

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ANDRESSA HORNES SCHEBELISKI

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO À BASE  
DE NANOTUBOS DE CARBONO

PONTA GROSSA  
2017

ANDRESSA HORNES SCHEBELISKI

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO À BASE DE  
NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Christiana Andrade Pessôa.

Coorientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carolina Maria Fioramonti Calixto.

PONTA GROSSA  
2017

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

S384      Schebeliski, Andressa Hornes  
Desenvolvimento de eletrodos de carbono cerâmico à base de nanotubos de carbono/ Andressa Hornes Schebeliski. Ponta Grossa, 2017.  
107f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Christiana Andrade Pessôa.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carolina Maria Fioramonti Calixto.

1.Nanotubos de carbono. 2.Eletrodo de carbono cerâmico. 3.Sulfacetamida sódica. 4.Sulfadiazina. I.Pessôa, Christiana Andrade. II. Calixto, Carolina Maria Fioramonti. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 546

## TERMO DE APROVAÇÃO


ANDRESSA HORNES SCHEBELISKI

### “DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO À BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Profa Dra Christiana Andrade Pessoa  
UEPG/PR

  
Profa Dra Carolina Maria Fioramonti Calixto  
UTFPR/PR

  
Profa. Dra Eryza Guimarães de Castro  
UNICENTRO/PR

  
Prof Dr Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi  
UTFPR/PR

Ponta Grossa, 16 de março de 2017

*Dedico este trabalho ao meu amado esposo Carlos, pela paciência, pela  
compreensão e pelas palavras de apoio.*

*Dedico ao meu pequeno Arthur, que chegou ao meio desta caminhada trazendo  
muita alegria e momentos de descontração.*

*Dedico também a minha querida família, em especial aos meus pais, por todo apoio,  
carinho e incentivo*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por estar sempre presente em minha vida, me abençoando, me protegendo e me guiando pelo melhor caminho.

Agradeço à minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Christiana Andrade Pessôa, pela orientação e ensinamentos, os quais foram fundamentais para a realização deste trabalho e também pela confiança em mim depositada. Agradeço à minha co-orientadora, Dr<sup>a</sup> Carolina Maria Fioramonti Calixto, por ter me auxiliado em meus passos iniciais necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores Dr. Luís Fernando Q. P. Marchesi e Dr. Sérgio Toshio Fujiwara pelas dicas e sugestões no exame de qualificação.

Agradeço aos professores e colegas da pós-graduação em Química da UEPG, em especial a Elizabeth e a Letícia, que compartilharam comigo diversos momentos desta caminhada.

Agradeço a todos os meus colegas e amigos do GDEM, principalmente ao Dhésmon, Cleverson e Giselle, que além de me agradecerem com sua amizade, também me sanaram diversas dúvidas!

Agradeço ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-labmu) pela realização das análises que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos aqueles que diretamente ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho. A todos vocês, muito obrigado!

*“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”*

*(Isaac Newton)*

## RESUMO

Neste trabalho, eletrodos de carbono cerâmico (ECC) foram confeccionados a partir da utilização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), a fim de se aprimorar as características do ECC. Para a confecção dos ECC à base de MWCNT (ECC/MWCNT), inicialmente foi realizada a funcionalização dos MWCNT, os quais foram submetidos ao refluxo, na presença de ácido nítrico e ácido perclórico. A caracterização espectroscópica dos MWCNT foi realizada por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia RAMAN e espectroscopia FTIR. A eficácia da funcionalização dos MWCNT foi confirmada por DRX pela presença do pico em  $2\theta = 26,02^\circ$ , referente à reflexão (002). O espectro Raman mostrou as bandas D, G e G' característicos dos materiais de carbono, o que também pode confirmado nos espectros de FTIR pela presença de grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos característicos. A caracterização morfológica por MEV-FEG demonstrou que o tratamento oxidativo não danificou a estrutura dos tubos. Os ECC confeccionados, tanto com MWCNT quanto grafite, foram caracterizados por MEV-FEG, a qual demonstrou a incorporação dos nanotubos à rede de sílica e a presença de grafite na forma de lamelas. A espectroscopia Raman apresentou as bandas D, G e G' e as bandas na região entre  $400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  referentes à ligação Si-O, enquanto que no espectro FTIR, foram observados os estiramentos/deformações relacionados aos modos vibracionais dos grupos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si-CH}_3$ . A caracterização eletroquímica do ECC/MWCNT, realizada por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), na presença de  $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6/\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ , demonstrou que a incorporação de MWCNT ao ECC aprimora as características eletroquímicas do eletrodo. Um aumento na resposta de corrente de pico (cerca de 50% de incremento) e um menor valor de  $\Delta E_p$  foram obtidos com o ECC/MWCNT em comparação com ECC/grafite. Esse comportamento está de acordo com os resultados do EIE, nos quais o ECC/MWCNT apresentou menor resistência à transferência de carga (Rct) em relação ao grafite (ECC/MWCNT =  $27,37\Omega$ , ECC/grafite =  $33,39\Omega$ ). Para verificar a potencialidade do ECC/MWCNT como sensor eletroquímico, foram determinados os fármacos sulfacetamida sódica (SFC) e sulfadiazina (SFD). Ambos apresentaram um processo de oxidação irreversível em torno de  $+1,0\text{ V}$  em meio a tampão fosfato (pH 7,0). Verificou-se que o pH do eletrólito de suporte teve influência direta no potencial de pico anódico dos analitos, o que pode ser atribuído ao envolvimento de prótons no processo de oxidação. O valor de pH ótimo foi de 6,0 para ambos os fármacos, sendo este utilizado para todas as análises. O ECC/MWCNT exibiu uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração das sulfonamidas na faixa de  $9,9$  a  $177,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de  $1,06$  e  $3,54\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  para SFC e  $4,75$  e  $15,83\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  para SFD, respectivamente. Além da boa sensibilidade para a detecção dos antibióticos, o eletrodo desenvolvido mostrou boa repetibilidade e níveis de reprodutibilidade ( $\text{DPR}_{\text{repet}} = 0,99\%$  e  $\text{DPR}_{\text{reprod}} = 0,95\%$  para SFC,  $\text{DPR}_{\text{repe}} = 2,47\%$  e  $\text{DPR}_{\text{reprod}} = 0,07\%$  para SFD), confirmando o promissor desempenho analítico do ECC/MWCNT para a eletroanálise de SFC e SFD em amostras reais.

**Palavras-Chave:** nanotubos de carbono, eletrodo de carbono cerâmico, sulfacetamida sódica, sulfadiazina.



## ABSTRACT

In this work, ceramic carbon electrodes (CCE) were synthesized using multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to improve the electrochemical properties of this electrode material. For the construction of MWCNT-based CCE (CCE/MWCNT), the MWCNT functionalization was initially performed, which were refluxed in presence of nitric acid and perchloric acid. The spectroscopic characterization of MWCNT was performed by X-ray diffractometry (XRD), RAMAN spectroscopy and FTIR spectroscopy. The effectiveness of the MWCNT functionalization was confirmed with XRD pattern by the presence of the peak at  $2\theta = 26.02^\circ$ , which corresponds to the (002) reflection. Raman spectrum showed the D, G and G' bands, characteristic of carbon materials, which can also be confirmed in the FTIR spectra by the presence of characteristic carboxylic and hydroxyl functional groups. The morphological characterization by FESEM demonstrated that the oxidative treatment did not affect the tubular structure of the samples. The CCE made, both with MWCNT and graphite, were characterized by FESEM, which demonstrated the uniform incorporation of the nanotubes and graphite flakes into the silica matrix. The Raman spectroscopy presented the D, G and G' bands and the bands between 400 and  $1200\text{ cm}^{-1}$  attributed to the Si-O bond, while the FTIR spectrum showed stretching/deformations related to the vibrational modes of  $\text{SiO}_2$  and Si- $\text{CH}_3$  groups. The electrochemical characterization of CCE/MWCNT performed by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in presence of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , demonstrated that the incorporation of MWCNT in the CCE improved the electrochemical properties of the electrode. A higher current response (about 50% of increment) and a lower  $\Delta E_p$  value were achieved with the CCE/MWCNT compared to CCE/graphite. This behavior was in good agreement with the EIS results, in which the CCE/MWCNT showed a lower charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) in relation to graphite based electrode (CCE/MWCNT =  $27.37\Omega$ ; CCE/graphite =  $33.39\Omega$ ). In order to verify the potentiality of the CCE/MWCNT as an electrochemical sensor, the sodium sulfacetamide (SFC) and sulfadiazine (SFD) pharmaceuticals were determined. Both analytes showed an irreversible oxidation wave at +1.0 V in phosphate buffer (pH 7.0). It was verified that the pH of the support electrolyte had a direct influence in the anodic peak potential of the analytes, which can be attributed to the involvement of protons in the oxidation process. The optimum pH value was 6.0 for both pharmaceuticals, so it was employed for further analysis. The CCE/MWCNT exhibited a linear relationship between the peak current and sulfonamide concentration in the range of 9.9 to  $177.0\ \mu\text{mol L}^{-1}$ , with detection (LOD) and quantification limit (LOQ) of 1.06 and  $3.54\ \mu\text{mol L}^{-1}$  for SFC and 4.75 and  $15.83\ \mu\text{mol L}^{-1}$  for SFD, respectively. Besides the good sensitivity for detecting the antibiotics, the developed electrode showed good repeatability and reproducibility levels ( $\text{RSD}_{\text{repeat}} = 0.99\%$  and  $\text{RSD}_{\text{reprod}} = 0.95\%$  for SFC;  $\text{RSD}_{\text{repeat}} = 2.47\%$  and  $\text{RSD}_{\text{reprod}} = 0.07\%$  for SFD), which confirmed the promising analytical performance of CCE/MWCNT for the electroanalysis of SFC and SFD in real samples.

**keywords:** carbon nanotubes, ceramic carbon electrodes, sodium sulfacetamide, sulfadiazine.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Influência da catálise básica no método sol-gel. ....	18
Figura 2: Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado (catálise básica).....	19
Figura 3: Influência da catálise ácida no método sol-gel.....	19
Figura 4: Esquema da transição sol-gel: formação de gel polimérico (catálise ácida). .....	20
Figura 5: Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado e posterior dopagem com as partículas de grafite. ....	21
Figura 6: Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafeno. ....	24
Figura 7: Representação esquemática de um nanotubo de parede simples.....	25
Figura 8: Estrutura atômica dos SWCNT, (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral.....	26
Figura 9: Representação esquemática de um nanotubo de parede múltipla. ....	26
Figura 10: Representação esquemática do modelo de enrolamento da folha de grafeno (a) matrioska e (b) pergaminho. ....	27
Figura 11: Estrutura química geral das sulfonamidas. ....	33
Figura 12: Variação de potencial aplicado com tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, $E_i$ , o potencial final, $E_f$ , o potencial máximo, $E_{max}$ e o potencial mínimo, $E_{min}$ . ....	37
Figura 13: Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos a partir do mesmo. As linhas tracejadas são referentes à corrente capacitiva. ....	38
Figura 14: Voltamograma cíclico típico de sistemas reversíveis. ....	39
Figura 15: Voltamogramas cíclicos típicos de sistema: reversível (-) e quase-reversível (--). ....	41
Figura 16: Voltamograma cíclico típico de sistemas irreversíveis. ....	42
Figura 17: Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. ....	43
Figura 18: (a) Célula eletroanalítica típica de três eletrodos para uso em EIE: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito. ...	46
Figura 19: Diagrama de Nyquist ideal. ....	46
Figura 20: Representação de NTC com suas paredes funcionalizadas. ....	50
Figura 21: Esquema do ECC.....	52
Figura 22: Micrografias MEV/FEG (a) MWCNT sem tratamento químico e (b) MWCNT após tratamento químico, magnificação 10000X e (c) MWCNT sem tratamento químico e (d) MWCNT após tratamento químico, magnificação 60000X. .....	56
Figura 23: Difratoogramas de Raios X dos MWCNT antes e após tratamento químico, com suas respectivas identificações dos picos. ....	58
Figura 24: Espectro RAMAN do MWCNT antes e após o tratamento químico. ....	60
Figura 25: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) do MWCNT antes e após tratamento químico, realizados em pastilha de KBr.....	61

Figura 26: Micrografias MEV/FEG (a) ECC/MWCNT antes do polimento, (b) ECC/MWCNT depois do polimento (c) ECC/MWCNT + grafite antes do polimento, (d) ECC/MWCNT + grafite depois do polimento (e) ECC/grafite antes do polimento e (f) ECC/grafite depois do polimento. Magnificação 5000X. ....	64
Figura 27: Espectros Raman dos ECC/MWNTC, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite. Inserido: Aumento de bandas entre 400 e 1200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	65
Figura 29: Voltamogramas Cíclicos obtidos para os ECC/MWCNT funcionalizado e ECC/MWCNT não funcionalizado, na presença de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserido: Voltamograma cíclico ECC/MWCNT não funcionalizado. ....	69
Figura 30: Voltamogramas cíclicos obtidos para os ECC em diferentes composições dos materiais carbonáceos (grafite, grafite + MWCNT e MWCNT), na presença de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	70
Figura 31: Diagramas de Nyquist obtidos na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para o ECC/grafite, ECC/MWCNT + grafite e o ECC/MWCNT. Faixa de frequência de 10 KHz a 100 mHz. ....	73
Figura 32: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT com a superfície renovada entre as medidas, (b) Correlação entre valores de intensidade de corrente <i>versus</i> número de polimento. Eletrólito suporte $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	77
Figura 33: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT tratado após realização de 10 e 100 ciclos consecutivos e (b) Correlação entre valores de intensidade de corrente <i>versus</i> número de ciclos. Eletrólito suporte $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	77
Figura 34: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT tratado, na presença de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura. ....	78
Figura 35: Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC e para o ECC/MWCNT na presença de $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de (a) SFC e (b) SFD, em tampão fosfato, pH 7,0 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . As linhas pontilhadas representam os voltamogramas para os mesmos eletrodos na ausência dos analitos. ....	79
Figura 36: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECC/MWCNT, na presença de solução $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de (a) SFC e (b) SFD, em tampão fosfato de sódio, pH 7, parâmetros $a = 10$ e $50 \text{ mV}$ e $v = 10, 25$ e $50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	80
Figura 38: Voltamogramas de pulso diferencial para o ECC/MWCNT na presença de $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de (a) SFC e (b) SFD, em meio de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , com valores de pH variando na faixa de 2,0 a 7,0 ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	81
Figura 40: Desprotonação das Sulfonamidas. ....	84
Figura 41: Voltamogramas cíclicos para o ECC/MWCNT na presença de $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de (a) SFC e (b) SFD, em diferentes tampões, com pH 6 ( $a = 50 \text{ mV}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	85
Figura 42: Voltamogramas de pulso diferencial na faixa de $9,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $177 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de (a) SFC e (b) SFD, em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6. O inserido em	

cada gráfico mostra a curva analítica resultante para os fármacos estudados, obtida em cada caso a partir de três curvas analíticas. ....86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Precursores alcoxi a base de sílica utilizados no processo de sol-gel. ....	20
Tabela 2: Procedência e pureza dos reagentes utilizados. ....	49
Tabela 3: Bandas de absorção e suas atribuições referentes ao espectro vibracional na região do infravermelho do MWCNT antes e após tratamento químico [PRETSCH, 2000]. ....	62
Tabela 4: Bandas de absorção e suas atribuições referentes ao espectro vibracional na região do infravermelho do ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite [PRETSCH, 2000]. ....	67
Tabela 5: Dados referentes à corrente de pico e variação de potencial de diferentes composições do eletrodo de carbono cerâmico. ....	71
Tabela 6: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica (Diagramas de Nyquist) dos diferentes eletrodos. ....	74
Tabela 7: Comparação dos valores de área efetiva em relação à área geométrica para os diferentes eletrodos. ....	76
Tabela 8: Dados referentes a estudos voltamétricos do ECC e do ECC/MWCNT na presença de SFC e SFD. ....	79
Tabela 9: Dados referentes à corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) para a SFC e para a SFD, em diferentes eletrólitos suporte. ....	85
Tabela 10: LD e LQ obtidos para a determinação de SFC e SFD por diferentes trabalhos reportados na literatura. ....	88
Tabela 11: Parâmetros analíticos obtidos para a determinação eletroanalítica de SFC e SFD com o ECC/MWCNT utilizando DPV. ....	90

