



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais



CAMILA CRISTINA DA SILVA

Estudo do efeito do pré-tratamento ácido em eletrodos de folha de grafite
pirolisadas na detecção de catecol e resorcinol

Orientador: Rogério Valentim Gelamo

UBERABA, MG
2024



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais



CAMILA CRISTINA DA SILVA

**Estudo do efeito do pré-tratamento ácido em eletrodos de folha de grafite
pirolisadas na detecção de catecol e resorcinol**

Tese apresentada ao curso Doutorado Acadêmico do Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais na área de concentração Química Analítica, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Química.

UBERABA, MG

2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S579e Silva, Camila Cristina da
Estudo do efeito do pré-tratamento ácido em eletrodos de folha de grafite pirolisadas na detecção de catecol e resorcinol / Camila Cristina da Silva. -- 2024.
102 f. : il., graf., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valetim Gelamo
Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Aparecido Moreto

1. Fenóis. 2. Catecol. 3. Resorcinol. 4. Eletroquímica. 5. Eletrodos.
I. Gelamo, Rogério Valetim. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro.
III. Título.

CDU 547.56

CAMILA CRISTINA DA SILVA

Estudo do efeito do pré-tratamento ácido em eletrodos de folha de grafite
pirolisadas na detecção de catecol e resorcinol

Tese apresentada ao curso Doutorado Acadêmico
do Programa de Pós-graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais na área de concentração
Química Analítica, da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutora em Química.

Uberaba, 16 de maio de 2024.

Banca Examinadora:

Dr. Rogério Valetim Gelamo – Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Guilherme Azevedo Alves
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dr. Edson Nossol
Universidade Federal de Uberlândia

Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz
Universidade Federal de Uberlândia



Documento assinado eletronicamente por ROGERIO VALENTIM GELAMO, Professor do Magistério Superior, em 16/05/2024, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por GUILHERME AZEVEDO ALVES, Professor do Magistério Superior, em 16/05/2024, às 15:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Usuário Externo, em 17/05/2024, às 06:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por Edson Nossol, Usuário Externo, em 17/05/2024, às 09:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por JULIO CESAR DE SOUZA INACIO GONCALVES, Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação, em 17/05/2024, às 19:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1255220 e o código CRC 4D64C606.

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pois sempre me deu forças para continuar, à minha família que é a minha essência de vida e também para o William meu parceiro de todos os dias já que seu apoio foi essencial.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me dar forças para continuar todos os dias e realizar as atividades necessárias. Agradeço também a minha família por sempre me apoiar e tornar os meus sonhos possíveis. Agradeço a todos envolvidos para que este trabalho fosse desenvolvido. De maneira especial ao meu orientador e coorientador que sempre estiveram dispostos e acessíveis as minhas dúvidas, materiais e análises necessárias para a obtenção de informações do trabalho. Também agradeço ao professor Dr. Rodrigo A. A. Munhoz pelo suporte e esclarecimentos científicos cedidos e aos colegas de laboratório, tanto em Uberaba quanto em Uberlândia, que sempre fazem a diferença para que os dias de pesquisa sejam mais leves e, singularmente, ao Jian Pereira pela paciência e disponibilidade para realização de muitas medidas. Por fim, agradeço à FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro que tornou esse trabalho possível. “O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico é uma entidade ligada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações para incentivo à pesquisa no Brasil (CNPq)”.

"Be curious, not judgmental."

Walt Whitman

RESUMO

Os compostos fenólicos, tais como, catecol e o resorcinol, são utilizados em diversos campos industriais. Frequentemente o descarte inapropriado desses isômeros causa contaminação nos efluentes gerados podendo alcançar rios, e ao entrar em contato com os seres humanos esses produtos podem causar danos à saúde e por isso é necessário que o seu monitoramento seja realizado. Assim, como uma das formas de controle os sensores eletroquímicos são excelentes escolhas pois possuem alta eficiência, facilidade de medida comparadas a outras técnicas e descentralização, além de baixo custo de produção. Nesse estudo os eletrodos de folhas de grafite pirolisado (PGS, do inglês *pyrolytic graphite sheet*) foram utilizados como eletrodos de trabalho na produção de um sensor eletroquímico para determinar a presença desses poluentes em águas. Para que os limites de determinação e quantificação fossem otimizados foi realizado um tratamento superficial utilizando soluções ácidas para modificar a superfície do eletrodo e assim melhorar a interação a interface entre superfície do eletrodo de trabalho e solução. Portanto, os eletrodos foram ativados com soluções ácido nítrico (PGS-NA) utilizando voltametria cíclica e amperometria para que através da aplicação de potenciais fosse promovida a esfoliação superficial do eletrodo e posteriormente aumento da área eletroativa e melhora da interação com a solução de poluentes. Após o tratamento ácido o PGS demonstrou um aumento na área eletroativa de 0,0412 e 0,0462 cm² e melhora da sensibilidade observado nos estudos de caracterização eletroquímica. Outros estudos, tais como, MEV e RAMAN também enfatizaram as diferenças ocorridas. Nas curvas analíticas o PGS-NA demonstrou melhor perfil e sensibilidade quando comparado ao PGS sem nenhum tratamento. Os valores obtidos para o limite de detecção do catecol foram 0,58 e 1,17 µmol. L⁻¹ for PGS-NA e PGS, respectivamente. O limite de detecção para o resorcinol caiu de 11,21 para 0,16 µmol. L⁻¹ para PGS-NA e PGS, respectivamente. Os eletrodos também passaram pelos estudos de estabilidade, adição de padrão e teste de interferentes, onde novamente os eletrodos tratados obtiveram melhores resultados. Por fim, a partir dos estudos das curvas de calibração foi observado comportamento diferente para o PGS-NA na presença de resorcinol. No mecanismo de oxidação do resorcinol é formado um filme polimérico que ao se depositar na superfície do eletrodo diminui seu contato com a solução provocando uma redução da corrente nas medidas posteriores, o que foi confirmado pelos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica feitas com a sonda redox e pela diminuição de correntes nas curvas de calibração. Entretanto, para as análises de curvas de calibração do catecol foi observado comportamento diferente, isto é, após medidas de resorcinol em um mesmo eletrodo, as próximas medidas usando apenas o catecol mostraram aumento na corrente. Como esses compostos são isômeros é possível que ocorra uma interação entre os analitos e assim o meio eletrolítico proporcione melhor interação com a solução de catecol. Por fim, os eletrodos tratados demonstraram melhor desempenho na determinação da presença dos isômeros resorcinol e catecol demonstrando ser possível o seu monitoramento em efluentes.

Palavras-chaves: catecol, resorcinol, tratamento ácido, folhas de grafite pirolisado

ABSTRACT

Phenolic compounds, such as catechol and resorcinol, are used in various industrial fields. Often, inappropriate disposal of these isomers causes contamination and can reach rivers. Therefore, when these products be in contact with humans, they cause harm to health and therefore it is necessary to monitor them. Thus, as one of the forms of control, electrochemical sensors are excellent choices as they have high efficiency, ease of measurement and decentralization, in addition to low production costs. In this study, pyrolytic graphite sheet (PGS) electrodes were used as a working electrode in the production of an electrochemical sensor to determine the presence of these pollutants in water. To the limits of determination and quantification to be optimized, a surface treatment was carried out using acidic solutions to modify the surface of the electrode and thus improve the interaction at the interface between the surface of the working electrode and the solution. Therefore, the electrodes were activated with nitric acid solutions (PGS-NA) using cyclic voltammetry and amperometry. After this treatment surface exfoliation of the electrode was promoted and subsequently improved the electroactive area and interaction with the pollutant solution. After acid treatment, PGS demonstrated an increase in the electroactive area from $2,06 \times 10^{-7}$ to $2,32 \times 10^{-7}$ cm² and improved sensitivity observed in electrochemical characterization studies. Other studies, such as SEM and RAMAN, also emphasized the differences that occurred. In the analytical curves, PGS-NA demonstrated a better profile and sensitivity when compared to PGS without any treatment. The values obtained for the detection limit of catechol were 0,58 and 1,17 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ for PGS-NA and PGS, respectively. Resorcinol's detection limit was 11,21 to 0,16 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ also for PGS-NA and PGS, respectively. The electrodes also performed stability studies, standard addition, and interference testing, where again the treated electrodes obtained better results. Finally, from studies of the calibration curves, different behavior was observed for PGS-NA in the presence of resorcinol. In the resorcinol oxidation mechanism, a polymeric film is formed and deposited on the surface of the electrode, which can reduce its contact with the solution, causing a reduction in current in subsequent measurements. This point was confirmed by electrochemical impedance spectroscopy tests carried out with the redox probe and by decreasing currents in the calibration curves. However, for the analyzes of catechol calibration curves, different behavior was observed, that is, after resorcinol measurements on the same electrode, the next measurements using only catechol showed an increase in current. As these compounds are isomers, it is possible that there is a better interaction between them made possible by the electrolytic medium, which results in better sensitivity to the catechol solution after the influence of resorcinol. Finally, the treated electrodes demonstrated better performance in determining the presence of resorcinol and catechol isomers, demonstrating that monitoring in effluents is possible.

Keywords: catechol, resorcinol, acid treatment, pyrolytic graphite sheets

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura química do resorcinol. Fonte: Adaptação do autor FLICKINGER, 1976. .26	26
Figura 2: Estrutura química do catecol. Fonte: Adaptação do autor FLICKINGER, 1976.27	27
Figura 3: Etapas do esquema de oxidação da molécula de catecol. Fonte: Adaptação de YANG, 2014.28	28
Figura 4: Esquema da oxidação do resorcinol com as energias de formação das moléculas em parênteses. Fonte: Adaptação de NGAMCHUEA, 2020.28	28
Figura 5: Estrutura das folhas de grafite pirolisado. Fonte: Adaptação de ADETAYO E RUNSEWE, 2019.31	31
Figura 6: Esquema de representação da dupla camada elétrica. Fonte: Adaptação de PACHECO et al, 2013.36	36
Figura 7: Exemplo de voltamograma com o par redox ferri-ferrocianeto de potássio. Fonte: Adaptação de CARREIRA, 2017.38	38
Figura 8: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica. Fonte: Adaptação de PACHECO, et al., 2013.40	40
Figura 9: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: a) potencial do tipo escada b) voltamograma obtido para um sistema reversível. Fonte: Adaptação de PACHECO, et al., 2013.40	40
Figura 10: Representação esquemática dessa da voltametria de onda quadrada. Fonte: PACHECO, et al., 2013.42	42
Figura 11: Representação esquemática de como a leitura das correntes ocorre na V.O.Q. Fonte: Adaptação de PACHECO, et al., 2013.....42	42
Figura 12: Variação da corrente elétrica pelo tempo nos experimentos amperométricos. Fonte: Acervo do autor.43	43
Figura 13: Célula eletroquímica. Fonte: Acervo do autor.46	46
Figura 14: Vista de cima da célula eletroquímica. Fonte: Acervo do autor.47	47
Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de PGS antes tratamento em meio ácido (A) e (D), e após tratamentos por amperometria com ácido nítrico (B) e (E) e ácido perclórico (C) e (F). Fonte: Acervo do autor.50	50
Figura 16: Espectros Raman de amostras de PGS antes e após tratamento ácido por amperometria. Fonte: Acervo do autor.51	51
Figura 17: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.....53	53
Figura 18: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.54	54
Figura 19: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.....55	55
Figura 20: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.....56	56
Figura 21: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.....56	56
Figura 22: Gráfico dos melhores resultados para o tratamento com o ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.57	57
Figura 23: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.58	58
Figura 24: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.58	58
Figura 25: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.59	59

Figura 26: Gráfico com os melhores resultados para o tratamento com o ácido perclórico.	
Fonte: Acervo do autor.....	60
Figura 27: Gráfico de Nyquist para eletrodos PGS antes e depois do tratamento ácido, na faixa de frequência entre 0,1Hz e 50.000Hz com amplitude de sinal de 10mV. Sonda: 1mmol.L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ em 0,1mo.L ⁻¹ KCl. A inserção mostra o zoom dos gráficos para destacar o comportamento obtido nos eletrodos. Fonte: Acervo do autor.	62
Figura 28: Circuito de Randles, proposto como equivalente para os sistemas estudados. Fonte: Adaptação de PEREIRA, 2019 ³³	64
Figura 29: Estudo da velocidade - (a) Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ com 0,1 mol L ⁻¹ KCl, de 10 a 1000 mV s ⁻¹ obtidos para PGS não tratada. Gráficos: corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (b) e Log da corrente versus Log da velocidade (c). Fonte: Acervo do autor.	65
Figura 30: Estudo da velocidade - (a) Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L ⁻¹ Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ com 0,1 mol L ⁻¹ KCl, de 10 a 1000 mV s ⁻¹ obtidos para PGS tratada. Gráficos: corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (b) e Log da corrente versus Log da velocidade (c). Fonte: Acervo do autor.	65
Figura 31: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do resorcinol conforme a variação do tampão BR 2 ao 7. Fonte: Acervo do autor.	68
Figura 32: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do resorcinol conforme a variação do tampão BR 8 ao 12. Fonte: Acervo do autor.	69
Figura 33: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do catecol conforme a variação do tampão BR de 2 a 7. Fonte: Acervo do autor.	70
Figura 34: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do catecol conforme a variação do tampão BR de 8 a 12. Fonte: Acervo do autor.....	71
Figura 35: Voltamogramas cíclicos em PGS não tratado (PGS) e tratado com ácido nítrico (NA-PGS) utilizando solução aquosa de CC (100 μmol L ⁻¹) com tampão BR pH = 6. Fonte: Acervo do autor.	72
Figura 36: Voltamogramas cíclicos em PGS não tratado (PGS) e tratado com ácido nítrico (NA-PGS) utilizando solução aquosa de CC (100 μmol L ⁻¹) com tampão BR pH = 6. Fonte: Acervo do autor.	73
Figura 37: Dados de otimização de parâmetros para o catecol. Fonte: Acervo do autor.	74
Figura 38: Dados de otimização de parâmetros para o resorcinol. Fonte: Acervo do autor.	75
Figura 39: Curvas de calibração comparando PGS não tratado e tratado (NA-PGS) para catecol e resorcinol por SWV, onde: PGS para catecol (A), NA-PGS para catecol (B), PGS para resorcinol (C) e NA- PGS para resorcinol (D). Fonte: Acervo do autor.	77
Figura 40: Inclinações das curvas de calibração do catecol para os eletrodos estudados. Todas as faixas lineares vão de 10 a 350 μmolL ⁻¹ . Fonte: Acervo do autor.	78
Figura 41: Inclinações das curvas de calibração do resorcinol para os eletrodos estudados. Todas as faixas lineares vão de 10 a 350 μmolL ⁻¹ . Fonte: Acervo do autor.	79
Figura 42: Detecção simultânea de catecol e resorcinol em eletrodos de PGS não tratados (A) e tratados (B). Inclinações das curvas para o eletrodo não tratado (C) e tratado (D). Fonte: Acervo do autor.	80
Figura 43: (A) Curva de calibração onde: adições de catecol de 10 a 100 μmol. L ⁻¹ e foi mantida a concentração de resorcinol. (B) Inclinação da curva. Fonte: Acervo do autor.	81
Figura 44: (A) Curva de calibração onde: adições de resorcinol de 10 a 100 μmol. L ⁻¹ e foi mantida a concentração de catecol. (B) Inclinação da curva. Fonte: Acervo do autor.	82
Figura 45: Medições repetidas de catecol com concentração constante de 50 μmol. L ⁻¹ com solução tampão BR. Fonte: Acervo do autor.	83

Figura 46: Medições alternadas de soluções de catecol e resorcinol (soluções individuais com concentração de 50 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ com solução tampão BR) e suas sequências. Fonte: Acervo do autor.	84
Figura 47: Voltametrias cíclicas realizadas com a solução de catecol antes e após a presença do resorcinol. Fonte: Acervo do autor.	85
Figura 48: Voltametrias cíclicas realizadas com a solução de ferri-ferrocianeto de potássio antes e após a presença do resorcinol. Fonte: Acervo do autor.	86
Figura 49: Gráfico de Nyquist para eletrodos PGS depois do tratamento ácido com diferenças nas superfícies: antes resorcinol e após resorcinol, na faixa de frequência entre 0,1Hz e 50.000Hz com amplitude de sinal de 10mV. Sonda: $1\text{mmol.L}^{-1} \text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ em $0,1\text{mol.L}^{-1} \text{KCl}$. A inserção mostra o zoom dos gráficos para destacar o comportamento obtido nos eletrodos. Fonte: Acervo do autor.	87
Figura 50: Gráficos de repetibilidade para PGS (não tratado) e PGS-NA (tratado). Os experimentos foram realizados por voltametria cíclica com solução $100 \mu\text{molL}^{-1}$ para CC e RS com tampão BR ($0,01 \text{molL}^{-1}$). Fonte: Acervo do autor.	88
Figura 51: Gráficos de reprodutibilidade para PGS (não tratado) e PGS (tratado). Os experimentos foram realizados por voltametria cíclica com solução $100 \mu\text{molL}^{-1}$ para CC e RS com tampão BR ($0,01 \text{molL}^{-1}$). Fonte: Acervo do autor.	89
Figura 52: Estudo de interferentes utilizando Voltametria de Onda Quadrada. Fonte: Acervo do autor.	90
Figura 53: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a $10 \mu\text{mol. L}^{-1}$. Fonte: Acervo do autor.	91
Figura 54: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a $20 \mu\text{mol. L}^{-1}$. Fonte: Acervo do autor.	91
Figura 55: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a $30 \mu\text{mol. L}^{-1}$. Fonte: Acervo do autor.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de resultados de diferentes parâmetros após tratamentos com ácidos em PGS. Fonte: Acervo do autor.....	61
Tabela 2: Dados da resistência da solução e resistência de transferência de carga encontrados para os eletrodos estudados após ensaios de EIE. Fonte: Acervo do autor.	63
Tabela 3: Valores dos coeficientes angulares e de determinação encontrados para os eletrodos estudados. Fonte: Acervo do autor.....	66
Tabela 4: Dados obtidos para cada analito após otimização de parâmetros.	75
Tabela 5: Valores de inclinação, limites de detecção e quantificação. Fonte: Acervo do autor.	79
Tabela 6: Valores de inclinações e coeficientes de determinação para eletrodos PGS. Fonte: Acervo do autor.	80
Tabela 7: Valores de inclinações e coeficientes de determinação para eletrodos NA-PGS. Fonte: Acervo do autor.....	81
Tabela 8: Informações sobre o teste de adição de padrão no eletrodo NA-PGS. Fonte: Acervo do autor.	92

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

CC ou CTC – catecol

RS ou RES – resorcinol

EUA – Estados Unidos da América

UE – União Européia

EPA – do inglês, Environmental Protection Agency

HPLC – do inglês, High Performance Liquid Chromatography

UV – Ultravioleta visível

NaOH – Hidróxido de sódio

HD – Hidroquinona

PGS – do inglês, Pyrolytic Graphite sheets

GP – do inglês, Graphite sheets

HNO₃ – Ácido nítrico

HClO₄ – Ácido perclórico

C₆H₆O₂ – 1,3- dihidroxibenzeno

IUPAC – do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry

H₂O₂ – Dihidróxido de oxigênio

O₂ – Monóxido de oxigênio

KCl – Cloreto de potássio

Ag – Símbolo químico da prata

AgCl – Cloreto de prata

E - Potencial

i - Corrente

E_{pa} – Potencial pico anódico

E_{pc} – Potencial pico catódico

I_{pa} – Corrente pico anódico

I_{pc} – Corrente pico catódico

ΔE – Variação de potencial

PGS – T – Eletrodo de folhas de grafite tratado/ativado

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

Rct – do inglês, resistance to the charge transfer – resistência à transferência de carga

Rs – Resistencia da solução

MEV– Microscopia eletrônica de varredura

LD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

R² – Coeficiente de correlação linear ou coeficiente de determinação

BR – Britton-Robinson

Sat. – Saturado

Na⁺ - Íon de sódio

K⁺ - Íon de potássio

Cl⁻ - Íon de cloreto

NaCl – Cloreto de potássio

VC – Voltametria cíclica

VOQ – Voltametria de onda quadrada

P.A. – Puro analítico

USA – do inglês, United States of America

NA-PGS – Eletrodo folha de grafite pirolisado tratado/ativado com ácido nítrico

PA-PGS – Eletrodo folha de grafite pirolisado tratado/ativado com ácido perclórico

NOVA – Nome do software

[Fe(CN)₆]³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ - sonda ferri-ferrocianeto

NuPe - Núcleo de pesquisa em eletroanalítica

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

UFTM – Universidade Federal do Triângulo Mineiro

ABS – Nome do material usado em filamentos por impressora 3D: filamentos de acrilonitrila butadieno estireno (ABS)

TESCAN – Nome da marca do equipamento

Sumário

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 OBJETIVOS GERAIS	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
1.3 JUSTIFICATIVA	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Poluentes Fenólicos	25
2.1.1 Mecanismos de Oxidação	27
2.2 Sensores Eletroquímicos	29
2.2.1 Eletrodos descartáveis	30
2.2.2 Eletrodos de grafite pirolisado	31
2.3 Modificações nos Eletrodos	32
2.3.1 Ativação em meio ácido	32
2.4 Técnicas eletroanalíticas	33
2.4.1 Voltametria Cíclica (V.C.)	37
2.4.2 Voltametria de Onda Quadrada (V.O.Q.)	41
2.4.3 Amperometria	43
2.5 Tratamento eletroquímico em meio ácido nas folhas de grafite	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	44
3.1 Matérias e Métodos	44
3.1.1 Tratamento eletroquímico em meio ácido nas folhas de grafite	45
3.1.2 Medidas eletroquímicas	46
3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	47
3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.1.5 Espectroscopia Raman	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.2 Espectroscopia Raman	51
4.3 Modificação eletroquímica em meio ácido	52
4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	61
4.5 Caracterização eletroquímica	64
4.6 Aplicação do PGS como sensor eletroquímico	67
4.6.1 Estudo do pH	67
4.6.2 Otimização de parâmetros	73
4.6.3 Curvas de calibração	76
4.6.4 Influência da presença do resorcinol	82

4.6.5 Estabilidade do eletrodo	88
4.6.6 Teste de interferentes	89
4.6.7 Aplicação em amostras reais	90
5. CONCLUSÕES	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1.INTRODUÇÃO

Os fenóis são uma classe de compostos produzidos em larga escala que podem causar efeitos ambientais indesejáveis, uma vez que a maioria dos fenóis é tóxico¹. Mais especificamente, os isômeros benzenodiol, tais como, o catecol (CC) e o resorcinol (RS), amplamente utilizados em cosméticos, pesticidas, agentes aromatizantes e antioxidantes^{2,3}. Estes compostos podem provocar danos à saúde se houver alta exposição (irritação ocular e cutânea) e, em casos extremos de exposição, podem levar a morte⁴.

Segundo Silva e colaboradores, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e a União Europeia, esses poluentes orgânicos devem ser monitorados porque apresentam baixa degradabilidade e alta toxicidade⁵. Assim, Ameen *et al.* discutem em seu trabalho como os efeitos de alguns compostos fenólicos podem ser prejudiciais à saúde, desde queimaduras e irritações nos olhos e até deficiência de oxigênio no organismo, como é o caso do RS⁶. Portanto, é de extrema importância que esse tipo de poluente seja monitorado para que não cause danos à saúde humana.

Existem diversas técnicas utilizadas para monitorar esses compostos, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)⁷, quimioluminescência⁸, espectroscopia ultravioleta visível (UV)⁹ e outros métodos. Todos esses métodos são eficientes na determinação entre isômeros porque existem algumas dificuldades em determiná-los devido às suas semelhanças^{8,10}. Apesar de serem métodos bastante utilizados existem algumas desvantagens, como por exemplo na técnica de HPLC que utiliza solventes tóxicos, difícil preparação das amostras para execução da medida e certa lentidão da frequência experimental^{2,5}. Já as técnicas espectroscópicas podem apresentar não seletividade dependendo do analito estudado, como é o caso das amostras de compostos farmacêuticos e alimentícios¹¹. Outra desvantagem é a dificuldade de descentralização, o que significa que a medição só pode ser realizada em laboratório e há necessidade de mão de obra especializada¹².

Contrastando com as técnicas citadas, a eletroquímica tem sido amplamente utilizada como medida para investigação de substâncias por apresentar alta sensibilidade, baixo custo operacional, fácil execução e facilidade de descentralização das medidas^{13,14}. Além disso, a seletividade dessa técnica é bem interessante pois baseia nos processos de oxidação/redução do analito estudado, podendo fazer a leitura de mais de um componente¹⁵. Nesta técnica, a corrente e o potencial são medidos através da oxidação ou redução do analito de interesse com uma solução eletrolítica de suporte facilitando a

ocorrência das reações redox^{16,17}. Portanto, o sistema com os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência são utilizados para identificar os fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada adjacente de solução funcionando como sensores^{18,19}.

Diferentes estudos utilizam essa técnica para realizar a detecção de compostos fenólicos, por exemplo, Zhang *et al.*, onde os autores utilizam o eletrodo de carbono vítreo e hidróxido de sódio (NaOH) para produzir um sensor capaz de medir catecol, hidroquinona e resorcinol²⁰. Manjunatha e colaboradores demonstram em seu estudo como a pasta de grafeno enriquecida com surfactante pode ser usada como eletrodo na construção de um sensor de catecol e resorcinol²¹. Outro exemplo de CC, HD, RS e nitrito mensurados simultaneamente pode ser observado no trabalho onde nanopartículas de ouro são inseridas no eletrodo de nanotubo de carbono modificador de filme³. Huang e colaboradores citam o uso de folhas de grafeno ativadas por filme de carbono incorporado para a detecção simultânea de CC, HD e RS¹². Pasta de carbono modificada por Zn-MOF (estruturas metal-orgânicas, neste caso com zinco) com grafite dopada e nanopartículas de ouro é utilizada na composição do eletrodo para medir compostos fenólicos¹⁴.

Materiais à base de carbono, como por exemplo, carbono vítreo, pasta de carbono, e outros, são amplamente utilizados quando se trata de eletrodos para sensores por apresentarem boa condutividade, estabilidade, baixo custo e ampla janela de potencial¹⁹. Outro ponto interessante é a facilidade de sua modificação, o que facilita o alcance de diversos tipos de poluentes²². Outro exemplo de material à base de carbono que chama a atenção para seu uso como eletrodo em sensores são as folhas de grafite, também conhecidas como folha de grafite pirolisadas (PGS) ou papel de grafite (GP), por serem de baixo custo, leves, flexíveis e de alta condutividade aliado a todas as características dos materiais com carbono em sua composição¹⁹.

Eletrodos à base de grafite podem ser modificados para melhorar suas características eletroquímicas, o que significa que este processo pode aumentar sua área eletroativa, por exemplo, Xu e colaboradores mostraram como é possível aumentar a área eletroativa no grafite após utilizar ácido sulfúrico em pulsos galvânicos recorrentes²³. Erdem *et al.*, estudaram a ativação química do grafite com agentes covalentes e demonstraram melhora no seu desempenho eletroquímico²⁴. Finalmente, Sun *et al.*, exploraram a modificação na superfície do grafite para aumentar a eletroatividade em células redox de vanádio após tratamento com ácido²⁵.

Visando o estudo de folhas pirolisadas de grafite (PGS), o objetivo neste trabalho é utilizá-las como eletrodo de trabalho para produção de um sensor capaz de detectar os compostos fenólicos mencionados. Em seguida, os eletrodos PGS são estudados com a ativação pelos ácidos nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4) para melhorar seus desempenhos e a relação entre eletrodo e analito. Todos os resultados são comparados com o PGS sem qualquer tratamento para avaliar o real benefício da ativação ácida.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral do trabalho é o estudo e a caracterização de eletrodos de folha de grafite pirolisadas (PGS) antes e após o tratamento ácido para a detecção de catecol e resorcinol.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Análise de melhor técnica eletroquímica para o tratamento ácido nos eletrodos;
- Tratamento ácido nos eletrodos a partir de técnica escolhida;
- Caracterização física e química dos eletrodos antes e após o tratamento ácido;
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos antes e após o tratamento ácido;
- Estudo de pH das soluções com analitos estudados;
- Análise de melhor técnica eletroquímica para medidas com os analitos de interesse;
- Otimização de parâmetros de funcionalidade da técnica escolhida;
- Curvas de calibração para todos os analitos;
- Determinação da sensibilidade e reprodutibilidade dos eletrodos comparados;
- Determinação dos limites de detecção e quantificação dos eletrodos comparados para os contaminantes;
- Estudo de recuperação dos analitos em água da torneira e análise de efeito matriz;
- Estudo de interferentes.

1.3 JUSTIFICATIVA

O projeto proposto atua nas áreas de tratamento de materiais e análises sobre suas modificações químicas e físicas, além de explorar técnicas analíticas. Dessa forma,

é possível aumentar o conhecimento dessas áreas e indicar melhores técnicas de sensoriamento de poluentes que atuam e prejudicam a saúde animal e humana.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluentes Fenólicos

Dentre os poluentes fenólicos existentes nesse trabalho é abordado o estudo sobre o catecol (1,2-benzenediol) e o resorcinol (1,3-benzenediol) que são poluentes de estrutura química muito parecida pois são isômeros de posição, ou seja, possuem a mesma fórmula química e alteração na posição de carbono que se encontra a hidroxila (OH) e são encontrados principalmente em ambientes aquáticos na forma de descarte^{2,8}. Esse tipo de substância pode ser encontrado em diferentes produtos, tais como, plásticos, cosméticos, corantes, produtos farmacêuticos etc^{26,27}. Assim, devido sua variedade de uso, os compostos fenólicos podem ser descartados entrando em contato com o meio ambiente e podendo causar danos aos seres vivos ali presentes pois são considerados tóxicos⁸.

