] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente, Tradução técnica: Ricardo B. Alencastro. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [31] AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1800, 1999.
- [32] ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [33] SISTO, T. J.; ZAKHAROV, L. N.; WHITE, B. M.; JASTI, R. Towards pi-extended cycloparaphenylenes as seeds for CNT growth: investigating strain relieving ring-openings and rearrangements. **Chemical Science**, v. 7, n. 6, p. 3681-3688, 2016.
- [34] BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, n. 2, p. 105-118, 2005.
- [35] GROBERT, N. Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, v. 10, n. 1, p. 28-35, 2007.
- [36] FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AMF**. 2008. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [37] SANTOS, D. P. **Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto**. 2012. 102 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade São Paulo, São Paulo, 2012.
- [38] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p.1579-1581, 1992.
- [39] MARIA, D. A. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono com Grupos contendo Nitrogênio e Enxofre**. 2007. 164 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Belo Horizonte, 2007.
- [40] SOUZA FILHO, A. G.; MEUNIER, V.; TERRONES, M.; SUMPTER, B. G.; BARROS, E. B.; VILLALPANDO-PÁEZ, F.; MENDES FILHO, J.; KIM, Y. A.; MURAMATSU, H.; HAYASHI, T.; ENDO, M.; DRESSELHAUS, M. S. Selective tuning of the electronic properties of coaxial nanocables through exohedral doping. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2383-2388, 2007.
- [41] BANERJEE, S.; WONG, S. S. Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 47, p.12144-12151, 2002.
- [42] PENG, Y.; LIU, H. Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the Structures of multiwalled carbon nanotubes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 19, p. 6483-6488, 2006.
- [43] HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n.11, p.1853-1859, 2002.

- [44] BACHILO, S. M.; STRANO, M. S.; KITTRELL, C.; HAUGE, R. H.; SMALLEY, R. E.; WEISMAN, R. B. Structure-assigned optical spectra of single walled carbon nanotubes. **Science**, v. 298, n. 5602, p. 2361-2366, 2002.
- [45] KAM, N. W. S.; JESSOP, T. C.; WENDER, P. A., DAI, H. Nanotube molecular transporters: internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 22, p. 6850-6851, 2004.
- [46] SOUZA FILHO, A. G.; TERRONES, M. Properties and Applications of doped carbon nanotubes. **In: B-B-N Nanotubes and Related Nanostructures**, Springer New York, p. 223-269, 2009.
- [47] FAGAN, S. B.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; CORIO P.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic properties of Ag-and CrO 3-filled single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 406, n. 1, p. 54-59, 2005.
- [48] AN, K. H.; KIM, W. S.; PARK, Y. S.; MOON, J-M, BAE, D. J.; LIM, S. C.; LEE, Y. S.; LEE, Y. H. Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. **Advanced functional materials**, v. 11, n. 5, p. 387-392, 2001.
- [49] LI, Q.; LU, X. F.; XU, H.; TONG, Y. X.; LI, G. R. Carbon/MnO₂ double-walled nanotube arrays with fast ion and electron transmission for high-performance supercapacitors. **ACS Applied Materials e Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2726-2733, 2014.
- [50] GUO, X. Single molecule electrical biosensors based on single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 25, n. 25, p. 3397-3408, 2013.
- [51] BEITOLLAHI, H.; ARDAKANI, M. M.; GANJIPOUR, B.; NAEIMI, H. Novel 2, 2'-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]-bis-hydroquinone double-wall carbon nanotube paste electrode for simultaneous determination of epinephrine, uric acid and folic acid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 3, p. 362-368, 2008.
- [52] PUMERA, M. Electrochemical properties of double wall carbon nanotube electrodes. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 2, p. 87-93, 2007.
- [53] KRUSENBERG, I.; MATISEN, L.; JIANG, H.; HUUPPOLA, M.; KONTTURI, K.; TAMMEVESKI, K. Electrochemical reduction of oxygen on double-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 7, p. 920-923, 2010.
- [54] STUART, E. J. E.; PUMERA, M. Electrochemistry of a whole group of compounds affected by metallic impurities within carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21296-21298, 2010.
- [55] PUMERA, M.; IWAI, H. Metallic impurities within residual catalyst metallic nanoparticles are in some cases responsible for "electrocatalytic" effect of carbon nanotubes. **Chemistry-An Asian Journal**, v. 4, n. 4, p. 554-560, 2009.
- [56] YU, X.; MAI, Z.; XIAO, Y.; ZOU, X. Electrochemical behavior and determination of L-tyrosine at single-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 20, n. 11, p. 1246-1251, 2008.