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$v$  - Velocidade de varredura

$\Delta E_p$  – Separação entre potenciais de pico

**BR** - Tampão Britton-Robinson

**CNT** – nanotubos de carbono

**DPR** - Desvio padrão relativo à média

**DPV** – Voltametria de pulso diferencial

**DRX** – Difratoograma de raios X

**ECC** – Eletrodo de carbono cerâmico

**ECC/MWCNT** – Eletrodo de carbono cerâmico à base de nanotubos de carbono

**EDS** – Espectroscopia de energia dispersiva

**EIE** – Espectroscopia de impedância eletroquímica

$E_p$  – Potencial de pico

**FEG** – Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo

**FTIR** – Espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier

$I_{pa}$  – Corrente de pico anódica

$I_{pc}$  – Corrente de pico catódica

**IV** – Infravermelho

**LD** – Limite de detecção

**LQ** – Limite de quantificação

**MEV-FEG** – Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo

**MTMS** – Metiltrimetoxisilano

**MWCNT** – Nanotubos de carbono de parede múltipla

$R_{ct}$  - Resistência de transferência de carga

**SF** - Sulfonamidas

**SFC** – Sulfacetamida sódica

**SFD** - Sulfadiazina

**SWNTC** – Nanotubos de carbono de parede simples

**TEOS** - tetraetoxisilano

**VC** – Voltametria cíclica

## SUMÁRIO

1. DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....	15
2. INTRODUÇÃO.....	17
2.1 A técnica sol ge.....	17
2.2 Confeção de eletrodos de carbono cerâmico.....	21
2.3 Nanotubos de carbono.....	24
2.4 Eletrodos de carbono cerâmico com CNT utilizados como sensores eletroquímicos.....	28
2.5 Sulfonamidas.....	32
2.6 Métodos de caracterização eletroquímica.....	36
2.6.1 Voltametria Cíclica.....	37
2.6.2 Voltametria de Pulso Diferencial.....	42
2.6.3 Espectroscopia de Impedancia Eletroquímica.....	44
3. OBJETIVOS.....	48
3.1 Objetivo Geral.....	48
3.2 Objetivos Específicos.....	48
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1 Reagentes e Soluções.....	49
4.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	50
4.3 Caracterização morfológica e análise química dos MWCNT.....	51
4.4 Confeção dos Eletrodos de Carbono Cerâmico.....	51
4.5 Caracterização morfológica e análise química dos ECC.....	52
4.6 Caracterização eletroquímica dos ECC.....	53
4.7 Determinação de SFC e SFD utilizando o ECC/MWCNT.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5. 1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	56
5. 2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO.....	63
5.2.2 Estudos eletroquímicos dos eletrodos de carbono cerâmico.....	68
5.2.2.1 Efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono na resposta voltamétrica do ECC/MWCNT.....	68
5.2.2.2 Estudo da composição do material condutor.....	69
5.2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica dos ECC.....	72
5.2.2.4 Estimativa da área efetiva do ECC/grafite e ECC/MWCNT por cronocoulometria.....	75

5.2.2.5 Estudos eletroquímicos para aplicação do ECC/MWCNT como sensor.....	76
5.3. Detecção de sulfacetamida sódica e sulfadiazina utilizando o ECC/MWCNT ....	78
5.3.1. Estudos voltamétricos.....	78
5.3.2 Otimização dos Parâmetros em Voltametria de Pulso Diferencial.....	80
5.3.3 Estudo do efeito do pH na resposta voltamétrica das Sulfonamidas.....	80
5.3.4 Estudo da influência do eletrólito de suporte.....	84
5.3.6 Obtenção dos parâmetros analíticos para a determinação da SFC e SFD.....	85
6. CONCLUSÃO.....	91
7. PERSPECTIVAS.....	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93



## 1. DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Os eletrodos à base de carbono têm sido extensamente utilizados em eletroanalítica por apresentarem amplo intervalo de potencial, com baixa corrente residual. Dentre esta classe de eletrodos, se destacam os eletrodos de carbono cerâmico (ECC). Suas características estruturais, especialmente a maior resistência mecânica quando comparados aos eletrodos de pasta de carbono, vem tornando os ECC cada vez mais promissores. A combinação das vantagens do método sol-gel com as propriedades do material carbonáceo, juntamente com a possibilidade de modificação na matriz do eletrodo, favorece a aplicação destes como sensores eletroquímicos, pois possibilitam desenvolver novas configurações de eletrodos além da facilidade de promover a sua miniaturização. Devido sua versatilidade e a sua natureza robusta e duradoura, é possível confeccioná-los de inúmeras maneiras selecionando os diferentes parâmetros que envolvem sua confecção, tais como o tipo do precursor, o tipo do catalisador (ácido ou básico) e o tipo de material de carbono, bem como a proporção de cada parâmetro. Dependendo das características analíticas desejadas, este apresenta aplicações específicas, a partir da escolha de um precursor contendo grupos funcionais desejáveis. Como resultado, os ECC se apresentam como eletrodos seletivos, com notável sensibilidade de detecção. Dentre outras vantagens, os ECC apresentam superfície renovável por simples polimento, robustez, além de poderem ser imersos em soluções por um longo período de tempo sem diminuir significativamente sua estabilidade [SKEIKA *et al.*, 2011; ALFAYA e KUBOTA, 2004].

Entre os materiais de carbono utilizados, se destacam os nanotubos de carbono (CNT), os quais apresentam propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas únicas [ZARBIN e OLIVEIRA, 2013]. A incorporação de CNT no *bulk* dos ECC, além da vantagem de renovação de superfície por um simples polimento mantendo suas características iniciais, promove uma melhora na transferência de elétrons em reações eletroquímicas, o que melhora a atividade eletrocatalítica e reversibilidade eletroquímica [GHOREISHI, 2014; ABBASPOUR e GHAFFARINEJAD, 2010], além de proporcionarem um aumento da área ativa do eletrodo. Como resultado se obtém um eletrodo com aumento da condutividade

elétrica, significativa resistência mecânica, com maior área superficial e, portanto, mais sensível e seletivo.

Apesar de possibilitar o incremento na cinética de transferência de elétrons dos ECC, são poucos os trabalhos na literatura que se referem à modificação utilizando CNT no *bulk* dos mesmos, a maioria dos trabalhos reportam a modificação apenas na superfície com filmes de nanotubos [MAJIDI *et al.*, 2016; HABIBI *et al.*, 2014; PRASAD *et al.*, 2011; SALIMI *et al.*, 2004]. Tal configuração apresenta a desvantagem da instabilidade mecânica, devido à perda da camada do filme, após o polimento. Além disso, pode ocorrer a dessorção da camada modificadora para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade do eletrodo [ZHU *et al.*, 2007; SOUZA, 1997].

Portanto, neste projeto será apresentada uma proposta de preparação de eletrodos de carbono cerâmico à base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) incorporados no bulk do eletrodo de carbono cerâmico e, para comparação dos resultados, será confeccionado ECC de forma tradicional, ou seja, com grafite. Tais eletrodos foram caracterizados por técnicas eletroquímicas e sua potencialidade para aplicação como sensor eletroquímico foi investigada na detecção das sulfonamidas sulfacetamida sódica (SFC) e sulfadiazina (SFD).

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1 A técnica sol gel

O termo “sol-gel” foi relatado há mais de 150 anos, quando Graham o citou durante seu trabalho em soluções de sílica de 1864 [GHAHAM, 1864], embora outras citações do método tenham sido relatadas em 1640 por van Helmont e em 1846 por Ebelmen [OWENS *et al.*, 2016].

Como o próprio nome implica, sol-gel é a transição da solução (sol) para o estado gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional [BRAGA *et al.*, 2014]. A técnica sol-gel envolve a fabricação do material através da hidrólise, a baixa temperatura, de um monômero de precursor adequado seguido de condensação [ZHU *et al.*, 2007]. Nesta, uma molécula de precursor solúvel é hidrolisada a partir de uma dispersão coloidal de partículas (sol), a seguir, a reação faz ligação entre as partículas do sol resultando em uma infinita rede de partículas (gel) [MAJIDI *et al.*, 2007].

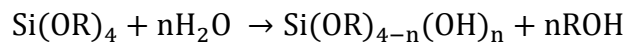
Silício, fósforo e vanádio são alguns dos precursores que podem ser utilizados como formadores de rede no processo sol-gel [OWENS *et al.*, 2016]. No entanto, a ligação dupla  $\sigma$ - $\pi$  dos dois últimos elementos reduz o número de coordenação e produz uma maior repulsão entre os átomos de oxigênio de ligação  $\sigma$  adjacente, fazendo com que a rede possua uma estrutura mais relaxada em relação à rede de sílica, que por sua vez compartilham os quatro oxigênios com grupos catiônicos vizinhos [OWENS *et al.*, 2016]. Portanto, híbridos que apresentam a sílica como componentes são os mais importantes, estudados e aplicados tecnologicamente [BENVENUTTI *et al.*, 2009].

O solvente desempenha um papel fundamental no processo sol-gel. Quando a hidrólise é feita na presença de um solvente orgânico, como o álcool, tem-se a formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuidade do processo leva a um gel. Após a secagem do gel, um xerogel é formado [ALFAYA e KUBOTA, 2002].

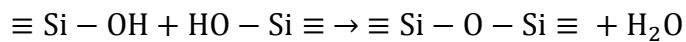
A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas: a hidrólise do grupo alcóxido e a condensação do grupo silanol. Deste mecanismo,

apenas a primeira etapa (a hidrólise) é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo, envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [ALFAYA e KUBOTA, 2002]. Essas reações são apresentadas a seguir:

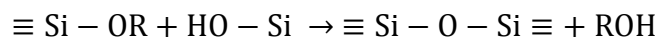
1. Hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol:



2. Condensação do grupo silanol, a qual leva inicialmente à formação do sol e, eventualmente, ao gel:

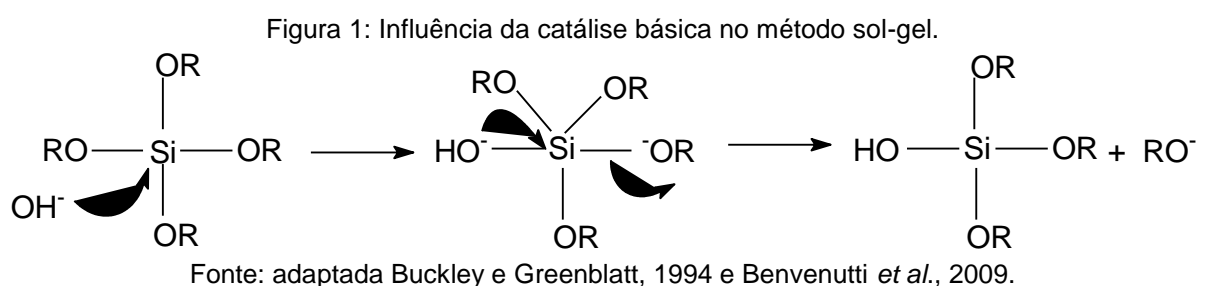


ou



As reações de gelificação de alcóxidos de silício são lentas, portanto, são adicionados catalisadores à reação, os quais podem ser ácidos ou básicos [SINKO, 2010].

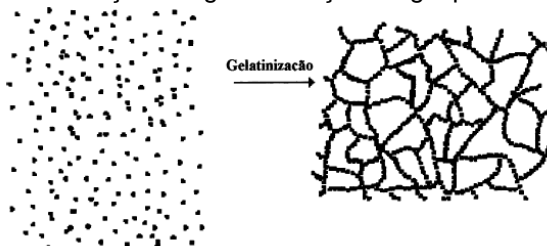
Em condições básicas, a cinética da reação de hidrólise é lenta em relação à condensação [OWENS *et al.*, 2016]. A catálise se dá por ataque nucleofílico do  $\text{OH}^-$  diretamente no átomo de silício [BENVENUTTI *et al.*, 2009], conforme mecanismo de reação demonstrada no Figura 1.



A condensação ocorre preferencialmente entre os oligômeros ramificados [ALFAYA e KUBOTA, 2002] e o gel tende a crescer esfericamente, formando partículas primárias esféricas [BENVENUTTI *et al.*, 2009]. A interconexão das

partículas primárias leva a formação de géis particulados, denominados gel coloidal, que, após a secagem, produzem material com alta porosidade (mesoporos) [ALFAYA e KUBOTA, 2002], como representado na Figura 2.

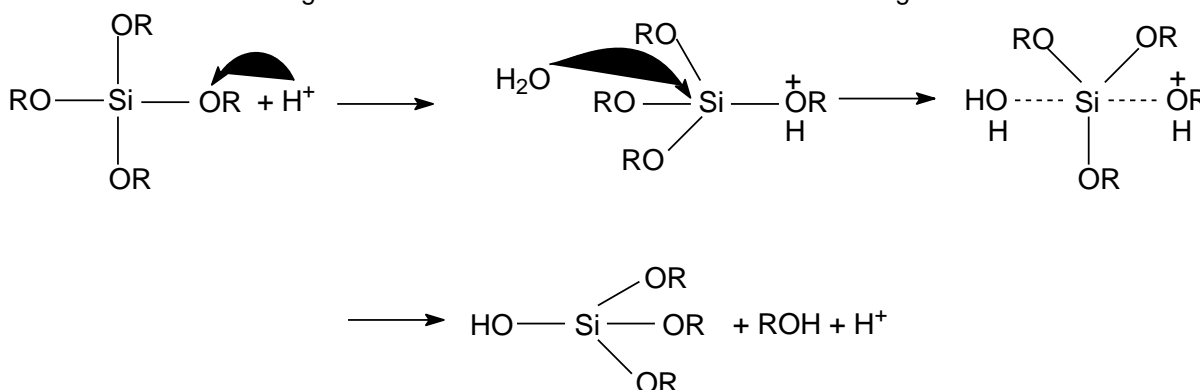
Figura 2: Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado (catálise básica).



Fonte: adaptada de Alfaya e Kubota, 2002.

Em condições ácidas, a cinética da reação de hidrólise é rápida em comparação à condensação [OWENS *et al.*, 2016]. Para a catálise ácida, ocorre o ataque do ácido ao oxigênio ligado ao silício protonando-o, o que propicia sua saída e facilita o ataque nucleofílico ao átomo Si pelos átomos de H<sub>2</sub>O [BENVENUTTI *et al.*, 2009], conforme mecanismo de reação demonstrado na Figura 3.

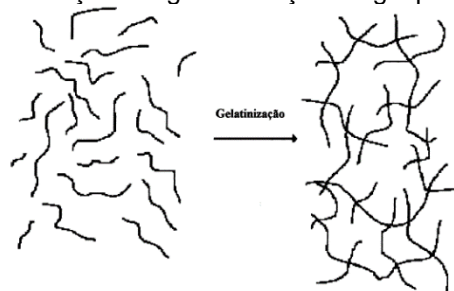
Figura 3: Influência da catálise ácida no método sol-gel.