O resorcinol (RS ou RES) é um composto com fórmula química denominada $C_6H_6O_2$ e possui massa molecular no valor de 110,11 g. mol⁻¹ tendo como característica ser um composto cristalino de coloração branca^{26,28}. Sua solubilidade em água é quase que completa e sua nomenclatura segundo a IUPAC é 1,3-dihidroxibenzeno²⁹.

Das diferentes utilizações do resorcinol pode-se citar o uso como matéria prima em indústrias químicas e o uso como solvente em produtos como os cosméticos e desinfetantes⁴. Entretanto, o seu principal uso é na indústria da borracha pois características que auxiliam em sistemas adesivos juntamente com outros componentes, tal qual o formaldeído, e assim é muito usado na produção de pneus, por exemplo^{26,28}. Outro uso que exigem essa característica adesiva e colantes também podem ser citados para esse composto^{10,28}.

Assim, seu grande uso industrial deve ser observado e monitorado pois pode causar intoxicação aguda ocasionando diversos sintomas desde vômitos e diarreias até edema pulmonar e depressão do sistema nervoso ao ser ingerido via oral pelos seres vivos²⁸. A imagem da estrutura química do resorcinol é apresentada a seguir na figura 1.

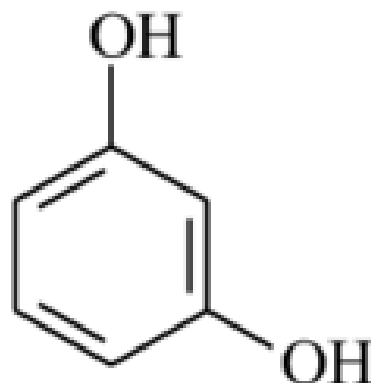


Figura 1: Estrutura química do resorcinol. Fonte: Adaptação do autor FLICKINGER, 1976.

O segundo poluente estudado é o catecol (CC ou CTC) e sua fórmula molecular e massa são iguais às do resorcinol pois são isômeros. Sua nomenclatura da IUPAC é 1,2-dihidroxibenzeno e segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer ele é classificado como possível substância carcinogênica além de ser considerado como poluente ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) e pela União Européia (UE)^{29,30}.

Esse composto também possui diversos usos sendo usado em aplicações na síntese de compostos orgânicos, produtos farmacêuticos e outras funções^{27,28}. A preocupação com o monitoramento do descarte do catecol é importante pois ele pode afetar a imunidade da medula óssea afetando as células precursoras hematopoiéticas quando a intoxicação por ele acontece^{28,29}.

Portanto, devido aos grandes problemas de saúde aos seres humanos que este componente pode causar seu monitoramento é necessário. A imagem de sua estrutura química é apresentada abaixo na figura 2.

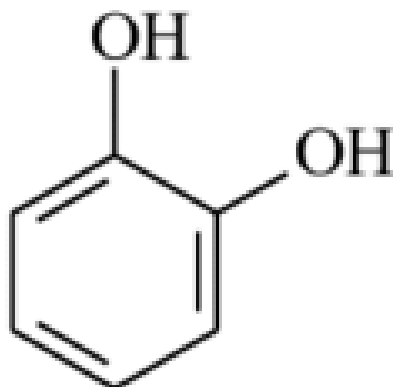


Figura 2: Estrutura química do catecol. Fonte: Adaptação do autor FLICKINGER, 1976.

2.1.1 Mecanismos de Oxidação

Os mecanismos de oxidação dos poluentes são características importantes porque através do seu comportamento é possível obter informações interessantes que podem ser utilizadas em técnicas eletroquímicas que podem fazer parte de seus monitoramentos.

Para a oxidação do catecol os autores Juan Yang e colaboradores³⁰ destacam as etapas a seguir descritas descrevendo a auto-oxidação do catecol na presença do oxigênio:

1. As moléculas de catecolis perdem 2 elétrons sequenciais concomitante a perda de 2 átomos de hidrogênio;
2. O primeiro elétron pode ser oxidado ao radical o-semiquinona durante a formação de O_2^{-1} ;
3. Com O_2^{-1} formado há a reação com o catecol para formação de radicais o-semiquinona e H_2O_2 ;
4. Os radicais o-semiquinona são transitórios e decaem rapidamente através da desproporção de 2 radicais para formação de o-quinona e catecol.

Vale ressaltar que todas essas etapas citadas dependem de condições para que ocorram, como por exemplo uma solução saturada de ar, com pH estável e neutro em torno de 7 e uma concentração menor que 10^{-2} M de material e, a respeito da espontaneidade da reação os autores relatam que é termodinamicamente favorável³⁰. A seguir é mostrada uma adaptação da ilustração que apresenta as etapas ocorridas na figura 3.

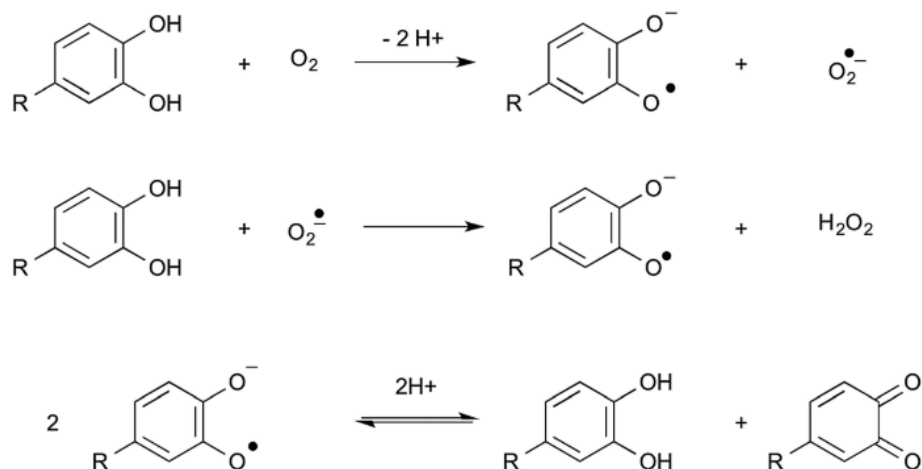


Figura 3: Etapas do esquema de oxidação da molécula de catecol. Fonte: Adaptação de YANG, 2014.

O mecanismo de oxidação do resorcinol não segue os mesmos passos que a oxidação do seu isômero catecol e a figura 4 abaixo ilustra o processo.

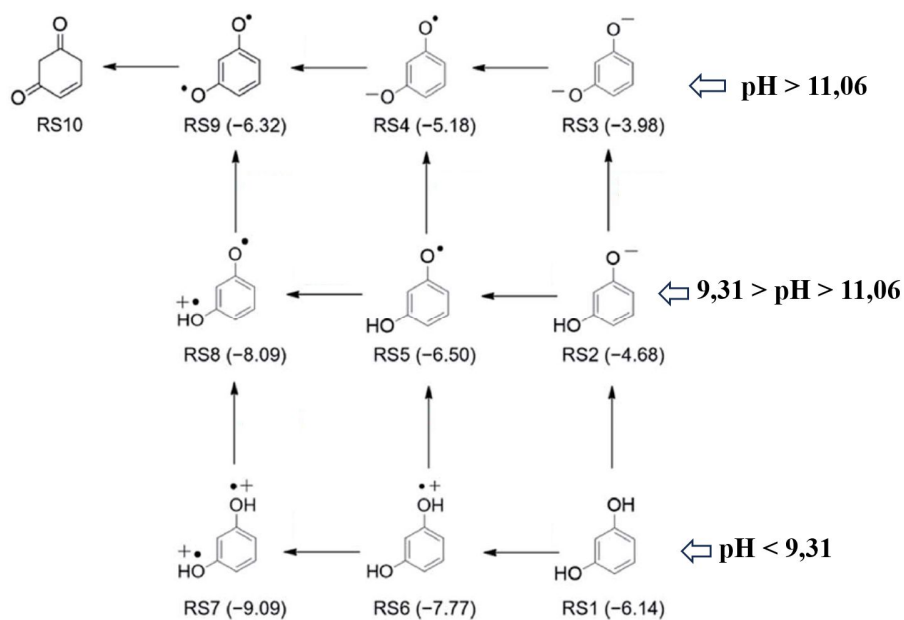


Figura 4: Esquema da oxidação do resorcinol com as energias de formação das moléculas em parênteses. Fonte: Adaptação de NGAMCHUEA, 2020.

Segundo Ngamchuea *et al.*, o objetivo do processo oxidativo da molécula é chegar a forma de seu monômero mais estável (RS10 – denominado 4 ciclohexeno-1,3-diona), e para isso a molécula de resorcinol tende a perder primeiro o íon H^+ (em RS1/RS2) do que ir para a forma direta (RS1/RS6) pois o processo é mais viável energeticamente (que é demonstrado nos valores de energia dados entre parênteses na figura)³¹. Esse processo em que ocorre primeiro a abstração do íon H^+ também é ocorrido para o intermediário

RS2 promovendo após isso a perda de 2 elétrons do intermediário RS3 que se torna o intermediário RS9³¹. Ao demonstrar os valores propostos para o gasto energético os autores também enfatizam que o sacrifício do íon H⁺ dos intermediários faz com que suas energias aumentem e corroborem para um aumento de oxidação da molécula do resorcinol³¹.

Outro ponto interessante é que nesse processo oxidativo pode ocorrer a formação de um filme polimérico provocado pela oxidação do radical na rota de oxidação^{31,32}. Assim, a oxidação do resorcinol pode produzir um monômero ativo que por sua vez pode ocasionar a formação de polímeros³². O radical citado vem do intermediário RS5 e se mostra energeticamente viável pois requer menos energia na sua formação além de ter sua via de formação similar aos intermediários RS1/RS2/RS5, que se difere da rota de formação dos intermediários RS4/RS9 porque possuem a necessidade da perda de 2 elétrons³¹.

Por fim, a formação de dímeros a partir do radical citado pode ocorrer e esses dímeros podem reagir a fim de formar polímeros que podem cobrir a superfície do eletrodo e modificar a interação com a solução estudada e causar a desativação do eletrodo^{31,32}. Vale ressaltar que os valores de pH são indicados pois podem alterar o equilíbrio iônico da solução alterando a rota da oxidação³¹.

2.2 Sensores Eletroquímicos

Sempre que é necessário o monitoramento de substâncias, tais como os poluentes, o uso dos sensores pode ser relacionado pois esses dispositivos possibilitam a aquisição de dados sobre os analitos estudados. Um sensor pode ser variado possuindo diferentes tipos de tamanho, de mecanismo, de aplicação e de resposta^{33,34}. Geralmente o tipo de transdutor, que é o dispositivo que converte energia presente nos sensores, caracteriza o tipo de sensor, como por exemplo: sensores potenciométricos, amperométricos, piezoelétricos, ópticos, térmicos e outros³³.

Assim, os sensores eletroquímicos pertencem a uma subclasse dos sensores químicos, onde as reações químicas fornecem energia para a leitura, e possuem características como alta sensibilidade, seletividade, possibilidade de baixo custo de medida (com a utilização de pouco material ou equipamentos) e etc^{34,35}.

Existem para esses dispositivos diferentes níveis de sensibilidade alcançadas através da técnica utilizada, como por exemplo: (i) condutometria: mede-se a resistência

da solução e a concentração das espécies presentes é obtida sendo interessante o uso para determinação total de íons presentes na solução, assim possui baixa seletividade; (ii) potenciometria: através do uso de um voltímetro é possível medir o potencial de um eletrodo frente a um eletrodo de referência e nesse sistema a passagem de corrente entre os eletrodos é bem pequena^{33,34}. O aumento de sensibilidade é possível ao se escolher o melhor tipo de material do eletrodo para que a interação com o íon específico seja maior e se evite interferências dos íons presentes na solução; (iii) voltametria: os sinais de correntes provindos de oxidações ou reduções de espécies químicas em diferentes potenciais pode ser medido proporcionando menores limites de detecção e mais informações sobre as espécies³⁴.

Portanto, cada técnica usada para a leitura de concentrações em sensores eletroquímicos depende do limite de detecção requerido e características dos analitos estudados. Nesse trabalho mais detalhes sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas serão detalhados no capítulo específico.

2.2.1 Eletrodos descartáveis

Na composição dos sistemas de sensoriamento eletroquímico são necessários os eletrodos, sendo esses: eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar ou contra e eletrodo de referência (característicos em células eletroquímicas de três eletrodos)³⁶. Existem muitos tipos de eletrodos variando os seus materiais na composição como por exemplo: ouro, platina, carbono e etc.

Assim, os eletrodos que não são descartáveis podem ser difíceis de modificação o que podem torná-los menos seletivos a depender da espécie estudada, além de possuírem alto custo, como o eletrodo de ouro por exemplo^{34,37}. Assim, os eletrodos descartáveis ganham mais espaço a cada dia pelas vantagens que possuem, ou seja, facilidade de modificação, baixo custo e variedade de materiais³⁷.

Um dos exemplos mais comuns desse tipo de eletrodo são os eletrodos a base de carbono por possuírem boas características como o poliformismo estrutural, a estabilidade química e outros^{37,38}. Dos exemplos dos alótropos de carbono pode-se citar o grafite. Esse material possui propriedades eletroquímicas interessantes como uma boa janela de potencial e possibilidade de funcionalização, o que pode facilitar a interação superficial com a espécie de interesse³⁴.

Dentre os exemplos dos fulerenos mais usados na eletroquímica pode-se lembrar dos nanotubos de carbono que além das propriedades já mencionadas possuem boa resistência mecânica e condutividade térmica^{37,39}.

Por fim, para os materiais de grafite mais comuns existem as folhas de grafite que são empilhadas contendo uma monocamada bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 e são utilizadas na eletroquímica como sensores e também na produção de supercapacitores³⁷.

2.2.2 Eletrodos de grafite pirolisado

A folha de grafite pirolisado (*do inglês: Pyrolytic Graphite Sheets, PGS*) é produzida artificialmente e possui camadas de grafeno orientadas paralelamente onde há átomos de carbono, ligações covalentes e interações de forças de Van der Waals em sua representação hexagonal³³. A figura 5 demonstra a representação de sua estrutura.

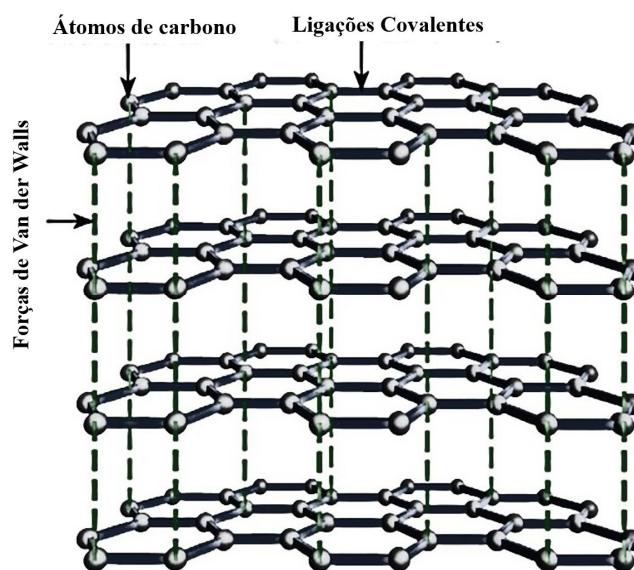


Figura 5: Estrutura das folhas de grafite pirolisado. Fonte: Adaptação de ADETAYO E RUNSEWE, 2019.

O nome grafite pirolisado se dá por causa de sua estrutura e pelo fato de que a pirólise é um termo usado para “quebra” de hidrocarbonetos que são utilizados na sua produção relacionado a altas temperaturas^{37,40}. Dessa maneira, para se realizar a pirólise é necessário inserir hidrocarbonetos em um forno onde sua pressão de vapor é mantida constante ou se é usado um gás de arraste para realizar a diluição e o transporte do hidrocarboneto no forno e em pressão constante. Sendo assim, a desidrogenação do hidrocarboneto é feita em fase gasosa³³.

Ao se realizar esse processo de decomposição térmica dos hidrocarbonetos é importante que se controle a produção de resíduos e a qualidade do filme produzido por isso os hidrocarbonetos para esse processo são o metano e o propano pois são mais estáveis e facilitam o controle do processo e o alcance de filmes mais puros e finos³³.

Portanto, esse material é usado como eletrodo de trabalho em propostas de sensores eletroquímicos e alguns trabalhos já relacionaram sua boa performance e capacidade de modificação para obtenção do aumento da área superficial o que é importante para que a interação entre a superfície do eletrodo e a solução estudada seja excelente.

2.3 Modificações nos Eletrodos

As modificações em eletrodos são registradas desde 1975 quando foi mencionada pela primeira vez por Moses e Murray que modificaram eletrodos imobilizando moléculas em suas superfícies. Existem diversas formas de modificações, tais como, a esfoliação superficial, a adição de enzimas e outros⁴¹.

Os processos usados possuem em geral o intuito de promover interações específicas para os analitos pretendidos³⁷. Assim, devido as modificações pode-se potencializar as interações entre eletrodo e analito através da limitação do acesso de interferentes, aumento da seletividade à molécula de interesse, aumento da taxa de transferência de elétrons entre o eletrodo e o sistema eletroquímico, diminui a adsorção de produtos da oxidação/redução na superfície do eletrodo e outros exemplos⁴²⁻⁴⁴.

Portanto, distintas melhorias podem surgir de diferentes tipos de modificações nos eletrodos otimizando os aspectos citados e por isso esses recursos são explorados.

2.3.1 Ativação em meio ácido

Existem diferentes formas para que se altere as características superficiais do material dos eletrodos de trabalho, tais como, usando reagentes químicos, usando plasmas reativos e etc. O uso de reagentes químicos é um recurso que pode causar mudanças na superfície do eletrodo dependendo da natureza química do composto utilizado, como por exemplo nos ácidos ou bases que podem causar certo desgaste nessa superfície podendo alterar a rugosidade e porosidade do material, o que já interfere diretamente na interface eletrodo-solução^{37,45}.

Nos trabalhos de Karim e colaboradores, Pereira *et al*, e Ozpinar *et al*, os autores demonstraram os benefícios dessa mudança no material estudado, sendo esses materiais

a base de carbono como: carbono vítreo e grafeno, proporcionando a melhor seletividade e sensibilidade dos eletrodos estudados^{37,43,44}.

Ozpinar e colaboradores mostraram como a ativação dos eletrodos de carbono usando ácido fosfórico contribuiu para o aumento da área superficial e assim melhorando sua performance⁴³. Já no trabalho de Pereira *et al*, o autor demonstra como as folhas de grafite pirolisado responderam bem tanto para a ativação usando plasma reativo quanto a ativação química do eletrodo apresentando melhor condutividade do material e neste caso foi utilizado os ácidos: nítrico e perclórico³⁷. Por fim, segundo Karim *et al*, os eletrodos de carbono vítreo responderam bem a ativação química com ácido sulfúrico melhorando o desempenho dos eletrodos⁴⁴.

2.4 Técnicas eletroanalíticas

A oxirredução é um fenômeno químico onde as espécies transferem seus elétrons a outras espécies presentes para essa reação⁴⁶. Sendo assim, a espécie química que perder os seus elétrons está oxidando e a espécie química que está recebendo esses elétrons está reduzindo, por isso o processo também é conhecido como redox³⁶. Esse tipo de reação é um dos exemplos de interações químicas ou física que espécies podem ter, e, a partir desse tipo de interação é possível gerar alguma propriedade elétrica mensurável, como corrente, carga e etc, para que essa propriedade possa ser relacionada a algum parâmetro intrínseco da espécie química estudada⁴⁷. Todo esse processo descreve como os métodos eletroanalíticos funcionam.

Esses métodos são continuamente usados em medidas de monitoramento de substâncias e segundo Pacheco e colaboradores³⁶, a seletividade e alta sensibilidade são algumas das vantagens da utilização de medidas eletroanalíticas pois cada espécie analítica sofre a oxirredução em determinado potencial aplicado possibilitando sua determinação e os baixos limites de detecção são atingidos graças as técnicas de pré-contracções, por exemplo, que facilitam que as técnicas eletroanalíticas detectem um baixo sinal de corrente e mensurem o analito de interesse.

A voltametria é um dos exemplos das técnicas eletroanalíticas onde a interação entre o eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente à superfície desse eletrodo é estudada^{17,36}. Nessa técnica o que ocorre é a medição de uma corrente elétrica que fornece informações sobre o analito estudado³⁶. Vale dizer que o sinal de corrente elétrica é oriundo da interação citada por meio do eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de

referência⁴⁸. Esse é o exemplo do processo ocorrido em células eletroquímicas compostas por três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo ou eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência), onde o contra eletrodo evita que ocorram alguns distúrbios no eletrodo de referência pois a corrente não passa por ele⁴⁸. Então, antes de se discorrer sobre as características de diferentes tipos de voltametrias é importante ressaltar alguns pontos que são extremamente significativos para se entender todo o processo envolvido nessas medidas.

O primeiro ponto a ser entendido está relacionado ao eletrólito suporte que pode ser dito como o meio onde se permeia e permite que as reações de oxirredução ocorram^{36,47}. Isso porque ele facilita o processo proporcionando uma condutividade elétrica adequada ao sistema e garante uma força iônica apropriada e constante. Sendo assim, para que o eletrólito suporte seja bem escolhido ele deve consistir em soluções com concentrações moderadamente elevadas, tais como, entre 50 e 100 vezes maiores do que a concentração da espécie de interesse. Um dos exemplos de eletrólitos suportes muito utilizados são as soluções tampões, pois também garantem o pH correto do meio, e soluções salinas inertes^{16,36}. São exemplos de soluções tampões, o tampão Britton Robinson, tampão fosfato e outros.

O segundo ponto a ser analisado são os fatores para que a reação eletródica, que é a reação de oxirredução heterogênea que acontece entre o eletrodo de trabalho e a sua interface com a solução, possa ocorrer^{36,48}. Esses fatores são relacionados pois a voltametria é uma medida eletroanalítica que mede uma corrente, obtida da transferência de elétrons através das reações redox, em função de um potencial aplicado⁴⁸. Essa corrente está relacionada com a concentração de um analito que existe na interface do eletrodo e assim todos os processos que a afetam também podem afetar a quantidade do analito³⁶.

Dentre os fatores que podem afetar a quantidade de analito disponível para interagir está o transporte de espécies até a superfície do eletrodo de trabalho e sua reação com o mesmo que pode sofrer interferência da transferência de massa, da transferência de carga e das reações químicas que podem acontecer antes ou depois da transferência de elétrons. Portanto, é relevante que o transporte de massa aconteça de forma contínua para que sempre haja a mesma concentração do analito no seio da solução.

Das formas que se pode ocorrer esse transporte de massa é indispensável que seja realizado praticamente pela difusão, que é o transporte que ocorre espontaneamente pela movimentação das espécies químicas em virtude do gradiente de concentração do analito

estudado^{36,47}. Se isso ocorrer pode-se dizer que na oxirredução conforme a espécie oxidada começa a reduzir, a sua quantidade diminui na superfície do eletrodo e espontaneamente iniciará um fluxo dessa espécie no seio da solução para a interface com o eletrodo graças a geração do gradiente de concentração³⁶.

Em outras circunstâncias, se o transporte de massa ocorrer pela migração ou convecção pode-se impedir que haja concentração do analito aceitável para a oxirredução pois na migração a atração ou repulsão dos íons para o eletrodo de trabalho provoca o movimento dos mesmos e isso pode acontecer até que se não encontre mais íons disponíveis no seio da solução para as reações uma vez que todos foram atraídos ou repelidos⁴⁸. Um exemplo de como isso pode acontecer é quando a quantidade de eletrólito suporte está acima da concentração indicada porque com o alto gradiente de carga há o impedimento da geração do campo elétrico ideal. Já na convecção a movimentação das espécies decorre da perturbação mecânica do fluxo da solução, isto é, uma agitação com o agitador mecânico por exemplo, fazendo com que todo o gradiente de cargas e campo elétrico não seja o ideal^{16,36}.

O terceiro ponto a ser examinado é a transferência de carga que é o resultado das reações de oxidação e redução ocorrendo na interface eletrodo-solução e produzindo a corrente elétrica. Para que a medida de carga seja eficiente e demonstre apenas a relação das espécies redox é preciso levar em consideração que existem duas componentes na corrente total: a faradaica e capacitiva^{47,48}. A corrente capacitiva não é equivalente a concentração do analito de interesse e nem obedece a lei de Faraday^{17,36}. Ela está relacionada a corrente que é gerada naturalmente através do excesso de elétrons na superfície do eletrodo e por isso é interessante retirar a sua contribuição das medidas já que ela aumenta a carga da dupla camada elétrica existente³⁶. Entretanto, a corrente faradaica é oriunda das reações de oxirredução das espécies e está diretamente relacionada às informações importantes desses analitos para a medida voltamétrica³⁶.

Por fim, depois de se entender como ocorrem as transferências de massa e de carga e os aspectos importantes para que ocorram é imprescindível que se compreenda o meio onde todos esses processos acontecem e como é possível relacionar a corrente diretamente com a concentração do analito.

O eletrodo de trabalho é capaz de carregar a sua superfície positivamente ou negativamente quando está em contato com a solução de eletrólito-suporte, e esse carregamento de sua superfície faz com que a camada da solução imediatamente vizinha a sua superfície seja alterada^{17,48}. Dessa forma, de acordo com a distribuição das cargas

no eletrodo a orientação das moléculas do solvente imediatamente vizinha a esse eletrodo formam uma contra camada elétrica onde a carga total e a densidade de carga são iguais às do eletrodo, mas com sinal oposto a fim de manter a neutralidade do sistema sendo esse um postulado de Helmholtz³⁶.

Logo, essa interface formada pela superfície do eletrodo e a camada induzida formam o encontro de duas camadas com sinais opostos chamada de dupla camada elétrica, que é muito compacta de forma que as moléculas do solvente na camada adjacente não tenham mobilidade e estejam adsorvidas no eletrodo³⁶. Segundo o postulado, o nome dado a essa configuração é plano interno de Helmholtz ou camada interna^{36,48}. Depois dessa camada existe a camada externa ou plano externo de Helmholtz, onde as moléculas solvatadas estão presentes, mas não conseguem interagir com a superfície do eletrodo dado ao seu raio de hidratação^{36,47}. Na figura 6 é demonstrado a configuração das camadas.

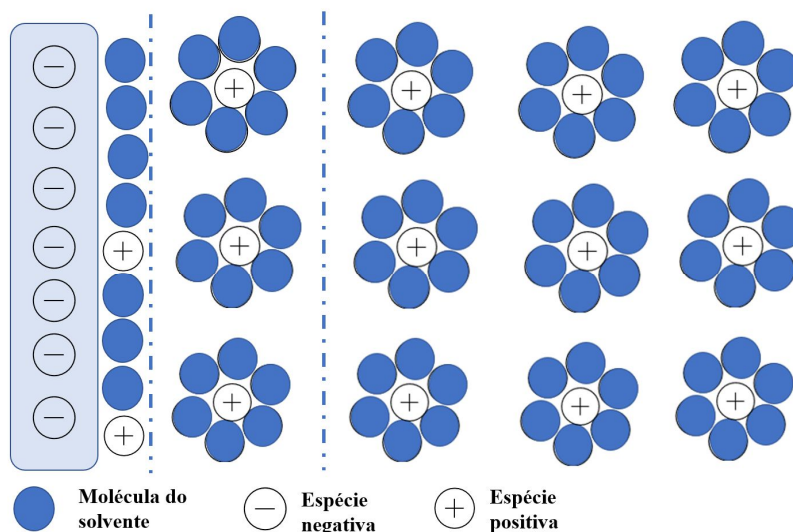


Figura 6: Esquema de representação da dupla camada elétrica. Fonte: Adaptação de PACHECO *et al*, 2013.

A camada difusa ou plano externo de Helmholtz está configurada desde o limite da camada interna até o seio da solução sendo uma camada mais larga que a camada interna e tendo certa mobilidade das moléculas do analito solvatado além de sofrer atração do eletrodo a partir de interações de longas distâncias³⁶. A importância dessa camada está no fato de que a concentração do analito é proporcional a concentração do analito no seio da solução o que proporciona um aspecto analítico quantitativo na medida da corrente formada pela interação do analito de interesse com o eletrodo⁴⁷. Já no seio da solução as moléculas não sofrem nenhum tipo de interação com o eletrodo de trabalho³⁶.

Essa camada é tão importante pois geralmente a transferência de carga acontece quando o analito entra em contato com a camada difusa e ali ocorre toda a interação e a corrente gerada na interação é faradaica e proporcional a concentração do analito ativo no seio da solução^{36,48}. Entretanto, em alguns casos esse analito pode alcançar a camada interna, que é compacta, e assim trocar de lugar com as moléculas do solvente se adsorvendo ao eletrodo³⁶.

Portanto, diversos fatores podem interferir no processo que ocorre durante as medidas das técnicas eletroanalíticas e por isso deve ser tomado o cuidado para mantê-los nas diretrizes ideais.

2.4.1 Voltametria Cíclica (V.C.)

Dentre os tipos de voltametria existentes a voltametria cíclica (VC) é muito usada pois a partir dela é possível realizar todo estudo de caracterização dos eletrodos e possíveis sensores, já que ela fornece informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos⁴⁷. Outros dados sobre a termodinâmica do processo redox da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons etc. também são exemplos de dados adquiridos através da VC^{36,48}.