[57] LUO, H.; SHI, Z.; LI, N.; GU, Z., ZHUANG, Q. Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 5, p. 915-920, 2001.

[58] WANG, Z.; LI, S.; LV, Q. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at single-wall carbon nanotube electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 127, n. 2, p. 420-425, 2007.

[59] WANG, J.; LI, M.; SHI, Z.; LI, N.; GU, Z. Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 1993-1997, 2002.

[60] ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - Uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2007.

[61] WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, F. Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1801-1812, 1999.

[62] FERRERES, F.; FIGUEIREDO, R.; BETTENCOURT, S.; CARQUEIJEIRO, I.; JULIANA, O.; GIL-IZQUIERDO, A.; PEREIRA, D. M.; VALENTÃO, P.; ANDRADE, P. B.; DUARTE, P.; BARCELO, A. R.; SOTTOMAYOR, M. Identification of phenolic compounds in isolated vacuoles of the medicinal plant *Catharanthus roseus* and their interaction with vacuolar class III peroxidase: an H₂O₂ affair? **Journal of Experimental Botany**, v. 62, n. 8, p. 2841-2854, 2011.

[63] FARHAT, B.; JORDAN, M. J.; CHAOUECH-HAMADA, R.; LANDOULSI, A.; SOTOMAYOR, J. A. Variations in essential oil, phenolic compounds, and antioxidant activity of Tunisian cultivated *Salvia officinalis* L. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10349- 10356, 2009.

[64] Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430 atualizada em 13 de maio de 2011. Dispõe sobre a emissão de Efluentes Industriais. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 07 novembro de 2016.

[65] ANDERSER, F. A. Amended final report on the safety assessment os pyrocatechol. **International Journal of Toxicology**, v. 16, n. 1, p. 11-58, 1997.

[66] WANG, L.; ZHANG, Y.; DU, Y.; LU, D.; ZHANG, Y., WANG, C. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallylmethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1323-1331, 2012.

[67] AHAMAMADA, A. J.; RAHMAN, M. M.; XU, G.; KIM, S., LEE, J. Higly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5266-5271, 2011.

[68] FENG, X.; GAO, W.; ZHOU, S.; SHI H.; HUANG, H.; SONG, W. Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of

imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces. **Analytica Chimica Acta**, v. 805, p. 36-44, 2013.

[69] VICENTINI, F. C.; GARCIA, L. L.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. A biosensor based on gold nanoparticles, dihexadecylphosphate, and tyrosinase for the determination of catechol in natural water. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 84, p. 17-23, 2016.

[70] GOVINDHAN, M.; LAFLEUR, T.; ADHIKARI, B. R.; CHEN, A. Electrochemical sensor based on carbon nanotubes for the simultaneous detection of phenolic pollutants. **Electroanalysis**, v. 27, n. 4, p. 902-909, 2015.

[71] WEI, C.; HUANG, Q.; HU, S.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; WANG, Z.; ZHU, M.; DAI, P.; HUANG, L. Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at Nafion/multi-walled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 149, p. 237-244, 2014.

[72] KARIM-NEZHAD, G.; KHORABLOU, Z.; DORRAJI, P. S. Modification of glassy carbon electrode with a bilayer of multiwalled carbon nanotube/poly (L-arginine) in the presence of surfactant: Application to discrimination and simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 7, p. B358-B365, 2016.

[73] WANG, Y.; XIONG, Y.; QU, J.; QU, J.; LI, S. Selective sensing of hydroquinone and catechol based on multiwalled carbon nanotubes/polydopamine/gold nanoparticles composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 501-508, 2016.