Fonte: adaptada Buckley e Greenblatt, 1994 e Benvenuti *et al.*, 2009.

Na condensação, a protonação se dá preferencialmente pelo oxigênio do alcóxido, mais abundantes nas extremidades das cadeias poliméricas [BENVENUTTI *et al.*, 2009], levando à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, os quais após secagem formam uma matriz de baixo volume de poros, representado na Figura 4, chamado de gel polimérico [ALFAYA e KUBOTA, 2002].

Figura 4: Esquema da transição sol-gel: formação de gel polimérico (catálise ácida).

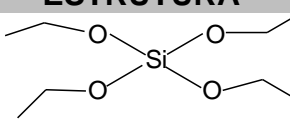
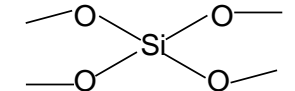


Fonte: adaptada de Alfaya e Kubota, 2002.

Geralmente catalisadores como o ácido clorídrico (HCl) e o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), proporcionam uma cinética lenta da condensação do precursor de sílica, resultando em uma estrutura microporosa. Porém, utilização de ácido fluorídrico (HF) como catalisador, proporciona uma cinética rápida de condensação, reduz o tempo de gelificação e produz uma matriz de sílica mesoporosa [BARROS *et al.*, 2013]. Portanto, dependendo do catalisador, é possível controlar a porosidade da matriz de sílica [BARROS *et al.*, 2013].

O tipo de precursor utilizado durante a síntese influencia a reação e também as propriedades finais do material [OWENS *et al.*, 2016]. Os precursores de sílica mais comumente utilizados são o metiltrimetoxisilano (MTMS) e o tetraetoxisilano (TEOS) [AIROLDI e FARIAS, 2004], cujas estruturas estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1: Precursores alcoxi a base de sílica utilizados no processo de sol-gel.

PRECURSOR	GRUPO SEPARÁVEL (R-)	ESTRUTURA
<b>Tetraetoxisilano (TEOS)</b>	CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> – OH	
<b>Metiltrimetoxisilano (MTMS)</b>	- CH <sub>3</sub>	

Fonte: adaptado Owens *et al.*, 2016.

A utilização do MTMS em relação ao TEOS leva a formação de um material com menor tamanho de poros, menos grupos silanóis na superfície e com uma maior hidrofobicidade [ARRECHE *et al.*, 2015].

## 2.2 Confeção de eletrodos de carbono cerâmico

As propriedades atrativas do método sol-gel levaram a confecção de eletrodo de carbono cerâmico (ECC), o qual foi primeiramente desenvolvido e proposto por Lev e colaboradores em 1994 [LEV *et al.*, 1994], a partir da dispersão do pó de grafite na solução sol-gel [ZHU *et al.*, 2007]. Desde então, estes têm sido largamente estudados e aplicados na determinação de diversas espécies de interesse, tais como ácido ascórbico e dopamina [BARROS *et al.*, 2013; KARIM-NEZHAD *et al.*, 2014], codeína e cafeína simultaneamente [HABIBI *et al.*, 2014], perfenazina [ANJUM *et al.*, 2015] entre muitos outros.

O eletrodo de carbono cerâmico diferencia-se dos outros métodos de preparação de eletrodos devido a sua versatilidade e a sua natureza robusta e duradoura, podendo ser preparado para aplicações específicas ao selecionar um precursor contendo grupos funcionais desejáveis, os quais possibilitam a inserção de grupos específicos na superfície do eletrodo, de modo a modificar a seletividade e sensibilidade destes [EASTCOTT *et al.*, 2011]. Além disso, ainda proporcionam a obtenção de diversas configurações de eletrodos, tais como na forma de pastilhas, incorporação em tubos de vidro, entre outros [SKEIKA *et al.*, 2009]. Esse tipo de eletrodo é gerado através da dopagem de uma matriz de sílica a partir do precursor de silano, obtida pelo método sol-gel, e incorporados a uma fase condutora, proveniente de diferentes materiais de carbono [MÓDOLO *et al.*, 2013], como demonstrado na Figura 5. Vale ressaltar que a porosidade afeta o grau de dispersão e a conectividade das partículas de carbono no interior da matriz de sílica [BARROS *et al.*, 2013].

Figura 5: Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado e posterior dopagem com as partículas de grafite.



Fonte: Skeika *et al.*, 2009.

A literatura traz uma série de exemplos de eletrodos de carbono cerâmico explorando suas versatilidades [MAJIDI *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2015; ERSHAD e AKHOUNDI-YAMCHI, 2014; KARIM-NEZHAD *et al.*, 2013; MÓDOLO *et al.*, 2013; SKEIKA *et al.*, 2010; RABINOVICH E LEV, 2001], tais como diferentes tipos de precursor, catálise ácida ou básica, ou ainda diferentes materiais de carbono.

No trabalho do Módolo e colaboradores, em que é desenvolvido e caracterizado um eletrodo de carbono cerâmico por catálise básica do processo sol-gel. Neste trabalho, foram estudados diferentes parâmetros para a construção do ECC, tais como o método de preparação, o tipo do precursor e o catalisador. Foi verificado que estes parâmetros influenciam diretamente nas propriedades condutoras e nas características mecânicas e morfológicas do ECC e, conseqüentemente, reflete na resposta eletroquímica. Pelos resultados obtidos, concluiu-se que a melhor resposta foi obtida pelo ECC preparado por catálise básica, em que foram empregados 35  $\mu\text{L}$  de hidróxido de sódio (NaOH), numa proporção 60/40 (*m/v*, grafite / precursor), e utilizando MTMS como precursor. Este eletrodo apresentou uma estrutura porosa, proporcionando maior reversibilidade e melhor definição dos picos voltamétricos [MÓDOLO *et al.*, 2013].

Em outro trabalho, Ershad e Akhouni-Yamchi desenvolveram um eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanotubos de carbono e complexo Rh (III) terpiridina, e aplicaram na oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. Neste trabalho, os autores fizeram uma comparação do comportamento eletroquímico do eletrodo desenvolvido, com um ECC modificado com MWCNT e com um eletrodo de carbono vítreo. Como resposta, o eletrodo modificado com o complexo de Rh(III) terpiridina e nanotubos de carbono apresentou maior pico de oxidação em relação aos demais eletrodos estudados, demonstrando que este eletrodo apresenta excelente comportamento eletroanalítico frente à oxidação do ácido ascórbico [ERSHAD E AKHOUNDI-YAMCHI, 2014].

Skeika *et al.* otimizou as condições de preparo de ECC utilizando planejamento fatorial, com diferentes parâmetros de preparação, como o tipo de precursor (TEOS ou MTMS), a quantidade de catalisador (HCl) e a proporção grafite/precursor. Os eletrodos obtidos foram caracterizados por voltametria cíclica na presença de ferrocianeto de potássio. A melhor resposta voltamétrica foi obtida pelo ECC preparado com 15  $\mu\text{L}$  de HCl, proporção 60/40 (*m/v*, grafite/precursor) e



MTMS como precursor, o qual obteve uma maior sensibilidade de corrente e reversibilidade na resposta eletroquímica em relação aos demais eletrodos [SKEIKA *et al.*, 2010].

A confecção de ECC leva em consideração a utilização de diferentes parâmetros: precursor, solvente, catalisador e material condutor (materiais carbonáceos). A possibilidade de variação de cada um deles influencia nas propriedades morfológicas e na resposta eletroquímica, o que abre caminho para a construção de eletrodos com propriedades únicas para cada ECC gerado, possibilitando aprimorar as características de sensores já desenvolvidos, bem como aumentar a seletividade para cada analito específico. Levando em consideração os exemplos citados, pode-se verificar que Módolo e colaboradores exploraram a catálise básica, obtendo um ECC que apresentou maior reversibilidade em relação à catálise ácida, fato que os autores atribuíram à estrutura mais porosa obtida pelo catalisador básico. Os autores Ershad e Akhoundi-Yamchi, ao modificarem o material condutor com a adição de MWCNT e um complexo de terpiridina-Rh(III), desenvolveram um eletrodo mais sensível e seletivo para a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico quando comparado com um eletrodo de carbono vítreo. Skeika *et al.* demonstraram em seus estudos, através de planejamento fatorial, que realmente a modificação dos parâmetros influencia de maneira significativa no resultado final. Dessa forma, o que tem sido observado na literatura é que a escolha dos parâmetros de preparação dos ECC vai depender principalmente das características específicas desejadas para aplicação destes eletrodos.

Portanto, esse método traz, além das características já citadas, vantagens em relação a outros métodos de modificação (como adsorção ou formação de filmes poliméricos), pois não ocorre processo de lixiviação, e a renovação da superfície é realizada por um simples polimento. Além disso, a incorporação de materiais de carbono a um material de sílica ocasiona vantagens como a combinação de um material poroso de alta área superficial com a condutividade elétrica, alcançando-se um eletrodo de superfície renovável, similar ao eletrodo de pasta de carbono, porém mais robusto e possuindo alta estabilidade química, térmica e mecânica [BARROS *et al.*, 2013].

Em relação aos diversos fatores de preparação do ECC, pode-se enfatizar o material condutor. Tradicionalmente, os ECC são desenvolvidos com grafite, porém

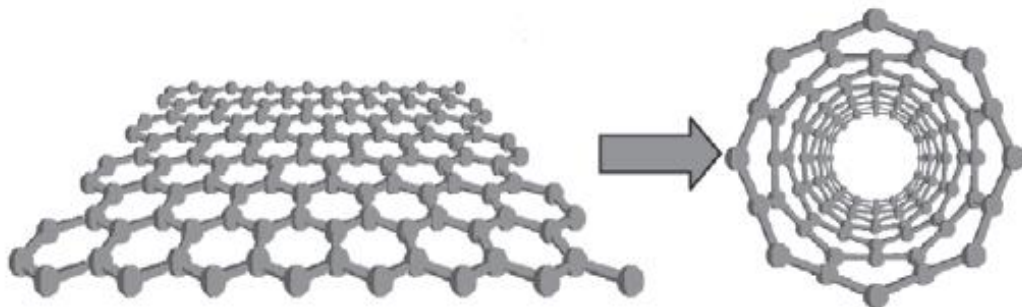
existe a possibilidade de substituição deste por outros materiais carbonáceos, tais como o carbono vítreo, o grafeno, o CNT, entre outros.

Dentre esses materiais carbonáceos, os CNT tem se destacado, pois são conhecidos por estarem entre as fibras mais fortes e resistentes [BOSE e KUMAR, 2015], além disso, apresentam notáveis propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas [SOUZA e FAGAN *et al.*, 2007]. Por isso, os CNT possuem alta estabilidade à variação de temperaturas, alta resistência mecânica, bem como grande condutividade térmica e elétrica [TÎLMACIU e MORRIS, 2015].

### 2.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez nas décadas de 50 [ZHANG *et al.*, 2016] e estudados a nível atômico em 1991 por Sumio Iijima [IJIMA, 1991]. Eles são constituídos de ligações carbono-carbono com hibridização  $sp^2$ , o que lhes conferem uma resistência extremamente elevada [ZARBIN e OLIVEIRA, 2013]. Eles são formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em torno do seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas [LIU *et al.*, 2012] (Figura 6), possuindo a faixa de diâmetros de poucos angstroms a dezenas de nanômetros, e podem ter comprimento variável, acima de várias centenas de micrometros, dependendo do método de produção [HERBEST *et al.*, 2004; ALLEGRI *et al.*, 2016].

Figura 6: Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafeno.

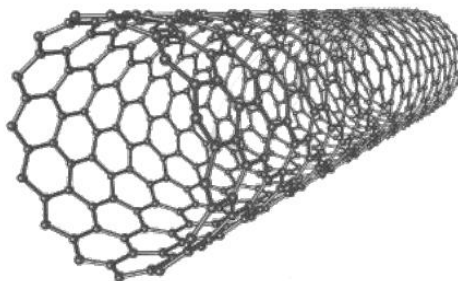


Fonte: Souza e Fagan, 2007.

Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos de carbono, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013].

Nanotubos de carbono de paredes simples são formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013], representado na Figura 7, as quais apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, com o comprimento do tubo podendo ser milhões de vezes maiores [VARSHNEY *et al.*, 2014; ZARBIN, 2007].

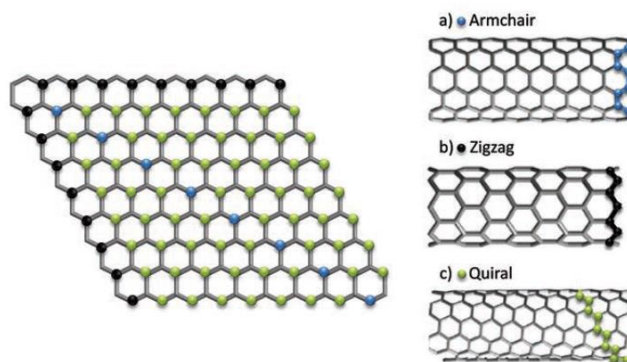
Figura 7: Representação esquemática de um nanotubo de parede simples.



Fonte: Varshney, 2014.

O ângulo de torção que a folha de grafeno é enrolada e o diâmetro do tubo definem a quiralidade do SWCNT, que controla suas propriedades eletrônicas, óticas, térmicas, mecânicas e magnéticas [ZHANG *et al.*, 2016]. A estrutura atômica pode ser de três tipos: *armchair*, *zig-zag* e *chiral* [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013] e, dependendo da estrutura, os nanotubos de carbono podem se comportar como metais ou semicondutores [ZHU *et al.* 2007]. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair* apresentam características metálicas (são condutores), enquanto que os dos tipos *zig-zag* e *chiral* podem apresentar características metálicas ou de semicondutores [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013]. Na Figura 8 estão mostrados os diferentes tipos de estruturas atômicas dos SWCNT.

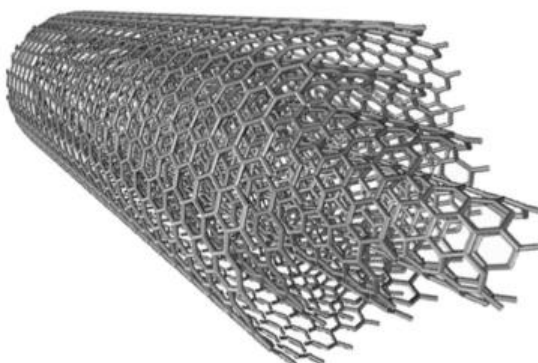
Figura 8: Estrutura atômica dos SWCNT, (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral.



Fonte: Pastrana-Martínez *et al.*, 2013

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Figura 9) consistem de 2 a 40 camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm e normalmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm com comprimentos maiores que 10 micrometros [ZARBIN, 2007], as quais são estabilizadas por forças de van der Waals entre camadas adjacentes [LIU *et al.*, 2012].

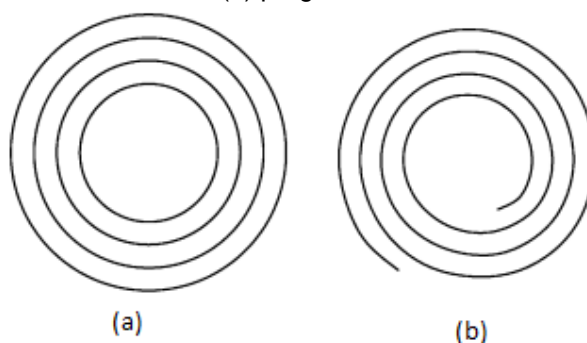
Figura 9: Representação esquemática de um nanotubo de parede múltipla.