A medida de voltametria cíclica começa fazendo a aplicação de um potencial onde não há a redução do componente estudado presente na solução e à medida que o potencial varia para regiões mais negativas ocorre a redução gerando um pico de corrente (pico catódico) proporcional a concentração do analito^{36,47}. A seguir, quando não ocorre mais redução, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. Nessa fase pode ocorrer também a oxidação do composto estudado para reações reversíveis e assim os produtos formados no sentido direto ao se oxidarem formam o pico simétrico ao pico de redução, mas agora formado pela oxidação do composto (pico anódico)³⁶. O sentido da voltametria cíclica pode ser também iniciado no sentido contrário ocorrendo primeiro a oxidação e depois redução como demonstrado na figura 7. Portanto, a formação do voltamograma responderá ao mecanismo redox, por exemplo, do analito estudado.

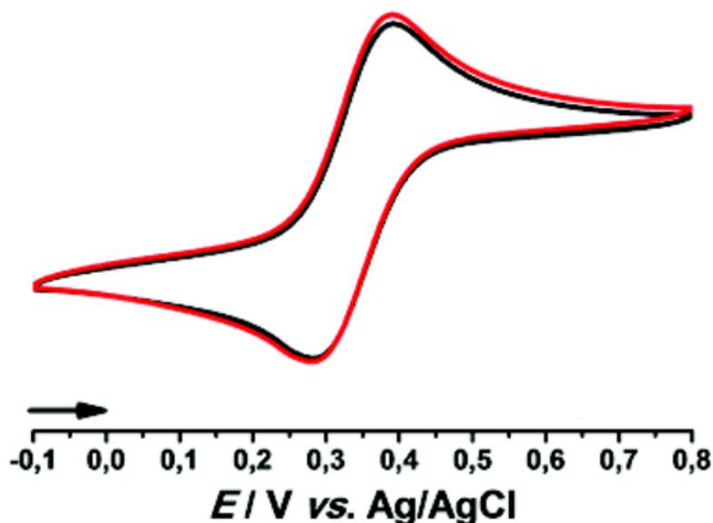


Figura 7: Exemplo de voltamograma com o par redox ferri-ferrocianeto de potássio. Fonte: Adaptação de CARREIRA, 2017.

No processo de reações que podem ocorrer no eletrodo é válido se atentar a transferência difusional de massa, que acontece do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga ocorrida também entre o eletrodo e o analito^{17,36}. Essas duas transferências são importantes pois para uma reação reversível, isto é, que acontecem com a velocidade alta suficiente para que o equilíbrio dinâmico na interface seja atingido, a equação de Nerst (equação 1) descreve o processo³⁶:

$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D_o^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot C_o \quad \text{Equação 1}$$

Essa equação designa o processo porque a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($K_s > 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, onde K_s é a velocidade de transferência de carga) e assim apenas a transferência de massa ditará como aconteceu o processo. Na equação n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_o é concentração da espécie presente na solução ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura utilizada na medida ($\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$)³⁶.

É interessante a análise de reversibilidade do processo pois através disso é possível a obtenção de dados sobre o sistema, tais como, o cálculo da área eletrolítica (obtido através da equação demonstrada), informações sobre o perfil do voltamograma (onde o perfil não indicado corretamente pode indicar algum erro no procedimento de leitura, por exemplo) e outros^{36,46}.

Uma reação reversível segundo Pacheco, *et al*³⁶, responde a critérios como:

- A corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura;
- A razão da corrente de pico anódico e catódico é igual a unidade independente da velocidade;
- A não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial;
- A razão i_p e $v^{1/2}$ constante e independe de v .

Já no sistema quase-reversível onde o K_s varia: ($10^{-1} > K_s > 10^{-5}$ cm/s), tanto a etapa de transferência de massa quando a etapa de transferência de carga controla a corrente, e, portanto, a equação de Nerst é somente aproximada^{36,46}.

Nos processos irreversíveis os voltamogramas apresentam apenas um pico que se desloca conforme ocorre o aumento de velocidade e varia com α e K_s ^{36,48}. Quando a velocidade de transferência de carga é lenta, comparada com a velocidade de varredura, as espécies oxidadas e reduzidas não estão em função do potencial apenas, o que configura um comportamento não nerstiniano^{36,47}. Assim, elas estão em função do coeficiente de transferência (α) e a velocidade de transferência de carga (K_s), por isso segue a equação 2³⁶:

$$i_{pc} = (2,99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha \cdot n)^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D_o^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot C_o \quad \text{Equação 2}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D_o é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C_o é concentração da espécie presente na solução ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura utilizada na medida ($\text{v} \cdot \text{s}^{-1}$).

Na voltametria cíclica o potencial é aplicado de forma linear com o tempo no eletrodo de trabalho estacionário^{36,46}. Dessa maneira, o potencial varia de modo crescente e decrescente desde que não haja agitação da solução e logo a corrente é aferida em função do potencial aplicado^{16,36}. A figura 8 demonstra o processo.

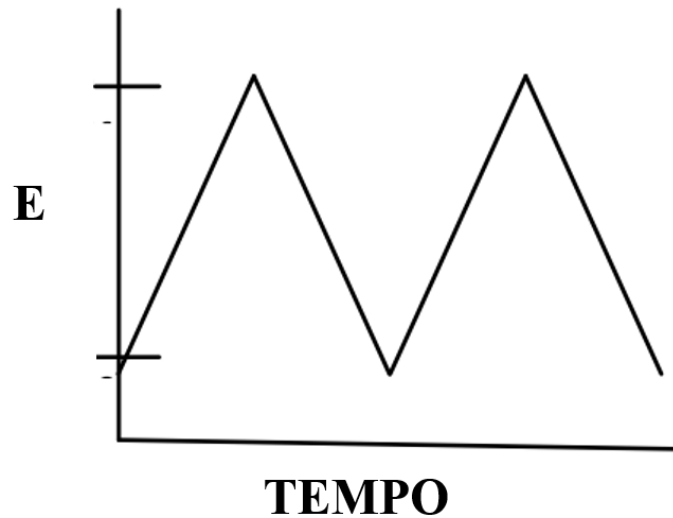


Figura 8: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica. Fonte: Adaptação de PACHECO, et al., 2013.

O potencial também pode ser aplicado em forma de escada, como demonstrado na figura abaixo. Esse tipo de aplicação apresenta pequenos degraus de potenciais em torno de 10 mV por pequenas durações de tempo (50 ms) e a corrente é obtida no final deste intervalo³⁶. Deste modo, a corrente capacitiva diminui sua contribuição na corrente total melhorando a leitura da medida^{47,48}. As figuras 9a e 9b demonstram como é a aplicação do potencial na forma de escada e um exemplo de como os dados são registrados na VC em um potenciostato.

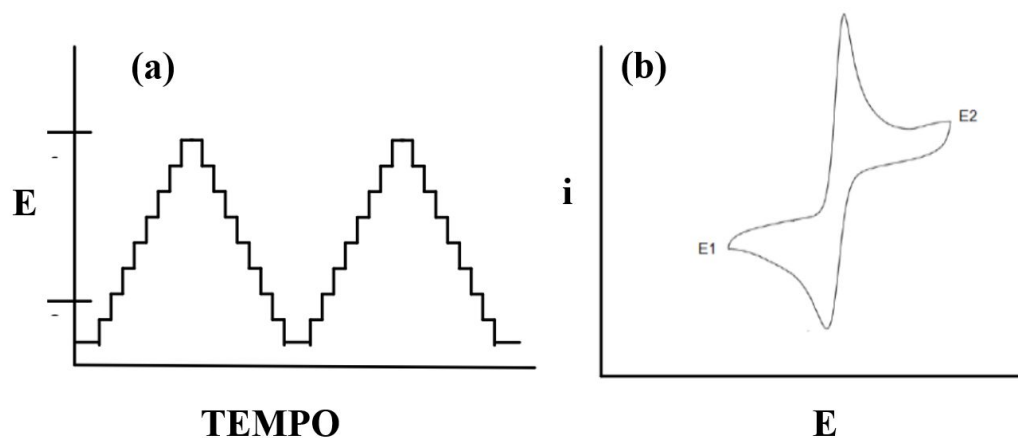


Figura 9: Aplicação do potencial para a voltametria cíclica: a) potencial do tipo escada b) voltamograma obtido para um sistema reversível. Fonte: Adaptação de PACHECO, et al., 2013.

2.4.2 Voltametria de Onda Quadrada (V.O.Q.)

As técnicas de pulso se diferem da voltametria cíclica pois são baseadas na aplicação de degraus de potencial, sendo estes fixos ou variáveis. O objetivo dessa aplicação de pulsos de potenciais é minimizar ao máximo o efeito da corrente capacitiva para que o sinal analítico mensurado no final da aplicação represente com mais precisão a componente faradaica.

Para tal, a corrente é medida antes da aplicação do pulso (S1) e no final do pulso (S2). Desse modo, é possível diminuir uma corrente da outra, isto é, a primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda e o resultado desse valor é plotado versus o potencial resultando no voltamograma. É importante ressaltar que no voltamograma obtido os picos de corrente estão na forma gaussiana onde sua área é diretamente proporcional a concentração do analito, como demonstrado na equação 3:

$$i_p = \frac{n.F.A.D^{\frac{1}{2}}.C}{\sqrt{\pi.t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Onde i_p é a corrente de pico (μA), n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday (Coulombs), A é a área do eletrodo (cm^2), t_m é o tempo entre a primeira e segunda leitura de corrente (s), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$), C é a concentração do analito (mol. L^{-1}), σ é igual a $\exp(nF\Delta E/2RT)$ e ΔE é a amplitude de pulso.

Na voltametria de onda quadrada (V.O.Q.) ocorrem as duas medições de correntes mencionadas, mas o que especifica essa técnica é que a corrente direta e a corrente reversa podem ser registradas, viabilizando o diagnóstico da reversibilidade do sistema. Nas figuras 10 e 11 são apresentadas as representações esquemáticas dessa técnica.

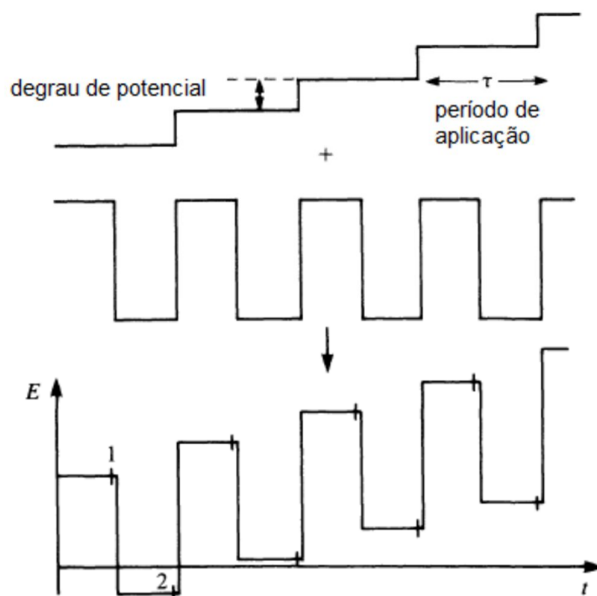


Figura 10: Representação esquemática dessa da voltametria de onda quadrada. Fonte: PACHECO, *et al.*, 2013.

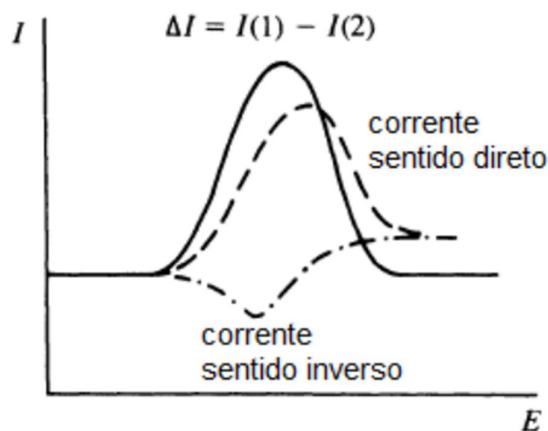


Figura 11: Representação esquemática de como a leitura das correntes ocorre na V.O.Q. Fonte: Adaptação de PACHECO, *et al.*, 2013.

Como sugerido pelo nome dessa técnica, a programação de potenciais é feita pela aplicação de uma onda simétrica superposta a uma rampa de potenciais de degraus de potenciais (como demonstrado na figura anterior). Assim, a onda quadrada indica uma frequência contendo uma amplitude de potencial de pico em determinado tempo de duração de pulso e uma amplitude de degrau de potencial.

Nessa técnica há uma dependência entre a variação da corrente de pico com a amplitude do potencial de pulso e o incremento de varredura de potencial. Entretanto, a variação de corrente não depende da amplitude de pulso e da frequência de onda, o que é um dos critérios disponíveis para o diagnóstico de reversibilidade do processo.

Por fim, essa técnica possui tempo de medida bem rápido se comparada a outras, tais como, voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica, além de apresentar limites de detecção na ordem de valores de 10^{-7} a 10^{-8} mol. L⁻¹ pois existe a subtração das correntes de oxidação e redução das espécies químicas nas proximidades do eletrodo.

2.4.3 Amperometria

A amperometria é uma técnica eletroquímica que se baseia na aferição da corrente elétrica (I), proveniente de um processo eletroquímico de oxirredução que acontece na superfície do eletrodo, quando causada pela aplicação de um potencial (E)³⁴. O processo se inicia quando há a aplicação de um potencial ou um pulso de potencial ocorrendo o início da circulação do fluxo de corrente no eletrodo de trabalho⁴⁸.

Diferente das técnicas mencionadas nesse trabalho, na amperometria o potencial pode ser mantido constante não ocorrendo sua variação ao longo da aferição da corrente na medida como demonstrado na figura a seguir, onde se nota que o voltamograma é dado na forma de corrente versus o tempo^{47,48}.

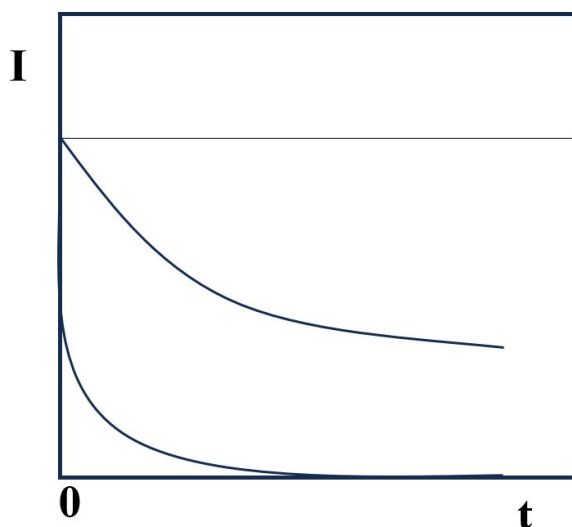


Figura 12: Variação da corrente elétrica pelo tempo nos experimentos amperométricos. Fonte: Acervo do autor.

Nos eletrodos quimicamente modificados, por exemplo, pode ocorrer a adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, e assim, nesse tipo de sistema a aplicação do potencial fixo faz com que ocorra a redução ou oxidação total do mediador^{34,48}. Após o processo redox há uma estabilização eletroquímica da corrente onde pode-se observar uma variação da mesma devido ao processo catalítico^{48,49}. Essa corrente está relacionada ao analito (espécie) que se deseja realizar a determinação.

Por fim, quando a corrente observada demonstrar uma correlação linear com a concentração do analito o eletrodo modificado pode ser utilizado como sensor, sendo esta outra aplicação da técnica de amperometria^{34,37}.

2.5 Tratamento eletroquímico em meio ácido nas folhas de grafite

Com o intuito de melhora da performance eletroquímica dos eletrodos de trabalho através do aumento da área eletroativa foi realizado nas folhas de grafite o tratamento químico (ou ativação) usando soluções ácidas para que a superfície do eletrodo fosse modificada. Para esse tratamento/ativação da superfície foram usadas duas técnicas voltamétricas, sendo elas: a voltametria cíclica e a amperometria. Nas duas técnicas acontece uma aplicação de potencial podendo ser constante (amperometria) ou uma rampa de potencial (voltametria cíclica), e, em ambos os processos é possível observar o carregamento da dupla camada elétrica e esse processo pode favorecer a esfoliação da superfície do eletrodo corroborando com a melhor interação entre ele e os analitos presentes na solução estudada^{17,25,33,50}. Vale ressaltar que o processo descrito também ocorre em outras técnicas voltamétricas, tais como, voltametria de pulso diferencial e onda quadrada, mas como são medidas que possuem mais parâmetros a serem estudados não foram usadas nesse trabalho.

Portanto, a escolha da voltametria e da amperometria se deu pela maior simplicidade de parâmetros e análise da diferença de variação ou não dos potenciais aplicados. Sendo assim, foram feitas varreduras nas técnicas de voltametria cíclica e amperometria onde variou-se a quantidade de ciclos e os potenciais aplicados usando soluções ácidas de ácido nítrico e ácido perclórico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matérias e Métodos

Dentre os materiais utilizados para a realização deste estudo estão:

- Folhas de grafite pirolisadas (0,07 mm de largura, resistência elétrica de $2,5\Omega$ e condutividade elétrica de $55,6 \text{ S cm}^{-1}$ produzidas pela Panasonic Mansfield, Texas, USA);

- Água ultrapura ($R \geq 18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) obtida de um sistema de purificação Millipore Direct-Q3 (Bedford, EUA);
- Reagentes químicos:
 - i) ácido nítrico (P.A.), ácido perclórico (P.A.), ácido acético (P.A.), ácido bórico (P.A.), ácido fosfórico (P.A.) e hidróxido de sódio (97%), todos da marca Merck;
 - ii) ferricianeto de potássio (99,0%) e ferrocianeto de potássio (98,5%) da marca Synth (Diadema, Brasil);
 - iii) catecol e resorcinol (<99,0%) de Acros (Nova Jersey, EUA);
 - iv) ácido úrico, ácido ascórbico, cloreto de sódio, cloreto de potássio e paracetamol, glicose e ibuprofeno da marca Synth (Diadema, Brasil).

3.1.1 Tratamento eletroquímico em meio ácido nas folhas de grafite

Como mencionado, as folhas de grafite foram tratadas com o objetivo de obter melhora da performance eletroquímica dos eletrodos de trabalho. Então, as folhas de grafite foram cortadas em pedaços quadrados de $3,0 \text{ cm}^2$ para serem usadas como eletrodo de trabalho. As soluções aquosas de ácidos nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4) utilizadas como eletrólito foram preparadas com concentração de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$. Para os ensaios de voltametria cíclica foram variados o número de varredura em 5, 10, 15 e 20 ciclos para cada ácido. Todas as varreduras foram realizadas com velocidade de varredura de 100 mV. s^{-1} . Os ensaios de amperometria foram realizados variando os potenciais aplicados e o tempo de aplicação, sendo os potenciais:

- Apenas 1V;
- Apenas -1V;
- 1V seguido de -1V.

Para todos os potenciais aplicados houve a variação de tempo de aplicação sendo de 30s, 60s, 120s e 200s. Os ácidos foram estudados separadamente para avaliar a diferença entre eles e por isso todos os processos descritos foram realizados para ambos em eletrodos diferentes. Vale ressaltar que em alguns momentos do texto as folhas tratadas são denominadas NA-PGS (para o tratamento com o ácido nítrico) e PA-PGS (para o tratamento com o ácido perclórico). Para as folhas sem tratamento o nome está relacionado com a sigla PGS.

3.1.2 Medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT128N, controlado pelo software NOVA 1.11, que é responsável pela aquisição dos dados. A técnica de voltametria cíclica (VC) foi utilizada para estudo do comportamento eletroquímico da sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A técnica de onda quadrada foi aplicada para estudos quantitativos envolvendo as moléculas de hidroquinona, catecol e resorcinol. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio atmosférico dissolvido.

A célula eletroquímica usada nos ensaios é apresentada nas imagens 13 e 14, e foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa do laboratório do Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica (Nupe) localizado na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), sendo um modelo impresso em impressora 3D utilizando filamentos ABS³³.

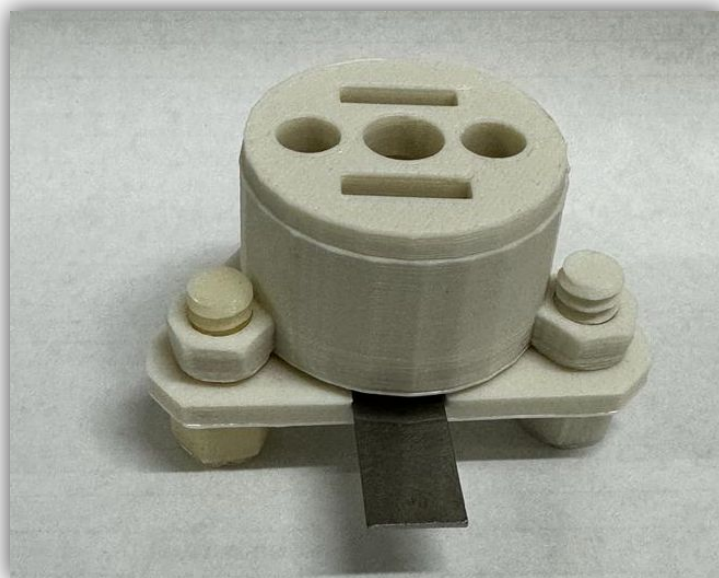


Figura 13: Célula eletroquímica. Fonte: Acervo do autor.

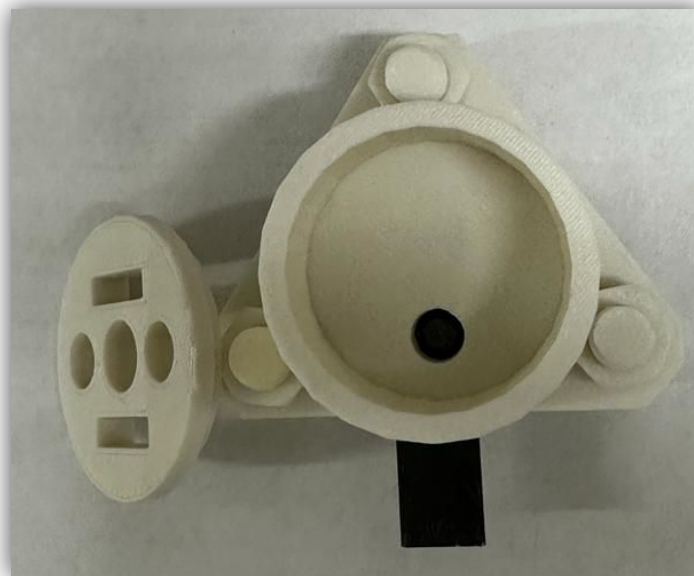


Figura 14: Vista de cima da célula eletroquímica. Fonte: Acervo do autor.

A célula possui um orifício pequeno, por onde o eletrodo de trabalho planar entra em contato com a solução eletrolítica, sendo vedado por uma tampa no inferior da célula, parafusada com 3 parafusos. A área do eletrodo ($A = 22,8 \text{ mm}^2$) que entra em contato com a solução é delimitada por dois O-rings, com diâmetros internos de 7,7 mm e 5,4 mm respectivamente, dispostos entre o corpo da célula e a superfície do eletrodo de trabalho³³. Estes O-rings também auxiliam na vedação da célula, evitando vazamentos. Para a célula de 10 mL, os eletrodos auxiliar e referência são imersos na parte superior. O eletrodo auxiliar usado foi um eletrodo de platina e o eletrodo de referência utilizado foi uma miniatura de Ag/AgCl/KCl(sat.) construído no próprio laboratório⁵¹.

3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito interessante usada para a caracterização de sistemas eletroquímicos pois permite a avaliação de características elétricas da interface eletrodo/solução. Além não causar danos ao material estudado, essa técnica também é considerada de estado estacionário, isto é, que não sofrem alteração enquanto a medida é realizada por isso é bastante utilizada desde ensaios que avaliam o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos^{37,52}.

Essa técnica é baseada na aplicação de um estímulo elétrico contínuo ao eletrodo de trabalho, podendo ser uma corrente ou voltagem, sobrepondo-se um estímulo elétrico alternado de baixa amplitude a uma frequência, e assim, a combinação desses estímulos permite a obtenção da resistência de materiais que conduzem eletricidade. Essa técnica também avaliar outros pontos, tais qual a corrosão de materiais, mas nesse trabalho a resistência é o mais relevante^{53,54}.

Portanto, os ensaios de EIE foram realizados com o intuito de estudar o comportamento relacionado à resistência à transferência de carga (R_{ct}). Os ensaios realizados em triplicata foram realizados no modelo de potenciostato Autolab PGSTAT128N, controlado pelo software NOVA 1.11, localizado no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica presente na Universidade Federal de Uberlândia, em potencial fixo de circuito aberto e os dados foram obtidos em frequências entre 10^4 e 10^{-2} Hz, com sinal de amplitude de 1,0 mV e 10 pontos de frequência por década.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a avaliação superficial do material avaliando sua morfologia, sendo assim é considerada como uma análise de caracterização. Para que essa caracterização seja realizada essa técnica utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que são defletidos por um sistema de bobinas e guiados para que possam varrer a superfície analisada transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica onde a varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente^{37,55}. Assim, o detector analisa a energia dos elétrons quando interagem com a superfície da amostra e forma as imagens com alta definição.

Existem duas formas para a geração das imagens, sendo elas: através dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados⁵⁵. Na primeira opção, as imagens são geradas através da excitação dos elétrons da camada mais externa dos átomos das amostras pelo feixe de elétrons e são fiéis ao seu relevo⁵⁵. Na segunda opção os elétrons retroespalhados são de alta energia, o que é diferente dos elétrons secundários, então a imagem formada possibilita a aquisição de informações diferentes porque além do contraste em função do relevo, também é possível se obter contraste em função do número atômico dos elementos químicos presente na amostra estudada^{55,56}.

Para esse estudo as superfícies foram avaliadas usando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega 3, com energia de feixe de elétrons de 20 kV, controlado

pelo software Vega TC instalado no laboratório pertencente a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

3.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é outra técnica usada para a caracterização de amostras que permite a identificação de estruturas químicas no material analisado, essa aquisição de informações é possível pois ela se baseia na interação entre a radiação de alta energia e as vibrações moleculares^{57,58}. Dessa forma, quando um feixe de laser monocromático atinge a superfície de uma amostra a luz é espalhada e assim é obtido o espectro Raman. A variação na polarização de uma amostra é indispensável para que ocorra o espalhamento Raman podendo este ser considerado um espalhamento elástico ou inelástico⁵⁷.

O espalhamento elástico (Rayleigh) tem a radiação espelhada na mesma frequência incidida pelo laser, já o espalhamento inelástico apresenta duas variações: (i) Stokes: onde a frequência da radiação espalhada é menor que a incidida pelo laser, e (ii) anti-Stokes: quando essa frequência é maior que a incidida⁵⁹. Geralmente a variação Stokes é mais utilizada na interpretação dos resultados por possuir maior intensidade⁵⁷. Para muitas análises dessa técnica é utilizado o espalhamento inelástico, uma vez que a ligeira diferença de energia entre os fótons emitidos e o incidido é relacionada à energia com que os átomos estão vibrando após serem atingidos pela radiação, então essa frequência de vibração permite a identificação de como os átomos estão ligados e dá informações sobre a geometria molecular do material⁵⁸.

Nesse trabalho o aparelho usado foi o espectro Raman obtido em um espectrofotômetro Horiba Scientific, LabRAM HR Evolution, com um laser de He-Ne 633 nm vermelho, controlado pelo software LabSpec 6 equipamento instalado no laboratório pertencente a Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das folhas de grafite (PGS) usadas como eletrodo de trabalho nesse estudo foram analisadas antes e após o tratamento ácido. Vale lembrar que as medidas

foram realizadas para os dois ácidos utilizados, sendo eles: ácido nítrico e perclórico. Os resultados das microscopias são demonstrados a seguir na figura 15.

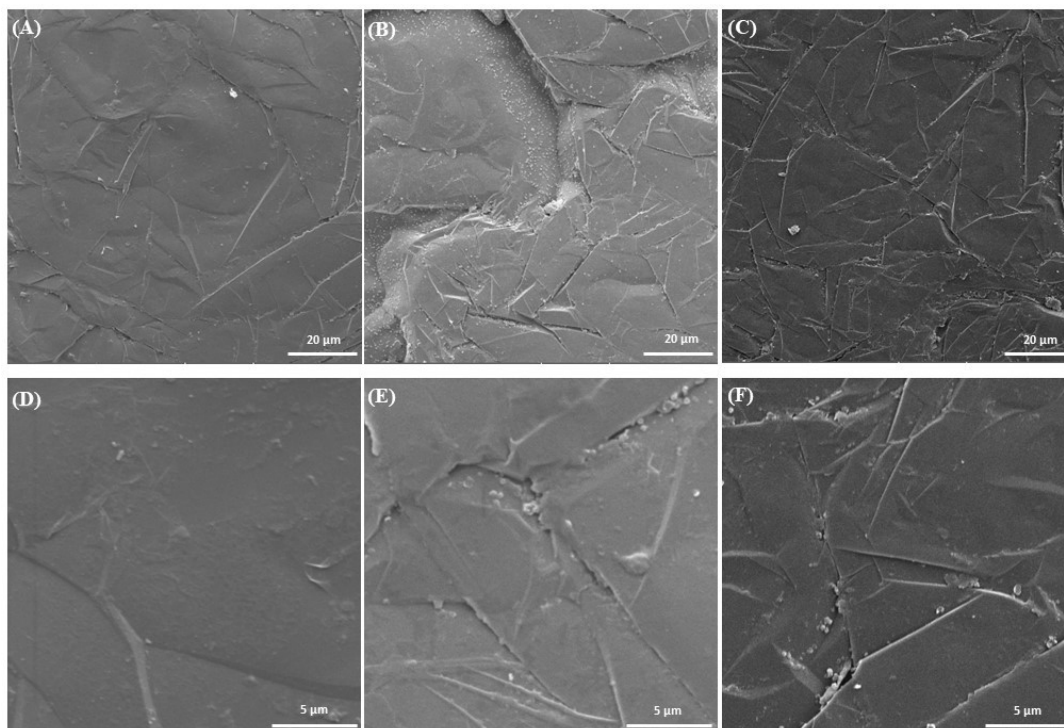


Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de PGS antes tratamento em meio ácido (A) e (D), e após tratamentos por amperometria com ácido nítrico (B) e (E) e ácido perclórico (C) e (F). Fonte: Acervo do autor.