[74] GOULART, L. A.; MASCARO, L. H. GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 48-55, 2016.

[75] SONG, D.; XIA, J.; ZHANG, F.; BI, S.; XIANG, W.; WANG, Z.; XIA, L.; XIA, Y.; LI, Y.; XIA, L. Multiwall carbon nanotubes-poly (diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 206, p. 111-118, 2015.

[76] CALIXTO, C. M. F.; SANTOS, S. X.; CAVALHEIRO, E. T. G. Eletrodo composto à base de grafite-araldite®: Aplicações didáticas – Parte II. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 367-372, 2014.

[77] WIGHTMAN, R. M.; MAY, L. J.; MICHAEL, A.C. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 13, p. 769-779, 1988.

[78] ROVER JÚNIOR, L.; FERNANDES, J. C. B.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L. T. Development of a new FIA-potentiometric sensor for dopamine based on EVA-copper (II) ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 481, n. 1, p. 34-41, 2000.

[79] ZHAO, H.; ZHANG, Y.; YUAN, Z. Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly (sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 441, n. 1, p. 117-122, 2001.

- [80] OLIVEIRA, A. C. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite**. 2004. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [81] SAJID, M.; NAZAL, M. K.; MANSHA, M.; ALSHARAA, A.; JILLANI, S. M. S.; BASHEER, C. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 15-29, 2016.
- [82] CHEEMALAPATI, S.; PALANISAMY, S.; MANI, V.; CHEN, S. M. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite-modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 117, p. 297-304, 2013.
- [83] ALOTHMAN, Z. A.; BUKHARI, N.; WABAIDUR, S. M.; HAIDER, S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 146, p. 314-320, 2010.
- [84] HU, H.; SONG, Y.; FENG, M.; ZHAN, H. Carbon nanomaterials for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid: from one-dimensional to the quasi one-dimensional. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 40-48, 2016.
- [85] HAGHSHENAS, E.; MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A. Electrochemically oxidized multiwalled carbon nanotube/glassy carbon electrode as a probe for simultaneous determination of dopamine and doxorubicin in biological samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 10, p. 2577-2586, 2016.
- [86] BI, H.; LI, Y.; LIU, S.; GUO, P.; WEI, Z.; LV, C.; ZHANG, J.; ZHAO, X. S. Carbon-nanotube-modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid: The effect of functional groups. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 1132-1140, 2012.
- [87] CARDOSO, R. M.; MONTES, R. H. O.; LIMA, A. P.; DORNELLAS, R. M.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Multi-walled carbon nanotubes: Size-dependent electrochemistry of phenolic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 36-43, 2015.
- [88] WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1053-1056, 1991.
- [89] QUINTINO, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas**. 2003. 117 p. Dissertação (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [90] SILVA, R. A. B.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection. **Food Chemistry**, v.133, n. 1, p. 200-204, 2012
- [91] WANG, J.; CHEN, L.; ANGNES, L.; TIAN, B. M. Computerized pipettes with programmable dispensation for batch injection-analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, n. 1, p. 171-177, 1992.

- [92] SILVA, R. A. B. **Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho**. 2012. 142 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- [93] QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513-523, 2004.
- [94] PUMERA, M.; ŠMÍD, B.; VELTRUSKÁ, K. Influence of nitric acid treatment of carbon nanotubes on their physico-chemical properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 4, p. 2671-2676, 2009.
- [95] VUKOVIĆ, G.; MARINKOVIC, A.; OBRADOVIC, M.; RADMILOVIC, V.; COLIC, M.; ALEKSIC, R.; USKOKOVIC, P. S. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8067-8075, 2009.
- [96] PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673-675, 1996.
- [97] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição, São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- [98] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Oxford University, Almedina, 1993.
- [99] SANTOS, W. T. P.; GIMENES, D. T.; ALMEIDA, E. G. N.; EIRAS, S.P.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RICHTER, E. M. Simple flow injection amperometric system for simultaneous determination of dipyrone and paracetamol in pharmaceutical formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1249-1255, 2009.
- [100] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [101] OKAZAKI, T.; SAITO, T.; MATSUURA, K.; OHSHIMA, S.; YUMURA, M.; OYAMA, Y.; SAITO, R.; IJIMA, S. Photoluminescence and population analysis of single-walled carbon nanotubes produced by CVD and pulsed-laser vaporization methods. **Chemical Physics Letters**, v. 420, n. 4, p. 286-290, 2006.
- [102] SOUZA, A. G.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. 1130-1139, 2003.
- [103] LIMA, L. H. F. **Síntese e caracterização de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata e sua aplicação como substrato SERS**. 2013. 108 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [104] CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