Fonte: Zannotti *et al.*, 2016.

Os MWCNT podem ser descritos por dois modelos. No modelo *Matrioska* (boneco russo) (Figura 10a), as folhas de grafeno estão dispostas em cilindros concêntricos, como se fossem um nanotubo de parede simples dentro de um nanotubo de parede simples maior. Já no modelo pergaminho (Figura 10b), uma única folha de grafeno é enrolada em torno de si, assemelhando-se a um rolo de pergaminho ou a um jornal enrolado. A distância intercalar dos MWCNT é de aproximadamente de 0,33 nm [VARSHNEY, 2014].

Figura 10: Representação esquemática do modelo de enrolamento da folha de grafeno (a) matrioska e (b) pergaminho.



Fonte: Adaptada Belin e Epron, 2005.

Independente do modelo, os nanotubos de carbono de parede múltipla sempre apresentam condutividade metálica [ZANNOTTI *et al.*, 2016].

Devido aos arranjos atômicos dos átomos de carbono [KAUSHIK E MAJUMDER, 2015], as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas são únicas nos nanotubos de carbono [SADEH, H. e SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, 2015]. A seguir estão descritas cada uma destas propriedades.

**Propriedades mecânicas:** em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade, os CNT são os materiais com estrutura mais robusta conhecida, resultado das ligações  $sp^2$  formadas entre os átomos de carbono, no qual cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos vizinhos [VARSHNEY, 2014, KAUSHIK e MAJUMDER, 2015]. Esta resistência é associada a uma rara propriedade de flexibilidade, pois os nanotubos podem ser dobrados, tensionados e flexionados sem que haja destruição de sua estrutura [ZARBIN e OLIVEIRA, 2013].

**Propriedades elétricas:** os nanotubos de carbono podem ser caracterizados por um conjunto de propriedades elétricas – resistência, capacitância e indutância – que surgem nas estruturas intrínsecas dos nanotubos e sua interação com outros objetos [VARSHNEY, 2014]. A quiralidade da folha de grafeno determina a condutividade das interligações dos CNT, podendo exibir propriedades semicondutoras ou condutoras [KAUSHIK E MAJUMDER, 2015]. No caso dos CNT com propriedades condutoras, o elétron  $\pi$  delocalizado doado por cada átomo é livre para se mover sobre toda a estrutura, apresentando condutividade elétrica de tipo metálico [DAS, 2013], o que torna os nanotubos de carbono um material altamente condutor [KAUSHIK E MAJUMDER, 2015].

**Propriedades térmicas:** as propriedades térmicas dos CNT estão diretamente relacionadas com as propriedades elétricas. Eles são bons condutores térmicos ao longo do tubo [DAS, 2013], uma vez que transporte eletrônico nos nanotubos metálicos ocorre sem dispersão, permitindo a condução de corrente através do nanotubo sem que exista aquecimento [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013]. Ao mesmo tempo são bons isolantes na lateral ao longo do tubo, portanto, espera-se que nanotubos de carbono que possuam poucos defeitos tenham baixos coeficientes de expansão térmica [VARSHNEY, 2014].

**Propriedades ópticas:** as propriedades ópticas estão relacionadas com a natureza quase unidimensional dos nanotubos de carbono [VARSHNEY, 2014]. A estrutura curva com diâmetro reduzido dos nanotubos confina os elétrons da folha de grafeno em uma única dimensão (o comprimento do tubo). Este confinamento unidimensional modifica a estrutura de bandas dos nanotubos em que a possibilidade de transições entre estas singularidades lhes confere propriedades ópticas únicas, que também são dependentes da ‘quiralidade’ e do diâmetro dos nanotubos [ZARBIN e OLIVEIRA, 2013]. Em estudos teóricos, a atividade óptica de nanotubos quirais desaparece quando estes se tornam maiores [VARSHNEY, 2014].

Por apresentar propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas próprias, pode se atribuir aos nanotubos de carbono uma infinidade de aplicações, por isso é considerado um material estratégico.

#### **2.4 Eletrodos de carbono cerâmico com CNT utilizados como sensores eletroquímicos**

A incorporação de nanotubos de carbono em uma matriz de sílica aprimora as qualidades dos sensores eletroquímicos, pois integra as vantagens da técnica sol-gel, incluindo a simplicidade de preparação, porosidade ajustável, inércia química e estabilidade mecânica, com as características eletroquímicas favoráveis dos nanotubos de carbono [MAJIDI *et al.*, 2007]. A presença de nanotubos de carbono como material em eletrodos, em comparação com outros materiais de carbono tais como carbono vítreo e HOPG (camadas de folhas de grafeno prensadas), incorporam características “especiais”, como propriedades eletrocatalíticas e alta sensibilidade para detecção amperométrica [DUMISTRECO *et al.*, 2009]. Os CNT,

quando utilizados como materiais de eletrodos, são capazes de promover a transferência de elétrons em reações eletroquímicas [GHOREISHI *et al.*, 2014], resultando em aumento da condutividade elétrica. Além disso, esses apresentam alta resistência mecânica [ABBASPOUR e GHAFFARINEJAD, 2010], bem como alta estabilidade [ZHU *et al.*, 2007].

Vários trabalhos têm sido reportados na literatura empregando a incorporação de nanotubos de carbono, tanto de nanotubos de parede simples quanto nanotubos de parede múltipla, em eletrodo de carbono cerâmico, em que a modificação pode ocorrer tanto na superfície como no *bulk* do ECC [MAJIDI *et al.*, 2016; HABIBI *et al.*, 2014; PRASAD *et al.*, 2011; HABIBI *et al.*, 2011, ABBASPOUR e GHAFFARINEJAD, 2010; ZHU *et al.*, 2007]. Dentre eles, pode-se citar o artigo de Zare e colaboradores [ZARE *et al.*, 2009], em que os autores desenvolveram um ECC seguindo o procedimento descrito por Lev e colaboradores, porém substituíram o grafite por MWCNT, obtendo um eletrodo denominado MWCNT-CCE. A superfície do MWCNT-CCE foi modificada por imersão em uma solução de um derivado da indenodiona dissolvida em DMSO, formando uma fina película (filme), e designado por IMWCNT-CCE, o qual foi utilizado na determinação da hidrazina. A oxidação eletrocatalítica da hidrazina na superfície do IMWCNT-CCE foi estudada por VC. Para comparação, os autores utilizaram um ECC preparado com grafite modificado com o derivado da indenodiona (IMCCE). Foi observada uma maior  $I_{pa}$  para o IMWCNT-CCE em relação ao IMCCE, comportamento que os autores atribuíram à presença de MWCNT [ZARE *et al.*, 2009].

Anjum e colaboradores construíram um eletrodo de carbono cerâmico com nanotubos modificado com  $Ru(phen)^{3+}_2$  e utilizaram para análises por eletroquimioluminescência para detecção de perfenazina. Para efeito de comparação da eficácia da presença dos nanotubos de carbono no eletrodo de carbono cerâmico modificado com  $Ru(phen)^{2+}_3/Nafion$ , os autores utilizaram um ECC similar, porém utilizando grafite como material de carbono, onde compararam os resultados de ambos os eletrodos por voltametria cíclica na presença de solução tampão PBS pH 7,0. Os resultados mostraram maior corrente de pico quando há presença de NTC, indicando que estes podem facilitar o processo de transferência de elétrons [ANJUM *et al.*, 2015].

Abbaspour e Ghaffarinejad também desenvolveram um ECC com nanotubos de carbono como material condutor, porém, submetem o mesmo a secagem em micro-ondas. Como resultado, obtiveram apenas uma pequena melhora na resposta do eletrodo de carbono cerâmico à base de nanotubos de carbono e submetido às micro-ondas (designado MW-CNCE), com aumento de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  de aproximadamente 4,0  $\mu A$  e 3,8  $\mu A$ , respectivamente, quando comparado ao que não foi submetido a esta secagem (CNCE) [ABBASPOUR e GHAFARINEJAD, 2010].

Zhu *et al.* confeccionaram e otimizaram um eletrodo de carbono cerâmico utilizando MWCNT como material condutor (NCE) e utilizaram, para comparação das respostas voltamétricas, um ECC com grafite (CCE). Como resposta, encontraram valores de, aproximadamente,  $I_{pa} = 18 \mu A$  e  $I_{pc} = 16 \mu A$  para o NCE e de  $I_{pa} = 10 \mu A$  e  $I_{pc} = 8 \mu A$  para o CCE, bem como uma menor variação do potencial de pico [ZHU *et al.*, 2007].

Prasad e colaboradores [PRASAD *et al.*, 2011] desenvolveram um eletrodo de carbono cerâmico a base de MWCNT e modificado com o polímero benzil N,N-dietilditiocarbamato (BDC) por impressão molecular (designado MWCNTs-CE) para detectar traços de dopamina (DA) em amostras de soro sanguíneo, líquido cefalorraquidiano e amostras farmacêuticas. Os resultados obtidos foram comparados com eletrodo de carbono cerâmico (ECC) e com eletrodo de carbono cerâmico à base de nanotubos de carbono de parede múltipla (CCE/MWCNTs). A inclusão de MWCNT ao ECC apresentou uma melhora no desempenho eletroquímico, quando comparado ao ECC preparado com grafite, porém, a inserção de grupos vinílicos provenientes do polímero tornaram o eletrodo mais seletivo para detecção de DA. Portanto, o MWCNTs-CE apresentou uma maior seletividade e sensibilidade para detecção da DA [PRASAD *et al.*, 2011].

Uma outra forma de modificar eletrodos de carbono cerâmico é a partir da formação de filmes. Habibi *et al.* [HABIBI *et al.*, 2011] modificaram o ECC com um filme do SWCNT (designado SWCNT/CCE), e outro com o MWCNT (designado MWCNT/CCE) para determinação eletroquímica de acetaminofeno. Na comparação entre estes eletrodos, a melhor resposta eletroquímica foi obtida para o eletrodo modificado com SWCNT, fato que os autores atribuíram as diferentes propriedades dos SWCNT em relação aos MWCNT, em que o SWCNT/CCE apresentou uma



estrutura mesoporosa, resultando em uma área eletroativa maior, aumentando a transferência de carga na interface eletrodo/solução [HABIBI *et al.*, 2011].

Em outro trabalho, Habibi *et al.* [HABIBI *et al.*, 2014] utilizaram um ECC modificado com SWCNT (designado como SWCNT/CCE) para a determinação da codeína (CO) e cafeína (CF) simultaneamente. Este eletrodo apresentou uma excelente atividade catalítica para a oxidação eletroquímica destas espécies, exibindo dois picos anódicos em 1,05 e 1,38 V (vs. eletrodo calomelano saturado) para CO e CF, respectivamente. O SWCNT/CCE apresentou boa estabilidade, reprodutibilidade e repetibilidade [HABIBI *et al.*, 2014].

Majidi *et al.* [MAJIDI *et al.*, 2016] confeccionaram um ECC e modificaram a superfície com MWCNT e 1- (ferrocenil butil) -3-metilimidazólio tetrafluoroborato (Fc-IL), o qual foi designado (Fc-IL/MWCNTs). Após otimização de parâmetros operacionais (pH da solução, volume de líquido iônico e quantidade de CNT), os autores aplicaram o Fc-IL/MWCNTs para determinação da hidrazina em uma faixa de concentração de 0,96-106,10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , atingindo um limite de detecção de 0,64  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O eletrodo modificado apresentou boa seletividade, alta repetibilidade, com valor médio de  $I_p = 3,21 \mu\text{A}$  após cinco medidas e desvio padrão relativo de 1,8%. Demonstrou também possuir excelente reprodutibilidade, atingindo um desvio padrão relativo de 3,3% [MAJIDI *et al.*, 2016].

Um ECC modificado com uma película compósita feita de óxido de cobre (CuO), polipirrol oxidado (OPpy) e MWCNT foi desenvolvido por Yu e colaboradores [Yu *et al.*, 2015] para a detecção não enzimática de glicose. Este sensor foi preparado seguindo quatro etapas. Na primeira etapa, 10  $\mu\text{L}$  de uma solução de MWCNT/água foi dispersa sobre a superfície de um ECC previamente confeccionado, deixada à temperatura ambiente para evaporação da água, obtendo-se o eletrodo modificado MWCNT/CCE. Na segunda etapa, um filme fino de polipirrol foi depositado no MWCNT/CCE por voltametria cíclica, a partir de uma solução de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de pirrol e 0,10  $\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Em seguida, o eletrodo foi oxidado em solução 0,20  $\text{mol L}^{-1}$  de NaOH, em potencial constante de + 0,8 V, até não se observar mais mudança de corrente. Após lavagem com água, nanopartículas de óxido de cobre foram depositadas eletroquimicamente na superfície do eletrodo, a -1,0 V, a partir de uma solução contendo 0,10  $\text{mol L}^{-1}$  de KCl, 10  $\text{mmol L}^{-1}$  e  $\text{CuCl}_2$  e 30  $\text{mmol L}^{-1}$  de EDTA. Este eletrodo foi denominado

CuO/OPpy/MWCNTs/CCE. A atividade eletrocatalítica do CuO/OPpy/MWCNTs/CCE para a oxidação da glicose foi investigada por voltametria cíclica, obtendo uma melhor corrente quando comparado com sensores designados por CuO/MWCNTs/CCE, CuO/OPpy/CCE e CuO/CCE. Este sensor também demonstrou possuir elevada atividade eletrocatalítica, sensibilidade, estabilidade, boa reprodutibilidade e excelente seletividade, respostas que os autores atribuíram a alta taxa de transferência de elétrons promovida pelos MWCNT e alta atividade catalítica fornecida pelas nanopartículas de CuO. A principal vantagem deste eletrodo é a detecção não enzimática da glicose. Entretanto, este eletrodo possui como desvantagem o grande número de etapas para confeccioná-lo, bem como a modificação por filme de MWCNT, o que o torna mecanicamente instável [Yu *et al.*, 2015].

A maioria dos trabalhos descritos da literatura sobre ECC modificados com NTC descrevem a modificação dos mesmos a partir da formação de camada superficial (filmes) sobre a superfície destes eletrodos. No entanto, a modificação apenas na superfície possui instabilidade mecânica, em relação à incorporação no *bulk* do ECC. Incorporando os CNT no *bulk*, a superfície pode ser renovada por simples polimento e o eletrodo pode ser imerso em soluções por um longo período de tempo sem diminuição significativa na sua estabilidade [ZHU *et al.*, 2007; ANJUM *et al.*, 2015].

Variações na condutividade, fluorescência, propriedades ópticas, impedância, piezoelectricidade, mudanças espectroscópicas, dentre outras, em função da adsorção de moléculas alvo nas paredes dos nanotubos são facilmente detectáveis, o que acarreta em sensores com baixíssimos limites de detecção e alta seletividade [ZARBIN E OLIVEIRA, 2013]. Além disso, estes por serem sensíveis e seletivos podem ser utilizados para diversos fins, inclusive monitoramento de diversos fármacos [KARIN-NIEZAR *et al.*, 2014; HABIBI e POURNAGHI-AZAR, 2010; ZHU *et al.*, 2007].