Como pode ser observado na figura apresentada as diferenças entre as superfícies do material estudado antes (figura A e D) e após o tratamento com os ácidos (figuras B e E, para o ácido perclórico, e C e F para o ácido nítrico) é bem visível. Apesar das diferenças nas imagens todas as figuras mostraram flocos de grafite bem definidos com camadas espessas, o que é característico de materiais grafíticos⁴⁰.

Por fim, nas figuras que demonstram a superfície após tratamento eletroquímico em meio ácido, com escala de 20 µm (B e C) e com escala de 5 µm (E e F), são exibidas mais diferenças nos padrões de bordas das camadas de grafite, e essa maior irregularidade nas superfícies tratadas podem indicar maior rugosidade e deformação dessas camadas corroborando com um possível aumento de área superficial dos eletrodos tratados^{37,40}. Também é possível relatar que um aumento da exposição das bordas dos flocos de grafite podem propiciar melhor disponibilidade dos sítios ativos desse material, corroborando com um melhor desempenho eletroquímico⁶⁰. Para complementar as informações obtidas

com a microscopia eletrônica de varredura foram realizados ensaios de espectroscopia Raman que são demonstrados abaixo.

4.2 Espectroscopia Raman

Após a medida da espectroscopia Raman ser realizada nos eletrodos estudados os espectros foram obtidos e são mostrados na figura 16.

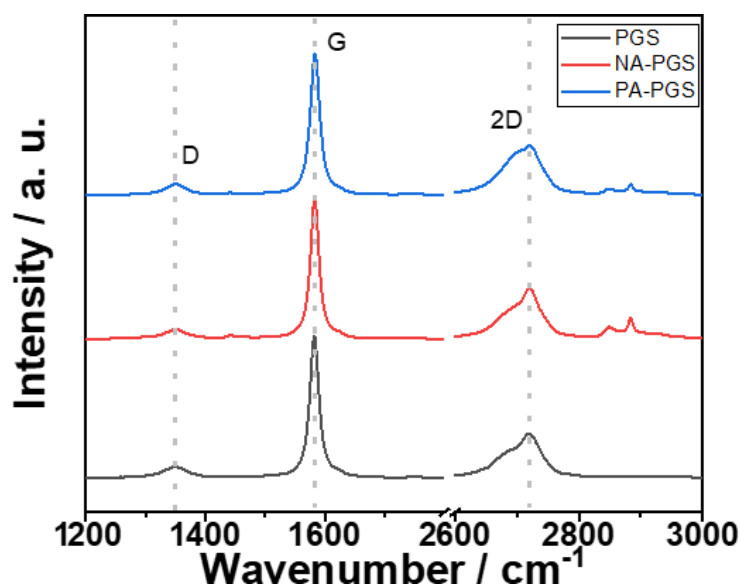


Figura 16: Espectros Raman de amostras de PGS antes e após tratamento ácido por amperometria. Fonte: Acervo do autor.

Os resultados dos espectros Raman demonstraram informações sobre as bandas características dos materiais de carbono. A primeira banda (D) está localizada em torno de 1360 cm^{-1} apresentando defeitos no plano bidimensional pela formação de ligações sp^{361} . A segunda banda (G) está localizada em torno de 1581 cm^{-1} representando o estiramento $C=C$ nos átomos de carbono sp^2 que compõem as estruturas bidimensionais das camadas presentes no grafite⁶². Finalmente, a terceira banda (2D) está localizada em torno de 2700 cm^{-1} , relacionando um pico do espectro Raman de ressonância de dois fônons, refletindo a extensão das camadas de grafeno empilhadas⁶³. Então, os eletrodos PGS, NA-PGS e PA-PGS apresentaram duas bandas características, o que implica que o tratamento ácido não alterou a estrutura de carbono dos eletrodos.

Os resultados também demonstraram a relação da intensidade entre as bandas D e G e esta relação fornece informações sobre a taxa de defeitos nos materiais de carbono. Conforme relatado nos resultados de MEV é provável que quanto maior o número de defeitos, melhor será a interação entre soluções e eletrodos de superfície^{37,63}. Assim, os I_D/I_G para os eletrodos foram 0,160 e 0,167 e 0,187 para PGS, PA-PGS e NA-PGS,

respectivamente. Esses números mostraram que ambos os tratamentos com ácido aumentaram o I_D/I_G dos eletrodos. Esse dado é relevante pois ele indica a relação do número de defeitos que há na superfície estudada.

Por fim, todos os resultados de caracterização demonstraram melhora na performance dos eletrodos tratados, mas o tratamento com ácido nítrico apresentou uma pequena diferença nos valores da relação I_D/I_G . Entretanto, para que se avalie com mais precisão se houve melhora de interação da superfície eletródica e a solução analisada é preciso avaliar os resultados da EIE e das medidas eletroanalíticas.

4.3 Modificação eletroquímica em meio ácido

Como mencionado anteriormente, os eletrodos de grafite pirolisado (PGS, do inglês *paper graphite sheet*) foram tratados com soluções ácidas com o intuito de modificar sua superfície e assim obter possível melhora em sua área eletroativa. Para tanto, as soluções aquosas foram preparadas com concentração de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ para os ácidos nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4).

Após a ativação/tratamento ácido os eletrodos foram submetidos a voltametrias cíclicas utilizando o par redox de comportamento eletroquímico conhecido $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, com concentração de 1 mmol. L^{-1} , usando como eletrólito uma solução de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ cloreto de potássio (KCl), para posterior avaliação dos perfis encontrados que são apresentados nas figuras 17 e 18.

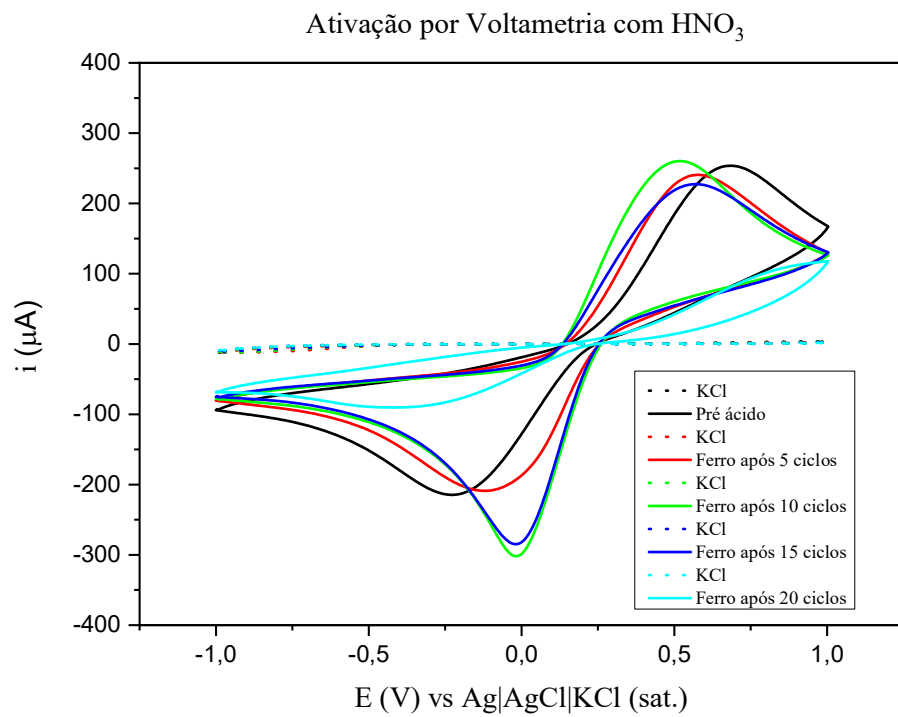


Figura 17: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.

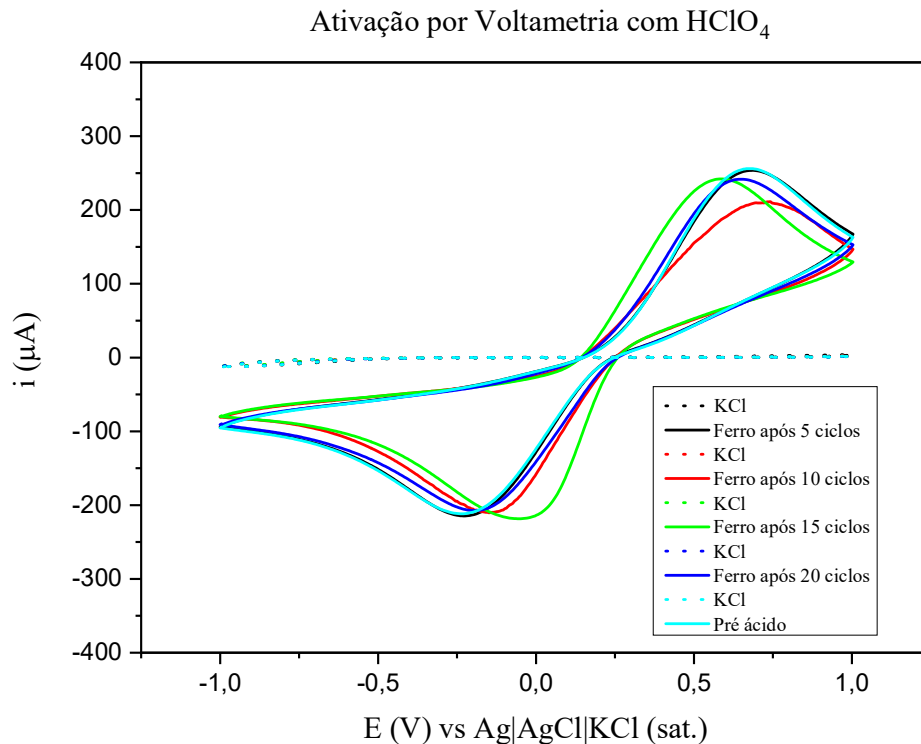


Figura 18: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.

As figuras demonstraram os perfis eletroquímicos encontrados após o tratamento ácido, sendo possível observar a comparação do comportamento do eletrodo antes (pré-ácido) e após a ativação ácida. O que se pode concluir é que para a técnica de voltametria cíclica os perfis obtiveram uma mudança bem pequena após o tratamento ácido, sendo a melhora da sensibilidade da corrente não muito expressiva para alguns números de ciclos, o que pode estar relacionado a não agressividade da técnica e por isso não houve mudanças muito bruscas superficiais no eletrodo.

A próxima análise mostra os perfis adquiridos após a segunda via de tratamento ácido, que foi utilizando a técnica de amperometria e todos os perfis obtidos são demonstrados nas figuras (19, 20 e 21) a seguir.

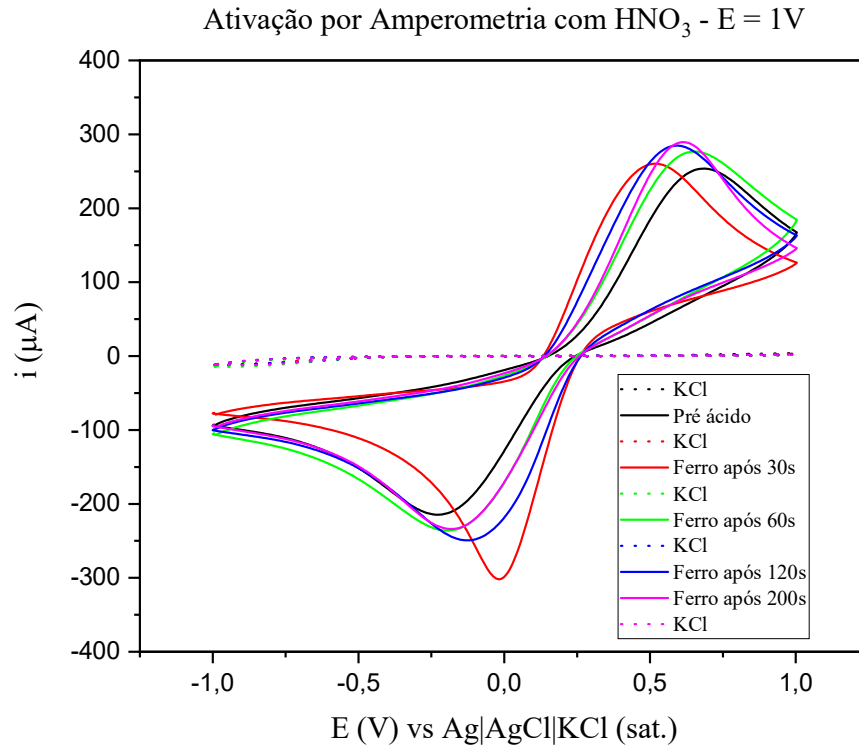


Figura 19: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.

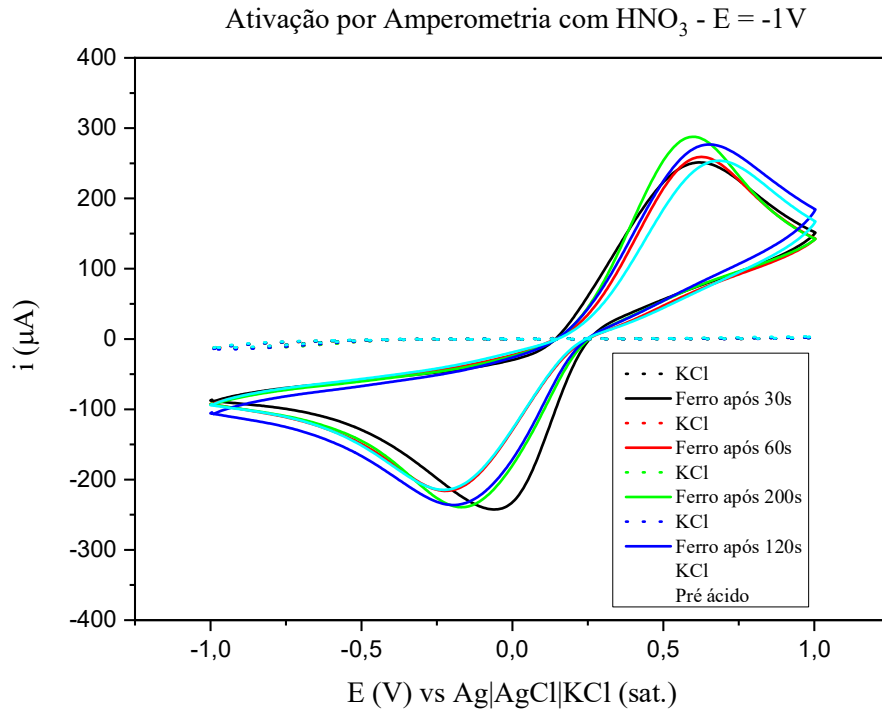


Figura 20: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.

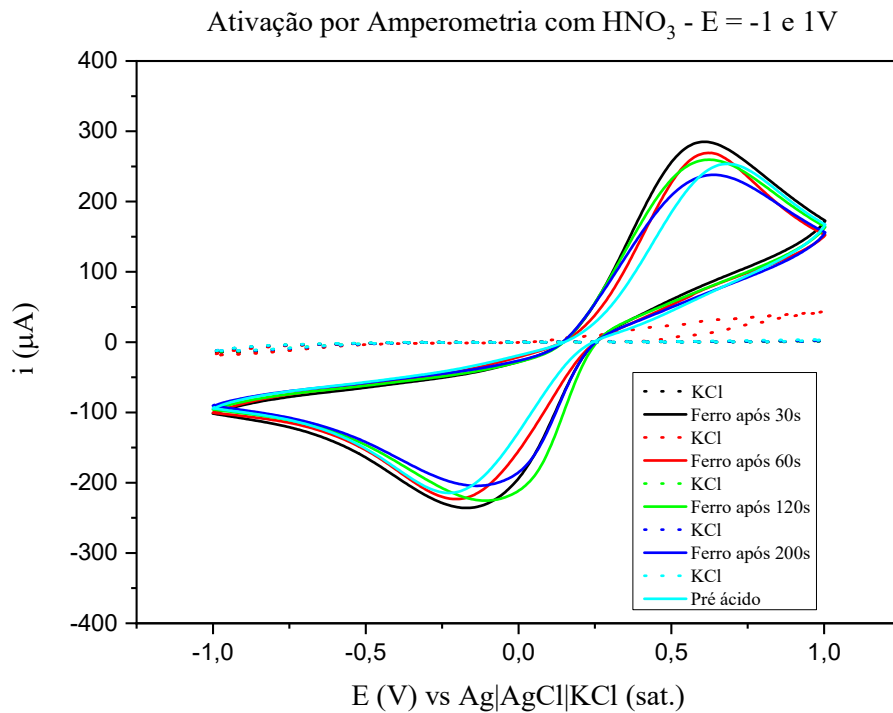


Figura 21: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.

Após análise dos perfis voltamétricos com a sonda contendo o par redox foi possível inferir que o tratamento ácido com a técnica de amperometria mostrou ótimos resultados aumentando o sinal de corrente dos picos anódicos e catódicos para quase todas as variações de parâmetros. Vale ressaltar que para as varreduras com o potencial fixo de 1V na amperometria todas as variações de tempo mostraram melhoras pós-ácido. As exceções dessa melhora são observadas nos seguintes perfis:

- Para $E = 1V$: exceto em 30 e 60s;
- Para $E = -1$ e $1V$: exceto 200s e valores praticamente iguais (antes e pós-ácido) para 60 e 120s.

Os melhores resultados são demonstrados a seguir na figura 22 para que fique mais evidenciado quais foram os melhores parâmetros de tratamento utilizando o ácido nítrico.

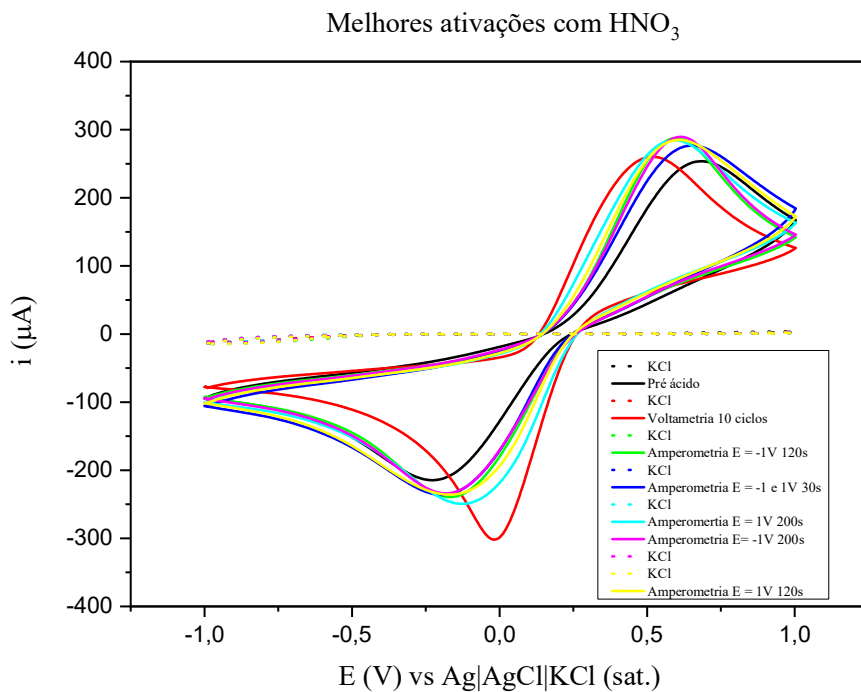


Figura 22: Gráfico dos melhores resultados para o tratamento com o ácido nítrico. Fonte: Acervo do autor.

O tratamento com o ácido perclórico com a técnica de amperometria são mostrados nos gráficos nas figuras 23, 24 e 25.

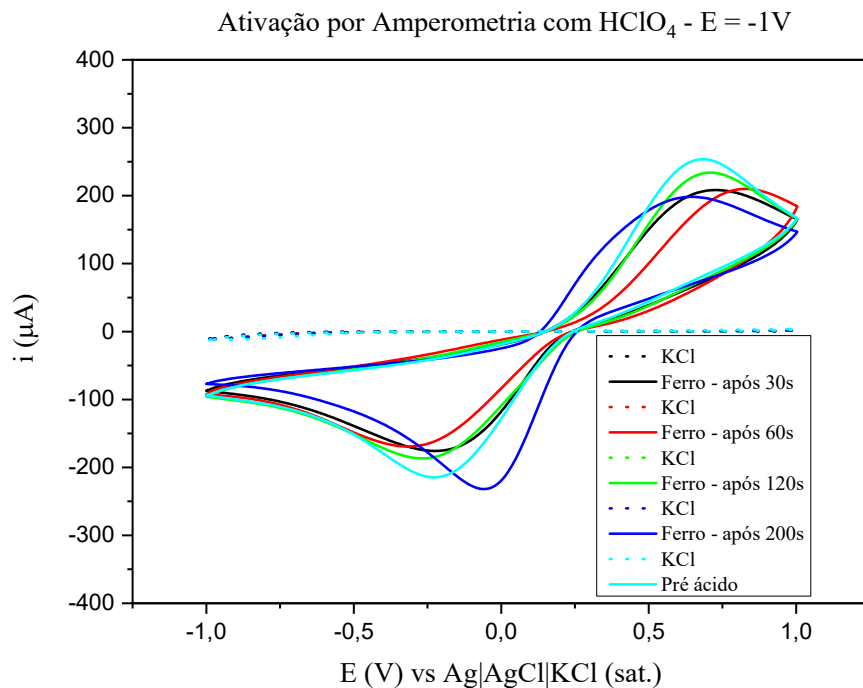


Figura 23: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.

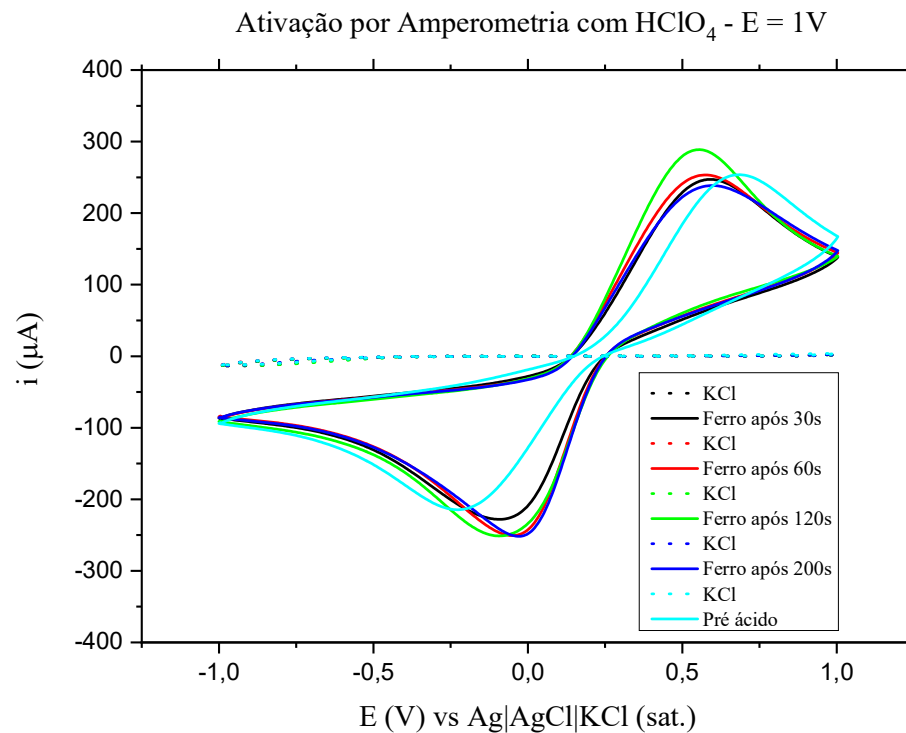


Figura 24: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.

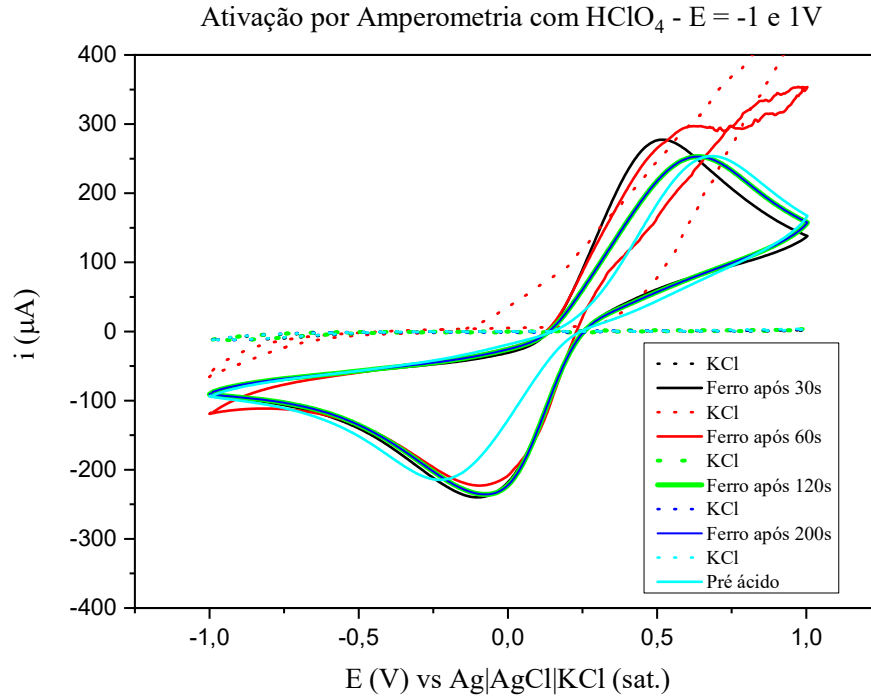


Figura 25: Medidas de voltametria cíclica após tratamento superficial do eletrodo de trabalho utilizando solução aquosa com ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.

Os ensaios usando a amperometria para o ácido perclórico mostraram que em alguns parâmetros houve a melhora na corrente anódica em relação a varredura pré-ácido. Logo, os melhores valores são apresentados na figura 26 demonstrada abaixo.

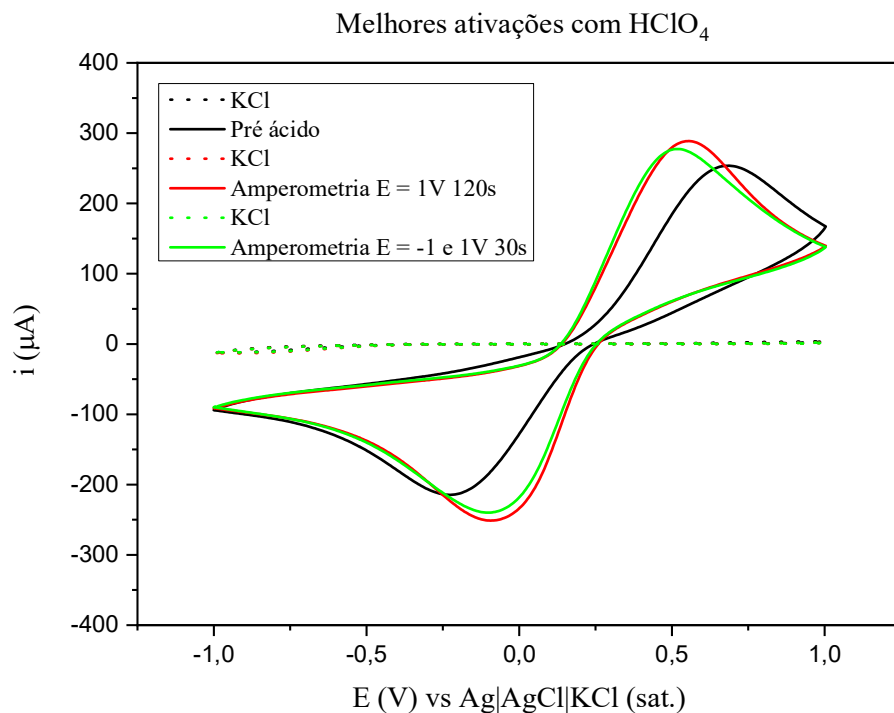


Figura 26: Gráfico com os melhores resultados para o tratamento com o ácido perclórico. Fonte: Acervo do autor.

A partir dos dados apresentados para os melhores valores de corrente obtidos para o ácido perclórico pode-se inferir que para este ácido houve uma menor quantidade de condições de parâmetros que superaram a condição pré-ácido quando comparados com os resultados obtidos para as medidas usando o ácido nítrico. Portanto, pela análise dos perfis conclui-se que o ácido nítrico mostrou mais eficiência na modificação da superfície analisada.

Para que os principais parâmetros fiquem mais visíveis, a tabela 1 apresenta, para as melhores condições de cada ácido, os valores explicitados de picos de corrente anódica e catódica, valores de potenciais anódicos e catódicos e as relações entre esses dados.

	Tipo de tratamento	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	ΔE (V)	I_{pa}/I_{pc}	E/2 (V)
Pré-ácido	---	0,64	-0,20	154	-184	0,85	0,83	0,42
HClO₄	Amperometria 120s E=1V	0,57	-0,14	216	-238	0,72	0,90	0,36
	Amperometria 30s E=-1 e 1V	0,59	-0,15	212	-232	0,74	0,91	0,37
HNO₃	Amperometria 200s E= 1V	0,59	-0,15	212	-232	0,74	0,91	0,37
	Amperometria 120s E=1V	0,52	-0,06	229	-259	0,58	0,88	0,29
	Amperometria 200s E= -1V	0,49	-0,07	225	-246	0,56	0,91	0,28
	Amperometria 30s E= -1 e 1V	0,57	-0,13	195	-215	0,70	0,90	0,35
	Amperometria 120s E= -1V	0,55	-0,09	206	-254	0,65	0,81	0,32
	Voltametria 10 ciclos	0,54	-0,08	181	-214	0,63	0,84	0,31

Tabela 1: Comparação de resultados de diferentes parâmetros após tratamentos com ácidos em PGS.
Fonte: Acervo do autor.