- [105] AVILÉS, F.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; MOO-TAH, L.; MAY-PAT, A.; VARGAS-CORONADO, R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. **Carbon**, v. 47, n. 13, p. 2970-2975, 2009.
- [106] ČEPONKUS, J.; SMILGA, A. P.; RUMSKAITĖ, I.; PUODŽIŪTĖ, I.; ŠABLINSKAS, V. Infrared absorption spectroscopy of functionalized single-walled carbon nanotubes. **Chemija**, v. 24, n. 1, p. 9-19, 2013.
- [107] PARK, Y. K.; BOLD, B.; LEE, W. K.; JEON, M. H.; AN, K. H.; JEONG, S. Y.; SHIM, Y. K. D-(+)-Galactose-conjugated single-walled carbon nanotubes as new chemical probes for electrochemical biosensors for the cancer marker galectin-3. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 5, p. 2946-2957, 2011.
- [108] CAÑETE-ROSALES, P.; ORTEGA, V.; ÁLVAREZ-LUEJE, A.; BOLLO, S.; GONZÁLEZ, M.; ANSÓN, A.; MARTÍNEZ, M. T. Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 163-171, 2012.
- [109] KIM, U. J.; FURTADO, C. A.; LIU, X.; CHEN, G.; EKLUND, P. C. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. **Journal of American Chemical Society**, v. 127, n. 44, p. 15437-15445, 2005.
- [110] ZHAO, Z.; YANG, Z.; HU, Y.; LI, J.; FAN, X. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 476-481, 2013.
- [111] WU, K.; QIU, H.; HU, J.; SUN, N.; ZHU, Z.; LI, M.; SHI, Z. Electrochemistry of double-wall carbon nanotubes encapsulating C₆₀ and their spectral characterization. **Carbon**, v. 50, n. 12, p. 4401-4408, 2012.
- [112] LIU, C.; CHEN, H.; DAI, K.; XUE, A.; CHEN, H.; HUANG, Q. Synthesis, characterization, and its photocatalytic activity of double-walled carbon nanotubes-TiO₂ hybrid. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 4, p. 1499-1505, 2013.
- [113] LEHMAN, J. H.; TERRONES, M.; MANSFIELD, E.; HURST, K. E.; MEUNIER, V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2581-2602, 2011.
- [114] PIMENTA, M. A.; MARUCCI, A.; EMPEDOCLES, S. A.; BAWENDI, M. G.; HANLON, E. B.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; SMALLEY, R. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 58, n. 24, p. 16016-16019, 1998.
- [115] BARROS, E. B.; SOUZA FILHO, A. G.; LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; FAGAN, S. B.; HERBST, M. H.; ROSOLEN, J. M.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G. Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes, **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2495-2500, 2005.
- [116] RAO, A. M.; RICHTER, E.; BANDOW, S.; CHASE, B.; EKLUND, P. C.; WILLIAMS, K. A.; FANG, S.; SUBBASWAMY, K. R.; MENON, M.; THESS, A.; SMALLEY, R. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Diameter-selective

Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. **Science**, v. 275, n. 5297, p. 187-191, 1997.

[117] JORIO, A.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2311-2336, 2004.

[118] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, p. 247-278, 2004.

[119] BEAMS, R.; CANÇADO, L. G.; NOVOTNY, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 8, p. 1-26, 2015.

[120] FANTINI, C.; JORIO, A.; SANTOS, A. P.; PERESSINOTTO, V. S. T.; PIMENTA, M. A. Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies. **Chemical Physics Letters**, v. 439, n. 1, p. 138-142, 2007.