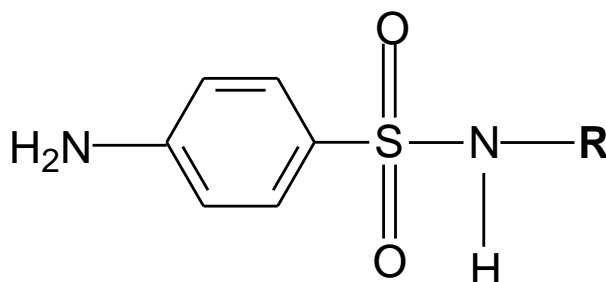
## 2.5 Sulfonamidas

Sulfonamidas (SF), ou simplesmente sulfas, são uma família de drogas sintéticas utilizadas farmacologicamente como agentes antimicrobianos para

tratamento de infecções humanas e animais [RAJENDIRAN e THULASIDHASAN, 2015]. Esta classe de antibióticos foi selecionada como analito neste trabalho.

A estrutura geral das SF, apresentada na Figura 11, consiste em um grupo 4-aminobenzenosulfonamida covalentemente ligado a outro grupamento (R), geralmente um heterociclo, através do átomo de nitrogênio [CONZUELO *et al.*, 2012].

Figura 11: Estrutura química geral das sulfonamidas.



Fonte: adaptada Baran *et al.*, 2011.

Dentro desta classe de antibióticos estão inclusos os fármacos sulfacetamida sódica (SFC) - IUPAC: N-[(4-aminofenil)sulfonil]acetamida) e sulfadiazina (SFD) - IUPAC: 4-amino-N-2-pirimidinilbencenosulfonamida), sendo que a SFC é um antibiótico bacteriostático de amplo espectro usado no tratamento de várias infecções da conjuntiva e da córnea causada por diversas bactérias [TORRES *et al.*, 2008] e a SFD tem várias aplicações como agente antibacteriano sistêmico, por exemplo, na oftalmologia para tratamento de tracoma e toxoplasmose ocular [BRAGA *et al.*, 2010].

Apesar das SFs apresentarem uma baixa toxicidade para humanos, a dosagem excessiva pode causar efeitos indesejáveis como desordem nos sistemas excretor e digestório ou ainda reações alérgicas em pacientes hipersensíveis [LIMA *et al.*, 2011]. Ademais, as SFs podem permanecer no ambiente e passar por processos de bioacumulação, levando a um aumento dos efeitos tóxicos [BARAN *et al.*, 2011]. Conseqüentemente, as maiores concentrações de SF permitidas em alimentos foram estabelecidas em regulamentos administrativos, por exemplo, no Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) onde recomenda-se um limite máximo de  $100 \mu\text{g kg}^{-1}$  em alimentos de origem animal, tendo como referência o Mercosul (PAMVET-ANVISA, 2009). Portanto, tornar-se necessário o

desenvolvimento de técnicas altamente sensíveis, rápidas e confiáveis para determinação destas drogas [YADAV *et al.*, 2014].

Levando-se em consideração esta necessidade, vários métodos de análise de sulfas são descritos na literatura, tais como a utilização de método de cromatografia líquida de ultra-desempenho acoplada a espectrometria de massa em tandem (UPLC-MS / MS) [KIVRAK *et al.*, 2016], cromatografia líquida alto desempenho (HPLC) [JEN *et al.*, 1998], cromatografia líquida e espectrofotométrica [SALAMI e QUEIROZ, 2011], fluorescência induzida fotoquimicamente [PENA *et al.*, 1994; MAHEDERO *et al.*, 2002], entre outros, porém a maioria destas técnicas apresentam desvantagens tais como alto custo, preparação complexa da amostra, utilização de vários solventes orgânicos e longo tempo de análise [YADAV *et al.*, 2014].

Por outro lado, os métodos eletroquímicos trazem vantagens tais como rápida detecção, possuírem baixo custo com alta precisão e limite de detecção baixo [GHOREISHI *et al.*, 2014].

A oxidação eletroquímica das sulfonamidas amino substituídas ocorre no grupo amino primário (-NH<sub>2</sub>) e a redução ocorre no grupo sulfonamida (-SO<sub>2</sub>NH-) [LAHCEN *et al.*, 2016]. Entretanto, Joseph e Kumar afirmam que esta redução é difícil de ocorrer, pois ocorrem em potenciais bem negativos [JOSEPH e KUMAR, 2010]. O potencial em que ocorre a redução depende da natureza do grupo R, fazendo com que estes variem de composto para composto [SOUZA *et al.*, 2008; MSAGATI e NGILA, 2002]. Em contraste, devido à localização do grupo amino, o grupo R exerce pouca ou nenhuma influência no potencial de oxidação [BRAGA *et al.*, 2010], que sofre pouca variação [MSAGATI e NGILA, 2002]. Portanto, os potenciais em que as sulfas são oxidadas geralmente são próximos, enquanto os potenciais de redução dependem da sua estrutura.

Levando em consideração estes fatos, vários trabalhos vêm sendo descritos na literatura utilizando diversos tipos de eletrodos para determinação de Sulfonamidas [CALAÇA *et al.*, 2014; KHAZALPOUR e NEMATOLLAHJ, 2015; HONG *et al.*, 2012; PREECHAWORAPUN *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2016]. Por exemplo, Lima *et al.* utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com o polissacarídeo sulfatado porfirana (designado como EPC/PFR) na determinação de sulfacetamida e sulfadiazina pela técnica de voltametria de onda quadrada. A partir desta técnica, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de

0,75 e 2,51  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para a SFC e 1,47 e 4,91  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para a SFD foram encontrados. Além de boa sensibilidade, o EPC/PFR mostrou vantagens tais como estabilidade e reprodutibilidade, permitindo que o mesmo fosse aplicado para a determinação dos fármacos estudados em amostras reais de medicamentos [LIMA *et al.*, 2016].

Rajendiran e Thulasidhasan investigaram a interação da albumina do soro bovino (BSA) e DNA base (adenina) com a sulfapiridina (SP) e sulfadiazina (SD) utilizando uma abordagem comparativa de diferentes técnicas, dentre as quais a Espectroscopia de UV-VIS, Fluorescência, estudos de *docking* molecular e voltametria cíclica (VC). Os resultados obtidos a partir destas indicaram que o BSA interage com os grupamentos piridina e pirimidina das moléculas SP e SD. Em particular, pela VC, foi observado um menor deslocamento dos potenciais de pico e um decréscimo das correntes de oxidação. Em síntese, todas as análises estudadas indicaram que a droga SP interage mais fortemente com BSA/adenina em comparação a SD [RAJENDIRAN e THULASIDHASAN, 2015].

Outro trabalho foi desenvolvido por Hong; Zhu e Zhang [HONG *et al.*, 2012], no qual os autores determinaram SFD em amostras de urina por meio de cronoamperometria, utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNT, tetrafluoretileno sulforado (Nafion<sup>®</sup>) e ftalocianina de cobalto. Foi observado que os eletrodos modificados apresentaram maior sensibilidade à oxidação do analito em relação ao eletrodo sem modificação. Os eletrodos modificados apresentaram resposta linear com o aumento da concentração do analito, na faixa de 0,5 a 43,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção igual a 0,17  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . As percentagens de recuperação para as análises em amostras reais estiveram na faixa de 88,0 a 92,8%, demonstrando ser eficiente o método de aplicação desenvolvido pelos autores.

Também pode-se citar o trabalho desenvolvido por Braga *et al.* onde a SFD foi quantificada em amostras de produtos farmacêuticos utilizando a voltametria de onda quadrada (VOQ), obtendo-se um sinal analítico por redução sobre eletrodo de carbono vítreo. A curva analítica foi obtida na faixa de concentração entre 62,7 e 340  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e o limite de detecção foi de 10,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os valores de recuperação indicaram que a composição da matriz não interfere nos resultados analíticos. Os

resultados indicaram eficácia no método aplicado pelos autores [BRAGA *et al.*, 2010].

Souza e colaboradores utilizaram um eletrodo de diamante dopado com boro para a determinação de sulfadiazina e sulfametoxazol, quantificados independentemente, em formulações farmacêuticas por voltametria de onda quadrada, onde ambos analitos apresentaram um pico irreversível de oxidação em torno de +1,1 V. A faixa linear encontrada foi de 8,01 a 119  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para a sulfadiazina e 6,10 a 60,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para a sulfametoxazol, com limite de detecção de 2,19 e 1,15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  respectivamente [SOUZA *et al.*, 2008].

Porém, até o presente momento não se encontrou nenhum trabalho referente a eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla sendo aplicado a essa classe de fármacos. Portanto, a detecção de SFC e SFD por reação de oxidação utilizando o ECC/MWCNT será estudado neste trabalho.

## **2.6 Métodos de caracterização eletroquímica**

Os métodos eletroanalíticos podem oferecer uma série de vantagens, tais como seletividade e especificidade das determinações pela oxirredução das espécies analíticas de interesse, grande sensibilidade e baixos limites de detecção, entre outras [PACHECO *et al.*, 2013]. Entretanto, uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo [SOUZA *et al.*, 2003].

Existem diversas técnicas de caracterização eletroquímica e voltamétricas que são utilizadas para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, tais como a voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV). Nos próximos itens estão descritos os princípios básicos das técnicas eletroquímicas utilizadas para caracterizar os

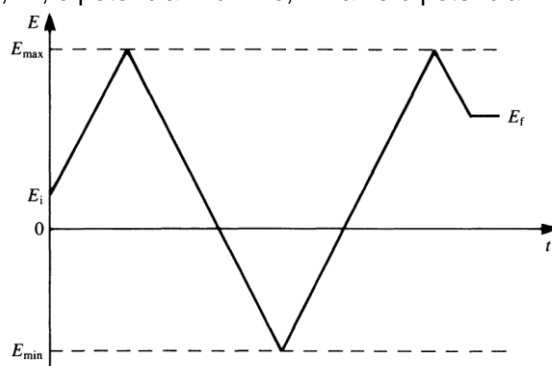
eletrodos de carbono cerâmico utilizados neste trabalho, tais como a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica.

### 2.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais amplamente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos.

Nesta técnica, um sinal de excitação de potencial variável é aplicado no eletrodo de trabalho presente na cela eletroquímica, utilizando um potenciostato, o qual é medido relativamente a um eletrodo de referência, no qual não há fluxo de corrente, e o circuito é completado por um contra-eletrodo [HOLLER *et al.*, 2009; WANG, 2000]. O potencial varia entre dois valores, variando linearmente até um valor máximo e retornando linearmente com a mesma inclinação para o valor de origem, denominado potencial de inversão, resultando em um sinal de excitação na forma triangular, como mostra a Figura 12. O ciclo de excitação é repetido inúmeras vezes, enquanto a corrente é registrada em função do tempo [HOLLER *et al.*, 2009; WANG, 2000; BRETT e BRETT, 1993]. A velocidade de varredura do potencial ( $v$ ),  $v = dE / dt$ , é uma variável extremamente importante, pois é ela que determina a escala de tempo da medida, podendo ser da ordem de  $mV s^{-1}$  a  $V s^{-1}$  [SILVA, 1998; FONSECA *et al.*, 2015].

Figura 12: Variação de potencial aplicado com tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial,  $E_i$ , o potencial final,  $E_f$ , o potencial máximo,  $E_{max}$  e o potencial mínimo,  $E_{min}$ .

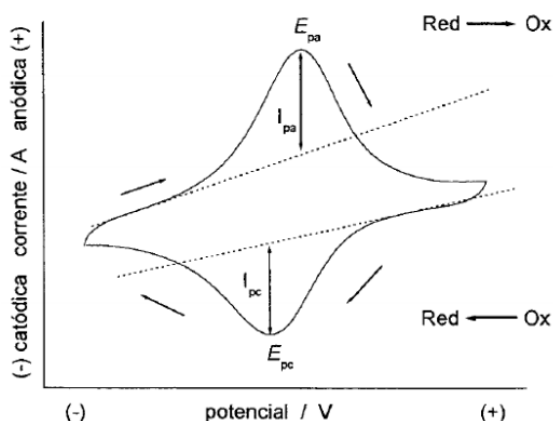


Fonte: Brett e Brett, 1993.

Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial ( $E$ ) e o parâmetro medido é a corrente resultante ( $i$ ), ou seja,  $i = f(E)$  [PACHECO *et al.*, 2013]. O gráfico da

corrente *versus* potencial é denominado Voltamograma Cíclico (VC), a partir do qual é possível obter os principais parâmetros de análise em voltametria cíclica, que são o potencial de pico catódico,  $E_{pc}$ , o potencial de pico anódico,  $E_{pa}$ , a corrente de pico catódica,  $I_{pc}$ , e a corrente de pico anódica,  $I_{pa}$  [HOLLER *et al.*, 2009; WANG, 2000]. A Figura 13 ilustra a resposta de um par redox reversível durante um único ciclo de potencial [WANG *et al.*, 2001].

Figura 13: Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos a partir do mesmo. As linhas tracejadas são referentes à corrente capacitiva.



Fonte: Brett e Brett, 1998.

De acordo com a Figura 13, quando o valor de potencial se desloca no sentido dos potenciais mais positivos se obtém a faixa anódica da curva, que é relativo ao processo de oxidação, porém quando o deslocamento ocorre no sentido dos potenciais mais negativos (ou menos positivos), se obtém a faixa catódica, associado a processos de redução [BRETT e BRETT, 1998; FONSECA *et al.*, 2015].

Os VC podem apresentar um ou vários picos [FONSECA *et al.*, 2015]. Estes picos estão associados aos processos redox, e podem ser descritos por:



Em que o O representa as espécies oxidadas, R representa as espécies reduzidas e n representa o número de elétrons envolvidos no processo redox [BARD e FAULKNER, 2001].

A forma do voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em estudo sofre na superfície do eletrodo, podendo ser relativos a



sistemas reversíveis, sistemas quasi-reversíveis e sistemas irreversíveis [BRETT e BRETT, 1993; PACHECO *et al.*, 2013].

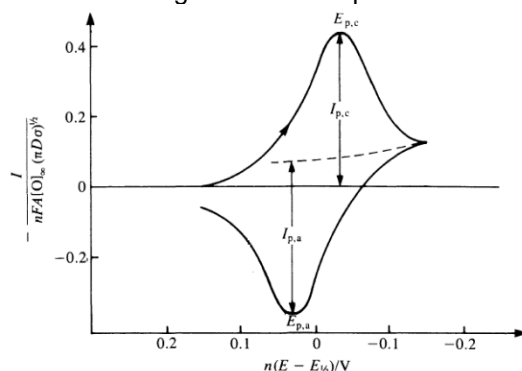
Um processo é classificado como reversível quando a velocidade de transferência de carga ( $K_s$ ) é tão elevada ( $K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ) que se estabelece um equilíbrio dinâmico à superfície do eletrodo [SILVA, 1998; PACHECO *et al.*, 2013]. As concentrações de superfície dependem apenas do potencial do eletrodo, ou seja, apenas a transferência de massa controla o processo, portanto, pode ser representado pela equação de Nernst (equação 2) [SILVA, 1998; PACHECO *et al.*, 2013]:

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln C_{\text{ox}}/C_{\text{red}} \quad (\text{equação 2})$$

em que  $E^\circ$  é o potencial padrão da reação,  $R$  é a constante dos gases ( $8,315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta ( $298,2 \text{ K}$ ),  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) e  $C_{\text{ox}}$  e  $C_{\text{red}}$  são as concentrações superficiais das espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente [BARD e FAULKNER, 2001].

A Figura 14 representa um VC típico de sistema reversível.

Figura 14: Voltamograma cíclico típico de sistemas reversíveis.



Fonte: adaptada de Brett e Brett, 1998.