Os dados na tabela fornecem informações mais objetivas em relação a melhora da performance eletroquímica do eletrodo PGS após o tratamento superficial com ácido, pois os dados como os valores das correntes anódicas (I_{pa}) são maiores do que os valores do mesmo parâmetro para o eletrodo sem nenhum tratamento indicando uma maior sensibilidade^{34,37}. Os valores ΔE indicam que quanto mais próximo de 0,059 mV mais próximo do valor ideal sobre a reversibilidade dos picos, entretanto como esse valor exato é difícil de ser alcançado considera-se que quanto menor o valor mais reversível se mostra o perfil para o par redox estudado, o que também acontece com os eletrodos ativados^{34,37}. Outro dado relacionado a reversibilidade está na relação I_{pa}/I_{pc} que quanto mais próxima de 1 maior é a reversibilidade do perfil, e, para os eletrodos tratados os valores se mostraram mais próximos da unidade⁴⁶.

Portanto, de acordo com os dados apresentados na tabela após os ensaios voltamétricos foi possível observar que os eletrodos tratados mostraram melhor desempenho quando comparados aos eletrodos sem tratamento. As diferenças das superfícies dos eletrodos estudados são apresentadas a seguir com outras medidas de caracterização.

4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para complementar as informações sobre os eletrodos estudados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitos e são demonstrados abaixo. É importante ressaltar que esse ensaio comparou o eletrodo sem tratamento (PGS) e o eletrodo tratado com ácido nítrico (PGS – NA) que já foi mencionado como o tratamento que provavelmente proporcionou mais mudanças na superfície do eletrodo. A figura 27 apresenta os dados obtidos na medida de EIE.

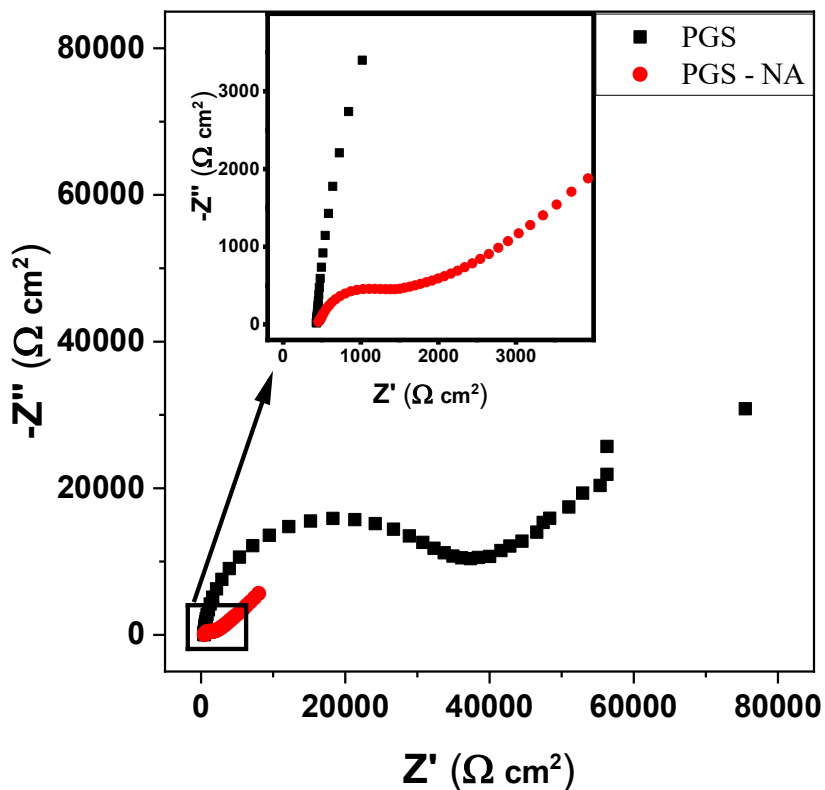


Figura 27: Gráfico de Nyquist para eletrodos PGS antes e depois do tratamento ácido, na faixa de frequência entre 0,1Hz e 50.000Hz com amplitude de sinal de 10mV. Sonda: 1mmol.L⁻¹ Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ em 0,1mol.L⁻¹ KCl. A inserção mostra o zoom dos gráficos para destacar o comportamento obtido nos eletrodos. Fonte: Acervo do autor.

O gráfico de Nyquist apresenta informações sobre a resistência da solução (R_s) e a resistência à transferência de carga (R_{ct}) a partir dos semicírculos formados na medida para os eletrodos estudados. A partir disso pode-se observar as diferenças nas escalas dos semicírculos gerados nos gráficos, sendo o semicírculo do eletrodo tratado informado na imagem com aplicação do zoom no gráfico, o que mostra que possivelmente o valor a este relacionado é menor do que no eletrodo sem tratamento indicando uma menor resistência⁶⁴⁻⁶⁶. Para que a informação fique mais clara os valores encontrados são demonstrados na tabela abaixo (tabela 2).

Eletrodo	Resistência da solução (R_s) (Ω)				
	1	2	3	Média	Desvio Padrão
PGS	433	428	435	432,0	3,6
PGS-NA	440	428	421	429,6	9,6
	Resistência a transferência de carga (R_{ct}) ($k\Omega$)				
	1	2	3	Média	Desvio Padrão
PGS	33,3	33,0	33,4	33,2	0,2
PGS-NA	1,1	1,6	1,9	1,5	0,4

Tabela 2: Dados da resistência da solução e resistência de transferência de carga encontrados para os eletrodos estudados após ensaios de EIE. Fonte: Acervo do autor.

Através da tabela 2 é possível inferir que os valores de resistência da solução e a transferência de carga são menores no eletrodo tratado, sendo esses 429,6 (Ω) e 1,5 ($k\Omega$), respectivamente. Para o eletrodo sem tratamento os valores encontrados foram maiores sendo 432,0 (Ω) e 33,2 ($k\Omega$) para a resistência da solução e transferência de carga, respectivamente. Sendo assim, esses valores demonstram o quanto o eletrodo tratado se tornou menos resistivo indicando uma das causas da melhora de sensibilidade à aquisição da corrente e melhor interação entre eletrodo e solução que já foram relatadas e relacionadas as diferenças nos padrões de borda percebidos nas imagens do MEV^{37,60}.

Outro fator importante relacionado ao gráfico de Nyquist é a indicação do circuito de Randles que pode ser proposto devido as características apresentadas, onde é possível observar que o semicírculo presente na região de alta frequência que extrapola para a região da impedância real, sendo esse inferido a resistência à transferência de carga (R_{ct}) já mencionada, que está atrelado ao processo de transferência de carga^{33,64}. Dessa maneira, o processo de transferência de carga pode ser eletricamente descrito pela resistência em paralelo com um capacitor, que condiz à transferência de carga, e pela dupla camada elétrica (relacionada a interface eletrodo/solução), respectivamente³³.

Outro ponto interessante relaciona-se as regiões de frequência intermediária, onde sendo observado uma relação linear com ângulo próximo de 45° , concorda com a região da difusão semi-infinita das espécies de Warburg^{33,64}. Logo, a partir das informações mencionadas o circuito de Randles proposto condizente com os dados obtidos do gráfico de Nyquist é apresentado na figura 28.

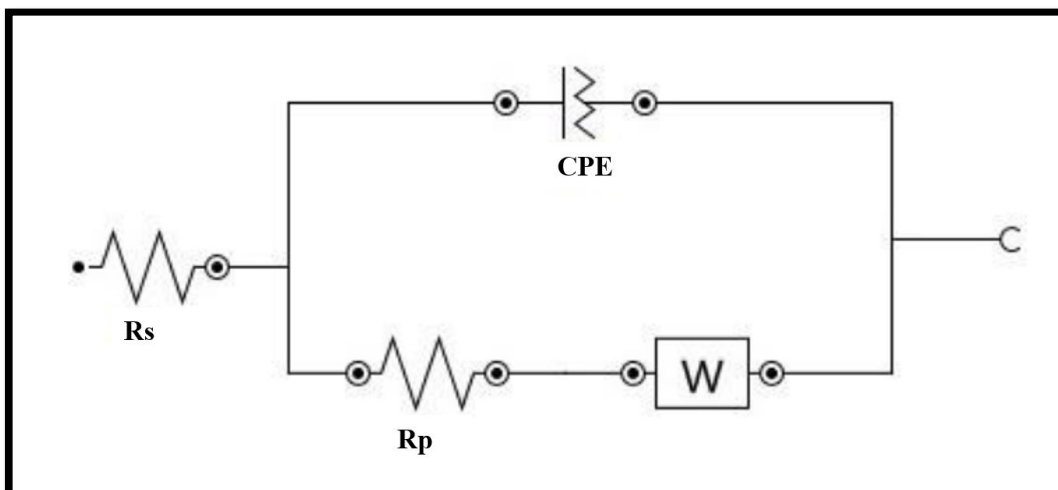


Figura 28: Circuito de Randles, proposto como equivalente para os sistemas estudados. Fonte: Adaptação de PEREIRA, 2019³³.

Os valores obtidos de R_{ct} foram usados também para obter as constantes heterogêneas de transferência de elétrons para os eletrodos estudados, conforme a equação 4.

$$K^0 = \frac{R.T}{n^2.F^2.C.R_{ct}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura ($298,15 \text{ K}$), n é o número de elétrons envolvidos na reação (1), F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C. mol}^{-1}$), R_{ct} são os valores obtidos para resistência à transferência de carga (Ω), e C a concentração do par redox ferri/ferrocianeto de potássio ($0,001 \text{ mol. L}^{-1}$)⁶⁷.

Os valores obtidos para a constante K^0 foram $8,02 \times 10^{-9}$ e $1,77 \times 10^{-7}$ para PGS e PGS-NA, respectivamente, indicando que o eletrodo tratado possui uma transferência de carga mais rápida pois quanto maior os valores da constante menor tempo de equilíbrio do sistema^{33,67}. Essa característica pode ser atrelada a melhor interação entre eletrodo e solução como já mencionado.

4.5 Caracterização eletroquímica

Como o tratamento com ácido mais efetivo já foi diagnosticado os eletrodos estudados necessitam da caracterização eletroquímica do sistema, onde é possível estudar sobre a reversibilidade, resposta sobre a velocidade de varredura, cálculo da área eletroativa do sistema e outras características. Como nos outros ensaios de caracterização,

as medidas foram realizadas utilizando o par redox estudado de comportamento eletroquímico conhecido $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, com concentração de 1 mmol L^{-1} , usando como eletrólito uma solução de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ cloreto de potássio (KCl), para posterior avaliação dos perfis encontrados. Todas essas informações são apresentadas a seguir.

A primeira análise é realizada sobre o estudo da velocidade usando a técnica de voltametria cíclica nos eletrodos tratado (PGS-NA) e sem tratamento (PGS) com o intuito de avaliar os perfis eletroquímicos conforme há o aumento da velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s^{-1} . Os perfis obtidos são indicados a seguir nas figuras 29 e 30.

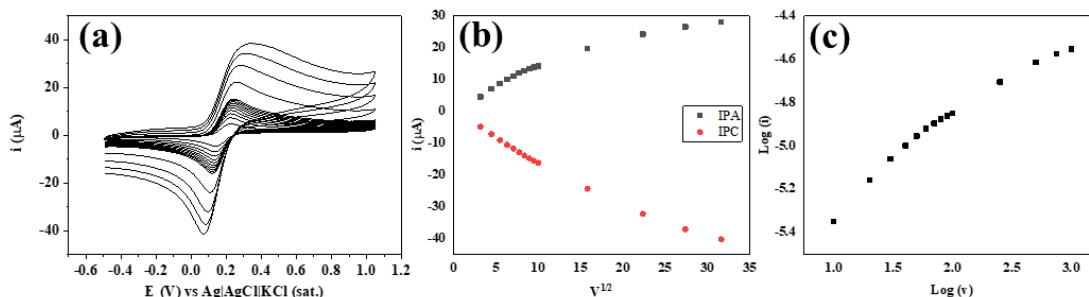


Figura 29: Estudo da velocidade - (a) Voltamogramas cíclicos de $1\text{ mmol L}^{-1}\text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ KCl}$, de 10 a 1000 mV s^{-1} obtidos para PGS não tratada. Gráficos: corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (b) e Log da corrente versus Log da velocidade (c). Fonte: Acervo do autor.

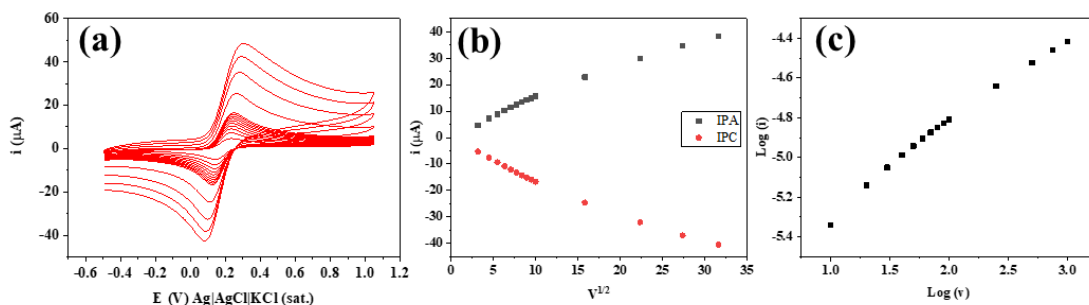


Figura 30: Estudo da velocidade - (a) Voltamogramas cíclicos de $1\text{ mmol L}^{-1}\text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ KCl}$, de 10 a 1000 mV s^{-1} obtidos para PGS tratada. Gráficos: corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (b) e Log da corrente versus Log da velocidade (c). Fonte: Acervo do autor.

Os perfis apresentados após o estudo de velocidade de varredura proporcionam a análise da cinética da reação que ocorre no sistema eletrodo e solução, sendo assim para ambos os eletrodos é observado que conforme acontece o aumento da velocidade os picos de corrente anódica e catódica se deslocam.

Para o gráfico indicando a relação entre pico de corrente (i) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura acontece a linearidade para todos os eletrodos estudados

indicando que o processo de oxidação e redução apresentaram uma relação linear, e, por isso o processo é controlado pela difusão da espécie presente na sonda com o par redox $(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})$ em direção à superfície do eletrodo^{37,68}.

Os resultados demonstrados nos gráficos com a relação entre $\log(i)$ versus $\log(v)$ concordam com o resultado discutido no parágrafo anterior e também apresentam uma linearidade, mas para que fique mais claro a tabela 3 mostra os valores encontrados para os coeficientes angulares^{37,68}.

Eletrodo	Coefficiente angular	R ²
PGS	0.37	0.96
PGS - NA	0.44	0.98

Tabela 3: Valores dos coeficientes angulares e de determinação encontrados para os eletrodos estudados. Fonte: Acervo do autor.

Os coeficientes de determinação encontrados (R²) inferem que a relação de linearidade existe pois ambos estão próximos a unidade³⁷. Os dados dos coeficientes angulares demonstram que os valores são aproximados a 0,5, o que corrobora que a difusão das espécies é o que limita a velocidade de reação do sistema^{46,68}. Portanto, é possível confirmar que o processo de transferência de massa da sonda redox nas superfícies avaliadas do PGS não é afetado pelos tratamentos ácidos pois os resultados foram iguais para os eletrodos com e sem tratamento.

Por fim, outro dado importante para se avaliar é a área eletroativa dos eletrodos, isto é, a área que de fato acontece os processos oxidativos que não é igual a área geométrica. Esse dado é acessado também utilizando os estudos de velocidade a partir da equação de Randles-Sevcik, que indica uma relação entre a área eletroativa do eletrodo e a corrente de pico nos sistemas reversíveis que possuem o processo de transferência de massa controlado pela difusão^{69,70}. Sendo assim, como o sistema estudado é reversível e também controlado pela difusão, conforme já demonstrado, a equação 5 é mostrada abaixo e os resultados discutidos a seguir.

$$I_p = 2.687 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C_o \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que A é a área efetiva do eletrodo (cm²), I_p é a corrente de pico (Ampere), n é o número de elétrons envolvidos na reação, v é a velocidade de varredura (V s⁻¹), D é a difusão coeficiente da espécie eletrolítica ($[Fe(CN)_6]^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$) (cm² s⁻¹) e C_o é a concentração da espécie (mol cm⁻³). Aqui, os valores da equação de Randles-Sevcik são n= 1; C_o= 1x10⁻³ mol cm⁻³; D= 6,39 x 10⁻⁶ cm² s⁻¹^{69,70}.

Os valores encontrados para a área superficial eletroativa foram 0,0412 e 0,0462 cm², indicando que o tratamento ácido aumenta levemente a área dos eletrodos, o que foi observado anteriormente em imagens de MEV. As fraturas causadas pelo tratamento ácido levaram a um aumento na área superficial eletroativa dos eletrodos PGS.

4.6 Aplicação do PGS como sensor eletroquímico

O estudo da viabilidade dos eletrodos como possíveis componentes da composição de um sensor eletroquímico são a partir daqui demonstrados. Vale ressaltar que o intuito do trabalho é mostrar e avaliar como os eletrodos se comportam na presença dos poluentes fenólicos citados, e, para isso o caminho de construção de um possível sensor eletroquímico é apresentado a seguir.

4.6.1 Estudo do pH

O estudo do pH das soluções com a presença dos analitos estudados, resorcinol (RS) e catecol (CC), é de extrema importância para estipular em qual pH acontece a melhor oxidação dos analitos, uma vez que a quantidade do íon H⁺ presente no meio pode interferir no processo oxidativo proporcionando assim a melhor via de oxidação e o melhor sinal de corrente, o que impacta diretamente na sensibilidade que o sensor atinge¹⁶. O eletrólito suporte utilizado nas soluções foi o tampão Britton-Robinson (BR) e seu pH variado de 2 a 12 na concentração de 0,12 mol. L⁻¹. Vale lembrar que o eletrólito suporte presente em uma solução colabora com a força iônica do meio para que a oxidação ou redução dos elétrons aconteça e assim seja mensurada a corrente liberada no processo¹⁶. Os voltamogramas cíclicos resultados desse estudo são apresentados a seguir nas figuras 31, 32, 33 e 34.

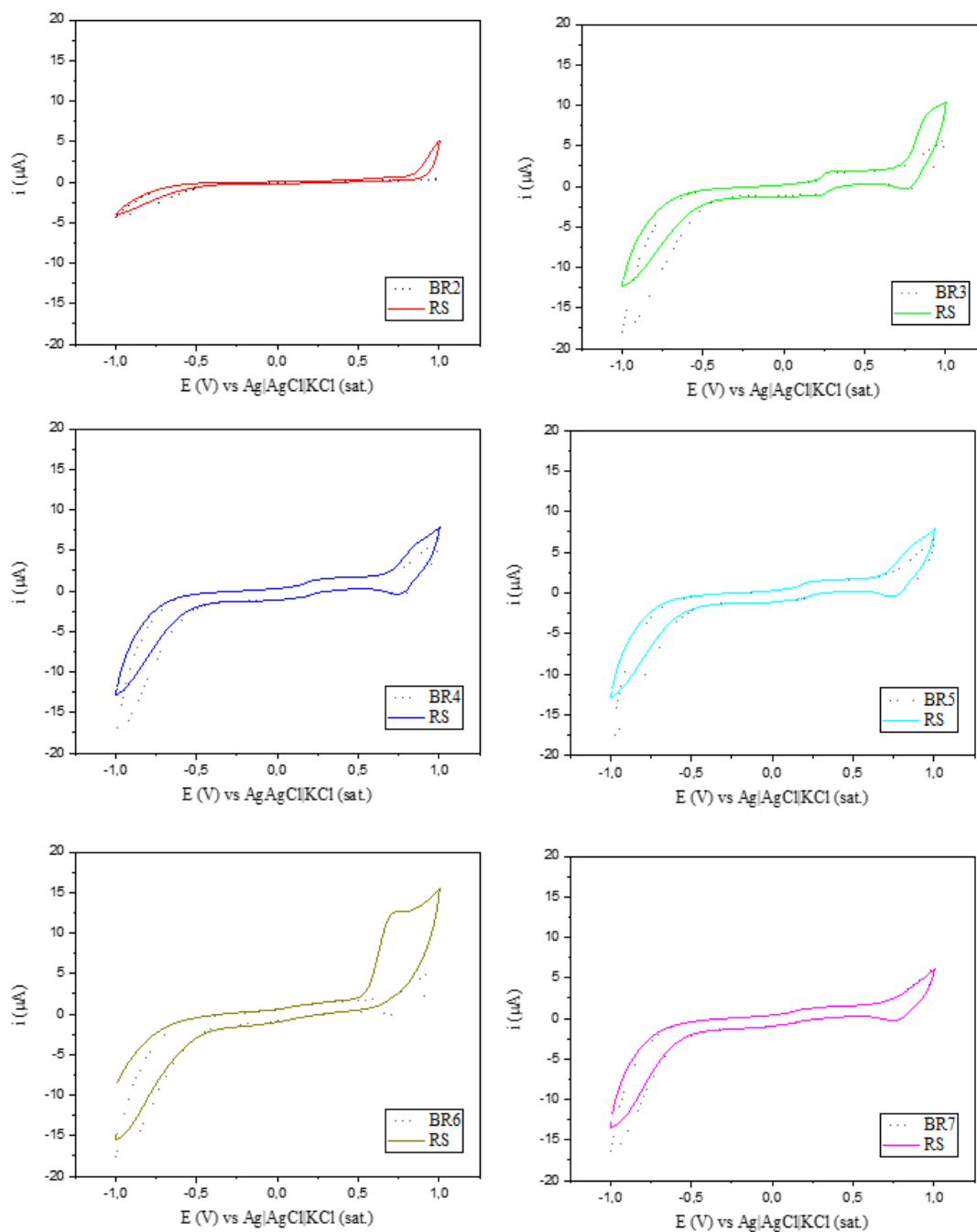


Figura 31: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do resorcinol conforme a variação do tampão BR 2 ao 7. Fonte: Acervo do autor.

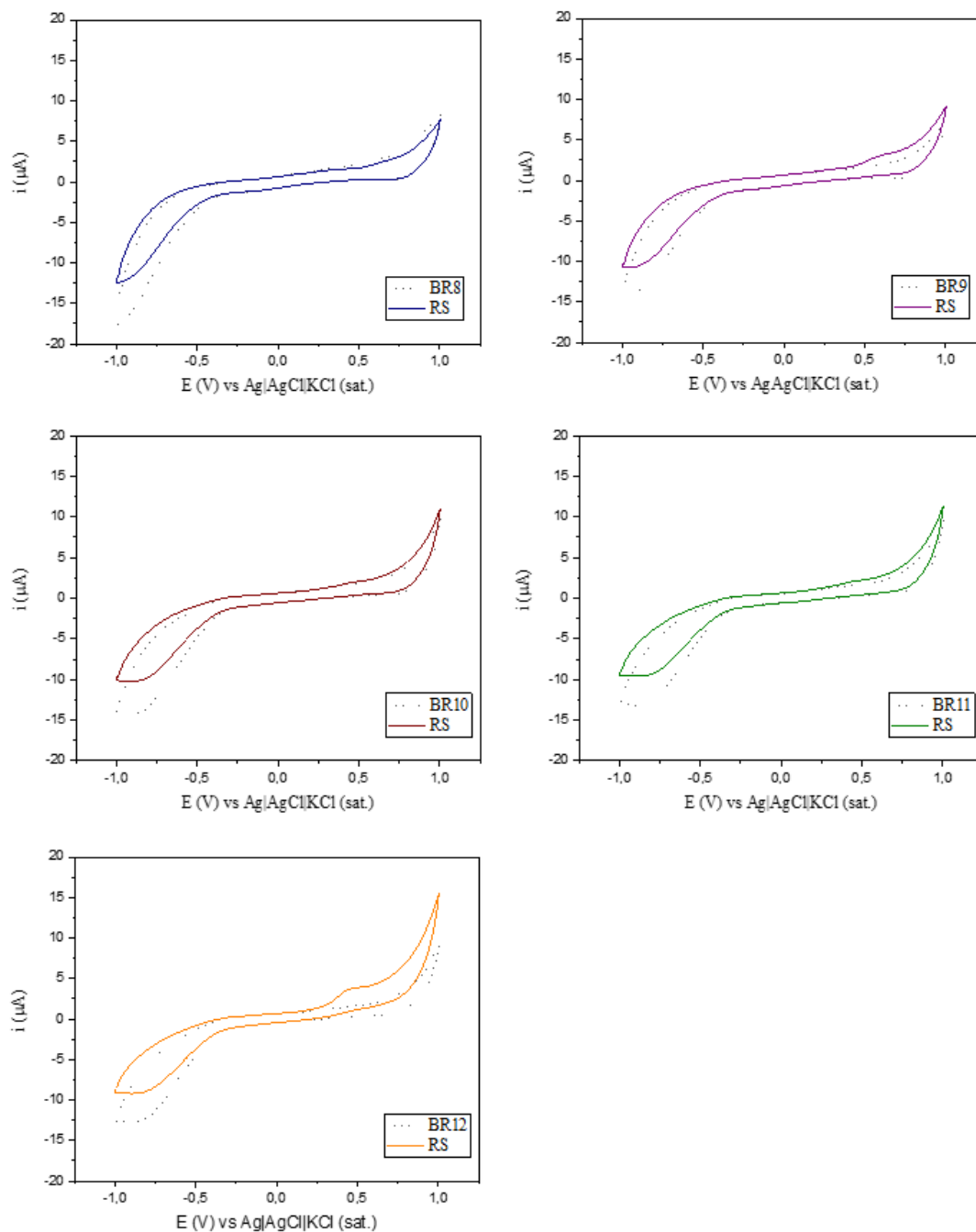


Figura 32: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do resorcinol conforme a variação do tampão BR 8 ao 12. Fonte: Acervo do autor.

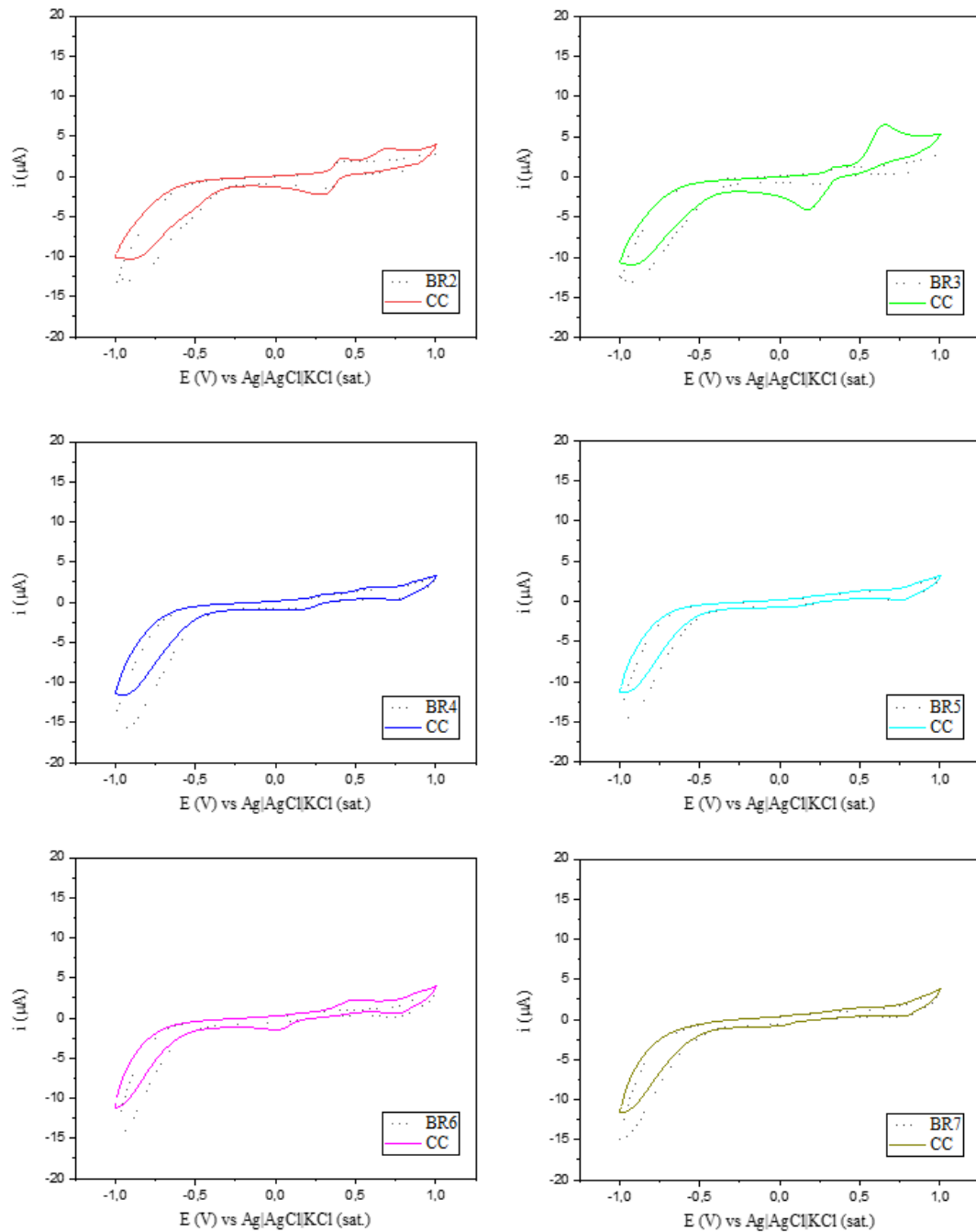


Figura 33: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do catecol conforme a variação do tampão BR de 2 a 7. Fonte: Acervo do autor.