[121] KUKOVECZ, A.; KRAMBERGER, C.; HOLZINGER, M.; KUZMANY, H.; SCHALKO, J.; MANNSBERGER, M.; HIRSCH, A. On the stacking behavior of functionalized single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 25, p. 6374-6380, 2002.

[122] MARTINEZ, M. T.; CALLEJAS, M. A.; BENITO, A.M.; COCHET, M.; SEEGER, T.; ANSÓN, A.; SCHREIBER, J.; GORDON, C.; MARHIC, C.; CHAUVET, O.; FIERRO, J. L. G.; MASER, W. K. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalization. **Carbon**, v. 41, n. 12, p. 2247-2256, 2003.

[123] XU, K.; LI, Y.; YANG, F.; YANG, W.; ZHANG, L.; XU, C.; KANEKO, T.; HATAKEYAMA, R. Controllable synthesis of single and double walled carbon nanotubes from petroleum coke and their application to solar cells. **Carbon**, v. 68, p. 511-519, 2014.

[124] RIBEIRO, H. **Purificação e caracterização de nanotubos de carbono produzidos pelo método de descarga em arco elétrico**. 2008. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, Belo Horizonte, 2008.

[125] RUCH, P. W.; HARDWICK, L. J.; HAHN, M.; FOELSKE, A.; KÖTZ, R.; WOKAUN, A. Electrochemical doping of single-walled carbon nanotubes in double layer capacitors studied by in situ Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 38-52, 2009.

[126] MAULTZSCH, J.; REICH, S.; THOMSEN, C.; WEBSTER, S.; CZERW, R.; CARROLL, D. L.; VIEIRA, S. M. C.; BIRKETT, P. R.; REGO, C. A. Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2647-2649, 2002.

[127] XU, K.; LIN, W.; WU, J.; PENG, J.; XING, Y.; GAO, S.; RENAB, Y.; CHEN, M. Construction and electronic properties of carbon nanotube hybrids with conjugated cubic silsesquioxane. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 8405-8415, 2015.

- [128] YANG, K.; HAN, H.; PAN, X.; CHEN, N.; GU, M. The effect of chemical treatment on the crystallinity of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 1, p. 222-229, 2008.
- [129] LI, Z.; ZHAO, B.; LIU, P.; ZHAO, B.; CHEN, D.; ZHANG, Y. Synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes by high-frequency-induction heating. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 3, p. 452-456, 2008.
- [130] BARROS, E. B.; SOUZA FILHO, A. G.; LEMOS, V.; MENDES FILHO, J.; FAGAN, S. B.; HERBST, M. H.; ROSOLEN, J.M.; LUENGO, C.A.; HUBER, J.G. Charge transfer effects in acid treated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2495-2500, 2005.
- [131] MONTES, R. H. O.; LIMA, A. P.; SANTOS, V. B.; VIDAL, D. T. R.; LAGO, C. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Carbon-nanotube amperometric sensor for selective determination of 4-chloroaniline in commercial chlorhexidine solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 38-44, 2016.
- [132] ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier Science; 1 ed, 2007.
- [133] YANG, Y. L.; UNNIKRISSHANNAN, B.; CHEN, S, M. Amperometric determination of 4-nitrophenol at multi-walled carbon nanotube-poly(diphenylamine) composite modified glassy carbon electrode. **International Journal Electrochemical Science**, v. 6, n.1, p. 3902-3912, 2011.
- [134] GAYATHRI, S, B.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; KALA, S, D. Electrochemical determination of benzene substituted derivatives using carbon based purine electrodes through electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal Electrochemical Science**, v. 9, n. 11, p. 6113-6123, 2014.
- [135] LI, Y.; DU, J.; YANG, J.; LIU, D.; LU, X. Electrocatalytic detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using single-walled carbon nanotubes modified electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 97, p. 32-36, 2012.
- [136] SILVA, L. P.; LOURENÇÃO, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica simultânea de besilato de anlodipino e hidroclorotiazida em amostras de urina sintética utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 801-806, 2015.
- [137] FERREIRA, L.; FELIX, F. S.; ANGNES, L. Fast determination of ciclopirox in pharmaceutical products by amperometry in flow and batch injection systems. **Electroanalysis**, v. 24, n. 4, p. 961-966, 2012.
- [138] HECHT, D.; HU, L.; GRUNER, G. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 13, p. 133112-133112, 2006.
- [139] HU, C.; ZHANG, Y.; BAO, G.; ZHANG, Y.; LIU, M.; WANG, Z. L. Diameter-dependent voltammetric properties of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 4, p. 524-529, 2006.