Em sistemas reversíveis, o potencial redox ( $E^\circ$ ) está centrado entre  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  (equação 3) [SILVA, 1998]:

$$E^\circ = (E_{pc} + E_{pa}) / 2 \quad (\text{equação 3})$$

O número de elétrons ( $n$ ) transferidos na reação do eletrodo pode ser determinado pela separação entre os potenciais de pico (equação 4), em que quando a separação entre  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  é aproximadamente 0,059 V, o processo envolve a transferência de 1 elétron [SILVA, 1998].

$$E = E_{pa} - E_{pc} = 0,059 / n \quad (\text{equação 4})$$

A diferença entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  ( $\Delta E_p$ ) permanece constante à medida que a velocidade de varredura do potencial aumenta [ANDRADE *et al.*, 2004], logo, o potencial redox é independente da velocidade de varredura e da concentração das espécies eletroativas [SILVA, 1998]. A intensidade da corrente de pico (em ampéres) pode ser obtida pela equação de Randles-Sevcik (equação 5) [BARD e FAULKNER, 2001]:

$$I_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (\text{equação 5})$$

sendo que

$n$  é o número de elétrons envolvidos no processo

$A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D_0$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$C_0$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

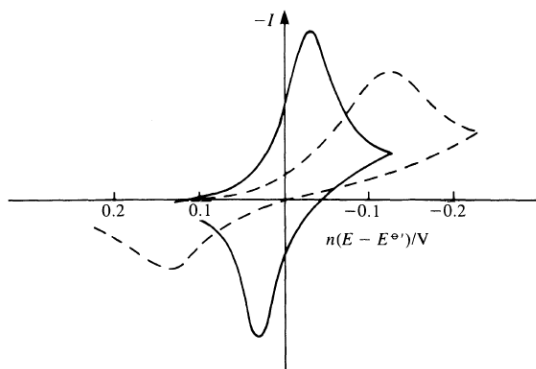
$v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ).

Outra característica de sistemas reversíveis são a dependência da  $I_p$  com a raiz quadrada da velocidade de varredura [ANDRADE *et al.*, 2004], em que a corrente de pico é diretamente proporcional à concentração e ao fator  $v^{1/2}$  [SILVA, 1998]. A razão entre a  $I_{pc}$  e a  $I_{pa}$  é unitária ( $I_{pc} / I_{pa} = 1$ ) e independente de  $v$  [SILVA, 1998; PACHECO *et al.*, 2013].

Para sistemas quasi-reversíveis, a cinética de oxidação e redução devem ser consideradas simultaneamente [BRETT e BRETT, 1998]. As reações quasi-reversíveis ( $10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ) são representadas quando os pares redox apresentam uma separação entre  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  que aumentam com  $v$ , ou seja, o  $\Delta E_p$  varia com o aumento da velocidade de varredura. Nestes casos, tanto o processo de transferência de carga heterogênea como o de transporte de massa determinam a

corrente e a equação de Nernst é satisfeita de forma parcial [SILVA, 1998]. A Figura 15 ilustra um VC característico de sistema quase-reversível em comparação com um VC de sistema reversível.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos típicos de sistema: reversível (-) e quase-reversível (--).



Fonte: adaptada de Brett e Brett, 1998.

A irreversibilidade eletroquímica resulta de uma transferência eletrônica lenta entre as espécies redox e o eletrodo de trabalho ( $K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ), sendo a reação de eletrodo controlada pela velocidade de transferência de carga heterogênea, não possuindo comportamento nernstiano [BRETT e BRETT, 1998; SILVA, 1998; PACHECO *et al.*, 2013]. O coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) e  $K_s$  devem ser considerados. A equação que descreve a  $I_{pc}$  é representada pela equação 6 [PACHECO *et al.*, 2013]:

$$I_{pc} = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{equação 6})$$

Sendo que,

$n$  é o número de elétrons transferidos até o passo determinante da velocidade

$A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )

$C_0$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

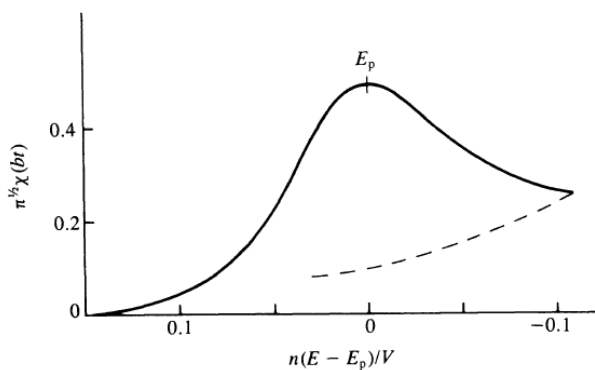
$D_0$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

$v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ )

$\alpha$  é o coeficiente de transferência

Nesses sistemas, o VC costuma apresentar apenas o pico anódico, conforme demonstra a Figura 16, o qual tende a se deslocar com o aumento de  $v$ . Além disso, esse pico varia com o  $\alpha$  e  $K_s$  [PACHECO *et al.*, 2013].

Figura 16: Voltamograma cíclico típico de sistemas irreversíveis.



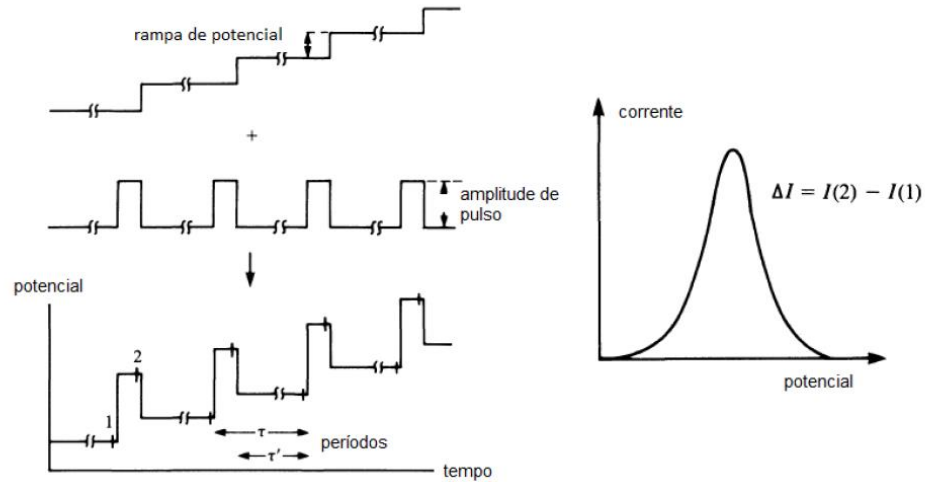
Fonte: Brett e Brett, 1998.

Comparando aos sistemas reversíveis, as ondas são deslocadas para potenciais negativos (redução),  $E_p$  dependendo da velocidade de varredura. Os picos são mais amplos e mais baixos [BRETT e BRETT, 1998]. Outra observação para sistemas considerados irreversíveis é que a  $I_p$  e a  $v$  variam linearmente, além de que o  $E_p$  varia com a velocidade de varredura [BARD e FAULKNER, 2001].

### 2.6.2 Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho [PACHECO *et al.*, 2013], conforme demonstrado na Figura 17.

Figura 17: Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.



Fonte: Pacheco *et al.*, 2013.

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso ( $S_1$ ) e outra ao final do pulso ( $S_2$ ). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito, de acordo com a seguinte equação [PACHECO *et al.*, 2013]:

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (\text{equação 7})$$

Sendo:

$i_p$  = corrente do pico ( $\mu\text{A}$ ).

$n$  = número de elétrons envolvido na reação redox.

$F$  = constante de Faraday (coulombs).

$A$  = área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ).

$t_m$  = tempo entre o segunda e a primeira leitura de corrente (s).

$D$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

$C$  = concentração do analito ( $\text{mmol L}^{-1}$ ).

$\sigma = \exp(nF\Delta E / 2RT)$ .

$\Delta E$  = amplitude do pulso.

A finalidade de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva. Quando se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente enquanto a corrente faradaica diminui linearmente, escolhendo assim um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, então se faz a medida da corrente total onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada, desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtendo uma minimização da corrente de fundo [WANG, 2000]. Os sistemas redox irreversíveis resultam em picos de corrente mais baixos e mais amplos (sensibilidade e resolução inferiores) em comparação com os previstos para sistemas reversíveis [WANG, 2000].

Como a voltametria de pulso diferencial proporciona um aumento de sensibilidade, se obtêm picos bem definidos para concentrações até 2000 vezes inferior àquelas observadas para ondas voltamétricas clássicas [HOLLER *et al.*, 2009]. A minimização da corrente capacitiva no sinal obtido possibilita a obtenção de baixos limites de detecção [PACHECO *et al.*, 2013], sendo de duas ou três ordens de magnitude menor quando comparado com valores obtidos por voltametria clássica, alcançando a faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> [HOLLER *et al.*, 2009].

### **2.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

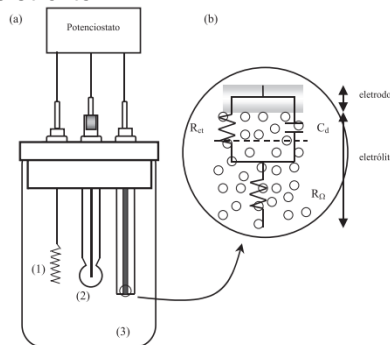
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização elétrica que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. Ela fornece informações detalhadas das características elétricas sobre os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, as quais são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica, sendo utilizada em uma ampla gama de estudos [CARVALHO *et al.*, 2006].

O princípio da técnica de EIE envolve a aplicação de uma perturbação senoidal de tensão ao sistema sob investigação, de pequena amplitude [GIROTTI e DE PAULI, 1999]. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado estacionário. Além

disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal [DAMOS *et al.*, 2004]. Como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema, surge uma corrente de natureza senoidal, que, mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente, são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado), sendo possível avaliar processos como transporte de carga, condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros [DAMOS *et al.*, 2004].

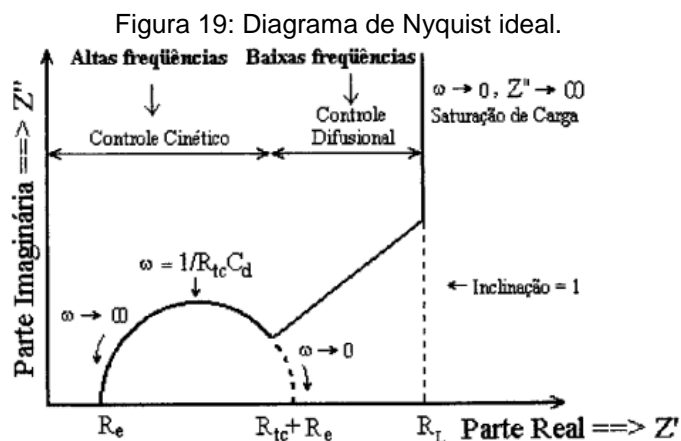
A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de dois métodos: uma delas é um tratamento matemático no qual são usadas expressões-padrão (de Nernst-Planck-Einstein, Poisson, etc.), que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as várias características do sistema como, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão. A outra maneira é atribuir componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores e indutores) aos processos eletroquímicos, construindo assim, um circuito que simule uma resposta de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação, denominado circuitos equivalentes, (Figura 18) [DAMOS *et al.*, 2004; GIROTTO e DE PAULI, 1999]. O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita a representação da interface como uma associação em paralelo entre um resistor ( $R_{ct}$ ) e um capacitor ( $C_d$ ). Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/ solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência  $R_W$  [DAMOS *et al.*, 2004], como representado na Figura 18, em aumento.

Figura 18: (a) Célula eletroanalítica típica de três eletrodos para uso em EIE: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrolito.



Fonte: adaptada Damos *et al.*, 2004.

Um dos modos de representação mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist (Figura 19), no qual se pode observar os valores da parte imaginária da impedância ( $Z''$  que correspondem a valores de resistências indutiva e capacitiva) em função dos valores da parte real ( $Z'$  que correspondem a valores de resistência), onde os processos controlados pela cinética das reações redox são visualizados na região de altas frequências ( $\geq 104\text{Hz}$ ) e os processos controlados pelo transporte de massa são visualizados na região de baixas frequências [GIROTTO e DE PAULI, 1999].



Fonte: Girotto e De Pauli, 1999.

Um diagrama de Nyquist típico pode apresentar um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências [GIROTTO e DE PAULI, 1999].

Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga pode-se obter os valores de  $R_e$ ,  $R_{tc}$  e  $C_d$ , onde  $R_e$  é a resistência do eletrólito + eletrodo e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real,



enquanto que na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de  $R_e + R_{tc}$ ,  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga associada à interface eletrodo/eletrólito e  $C_d$  é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface [GIROTTTO e DE PAULI, 1999].

A região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real [GIROTTTO e DE PAULI, 1999].

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de eletrodos de carbono cerâmico (ECC) a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), designado como ECC/MWCNT. A razão da substituição do grafite por MWCNT consiste em propiciar um aumento na sensibilidade e seletividade na determinação dos fármacos sulfacetamida sódica (SFC) e sulfadiazina (SFD).

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Caracterizar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados e não funcionalizados a partir de técnicas morfológicas (MEV-FEG) e espectroscópicas (DRX, FTIR e RAMAN);
- ✓ Construir eletrodos de carbono cerâmico à base de MWCNT (ECC/MWCNT) e à base de grafite (ECC/grafite) para comparação;
- ✓ Caracterizar os eletrodos compósitos obtidos a partir de técnicas morfológicas (MEV-FEG), espectroscópicas (FTIR e RAMAN) e eletroquímicas, tais como voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- ✓ Empregar o ECC/MWCNT como sensor eletroquímico na detecção da SFC e da SFD;
- ✓ Determinar as melhores condições de resposta frente aos fármacos SFC e SFD, tais como pH e tipo de eletrólito suporte para o ECC/MWCNT por meio de técnicas voltamétricas;
- ✓ Otimizar os parâmetros da voltametria de pulso diferencial (DPV) frente aos fármacos SFC e SFD;
- ✓ Aplicar o ECC/MWCNT, sob condições otimizadas, na realização da curva analítica e validação do método na presença de SFC e SFD.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (PA), com exceção dos fármacos SFC e SFD que foram de grau farmacêutico e foram utilizados sem purificação prévia. Na Tabela 2, são apresentadas as procedências e pureza dos reagentes. As soluções foram preparadas com água purificada em destilador TECNAL<sup>®</sup>.

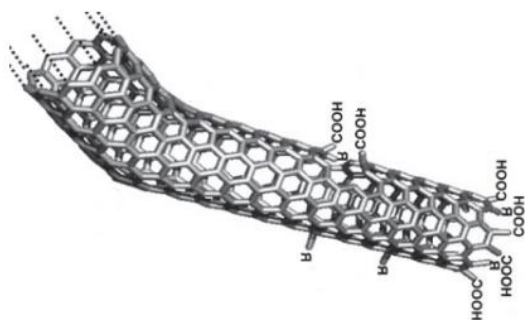
Tabela 2: Procedência e pureza dos reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	Procedência	Pureza (%)
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	Vetec	99,7
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Vetec	99
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Synth	99,5
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica	36,5
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fmaia	85
Álcool metílico	CH <sub>3</sub> OH	Neon	99,8
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99
Ferricianeto de potássio	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich	99
Ferrocianeto de potássio	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Vetec	98,5
Fosfato de potássio	H <sub>2</sub> KPO <sub>4</sub>	Synth	-
Fosfato de sódio dibásico	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Synth	99
Fosfato de sódio monobásico	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Nuclear	98
Grafite em pó	C	Sigma-Aldrich	99
Hidróxido de sódio	NaOH	Biotec	99
Metiltrimetoxisilano	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	98
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	C	Sigma-Aldrich	99
Sulfacetamida sódica	NaC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Henrifarma	-
Sulfadiazina	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	Henrifarma	-

## 4.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são geralmente insolúveis na maioria dos solventes [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013]. Devido a esta insolubilidade, estes devem ser submetidos a um tratamento prévio antes de serem utilizados, de modo a inserir defeitos e incorporar grupos funcionais ou moléculas polares nas paredes e extremidades (Figura 20), sem alterar significativamente as suas propriedades, além de retirar as impurezas que possam estar agregadas aos MWCNT [PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013; WEPANISCK *et al.*, 2013]. Tal procedimento facilita e uniformiza a dispersão dos nanotubos em solventes aquosos [WEPANISCK *et al.*, 2013].