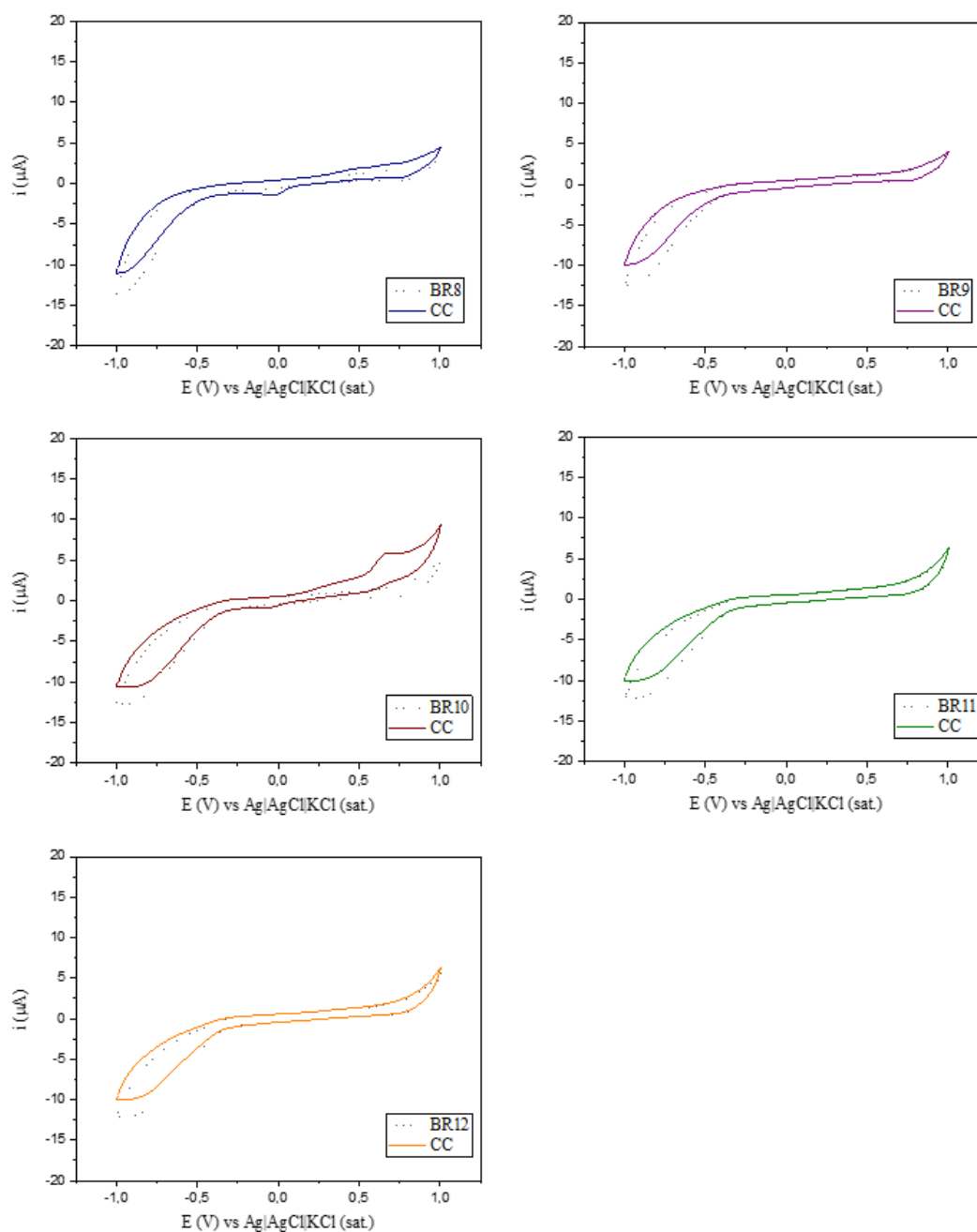


Figura 34: Voltamogramas cíclicos demonstrando o perfil do catecol conforme a variação do tampão BR de 8 a 12. Fonte: Acervo do autor.

Os perfis dos voltamogramas cíclicos obtidos foram feitos para o eletrodo tratado utilizando cada poluente de interesse, é importante dizer que o comportamento que

interessa nesse estudo é o do PGS-NA pois a partir de seus melhores parâmetros é esperado os melhores resultados dos ensaios com os poluentes.

Como observado para o resorcinol a melhor formação do pico anódico ocorreu no pH= 6, indicando um maior valor do sinal da corrente. Para o catecol o melhor perfil que demonstra as correntes dos picos anódicos e catódicos ocorreu no pH=3, entretanto, como neste trabalho é importante que os analitos apareçam simultaneamente nas medidas o pH escolhido para o catecol também será o pH=6 pois além de aparecer os picos anódicos e catódicos também corresponde com o pH escolhido para o resorcinol. Nas figuras abaixo (figuras 35 e 36) são demonstrados os perfis voltamétricos do RS e CC com o pH escolhido e comparado também com o eletrodo sem tratamento ácido (PGS).

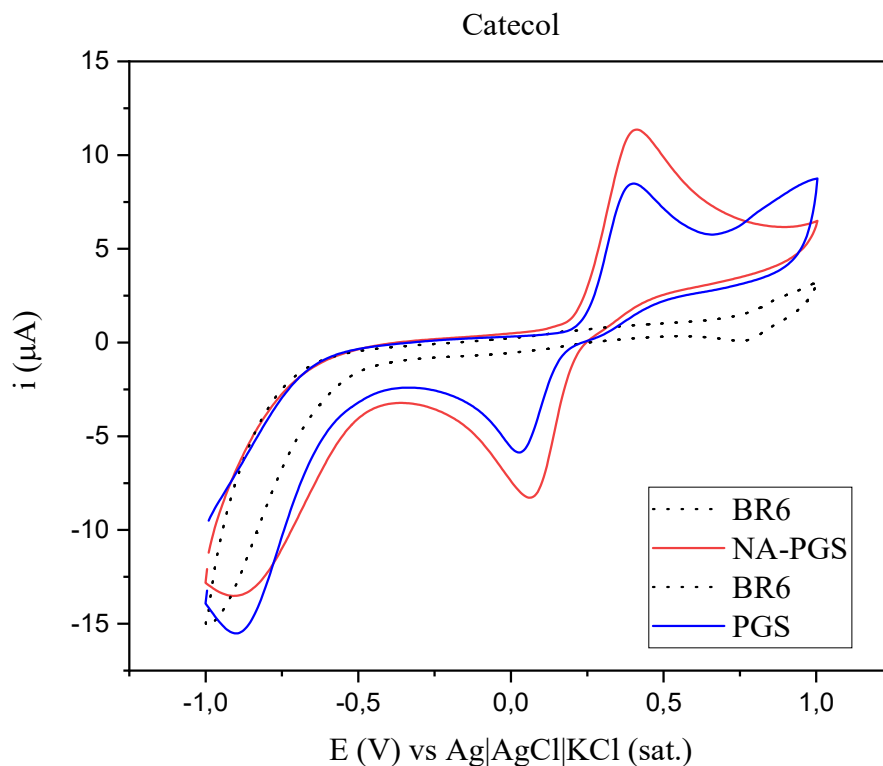


Figura 35: Voltamogramas cíclicos em PGS não tratado (PGS) e tratado com ácido nítrico (NA-PGS) utilizando solução aquosa de CC ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) com tampão BR pH = 6. Fonte: Acervo do autor.

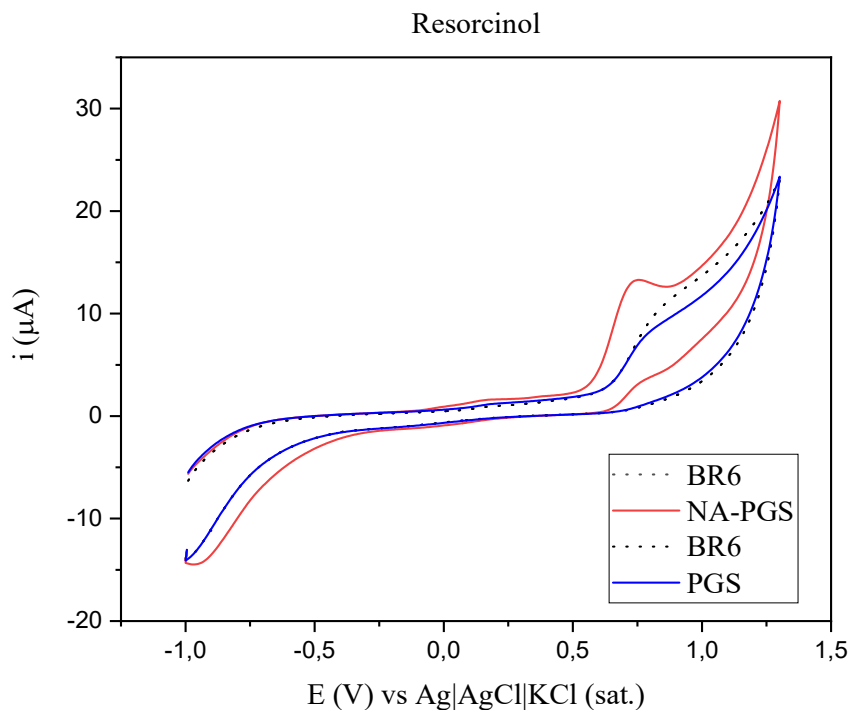


Figura 36: Voltamogramas cíclicos em PGS não tratado (PGS) e tratado com ácido nítrico (NA-PGS) utilizando solução aquosa de CC ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$) com tampão BR pH = 6. Fonte: Acervo do autor.

Os gráficos demonstraram que com o pH escolhido os analitos apresentaram os picos anódicos indicando que o valor escolhido não interfere na oxidação. Também é pode-se inferir que o NA-PGS apresenta maior valor de corrente, como já mencionado no texto, o tratamento ácido melhorou a interação entre superfície e eletrodo com o analito estudado.

Assim, com o melhor pH definido para o estudo dos analitos a seguir, são demonstrados os resultados das otimizações de parâmetros utilizados na técnica eletroquímica escolhida para realização das curvas de calibração.

4.6.2 Otimização de parâmetros

A técnica de voltametria de onda quadrada foi escolhida para realizar as curvas de calibração e outros ensaios que envolvam uma menor concentração dos poluentes estudados pois em sistemas reversíveis essa técnica demonstra uma melhor sensibilidade e rapidez quando comparada a outras técnicas de pulso^{46,52}. Sendo assim, os ensaios de otimização de parâmetros foram realizados usando soluções dos poluentes com concentração $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ e tampão BR com concentração de $0,12 \text{ mol. L}^{-1}$ para o eletrodo tratado. Os parâmetros variados foram:

- E_{step} : 0,001 a 0,005V;

- Amplitude: 0,01 a 0,1V;
- Frequência: 10 a 100Hz.

Os resultados são apresentados a seguir nas figuras 37 e 38.

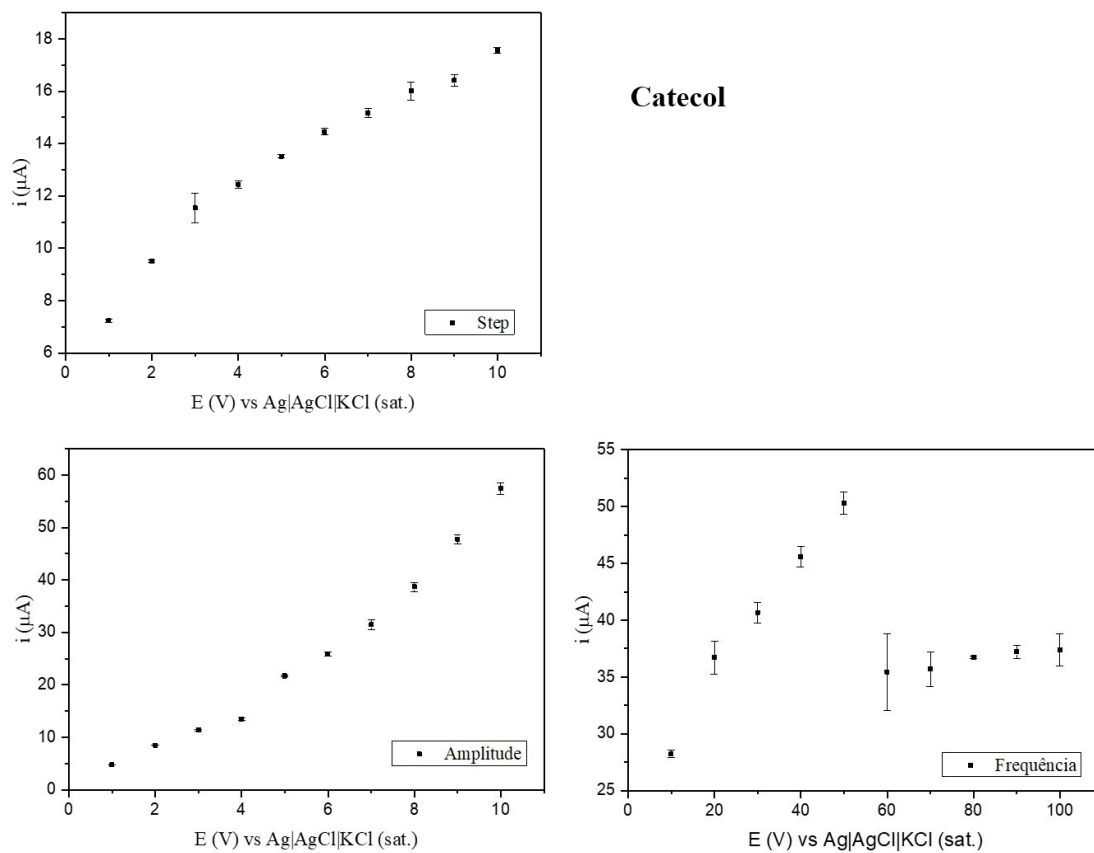


Figura 37: Dados de otimização de parâmetros para o catecol. Fonte: Acervo do autor.

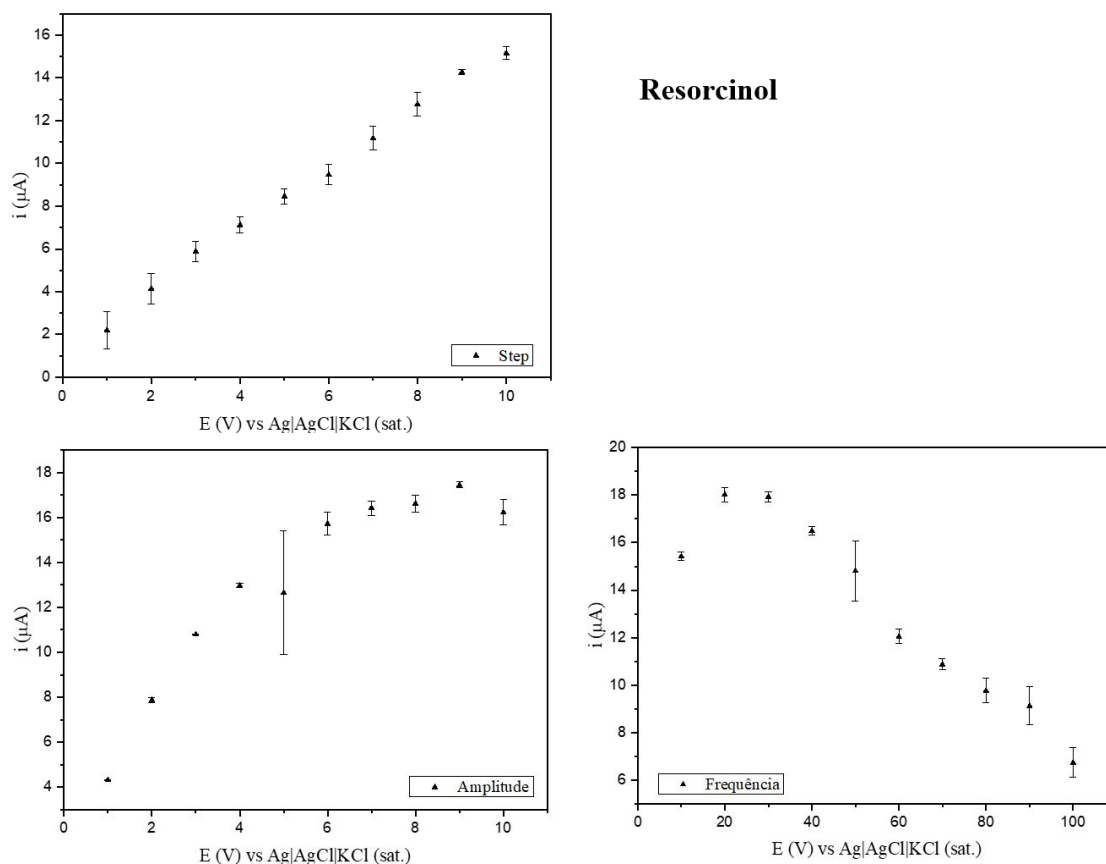


Figura 38: Dados de otimização de parâmetros para o resorcinol. Fonte: Acervo do autor.

O objetivo da otimização dos parâmetros é alcançar os melhores valores de corrente com menor desvio padrão para que as medidas posteriores obtenham os melhores resultados nos quesitos de sensibilidade e erro^{46,71}. Para tanto, a análise dos gráficos permite inferir que a melhor combinação de parâmetros para os poluentes estudados é demonstrada na tabela 4.

Parâmetros	Catecol	Resorcinol
Step (mV)	0,008	0,009
Amplitude (mV)	0,008	0,009
Frequência (Hz)	50	30

Tabela 4: Dados obtidos para cada analito após otimização de parâmetros.

Portanto, as medidas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada para cada analito utilizou os dados encontrados na otimização. Vale ressaltar que para as medidas realizadas com a presença de ambos os poluentes os dados de frequência usado foi 30 Hz, tendo em vista que para o resorcinol o sinal de corrente é sempre mais difícil

de se registrar pois na sua oxidação são formados polímeros que podem ser depositados na superfície do eletrodo interferindo na medida³².

4.6.3 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram realizadas no intuito de demonstrar a capacidade dos eletrodos em reconhecer a mudança de concentração ocorrida no meio. Desse modo, a aferição da curva foi realizada utilizando os parâmetros otimizados e a técnica voltamétrica escolhida. Após a aferição das curvas foi calculado o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) de acordo com as equações estabelecidas pela IUPAC que são demonstradas a seguir nas equações 6 e 7⁷²⁻⁷⁴:

$$LOD = \frac{3 \cdot S_b}{y_b} \quad \text{Equação 6}$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot S_b}{y_b} \quad \text{Equação 7}$$

Onde S_b é o desvio padrão do coeficiente linear (interceptação da regressão linear) e y_b é a inclinação (inclinação da regressão linear)⁷⁴.

Os ensaios foram feitos para o PGS e o NA-PGS para comparar os efeitos das modificações nas superfícies dos eletrodos. Os resultados são apresentados na figura 39.

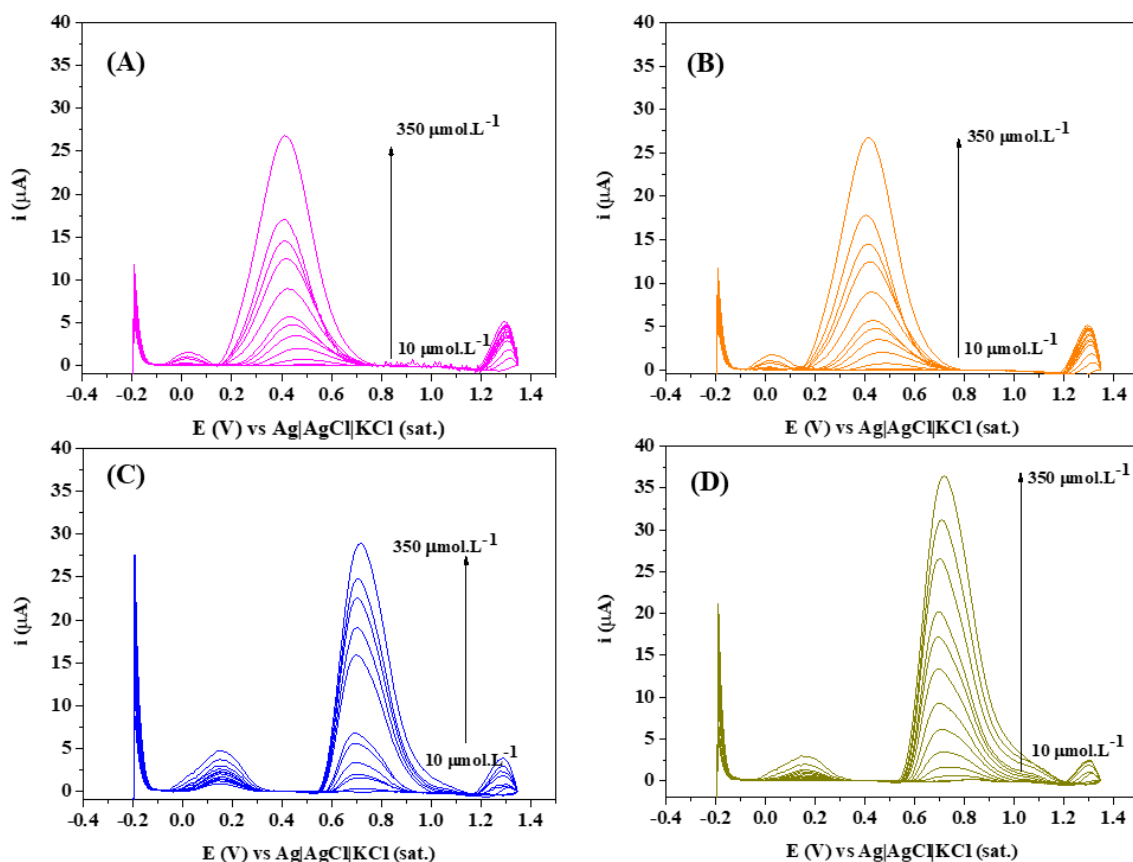


Figura 39: Curvas de calibração comparando PGS não tratado e tratado (NA-PGS) para catecol e resorcinol por SWV, onde: PGS para catecol (A), NA-PGS para catecol (B), PGS para resorcinol (C) e NA-PGS para resorcinol (D). Fonte: Acervo do autor.

Comparando as curvas de calibração é possível notar que ambos os eletrodos (PGS tratado e não tratado) apresentaram inclinações semelhantes para a curva analítica do catecol, porém, para as curvas analíticas do resorcinol, observa-se uma inclinação maior, indicando maior sensibilidade o que indica uma melhora no desempenho do eletrodo após o tratamento ácido^{75,76}. Para melhor visualização desse benefício os dados sobre a sensibilidade das curvas são apresentados abaixo nas figuras 40 e 41.

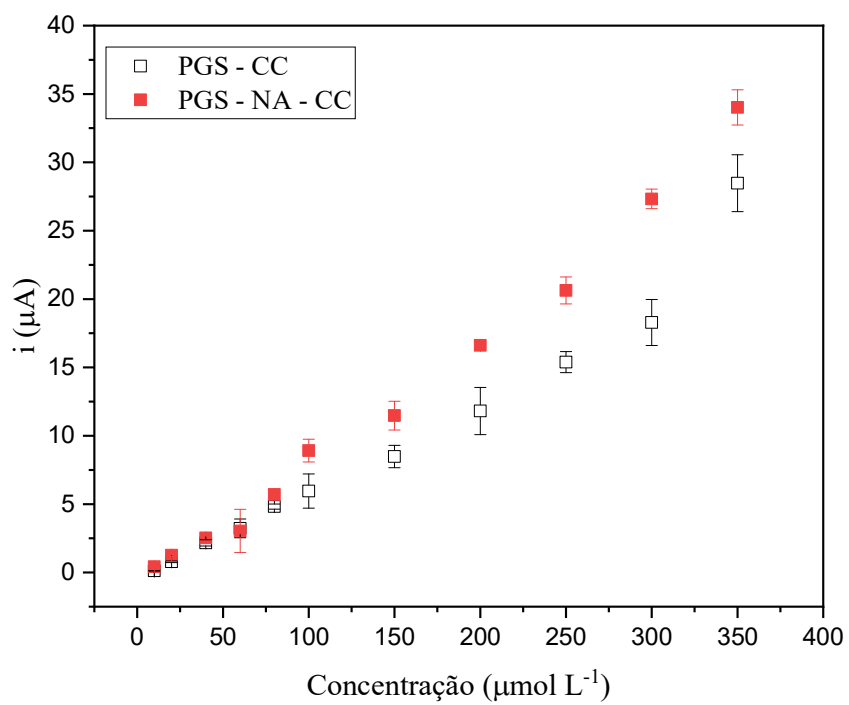


Figura 40: Inclinações das curvas de calibração do catecol para os eletrodos estudados. Todas as faixas lineares vão de 10 a 350 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Fonte: Acervo do autor.

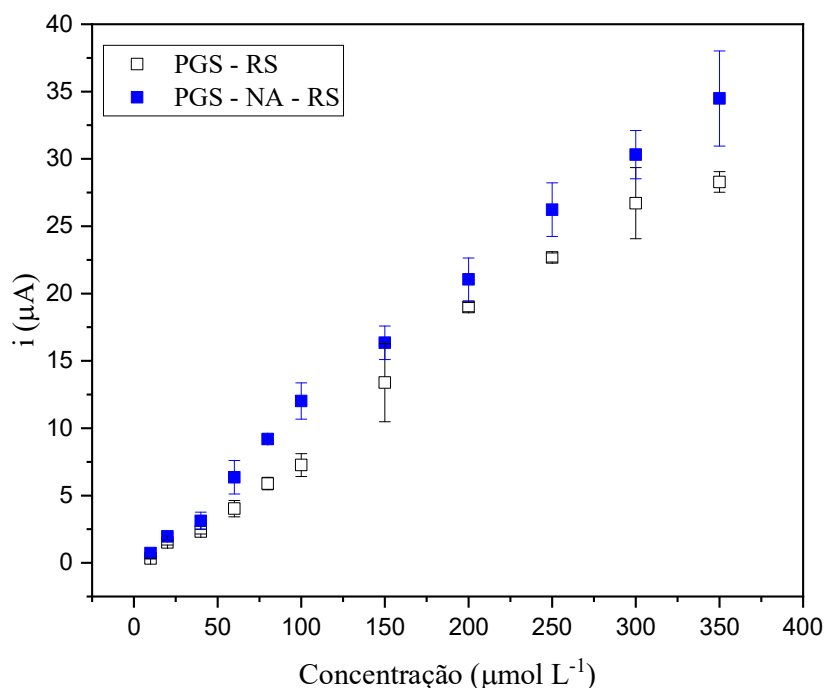


Figura 41: Inclinações das curvas de calibração do resorcinol para os eletrodos estudados. Todas as faixas lineares vão de 10 a 350 μmolL^{-1} . Fonte: Acervo do autor.

A análise dos dados dos coeficientes angulares, também considerados como a sensibilidade da medida, mostraram que tanto para o catecol como para o resorcinol a sensibilidade do eletrodo tratado pelo ácido melhorou a performance quando comparado ao eletrodo sem nenhuma modificação na faixa de concentração estudada^{54,77}. Sendo assim, com a melhora obtida para todos os eletrodos os resultados dos limites de detecção e quantificação são mostrados abaixo na tabela 5.

	PGS	PGS	PGS-NA	PGS-NA
	Catecol	Resorcinol	Catecol	Resorcinol
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	7.29×10^{-8}	8.90×10^{-8}	9.58×10^{-8}	1.00×10^{-7}
R²	0.97	0.99	0.99	0.99
LD (μmolL^{-1})	1.17	11.21	0.58	0.16
LQ (μmolL^{-1})	3.92	37.38	1.96	1.25
Linearidade	10 - 350	10 - 350	10 - 350	10 - 350

Tabela 5: Valores de inclinação, limites de detecção e quantificação. Fonte: Acervo do autor.

Os valores encontrados na tabela demonstraram especificamente o melhor desempenho do eletrodo tratado indicando uma melhor sensibilidade, ótimo coeficiente de determinação e valores de limites de detecção e quantificação muito mais sensíveis

quando comparados ao eletrodo sem tratamento. Portanto, para a análise dos poluentes estudados o PGS-NA apresentou melhor resultados para todos os parâmetros medidos na linearidade estudada mostrando a eficácia da modificação superficial.

Para a continuação dos estudos sobre a influência do tratamento nos eletrodos, abaixo são mostradas as curvas de calibração com a presença simultânea dos poluentes fenólicos suas inclinações e demais dados apresentados nas tabelas na figura 42 e tabelas 6 e 7, respectivamente.