- [140] Single, Double, MultiWall Carbon Nanotube Properties & Applications. Disponível em <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/single-double-multi-walled-carbon-nanotubes.html>> Acesso em 21 de novembro de 2016.
- [141] MOORE, K. E.; FLAVEL, B. S.; SHEARER, C. J.; ELLIS, A. V.; SHAPTER, J. G. Electrochemistry of polystyrene intercalated vertically aligned single- and double-walled carbon nanotubes on gold electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 11, p. 1190-1193, 2011.
- [142] MOORE, K. E.; FLAVEL, B. S.; ELLIS, A. V.; SHAPTER, J. G. Comparison of double-walled with single-walled carbon nanotube electrodes by electrochemistry. **Carbon**, v. 49, n. 8, p. 2639-2647, 2011.
- [143] YANG, S. B.; KONG, B. S.; KIM, D. W.; JUNG, H. T. Comparison of the stability of surface modified SWNTs and DWNTs network films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 10, p. 4394-4398, 2010.
- [144] WANG, L.; ZHANG, Y.; DU, Y.; LU, D.; ZHANG, Y.; WANG, C. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1323-1331, 2012.
- [145] YIN, H.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y.; MA, Q.; LIU, T.; ZHU, L. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 6, p. 2748-2753, 2011.
- [146] DU, H.; YE, J.; ZHANG, J.; HUANG, X.; YU, C. A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 650, n. 2, p. 209–213, 2011.
- [147] HU, F.; CHEN, S.; WANG, C.; YUAN, R.; YUAN, D.; WANG, C. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol hydroquinone, p-cresol and nitrite. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 40-46, 2012.
- [148] SILVA, S. M.; OLIVEIRA, F. M.; JUSTINO, D. D.; KUBOTA, L. T.; TANAKA, A. A.; DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S. A novel sensor based on manganese azo-macrocycle/carbon nanotubes to perform the oxidation and reduction processes of two diphenol isomers. **Electroanalysis**, v. 26, n. 3, p. 602-611, 2014.
- [149] JIAO, S.; LI, M.; WANG, C.; CHEN, D.; FANG, B. Fabrication of Fc-SWNTs modified glassy carbon electrode for selective and sensitive determination of dopamine in the presence of AA and UA. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 19, p. 5939-5944, 2007.
- [150] WU, K.; FEI, J.; HU, S. Simultaneous determination of dopamine and serotonin on a glassy carbon electrode coated with a film of carbon nanotubes. **Analytical Biochemistry**, v. 318, n. 1, p. 100-106, 2003.

[151] VINOTH, V.; WU, J. J.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S. Simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using silicate network interlinked gold nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 210, p. 731-741, 2015.

[152] YANG, L.; LI, X.; XIONG, Y.; LIU, X.; WANG, M.; YAN, S.; ALSHAHRANI, L. A. M.; LIU, P.; ZHANG, C. The fabrication of a Co (II) complex and multi-walled carbon nanotubes modified glass carbon electrode, and its application for the determination of dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 731, p. 14-19, 2014.

[153] KUTLUAY, A.; ASLANOGLU, M. An electrochemical sensor prepared by sonochemical onepot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine. **Analytica Chimica Acta**, v. 839, p. 59-66, 2014.

[154] YOGESWARAN, U.; CHEN, S. M. Multiwalled carbon nanotubes with poly(methylene blue) composite film for the enhancement and separation of electroanalytical responses of catecholamine and ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 2, p. 739-749, 2008.