Figura 20: Representação de NTC com suas paredes funcionalizadas.



Fonte: Adaptado Jeon, 2011.

O tratamento foi realizado segundo a metodologia descrita por He e colaboradores [HE *et al.*, 2004], a partir da mistura de 250 mL de uma mistura de ácido nítrico e ácido perclórico concentrado ( $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ) na proporção 7:3 (V/V), sob refluxo. Em seguida foram adicionados 0,5 g de MWCNT, obtendo-se uma suspensão. Esta suspensão foi agitada em ultrassom por 30 minutos e submetida a refluxo durante 2 horas, a  $100^\circ\text{C}$ , sob agitação. O sobrenadante foi filtrado, lavado com água destilada até se obter pH neutro e lavado com acetona. Em seguida, os MWCNT foram secos em estufa à  $80^\circ\text{C}$  por mais 12 horas, obtendo-se os nanotubos de carbono funcionalizados.

### 4.3 Caracterização morfológica e análise química dos MWCNT

A fim de se verificar a eficácia do tratamento químico adotado para funcionalização dos MWCNT, bem como a verificação da sua morfologia, realizou-se caracterização morfológica e análise química dos MWCNT. Para efeito de comparação utilizou-se MWCNT sem o devido tratamento químico. Em todas as técnicas as amostras foram utilizadas na forma de pó. As técnicas e equipamentos estão descritos a seguir.

**Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo com Espectroscopia de Energia Dispersiva:** As medidas de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um equipamento MIRA 3 / TESCAN, operado a 15 KV, em diferentes magnificações (3000, 15000, 20000 e 70000 vezes).

**Difratometria de Raios X:** Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um equipamento RIGAKU / ULTIMA IV, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA.

**Espectroscopia RAMAN:** Os espectros RAMAN foram obtidos em um espectrofotômetro SENTERRA / BRUKER acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 400  $\text{\AA}$ . O laser utilizado foi de 532 nm, com luz verde, com potência incidente de 2 mW. Os espectros foram obtidos das amostras na forma de pó, com tempo de acumulação de 30 s na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier:** Os espectros de infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro FTIR/ PERKIN ELMER, na faixa de varredura de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , no modo de transmitância, empregando amostras dos nanotubos de carbono em pastilhas de KBr.

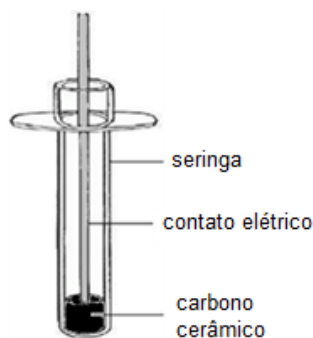
### 4.4 Confeção dos Eletrodos de Carbono Cerâmico

Os eletrodos de carbono cerâmico foram preparados por catálise ácida, conforme a metodologia desenvolvida por Lev e colaboradores e otimizada por Zhu *et al.* [ZHU *et al.*, 2007]. Segundo essa metodologia, 1,5 mL de solvente alcoólico (metanol) foi adicionada a 750  $\mu\text{L}$  de precursor metiltrimetoxisilano (MTMS), agitando-se por alguns segundos. Posteriormente 30  $\mu\text{L}$  de catalisador HCl 37%

m/m foram transferidos ao béquer, seguindo com nova agitação. Desta mistura, foram transferidos 200  $\mu\text{L}$  para um béquer contendo 0,05 g de MWCNT. Em seguida, homogeneizou-se esta mistura, com auxílio de um bastão de vidro, até se obter uma pasta. Esta pasta foi transferida para um tubo de polipropileno, compactada e inserido um fio de cobre para estabelecer contato elétrico. Este eletrodo foi designado como ECC/MWCNT. Para o ECC, o mesmo procedimento foi repetido, no entanto para 0,05 g de grafite foram adicionados 87  $\mu\text{L}$  do precursor, conforme descrito na literatura [ZHU *et al.*, 2007]. Também foram confeccionados eletrodos de carbono cerâmico com uma mistura de grafite e nanotubos de carbono, nomeado ECC/grafite + MWCNT, seguindo o mesmo procedimento, porém utilizando-se 0,025 g de grafite e 0,025 g de nanotubos de carbono para 200  $\mu\text{L}$  de precursor.

Após este procedimento, os eletrodos foram colocados em estufa, permanecendo durante 72 horas à temperatura de 60°C. Após serem retirados da estufa, estes foram submetidos a um tratamento mecânico, nos quais foram lixados com lixa d'água 600 SiC, e então utilizados para as medidas eletroquímicas. A Figura 21 representa o esquema do ECC.

Figura 21: Esquema do ECC.



Fonte: a autora.

#### 4.5 Caracterização morfológica e análise química dos ECC

Para verificação das características morfológicas dos eletrodos de carbono cerâmico confeccionados, antes e após tratamento mecânico, foram realizadas micrografias MEV-FEG.

Com o objetivo de se confirmar a formação de rede de SiO<sub>2</sub> produzida pelo método sol-gel e a incorporação de materiais carbonáceos realizou-se a caracterização por meio de espectroscopia Raman e Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As características das técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização morfológica e análise química dos ECC estão descritos no item 4.3.

#### **4.6 Caracterização eletroquímica dos ECC**

Todas as análises eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se uma célula de vidro com capacidade total de 25,0 mL e um sistema convencional de três eletrodos: como eletrodo de trabalho, foi utilizado o eletrodo de carbono cerâmico a base de nanotubos de carbono de parede múltipla (ECC/MWCNT), e para comparação, um eletrodo de carbono cerâmico convencional (ECC/grafite) e a mistura (ECC/MWCNT + grafite), como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) foi utilizado um eletrodo de platina, e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato MICRO AUTOLAB TIPO III (Ecochemie), acoplado a um microcomputador e controlado pelo software GPES v. 4.9 (Ecochemie). As respostas eletroquímicas de potencial e corrente de pico foram obtidas pela técnica de voltametria cíclica (VC). Para caracterização dos ECC foi realizado uma sequência de estudos (efeito do tratamento químico, composição do material condutor, reprodutibilidade de resposta do ECC/MWCNT, repetibilidade do ECC/MWCNT, velocidade de varredura), na presença de ferricianeto de potássio (K<sub>4</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>]) 5,0.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Todos os ensaios foram realizados a uma velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>, exceto o estudo em diferentes velocidades no qual esta variável foi avaliada na faixa de 10 a 100 mVs<sup>-1</sup> e a faixa de potencial estudada foi de -0,05 a 0,6 V.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT100 (Ecochemie) conectado a um microcomputador e controlado pelo software FRA, o qual foi utilizado para aquisição e análise dos dados de impedância. Utilizou-se no

modo potenciostático, sendo em potencial de circuito aberto (ocp), a amplitude de voltagem senoidal de 10 mV e a faixa de frequência de 10 kHz a 100 mHz, eletrólito suporte 10 mL de solução  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

As áreas eletroativas foram estimadas pela Equação de Cottrell. [KISSINGER,1996]. As medidas cronocoulométricas foram realizadas com o auxílio de um Potenciostato/ Galvanostato MICRO AUTOLAB TIPO III (Ecochemie), acoplado a um microcomputador e controlado pelo software GPES v. 4.9 (Ecochemie), na presença de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $D_0 = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), com variação de potencial de 0,4 a 0,0 V durante 1 segundo. As densidades de corrente foram determinadas por voltametria cíclica, com a mesma solução de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  descrita anteriormente.

#### 4.7 Determinação de SFC e SFD utilizando o ECC/MWCNT

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/ Galvanostato MICRO AUTOLAB TIPO III (Ecochemie), acoplado a um microcomputador e controlado pelo software GPES v. 4.9 (Ecochemie). As respostas eletroquímicas de potencial e corrente de pico foram obtidas pelas técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (DPV), utilizando-se uma célula de vidro com capacidade total de 25,0 mL e um sistema convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo auxiliar de platina e como eletrodo de trabalho, foi utilizado o eletrodo de carbono cerâmico a base de nanotubos de carbono de parede múltipla (ECC/MWCNT).

Para os estudos da aplicação do ECC/MWCNT como possível sensor eletroquímico foram preparadas soluções estoque de sulfacetamida sódica (SFC) e sulfadiazina (SFD), com concentração  $4,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os estudos se deram inicialmente por VC, utilizando-se como eletrólito suporte solução tampão fosfato, pH 7,0 e faixa de potencial de 0,6 a 1,5 V. Além da utilização do ECC/MWCNT como eletrodo de trabalho, utilizou-se para comparação, um eletrodo de carbono cerâmico (ECC/grafite).

O estudo do efeito do pH realizou-se por DPV ( $a = 50 \text{ mV}$  e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ), utilizando-se como eletrólito suporte solução tampão Britton-Robinson (BR)  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH variando entre 2,0 a 7,0, e faixa de potencial entre 0,6 a 1,2 V.



O estudo da influência do eletrólito suporte foi realizado por DPV ( $a = 50 \text{ mV}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ), utilizando-se como eletrólito suporte as soluções tampão: Britton-Robinson  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , McIlvaine  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , fosfato de potássio/NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e fosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , todos em pH 6,0 e na faixa de potencial de 0,6 a 1,2 V.

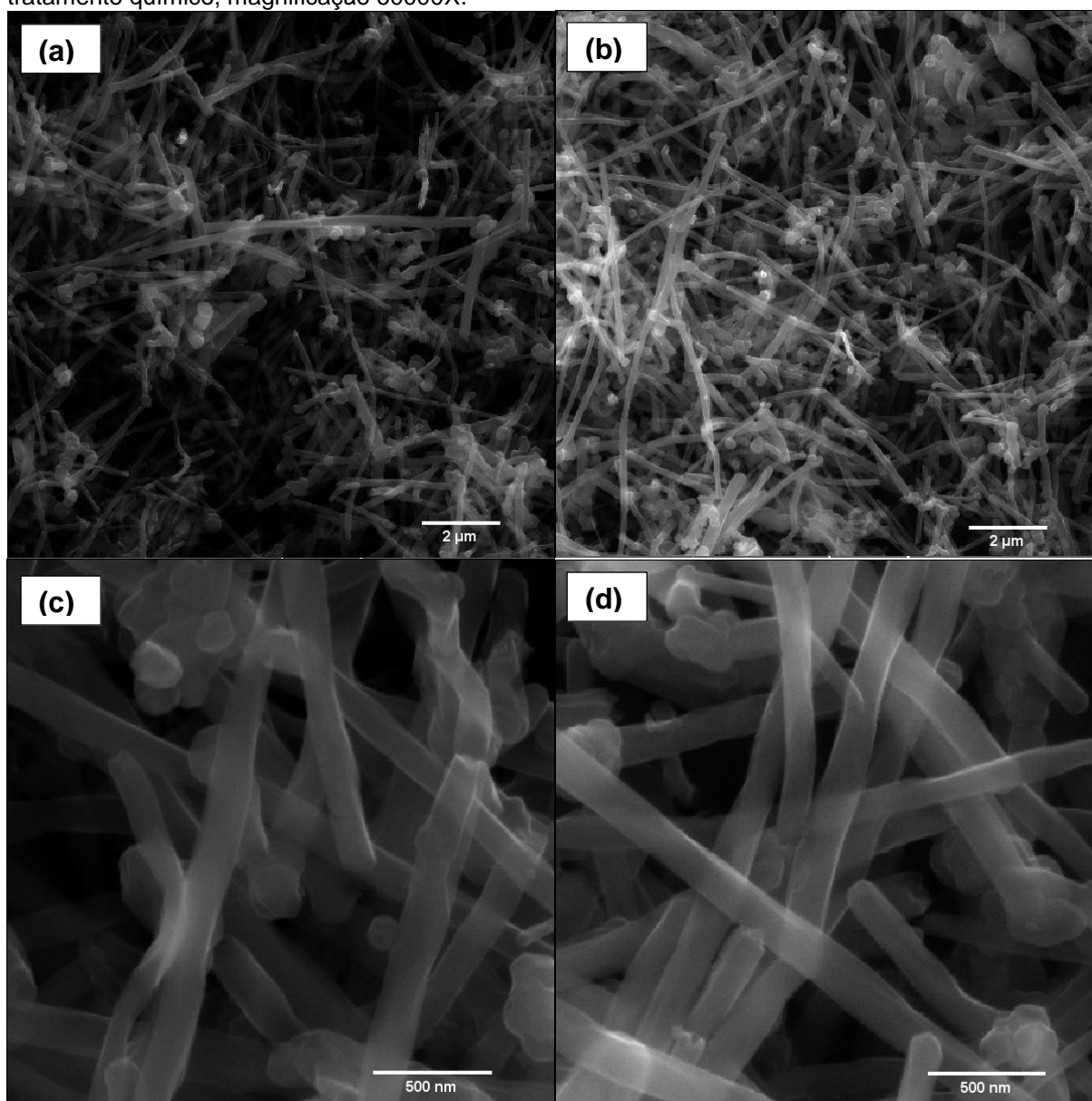
As curvas analíticas, bem como a validação do método, foram obtidas por DPV ( $a = 50 \text{ mV}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ), utilizando-se como eletrólito suporte solução tampão Britton-Robinson  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,0 e faixa de potencial 0,5 a 1,35 V. A faixa de concentração estudada para os dois analitos na cela eletroquímica variou entre 9,9 a  $196 \mu\text{mol L}^{-1}$  (com intervalo de  $10 \mu\text{L}$  entre as medidas), sendo estas resultantes da adição sucessiva da solução estoque, com concentração  $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5. 1. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Primeiramente, foram obtidas micrografias MEV/FEG para avaliar a forma dos MWCNT, antes e após tratamento químico (funcionalização), mostradas na Figura 22 (a-d).

Figura 22: Micrografias MEV/FEG (a) MWCNT sem tratamento químico e (b) MWCNT após tratamento químico, magnificação 10000X e (c) MWCNT sem tratamento químico e (d) MWCNT após tratamento químico, magnificação 60000X.