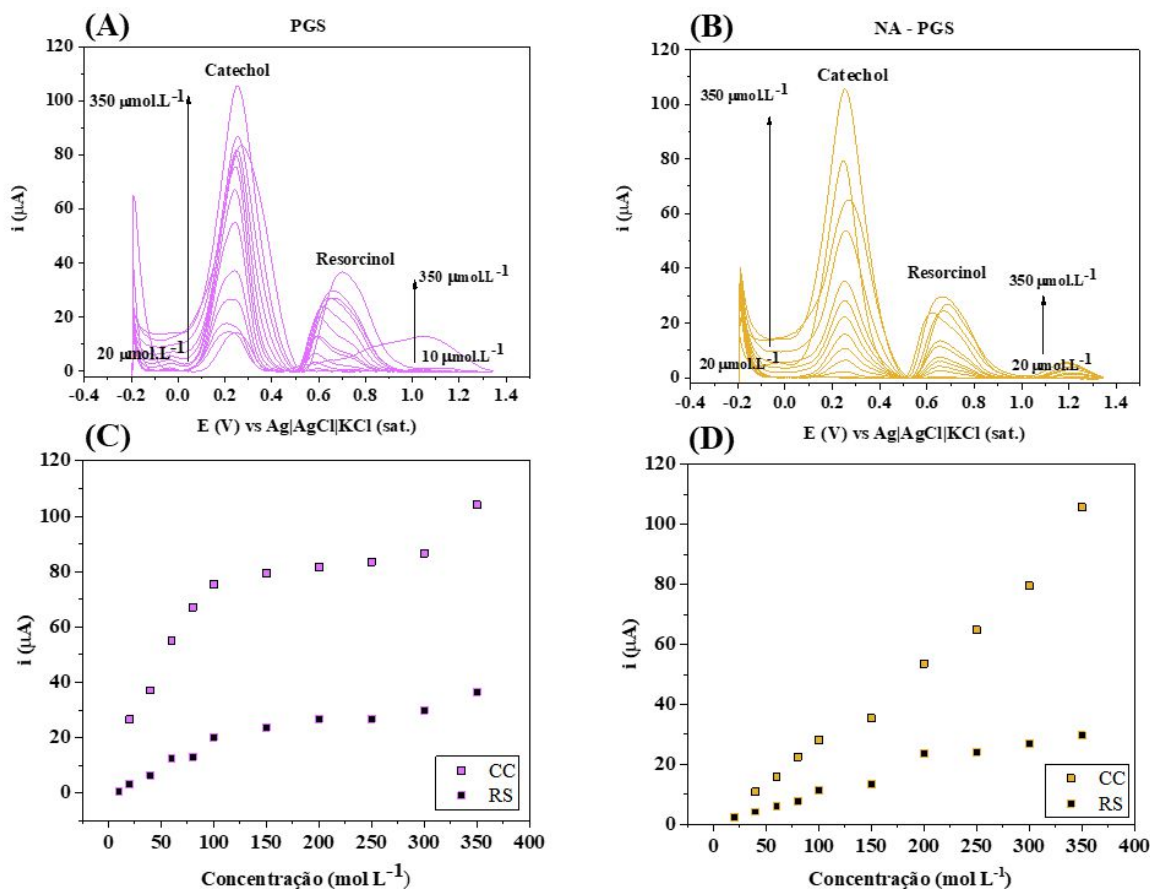


Figura 42: Detecção simultânea de catecol e resorcinol em eletrodos de PGS não tratados (A) e tratados (B). Inclinações das curvas para o eletrodo não tratado (C) e tratado (D). Fonte: Acervo do autor.

	PGS			
	Catecol		Resorcinol	
	20 a 100 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	150 a 300 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20 a 100 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	150 a 300 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	6.38×10^{-7}	4.62×10^{-7}	2.05×10^{-7}	1.92×10^{-12}
R^2	0.98	0.98	0.96	0.90

Tabela 6: Valores de inclinações e coeficientes de determinação para eletrodos PGS. Fonte: Acervo do autor.

	NA-PGS			
	Catecol		Resorcinol	
	20 a 100 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	150 a 300 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20 a 100 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	150 a 300 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	2.93×10^{-7}	3.33×10^{-7}	1.26×10^{-12}	8.11×10^{-8}
R²	0.99	0.97	0.97	0.96

Tabela 7: Valores de inclinações e coeficientes de determinação para eletrodos NA-PGS. Fonte: Acervo do autor.

Apesar dos valores de correntes dos eletrodos (PGS e NA-PGS) ter demonstrado valores semelhantes, o eletrodo tratado apresentou melhores resultados a partir da obtenção de um perfil mais definido, homogêneo e sem a sobreposição do sinal de corrente para a curva de calibração na presença de ambos os analitos. Outro experimento foi realizado para explorar mais a interação dos analitos com o eletrodo de superfície tratada. Em seguida, foi feita uma curva de calibração mantendo um analito e aumentando outro. Todos os resultados são apresentados na figura 43 e 44.

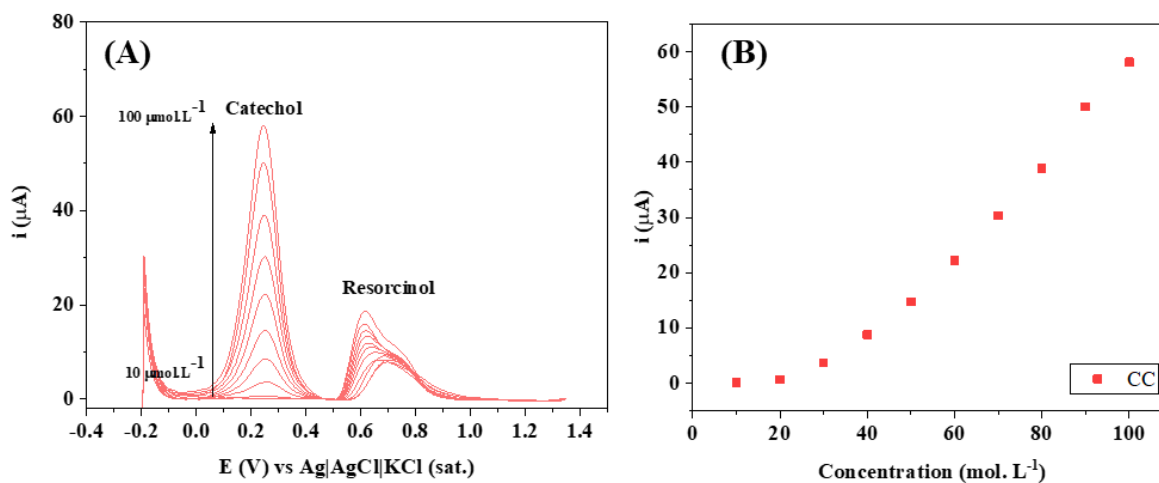


Figura 43: (A) Curva de calibração onde: adições de catecol de 10 a 100 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ e foi mantida a concentração de resorcinol. (B) Inclinação da curva. Fonte: Acervo do autor.

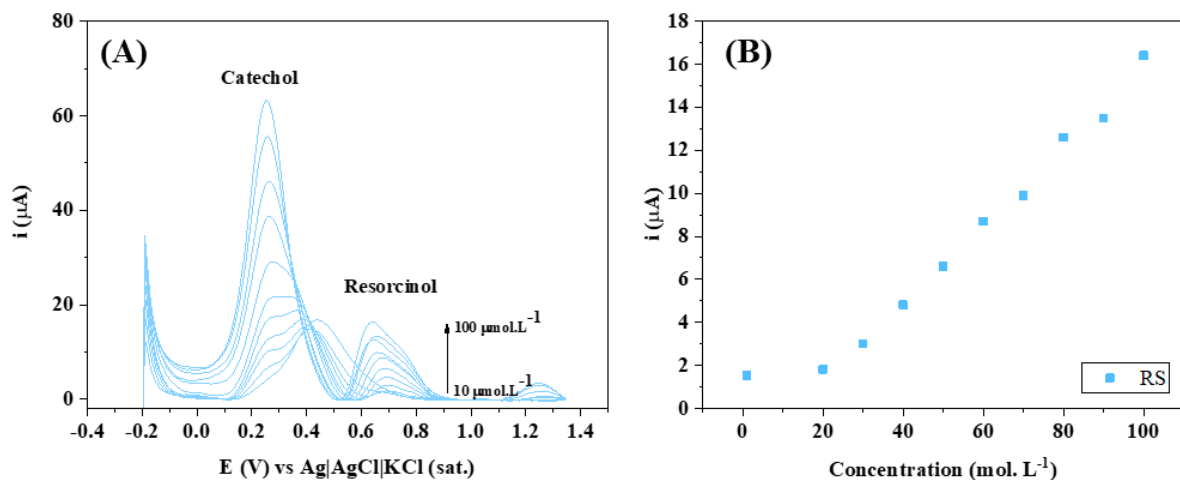


Figura 44: (A) Curva de calibração onde: adições de resorcinol de 10 a 100 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ e foi mantida a concentração de catecol. (B) Inclinação da curva. Fonte: Acervo do autor.

Quando a concentração de RS é constante, houve aumento na resposta da concentração de CC, como esperado, com baixa variação na resposta observada para RS. No entanto, quando a concentração de CC é mantida constante, o aumento na concentração de RS resulta num aumento das correntes de pico de oxidação de ambas as moléculas.

Como CC e RS são moléculas muito semelhantes, é possível que a oxidação do RS tenha fornecido uma atmosfera ao CC, aumentando sua resposta no processo de oxidação. Assim, para analisar esta possibilidade os próximos estudos mostram a influência da presença de RS no sinal de corrente CC.

4.6.4 Influência da presença do resorcinol

Os poluentes são moléculas muito parecidas, sendo elas isômeros, como mencionado no texto. Assim, após a realização das curvas de calibração simultâneas dos analitos estudados foi observada a diferença do sinal de corrente quando a concentração do resorcinol foi aumentada e, por isso as análises a seguir são apresentadas na figura 45.

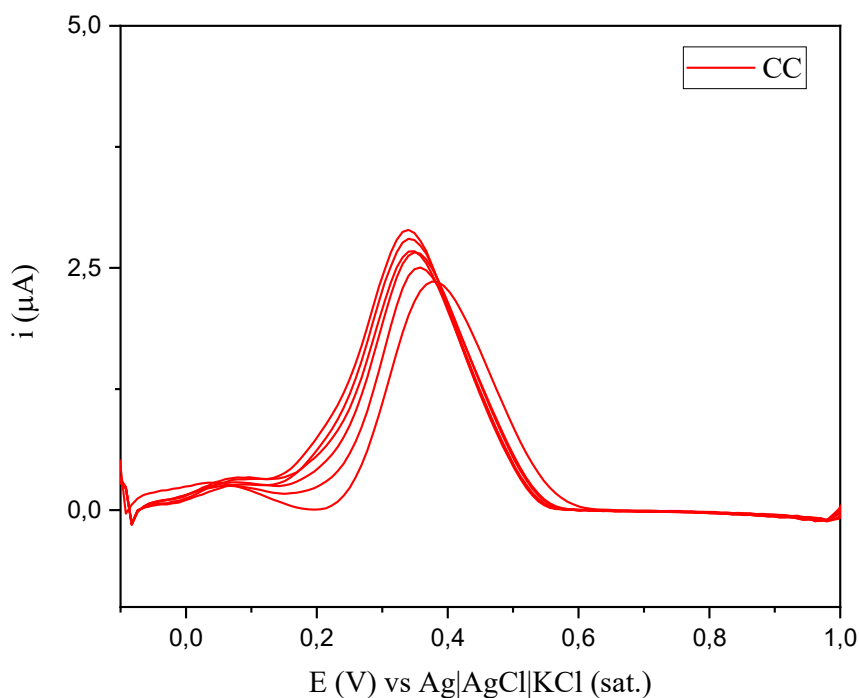


Figura 45: Medições repetidas de catecol com concentração constante de 50 $\mu\text{mol. L}^{-1}$ com solução tampão BR. Fonte: Acervo do autor.

As medidas consecutivas de catecol demonstram certa estabilidade no valor da corrente e pouca variação nos valores de potenciais provenientes possivelmente da oxidação, apresentando um valor de RSD de 6,1%, o que é muito próximo do valor ótimo para representação de estabilidade e confiabilidade que é 5%^{71,78}. Logo, para averiguar a influência da presença do resorcinol no sinal de corrente do catecol foram realizados ensaios onde se fez a leitura da solução contendo CC e em seguida algumas leituras com a solução contendo RS e se repete o processo. É importante dizer que as soluções foram trocadas a cada medida e os analitos não foram lidos simultaneamente na mesma solução. Os resultados são apresentados abaixo na figura a seguir (figura 46).

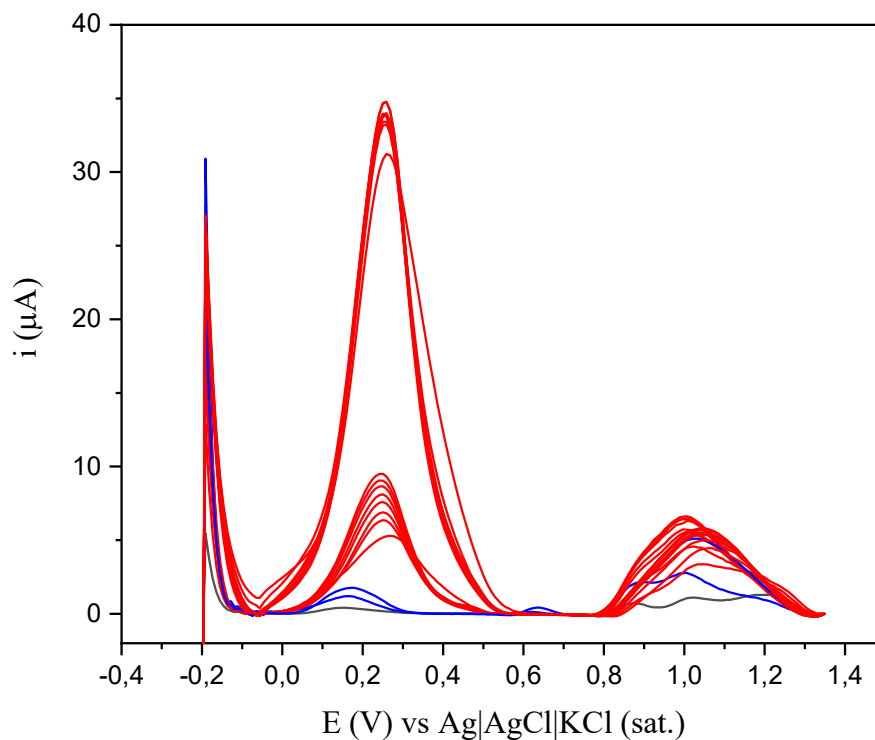


Figura 46: Medições alternadas de soluções de catecol e resorcinol (soluções individuais com concentração de $50 \mu\text{mol. L}^{-1}$ com solução tampão BR) e suas sequências. Fonte: Acervo do autor.

Conforme demonstrado no gráfico, houve diferença no sinal de corrente CC após voltametria com a solução de resorcinol atuando na superfície do eletrodo, o que significa aumento do sinal de corrente CC. Portanto, é possível que a contribuição nos valores do sinal de corrente CC tenha ocorrido (figura 44) devido à alteração da superfície causada após a leitura do RS. Para explorar esta possibilidade os próximos resultados, apresentados na figura 47, mostraram as diferenças entre a corrente do sinal do CC após algumas varreduras de voltametria de onda quadrada do RS.

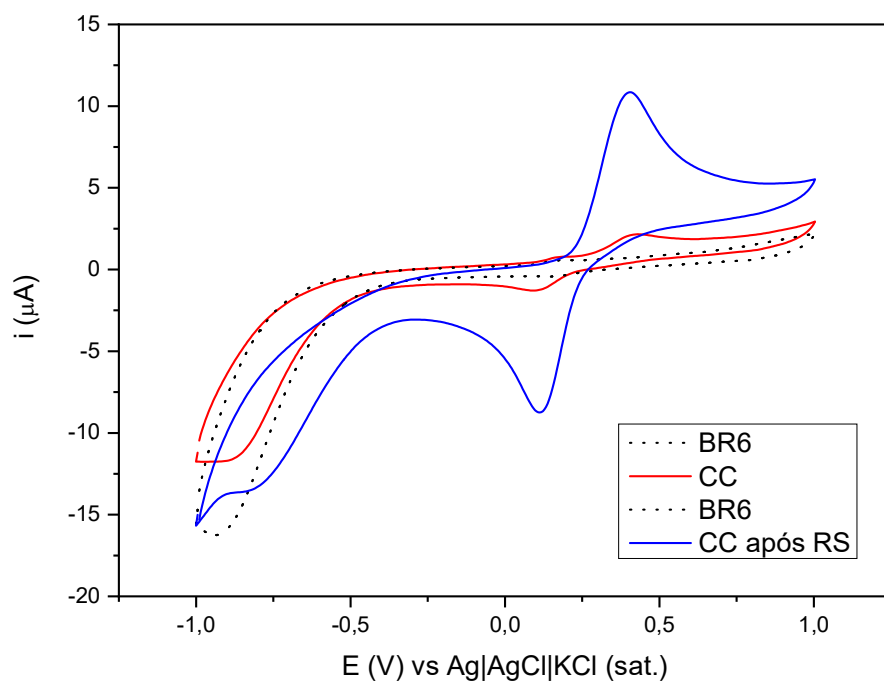


Figura 47: Voltametrias cíclicas realizadas com a solução de catecol antes e após a presença do resorcinol. Fonte: Acervo do autor.

Assim, os gráficos demonstraram como a corrente do CC aumentou após algumas varreduras do RS, o que corrobora com o resultado obtido através das voltametrias de onda quadrada na figura 44. No próximo estudo é utilizado o mesmo procedimento utilizando RS, mas para analisar o comportamento da sonda ferri/ferrocianeto após algumas varreduras de onda quadrada. É importante explicar que os dois analitos não estavam juntos em cada varredura, o que significa que as varreduras foram feitas uma a uma para cada solução. Os resultados são apresentados abaixo na figura 48.

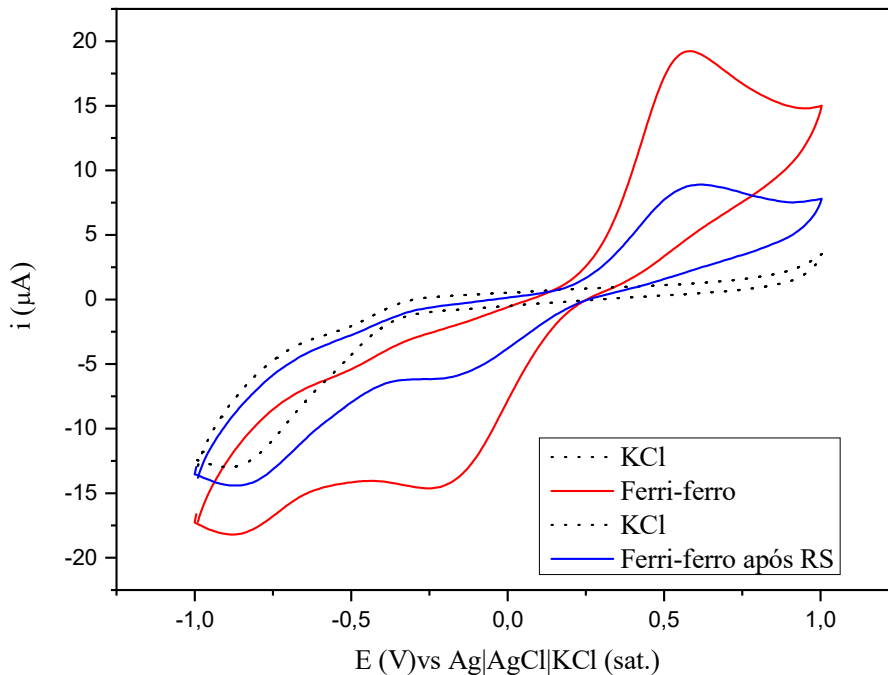


Figura 48: Voltametrias cíclicas realizadas com a solução de ferri-ferrocianeto de potássio antes e após a presença do resorcinol. Fonte: Acervo do autor.

Como demonstrado na figura 48 a sonda ferri/ferrocianeto não apresentou o mesmo comportamento do catecol após algumas varreduras de voltametria de onda quadrada do resorcinol. Esta característica é explicada pela eletropolimerização do RS, demonstrada por Ngamchuea *et. al.*, onde explicam que a eletropolimerização do RS é um processo eletroquímico e quimicamente irreversível, no qual os produtos formam um dímero e depois um polímero em um processo exotérmico³¹. A molécula resultante é inerte e é depositada na superfície dos eletrodos, sendo altamente estável termodinamicamente^{31,32}. Além disso, o polímero formado na superfície dos eletrodos não é condutor, explicando assim a queda ôhmica confirmada pela menor resposta CC³².

Por fim, para complementar os resultados obtidos a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada para o estudo da interação da superfície do eletrodo após voltamogramas da solução de resorcinol e os resultados são apresentados a seguir na figura 49.

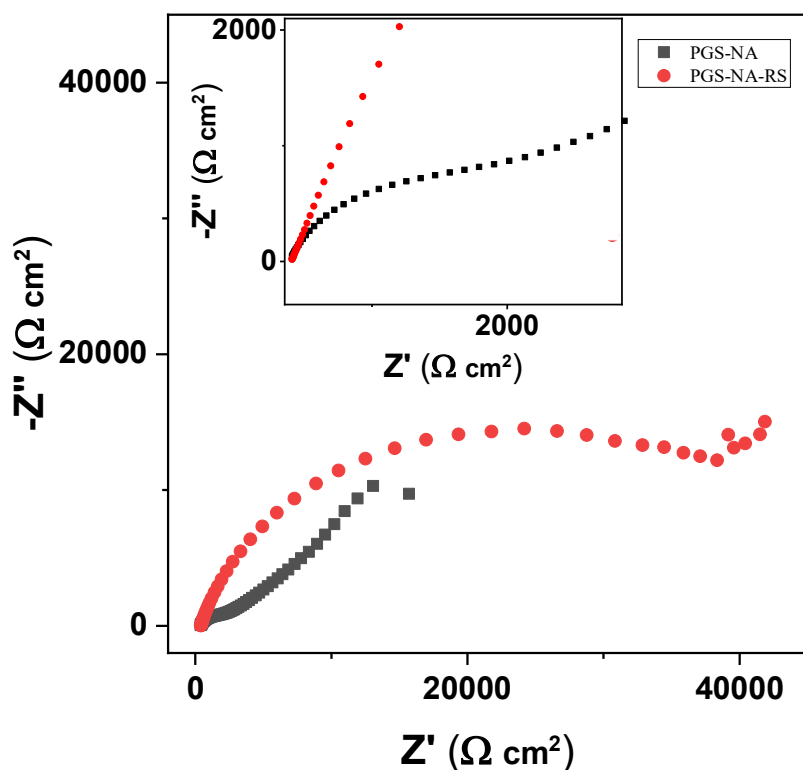


Figura 49: Gráfico de Nyquist para eletrodos PGS depois do tratamento ácido com diferenças nas superfícies: antes resorcinol e após resorcinol, na faixa de frequência entre 0,1Hz e 50.000Hz com amplitude de sinal de 10mV. Sonda: 1mmol.L⁻¹ Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ em 0,1mo.L⁻¹ KCl. A inserção mostra o zoom dos gráficos para destacar o comportamento obtido nos eletrodos. Fonte: Acervo do autor.

Os resultados de EIE apresentaram valores de R_{ct} (resistência a transferência de carga), sendo estes: 2,73 k Ω e 34,2 k Ω para o NA-PGS e RS-PGS, respectivamente. Sendo assim, os valores de resistência aumentaram após a presença do resorcinol em contato com o eletrodo, o que também pode ser observado pela diferença dos semicírculos das medidas. Logo, o que se mostra na literatura sobre a formação de um filme de dímeros após a oxidação do resorcinol provocando a queda ôhmica do eletrodo é verificado para os ensaios usando a sonda redox ferri-ferrocianeto de potássio.

Portanto, o que se observou é que após alguns ciclos rápidos usando a solução de resorcinol pode ocorrer alguma interação com o eletrodo que posteriormente, quando adicionada a solução de catecol para a leitura, faz com que haja um aumento de corrente do catecol. Como são estruturas parecidas é possível que após leitura da solução de resorcinol e sua oxidação a superfície do eletrodo fique mais propensa a facilitar a leitura do catecol, seja por simples proximidade das estruturas químicas ou pela não formação do filme polimérico proveniente da oxidação do resorcinol.

4.6.5 Estabilidade do eletrodo

Para avaliar a estabilidade do eletrodo é necessário a realização dos testes de repetição e reprodução das medidas. Assim, foram realizadas varreduras repetidas utilizando a mesma concentração dos analitos estudados para análise dos valores dos sinais de correntes das medidas tanto para eletrodos diferentes (teste de reprodutibilidade), como para o mesmo eletrodo (teste de repetibilidade)^{39,79}. A comparação dos eletrodos PGS e NA-PGS foi realizada e os resultados são mostrados nas figuras 50 e 51.

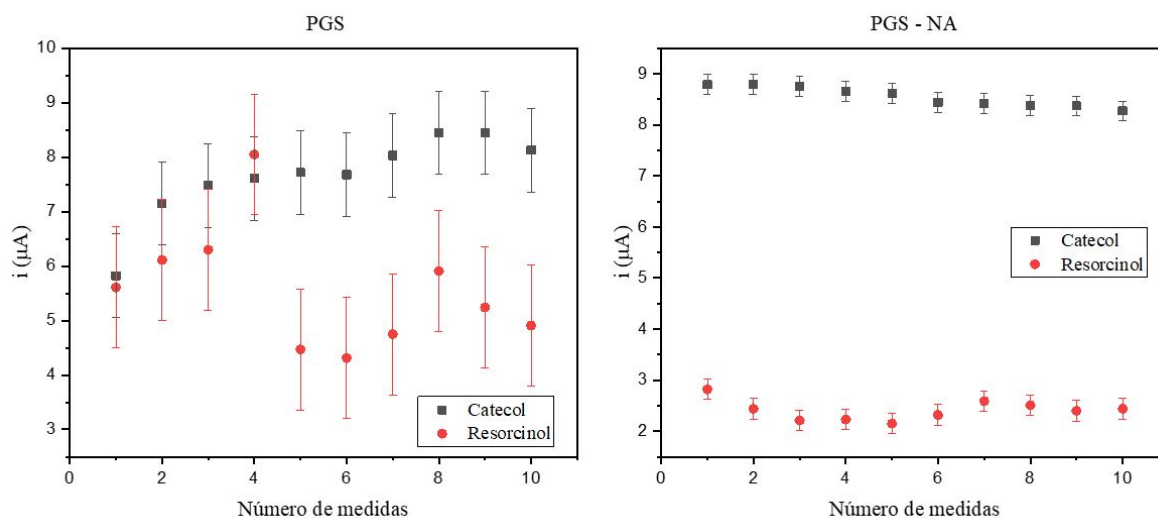


Figura 50: Gráficos de repetibilidade para PGS (não tratado) e PGS-NA (tratado). Os experimentos foram realizados por voltametria cíclica com solução $100 \mu\text{mol}^{-1}$ para CC e RS com tampão BR ($0,01 \text{ mol}^{-1}$). Fonte: Acervo do autor.

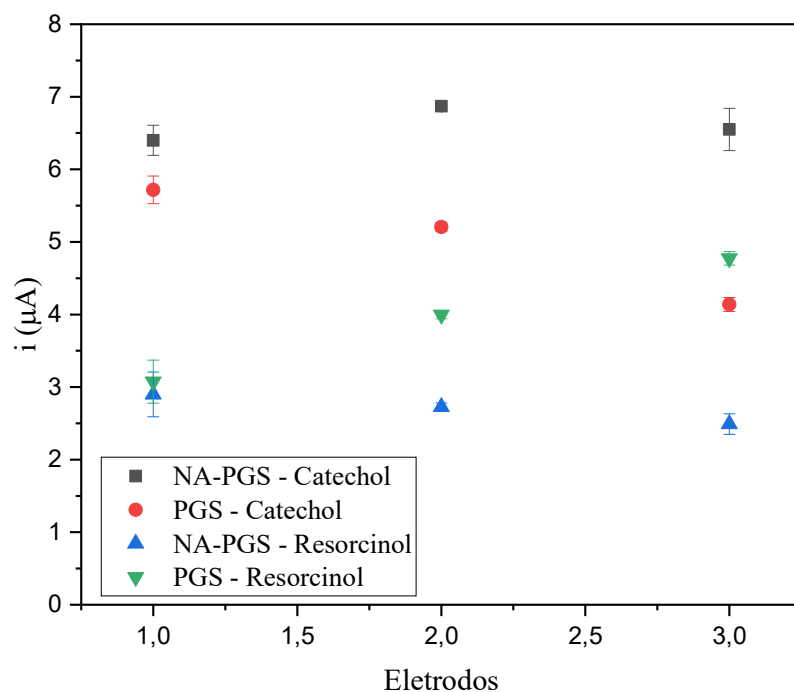


Figura 51: Gráficos de reprodutibilidade para PGS (não tratado) e PGS (tratado). Os experimentos foram realizados por voltametria cíclica com solução $100 \mu\text{molL}^{-1}$ para CC e RS com tampão BR ($0,01 \text{ molL}^{-1}$).
Fonte: Acervo do autor.

A estabilidade dos eletrodos através de diferentes medidas (RSD) foi de 10,02% e 2,27% para CC, 19,95% e 8,30% para RS utilizando eletrodos tratados e não tratados respectivamente, para teste de repetibilidade⁷¹. Além disso, os valores de reprodutibilidade do teste observados através dos diferentes eletrodos foram de 16,04% e 3,63% para CC, 21,52% e 16,4% para RS, utilizando os eletrodos não tratados e tratados respectivamente. Esses resultados demonstram que o tratamento de superfície proporciona eletrodos mais estáveis e confiáveis, portanto, mais adequados para análises cotidianas quando comparado aos eletrodos sem ativação ácida.

4.6.6 Teste de interferentes

Os poluentes fenólicos estudados podem ser encontrados em rios, efluentes industriais e outros ambientes como forma de descarte, por isso o estudo sobre como possíveis interferentes também encontrados nesses ambientes podem interagir com eles deve ser realizado¹⁰. Dessa maneira, soluções de catecol e resorcinol ($50 \mu\text{mol. L}^{-1}$) utilizando solução tampão BR ($0,12 \text{ mol. L}^{-1}$) com pH 6 foram avaliadas na presença das espécies interferentes, tais como: ácido úrico, ibuprofeno, ácido ascórbico, paracetamol, glicose e os íons: K^+ , Cl^- e Na^+ (todas soluções a $5 \mu\text{mol. L}^{-1}$)^{80,81}. Todos os experimentos

foram realizados utilizando o eletrodo tratado para avaliar o seu desempenho como possível sensor. Os resultados são apresentados a seguir na figura 52.

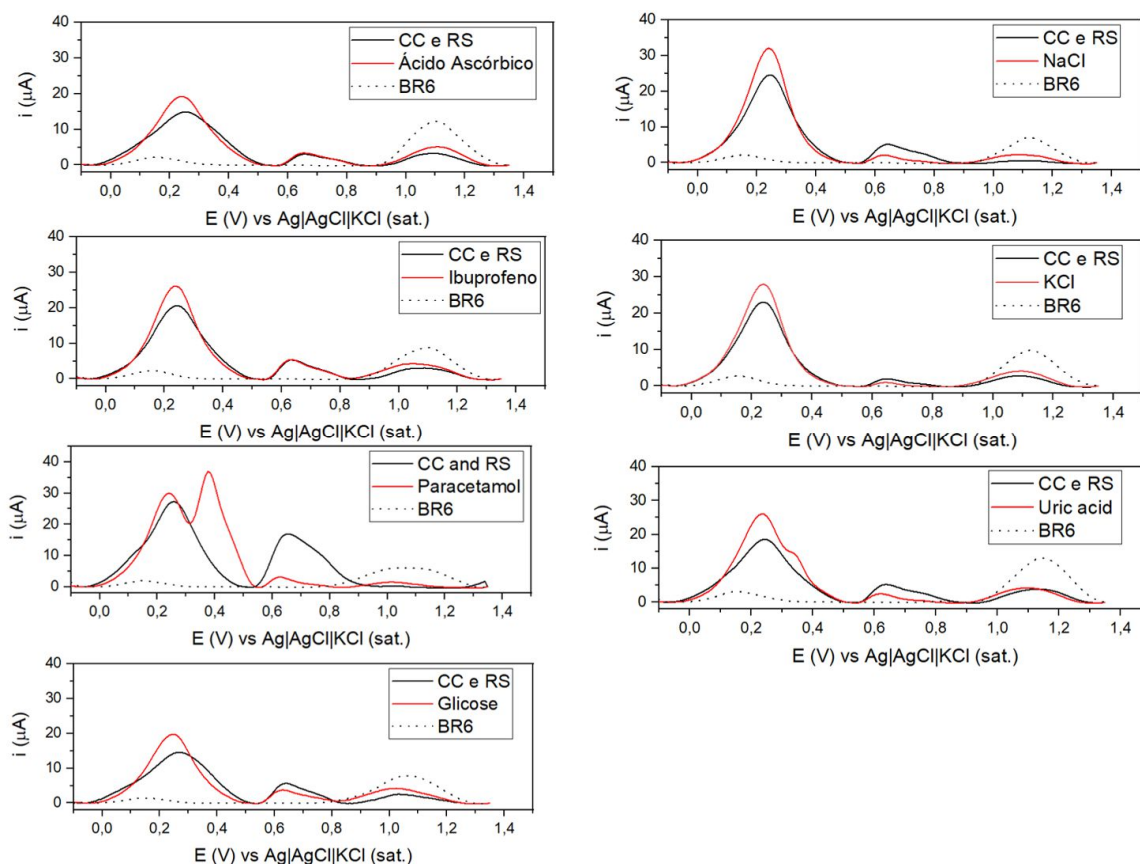


Figura 52: Estudo de interferentes utilizando Voltametria de Onda Quadrada. Fonte: Acervo do autor.

Os dados obtidos sobre o estudo de interferentes demonstraram que na presença dos poluentes para a maioria das soluções houve uma ligeira alteração no valor do sinal da corrente que pode ser relacionado a diferença na composição da solução após adição dos interferentes alterando a força iônica da solução por sua presença, como por exemplo os íons, e também ocorrendo alteração pela oxidação do analito inserido⁴⁶. Para os interferentes: paracetamol e ácido úrico houve a indicação de um pico extra de oxidação podendo assim ser diferenciado dos poluentes estudados.

Assim, o estudo dos interferentes expôs resultados interessantes onde após a adição destas espécies ocorreu uma modificação no meio eletrolítico indicando que o sensor é capaz de reconhecer essas alterações e para os interferentes que foram criados picos é possível fazer a sua detecção^{5,71,80}.

4.6.7 Aplicação em amostras reais

Com o objetivo de avaliar como o sensor proposto pode ser usado em amostras reais, e considerando que as moléculas estudadas são contaminantes comumente

encontrados em água, água de torneira foi coletada para os próximos experimentos. Para isso as amostras foram coletadas direto da torneira, dopadas com diferentes concentrações, diluídas no eletrólito suporte (2 vezes) e realizadas as análises. Os resultados são apresentados nas figuras 53, 54 e 55 e detalhados na tabela 8.

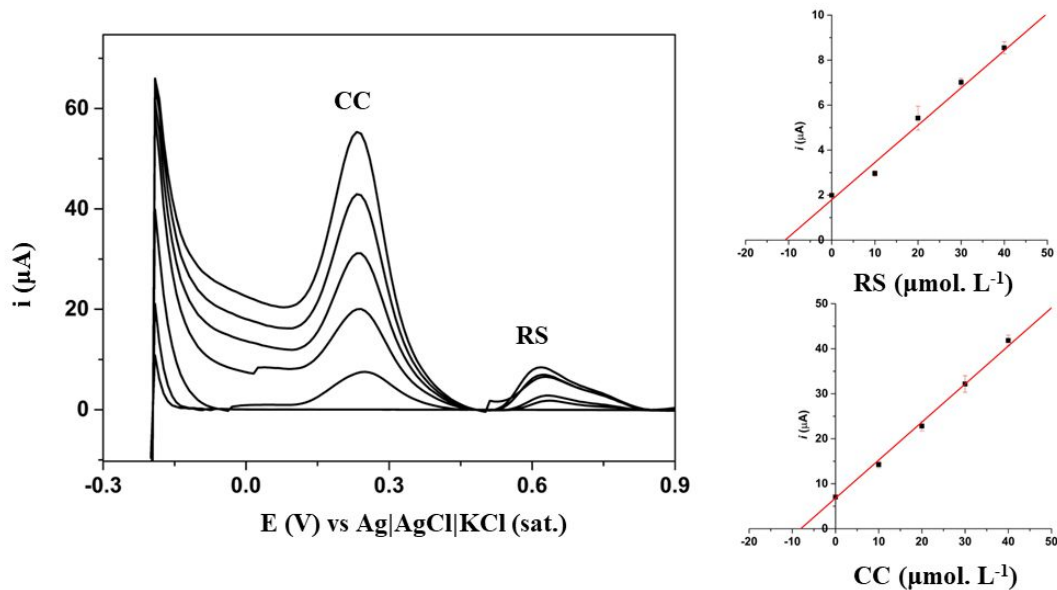


Figura 53: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a $10 \mu\text{mol. L}^{-1}$.
Fonte: Acervo do autor.

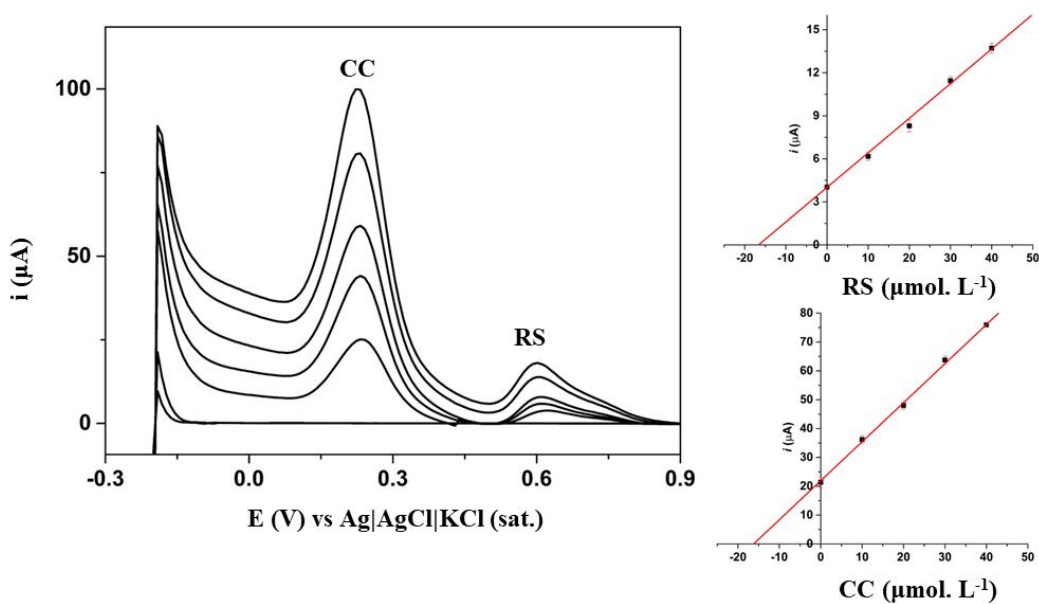


Figura 54: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a $20 \mu\text{mol. L}^{-1}$.
Fonte: Acervo do autor.

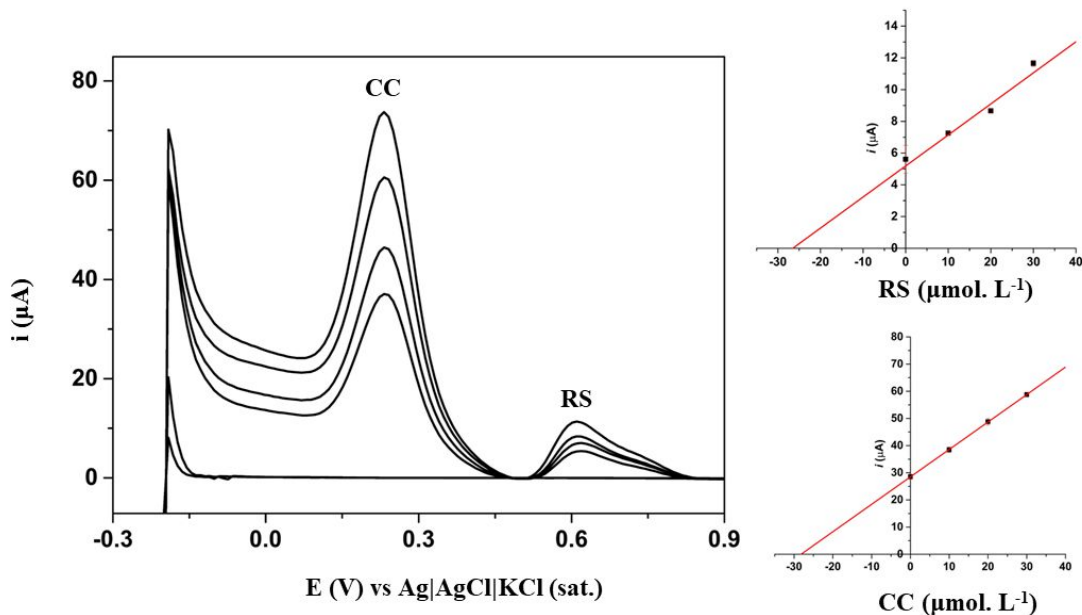


Figura 55: Estudo de recuperação em PGS tratado para catecol (CTC) e resorcinol (RES) a 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Fonte: Acervo do autor.

Analito	Adição ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Desvio Padrão
Catecol	10	8.0	80.4	3.2
	20	16.2	80.9	6.3
	30	28.2	94.0	1.8
Resorcinol	10	10.8	108.8	5.2
	20	16.6	83.2	3.2
	30	26.6	88.6	3.4

Tabela 8: Informações sobre o teste de adição de padrão no eletrodo NA-PGS. Fonte: Acervo do autor.

Os resultados apresentados demonstraram que para todas as moléculas que foram enriquecidas na solução em concentração se obteve valores de recuperações aceitáveis (entre 80,4% e 108,8%), o que indica que não houve efeito de matriz na determinação dos poluentes no método proposto^{71,82}. Dessa maneira, os eletrodos testados mostraram excelentes características para que se tornem parte de um sensor de monitoramento dos compostos fenólicos: catecol e resorcinol.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os benefícios do tratamento ácido em eletrodos de PGS melhorando a sensibilidade para detectar os compostos fenólicos utilizando uma ativação simples e de baixo custo. Assim, após o tratamento ácido os eletrodos apresentaram uma

melhora na sensibilidade para a sonda redox coerentes com o aumento da área eletroativa encontrado e menores resistências a transferências de carga observadas na EIE.

Essas melhorias podem ser relacionadas as diferenças demonstradas nas imagens da microscopia eletrônica de varredura onde diferenças estruturais nas superfícies do eletrodo tratado foram observadas, e, apesar disso as medidas de RAMAN mostraram que as bandas D e G se mantiveram, o que é muito importante para manter as características interessantes já presentes no material do eletrodo.

No estudo dos compostos fenólicos o NA-PGS apresentou melhores resultados para as curvas de calibração apresentando melhor sensibilidade com menores limites de detecção e quantificação. Também foi identificado melhoras significativas nas medidas de estabilidade e reprodutibilidade dos eletrodos tratados, além de não interferência dos interferentes.

Para as curvas simultâneas dos analitos observou-se uma interação interessante onde o resorcinol mostrou certa influência na sensibilidade de leitura do catecol, o que não ocorreu para a sonda redox, podendo este ser um comportamento pela proximidade das estruturas e que deve ser aprofundado o entendimento em trabalhos futuros.

Por fim, os eletrodos tratados mostraram ser uma boa alternativa para o uso em sensores eletroquímicos para esses poluentes pois foi observado que a influência da presença do resorcinol pode causar uma melhora nos valores alcançados para a corrente medida para o catecol.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Marrubini, G., Calleri, E., Coccini, T., Castoldi, A. F. & Manzo, L. Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection. *Chromatographia* **62**, 25–31 (2005).
2. Mossanha, R. *et al.* Construction of a biosensor based on SAM of thiolactic acid on gold nanoparticles stabilized by silsesquioxane polyelectrolyte for catechol determination. *Sensors Actuators, B Chem.* **252**, 747–756 (2017).
3. Zhao, D. M., Zhang, X. H., Feng, L. J., Jia, L. & Wang, S. F. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite

- film modified glassy carbon electrode. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **74**, 317–321 (2009).
4. Flickinger, C. W. The benzenediols: Catechol, resorcinol and hydroquinone & a review of the industrial toxicology and current industrial exposure limits. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **37**, 596–606 (1976).
 5. Silva, S. M. *et al.* A Novel Sensor Based on Manganese azo-Macrocycle/Carbon Nanotubes to Perform the Oxidation and Reduction Processes of Two Diphenol Isomers. *Electroanalysis* **26**, 602–611 (2014).
 6. Ameen, S., Kim, E. B., Akhtar, M. S. & Shin, H. S. Electrochemical detection of resorcinol chemical using unique cabbage like ZnO nanostructures. *Mater. Lett.* **209**, 571–575 (2017).
 7. Gini, T. G. & Jeya Jothi, G. Column chromatography and HPLC analysis of phenolic compounds in the fractions of *Salvinia molesta mitchell* . *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **5**, 197–203 (2018).
 8. Cui, H., He, C. X. & Zhao, G. W. Determination of polyphenols by HPLC with inhibited chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A* **855**, 171–179 (1999).
 9. Cornard, J. P., Caudron, A. & Merlin, J. C. UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopic investigations of the complexation of Al(III) with caffeic acid, in aqueous low acidic medium. *Polyhedron* **25**, 2215–2222 (2006).
 10. Iftikhar, T. *et al.* Topical advances in nanomaterials based electrochemical sensors for resorcinol detection. *Trends Environ. Anal. Chem.* **31**, e00138 (2021).
 11. Karimi-Maleh, H. *et al.* The role of magnetite/graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation. *J. Mol. Liq.* **298**, 112040 (2020).

12. Huang, L., Cao, Y. & Diao, D. Electrochemical activation of graphene sheets embedded carbon films for high sensitivity simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol. *Sensors Actuators, B Chem.* **305**, (2020).
13. Rejithamol, R.; Devu C.; Kaveri, S. J.; Dhiya, P.; Aiswarya, M. S.; Seethalekshmi, K. C. In-situ polymerization of meta nitro benzoic acid on graphite electrode as a mediator for the electrochemical oxidation of resorcinol. *J. Appl. Electrochem.*
14. Mashhadizadeh, M. H., Kalantarian, S. M. & Azhdeh, A. A Novel Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol, and Resorcinol Using a Carbon Paste Electrode Modified by Zn-MOF, Nitrogen-doped Graphite, and AuNPs. *Electroanalysis* **33**, 160–169 (2021).
15. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. (Cengage Learning, 2021).
16. Agostinho, S. M. L., Villamil, R. F. V., Agostinho Neto, A. & Aranha, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Quim. Nova* **27**, 813–817 (2004).
17. A, Brett; CMA, B. *Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações*. (1996).
18. Shao, Y. *et al.* Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis* **22**, 1027–1036 (2010).
19. Pereira, J. F. S. *et al.* Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation. *Electrochem. commun.* **105**, 106497 (2019).
20. Zhang, T., Gong, X. & Zhang, Y. Facile and sustainable synthesis of sodium lignosulfonate derived carbon quantum dots for the detection of total Mn and ascorbic acid. *Arab. J. Chem.* **16**, (2023).

21. Manjunatha, J. G. A surfactant enhanced graphene paste electrode as an effective electrochemical sensor for the sensitive and simultaneous determination of catechol and resorcinol. *Chem. Data Collect.* **25**, 100331 (2020).
22. Dinesh, B.; Saraswathi, R.; Kumar, A. S. Water based homogenous carbon ink modified electrode as an efficient sensor system for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Electrochim. Acta* **233**, 92–104 (2017).
23. Xu, H. *et al.* Preparation of an electrochemically modified graphite electrode and its electrochemical performance for pseudo-capacitors in a sulfuric acid electrolyte. *Carbon N. Y.* **48**, 3300–3303 (2010).
24. Erdem, A., Eksin, E., Isin, D. & Polat, D. Graphene Oxide Modified Chemically Activated Graphite Electrodes for Detection of microRNA. *Electroanalysis* **29**, 1350–1358 (2017).
25. Sun, B. & Skyllas-Kazacos, M. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments. *Electrochim. Acta* **37**, 2459–2465 (1992).
26. Xue, K.-H., Xu, W. & Yin, S.-Y. Electrochemical Determination of Dihydroxybenzene Isomers at the Carbon-Atom-Wire-Modified Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **154**, F147 (2007).
27. Guan, N., Zeng, Z., Wang, Y., Fu, E. & Cheng, J. Open tubular capillary electrochromatography in fused-silica capillaries chemically bonded with macrocyclic dioxopolyamine. *Anal. Chim. Acta* **418**, 145–151 (2000).
28. Santos, D. P. Determinação eletroquímica de fenóis após processo de degradação de benzeno usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto. vol. 66 (Universidade de São Carlos, 2012).
29. Oliveira, L. G. de. Espectroeletroquímica e calibração de segunda ordem no desenvolvimento de métodos analíticos.

<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/24926>

(Universidade Federal da Paraíba, 2022).

30. Yang, J., Cohen Stuart, M. A. & Kamperman, M. Jack of all trades: Versatile catechol crosslinking mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8271–8298 (2014).
31. Ngamchuea, K., Tharat, B., Hirunsit, P. & Suthirakun, S. Electrochemical oxidation of resorcinol: Mechanistic insights from experimental and computational studies. *RSC Adv.* **10**, 28454–28463 (2020).
32. Bonechi, M. *et al.* Resorcinol electropolymerization process obtained via electrochemical oxidation. *Electrochim. Acta* **428**, 140928 (2022).
33. Pereira, J. F. S. MELHORA DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DE FOLHAS DE GRAFITE PIROLISADO: ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA VERSUS ATIVAÇÃO POR PLASMA. (Universidade Federal de Uberlândia, 2019).
doi:<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2496>.
34. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. (Oxford University Press, 1996).
35. He, Q. *et al.* Research on the construction of portable electrochemical sensors for environmental compounds quality monitoring. *Mater. Today Adv.* **17**, 100340 (2023).
36. Pacheco, W. F., Semaan, F. S., De Almeida, V. G. K., Ritta, A. G. S. L. & Aucélio, R. Q. Voltammetry: A brief review about concepts. *Rev. Virtual Quim.* **5**, 516–537 (2013).
37. Pereira, J. F. S. *et al.* Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation. *Electrochem. commun.* **105**, 106497 (2019).
38. Zhang, H., Bo, X. & Guo, L. Electrochemical preparation of porous graphene and its electrochemical application in the simultaneous

- determination of hydroquinone, catechol, and resorcinol. *Sensors Actuators, B Chem.* **220**, 919–926 (2015).
39. Gomes-Filho, S. L. R., Dias, A. C. M. S., Silva, M. M. S., Silva, B. V. M. & Dutra, R. F. A carbon nanotube-based electrochemical immunosensor for cardiac troponin T. *Microchem. J.* **109**, 10–15 (2013).
 40. Kwon, S., Vidic, R. & Borguet, E. Enhancement of adsorption on graphite (HOPG) by modification of surface chemical functionality and morphology. *Carbon N. Y.* **40**, 2351–2358 (2002).
 41. Moses, P. R.; Wler, L.; Murray, W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Anal. Chem.* **47**, (1975).
 42. Sharma, A.; Behrens, S. H.; Chernoff, Y. O.; Bommarius, A. S. Modulation of the formation of A β - and Sup35NM- Based Amyloids by Complex Interplay of Specific and Nonspecific Ion. *J. Phys. Chem.* **122**, 4972–4981 (2018).
 43. Ozpinar, P. *et al.* Activated carbons prepared from hazelnut shell waste by phosphoric acid activation for supercapacitor electrode applications and comprehensive electrochemical analysis. *Renew. Energy* **189**, 535–548 (2022).
 44. Karim, R. *et al.* Simultaneous Determination of Ranitidine and Metronidazole at Low Potential Using an Acid-Activated Glassy Carbon Electrode. *ChemistrySelect* **8**, 1–11 (2023).
 45. Manzanares Palenzuela, C. L., Novotný, F., Krupička, P., Sofer, Z. & Pumera, M. 3D-Printed Graphene/Polylactic Acid Electrodes Promise High Sensitivity in Electroanalysis. *Anal. Chem.* **90**, 5753–5757 (2018).
 46. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. (Oxford: Oxford University Press, 1993).
 47. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*. (Editora da Universidade de São Paulo, 2013).

48. Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Sotomayor, M. D. P. T. *Métodos eletroanalíticos: Conceitos, experimentos e aplicações*. (Cultura acadêmica, 2021).
49. Hart, J. P., Crew, A., Crouch, E., Honeychurch, K. C. & Pemberton, R. M. Some Recent Designs and Developments of Screen-Printed Carbon Electrochemical Sensors/Biosensors for Biomedical, Environmental, and Industrial Analyses. *Anal. Lett.* **37**, 789–830 (2004).
50. Rajabathar, J. R., Sivachidambaram, M., Vijaya, J. J., Al-Lohedan, H. A. & Aldhayan, D. M. D. Flexible Type symmetric supercapacitor electrode fabrication using phosphoric Acid-activated carbon nanomaterials derived from cow dung for renewable energy applications. *ACS Omega* **5**, 15028–15038 (2020).
51. Pedrotti, J. J., Angnes, L. & Gutz, I. G. R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. *Electroanalysis* **8**, 673–675 (1996).
52. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Tira, A. G. S. L.; Alcélío, R. Q. Voltammetry : A Brief Review About Concepts. *Rev. Virtual Quim.* **5**, 516–537 (2013).
53. Viégas, D. S. da S., Silva, D. S. da & Rodrigues, I. de A. Caracterização de sensores eletroquímicos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)/ Characterization of electrochemical sensors by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Brazilian J. Dev.* **7**, 67244–67260 (2021).
54. Cardoso, R. M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Anal. Chim. Acta* **1033**, 49–57 (2018).
55. Dedavid, B. A., Gomes, C. I. & Machado, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. *Dados Int. Cat. na Publicação* **60** (2007) doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

56. Grčić, I., Erjavec, B., Vrsaljko, D., Guyon, C. & Tatoulian, M. Influence of plasma surface pretreatment and triarylmethane dye on the photocatalytic performance of TiO₂-chitosan coating on textile. *Prog. Org. Coatings* **105**, 277–285 (2017).
57. Silva, D. S. N. *et al.* Espectroscopia Raman E Infravermelho Próximo Para Identificação De Carotenoides Em Amostras Vegetais: Uma Revisão / Raman and Near Infrared Spectroscopy for Carotenoid Identification in Plant Samples: a Review. *Brazilian J. Dev.* **7**, 14285–14302 (2021).
58. Scharader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications.* (1995).
59. Fredericci, C., Ferreira, D. C., Oliveira, M. C. B. de & Pinto, N. da S. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. *Rev. IPT - Tecnol. e Inovação* 13–20 (2016).
60. Pereira, J. F. S. *et al.* CO₂-plasma surface treatment of graphite sheet electrodes for detection of chloramphenicol, ciprofloxacin and sulphanilamide. *Microchim. Acta* **190**, (2023).
61. Patil, U. V. *et al.* Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology investigations and work function measurements. *RSC Adv.* **6**, 48843–48850 (2016).
62. Bokobza, L., Bruneel, J. L. & Couzi, M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. *Vib. Spectrosc.* **74**, 57–63 (2014).
63. Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H. & Ghorbani, M. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *J. Mol. Liq.* **216**, 117–125 (2016).
64. Gerischer, H. Impedance of faradaic reactions in the presence of diffusion. in *Modern Aspects of Electrochemistry* (ed. Academic/Plenum, K.) 287–

- 288 (1959). doi:https://doi.org/10.1524/zpch.1961.29.3_4.287.
65. Koç, Y., Morali, U., Erol, S. & Avcı, H. Investigation of electrochemical behavior of potassium ferricyanide/ferrocyanide redox probes on screen printed carbon electrode through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. *Turkish J. Chem.* **45**, 1895–1915 (2021).
 66. Lazar, J., Schnelting, C., Slavcheva, E. & Schnakenberg, U. Hampering of the Stability of Gold Electrodes by Ferri-/Ferrocyanide Redox Couple Electrolytes during Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Anal. Chem.* **88**, 682–687 (2016).
 67. Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (New York: Wiley, 1980).
 68. Montes, R. H. O., Stefano, J. S., Richter, E. M. & Munoz, R. A. A. Exploring Multiwalled Carbon Nanotubes for Naproxen Detection. *Electroanalysis* **26**, 1449–1453 (2014).
 69. Oldham, K. B. Analytical expressions for the reversible Randles-Sevcik function. *J. Electroanal. Chem.* **105**, 373–375 (1979).
 70. Zoski, C. G. *Handbook of electrochemistry*. (Elsevier Science, 2007).
 71. Paez, V. *et al.* Aoac Smpr(®) 2016.002. *J. AOAC Int.* **99**, 1122–1124 (2016).
 72. Wu, C. & Wu, K. B. Preparation of electrochemical sensor based on morphology-controlled platinum nanoparticles for determination of chemical oxygen demand. *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.* **41**, 704–708 (2013).
 73. Huang, L., Cao, Y. & Diao, D. Electrochemical activation of graphene sheets embedded carbon films for high sensitivity simultaneous determination of hydroquinone, catechol and resorcinol. *Sensors Actuators, B Chem.* **305**, 127495 (2020).

74. Silva, O. B. Estudo estatístico do desempenho analítico das técnicas eletroquímicas VPD, VOQ e MVOQ para a redução do herbicida paraquat em UME-Au e sua quantificação em águas puras e naturais. (Universidade de São Paulo, 2008). doi:<https://doi.org/10.11606/D.75.2008.tde-18042008-102139>.
75. Mazloum-Ardakani, M., Beitollahi, H., Amini, M. K., Mirkhalaf, F. & Mirjalili, B. F. A highly sensitive nanostructure-based electrochemical sensor for electrocatalytic determination of norepinephrine in the presence of acetaminophen and tryptophan. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 2102–2106 (2011).
76. Li, J., Xie, H. & Chen, L. A sensitive hydrazine electrochemical sensor based on electrodeposition of gold nanoparticles on choline film modified glassy carbon electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **153**, 239–245 (2011).
77. Brett, C. M. A., Maria, A. N. A. & Brett, O. Principles, Methods, and Applications. *Electrochemistry* (1993) doi:10.1586/14737159.5.4.561.
78. Attaallah, R. *et al.* Carbon black nanoparticles to sense algae oxygen evolution for herbicides detection: Atrazine as a case study. *Biosens. Bioelectron.* **159**, 112203 (2020).
79. Cesarino, I., Moraes, F. C., Lanza, M. R. V. & MacHado, S. A. S. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline-carbon nanotubes. *Food Chem.* **135**, 873–879 (2012).
80. Sunil Kumar Naik, T. S. & Kumara Swamy, B. E. Pre-treated glassy carbon electrode sensor for catechol: A voltammetric study. *J. Electroanal. Chem.* **826**, 23–28 (2018).
81. Huang, K. J. *et al.* Synthesis and electrochemical performances of Layered tungsten sulfide-graphene nanocomposite as a sensing platform for catechol, resorcinol and hydroquinone. *Electrochim. Acta* **107**, 379–387 (2013).

82. Castro, S. V. F., Cardoso, R. M., Santana, M. H. P., Richter, E. M. & Munoz, R. A. A. Graphite sheet as a novel material for the collection and electrochemical sensing of explosive residues. *Talanta* **203**, 106–111 (2019).