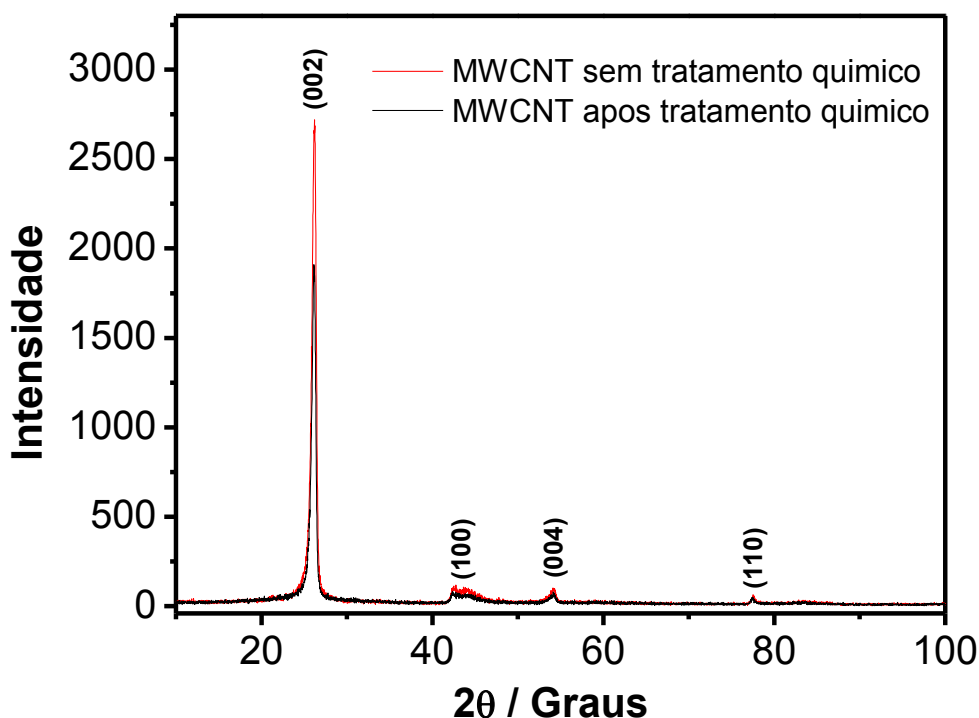


Pode ser observado em todas as micrografias estruturas filamentosas, com aparência tubular, típica dos nanotubos de carbono e ausência de carbono amorfo, pois o mesmo estaria presente na forma granular [FAVVAS *et al.*, 2014], não sendo observadas diferenças significativas nas características morfológicas dos MWCNT antes (Figuras 22a e 22c) e após o tratamento químico (Figuras 22b e 22d).

Durante a síntese dos nanotubos de carbono são utilizados como catalisadores metais de transição, sendo que os mais comuns são ferro, níquel e cobalto ou seus óxidos [MAURON *et al.*, 2002]. Portanto, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para verificar a presença de impurezas metálicas nos MWCNT antes e após o tratamento químico, os quais mostraram uma porcentagem de 100% de carbono, indicando a inexistência de ferro ou outro metal proveniente do catalisador (Figura não mostrada). Vale ressaltar que, de acordo com certificado de análise emitido pelo fabricante, os MWCNT adquiridos apresentam partículas metálicas de ferro em quantidade inferior a 0,1%, indicando que o material já foi submetido a processo de purificação para eliminação de eventuais partículas metálicas.

A difração de Raios X é uma ferramenta adequada para caracterização estrutural dos nanotubos de carbono [FAVVAS *et al.*, 2014], sendo usada para determinar a qualidade e a natureza cristalina dos nanotubos, em oposição aos materiais de carbono amorfo [GUPTA e SALEH, 2011]. Na Figura 23, estão os difratogramas do MWCNT sem tratamento químico e do MWCNT após tratamento químico.

Figura 23: Difratogramas de Raios X dos MWCNT antes e após tratamento químico, com suas respectivas identificações dos picos.



Para os MWCNT, o pico principal na difratometria de raios X é referente à reflexão (002), o qual pode ser observado em  $2\theta = 26,02^\circ$  para ambos MWCNT (antes e após tratamento químico). Este pico é relativo ao espaço interlamelar entre as camadas de grafite adjacentes, demonstrando a presença de nanotubos de paredes múltiplas [FAVVAS *et al.*, 2014]. A intensidade e a largura dos picos de difração estão relacionadas ao número de camadas, às variações do espaço intercamadas, as distorções de rede e à orientação dos MWCNT [LAMBIN *et al.*, 2002]. Pela Figura 23 se nota que o pico principal apresenta uma diminuição na intensidade após o tratamento químico, porém não há diferença na largura deste, portanto, não se pode concluir que ocorreu a inserção de grupos funcionais e defeitos nas paredes dos CNT a partir desta técnica.

Outros picos de difração são verificados em ângulos  $2\theta$  de  $42,68^\circ$ ,  $54,12^\circ$  e  $77,52^\circ$  e são indexados às reflexões (100), (004) e (110) [GUPTA, 2011].

Uma informação adicional referente ao DRX da Figura 23 é que o mesmo está de acordo com os resultados obtidos pelo EDS, pois o mesmo não apresenta

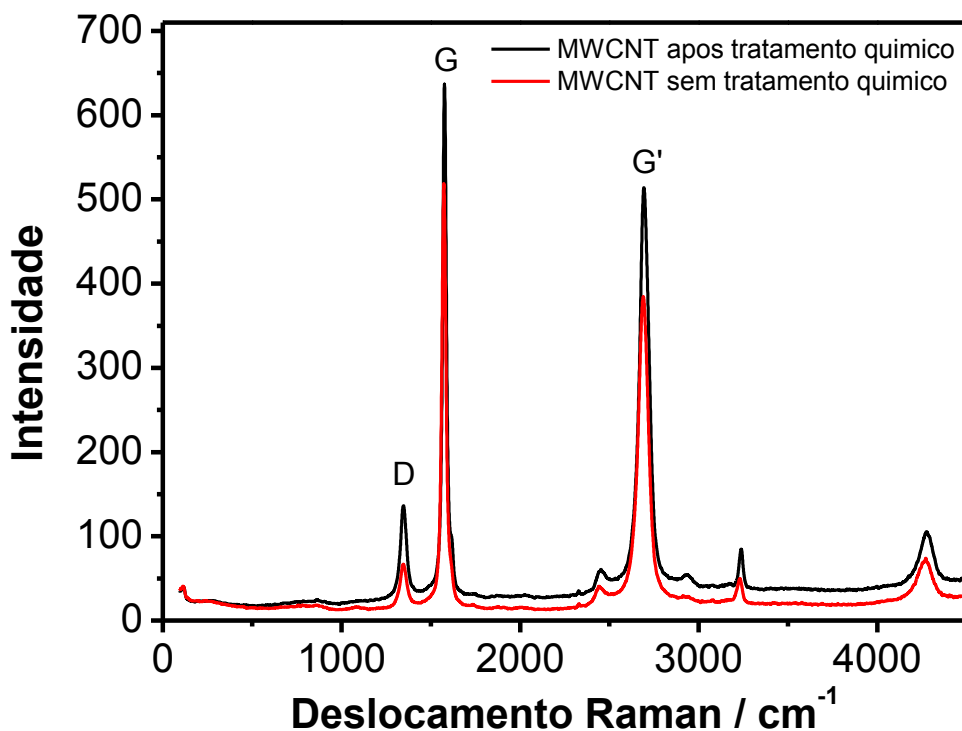
picos relacionados à presença de outros compostos tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os quais se apresentariam em torno de  $44^\circ$  e  $50^\circ$  [MORSY *et al.*, 2014].

A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante para a caracterização dos diferentes alótropos de carbono, incluindo os MWCNT, devido a sua sensibilidade às alterações nas estruturas dos materiais carbonáceos [BOKOBZA *et al.*, 2015]. Os espectros Raman destes materiais apresentam duas bandas características, a banda D e a banda G. A banda D, visualizada por volta de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída à presença de estruturas desordenadas, tais como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, ou a modos relacionados aos átomos na borda, atribuídos a tamanhos reduzidos na amostra [HERBEST *et al.*, 2004; KALINKE e ZARBIN, 2014]. A intensidade desta banda é diretamente proporcional à desordem da estrutura relacionada à adição de defeitos nas paredes dos nanotubos de carbono [DRESSALHAUS *et al.*, 2010]. Por outro lado, a banda G, próxima a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao modo de estiramento C=C em materiais de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  [HERBEST *et al.*, 2004]. A posição e a intensidade desta banda são dependentes da organização na estrutura  $\text{sp}^2$  (grau de grafitização) da amostra, com o aumento do grau de grafitização, a banda se torna mais estreita e se desloca para menores números de onda [KALINKE e ZARBIN, 2014]. A relação das intensidades da banda D e G, dada por  $(I_{D/G})$ , fornece o chamado “parâmetro de qualidade”, e reflete a proporção de nanotubos perfeitos em uma determinada amostra, portanto, indica o grau de desordem/defeito da amostra, podendo fornecer uma estimativa da proporção de MWCNT com defeitos na amostra, em que um valor alto de  $I_{D/G}$  demonstra a presença destes [HERBEST *et al.*, 2004; KALINKE e ZARBIN, 2014].

Uma terceira banda, em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , também pode ser visualizada. Esta banda é denominada G' e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de materiais gráficos [KALINKE e ZARBIN, 2014].

Desta forma, os MWNTC foram caracterizados por espectroscopia Raman, antes e após o tratamento. Os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 24.

Figura 24: Espectro RAMAN do MWCNT antes e após o tratamento químico.



A partir da Figura 24, pode ser observado que após o tratamento do MWCNT as bandas características mantiveram-se, comprovando que o tratamento químico a que os MWCNT foram submetidos não alterou significativamente sua estrutura. Porém observa-se um aumento das intensidades na banda D, localizada em  $1339\text{ cm}^{-1}$ , banda G, localizada em  $1569\text{ cm}^{-1}$  e na banda G', localizada em  $2679\text{ cm}^{-1}$ , o que pode estar relacionando à adição de defeitos nas paredes dos nanotubos de carbono [BOKOBZA *et al.*, 2014]. Isso ocorre pois o tratamento com ácidos conduz à intercalação dos íons do mesmo dentro do tubo de MWCNT, os quais irão exercer pressão sobre estes. A tensão da pressão resulta em um encurtamento das ligações C-C, resultando em um deslocamento da banda G para região de maior frequência [MURPHY *et al.*, 2006]. A razão  $I_{D/G}$  para os MWCNT sem tratamento químico foi de 0,08 e para os MWCNT tratados, a razão  $I_{D/G}$  foi para 0,17. O aumento da razão  $I_{D/G}$  após o tratamento químico demonstra que este proporcionou um aumento de grupos funcionais/defeitos nas paredes dos nanotubos. No entanto, para aplicação na confecção de sensores eletroquímicos, o surgimento de centros ativos (tais como os grupos C=O e C-OH), pode aumentar

consideravelmente a condução eletrônica e seletividade de analitos [VICENTINI *et al.*, 2011].

A Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) foi utilizada como técnica complementar a Espectroscopia Raman, uma vez cada uma pode ser associada a um conjunto diferente de modos vibracionais da molécula [HOLLER, 2009]. Para caracterização de nanotubos de carbono tratados quimicamente, a FTIR pode demonstrar quais grupos funcionais podem estar ancorados em diferentes sítios, tanto internos quanto externos, dos nanotubos de carbono [HERBEST *et al.*, 2004]. A caracterização dos MWCNT antes e após tratamento químico foi realizada em pastilhas de KBr e as principais bandas são mostradas nos espectros da Figura 25, com seus respectivos valores de frequência e tipo de vibração resumidos na Tabela 3.

Figura 25: Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) do MWCNT antes e após tratamento químico, realizados em pastilha de KBr.

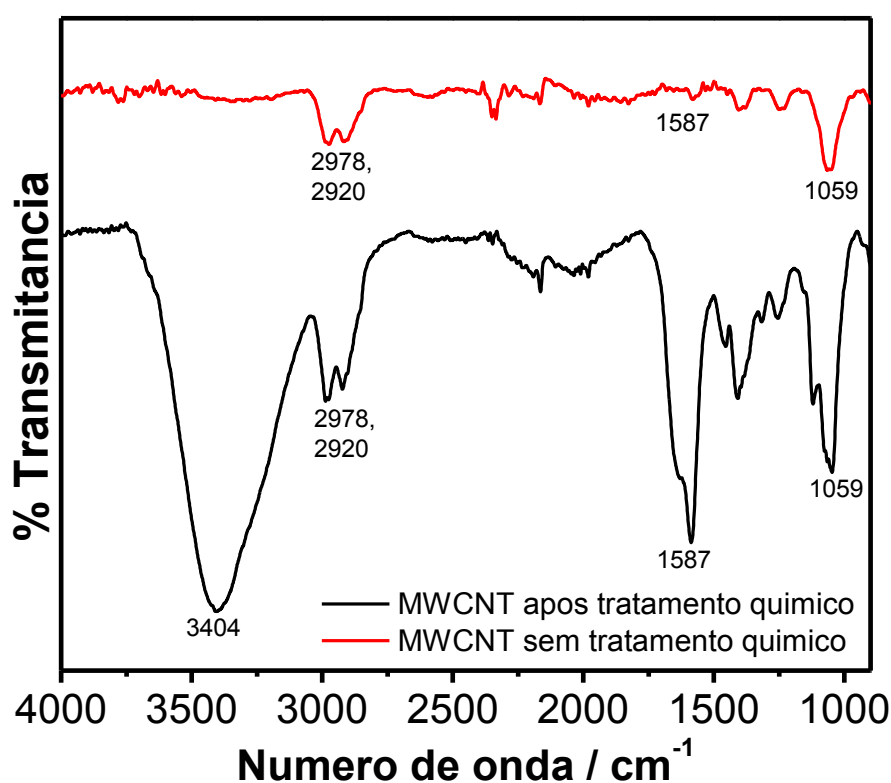


Tabela 3: Bandas de absorção e suas atribuições referentes ao espectro vibracional na região do infravermelho do MWCNT antes e após tratamento químico [PRETSCH, 2000].

Banda de Absorção (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
MWCNT sem funcionalizar	MWCNT funcionalizado	
1059	1059	δ C-OH
1587	1587	ν C=O
2978 e 2920	2978 e 2920	ν <sub>sim e ass</sub> C-H
--	3404	ν O-H

O tratamento químico dos nanotubos de carbono com ácido leva à formação de grupos funcionais superficiais, principalmente grupos carboxílicos e hidroxílicos [KALINKE e ZARBIN, 2014]. Após o tratamento químico, o espectro FTIR apresenta o surgimento de uma banda bastante intensa e larga em 3404 cm<sup>-1</sup>, relacionadas com a deformação angular de -OH, que pode ser atribuída à oscilações de grupos carboxílicos e hidroxílicos (O=C-OH e C-OH) [PRETSCH, 2000; MORSY *et al.*, 2014] provenientes de procedimentos de tratamento oxidativo [AHMED *et al.*, 2013]. Outra observação é o pronunciamento de algumas bandas, as quais são discutidas a seguir, o que deixa evidente a diferença entre os espectros de infravermelho dos nanotubos de carbono tratado quimicamente e sem tratamento. As bandas localizadas em 2978/2920 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos estiramentos C-H simétrico e assimétrico referente a C sp<sup>3</sup> de alcanos, enquanto que a banda localizada em 1587 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo de vibração ν (C=O) característico de ácido carboxílico. Já a banda localizada em 1406 cm<sup>-1</sup> refere-se a -CH de C sp<sup>3</sup>, ao passo que a banda localizada em 1059 cm<sup>-1</sup>, referente a combinação de estiramento C-O e deformação O-H de álcoois insaturados [PRETSCH, 2000; MORSY *et al.*, 2014].

O pronunciamento das bandas geradas no espectro FTIR dos nanotubos de carbono tratados quimicamente, bem como o surgimento da banda OH, podem estar associados à geração de maior quantidade de defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono, indicando que o tratamento químico com ácidos fortes (HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>) produziu grupamentos carboxílicos e hidroxílicos na superfície dos MWCNT.

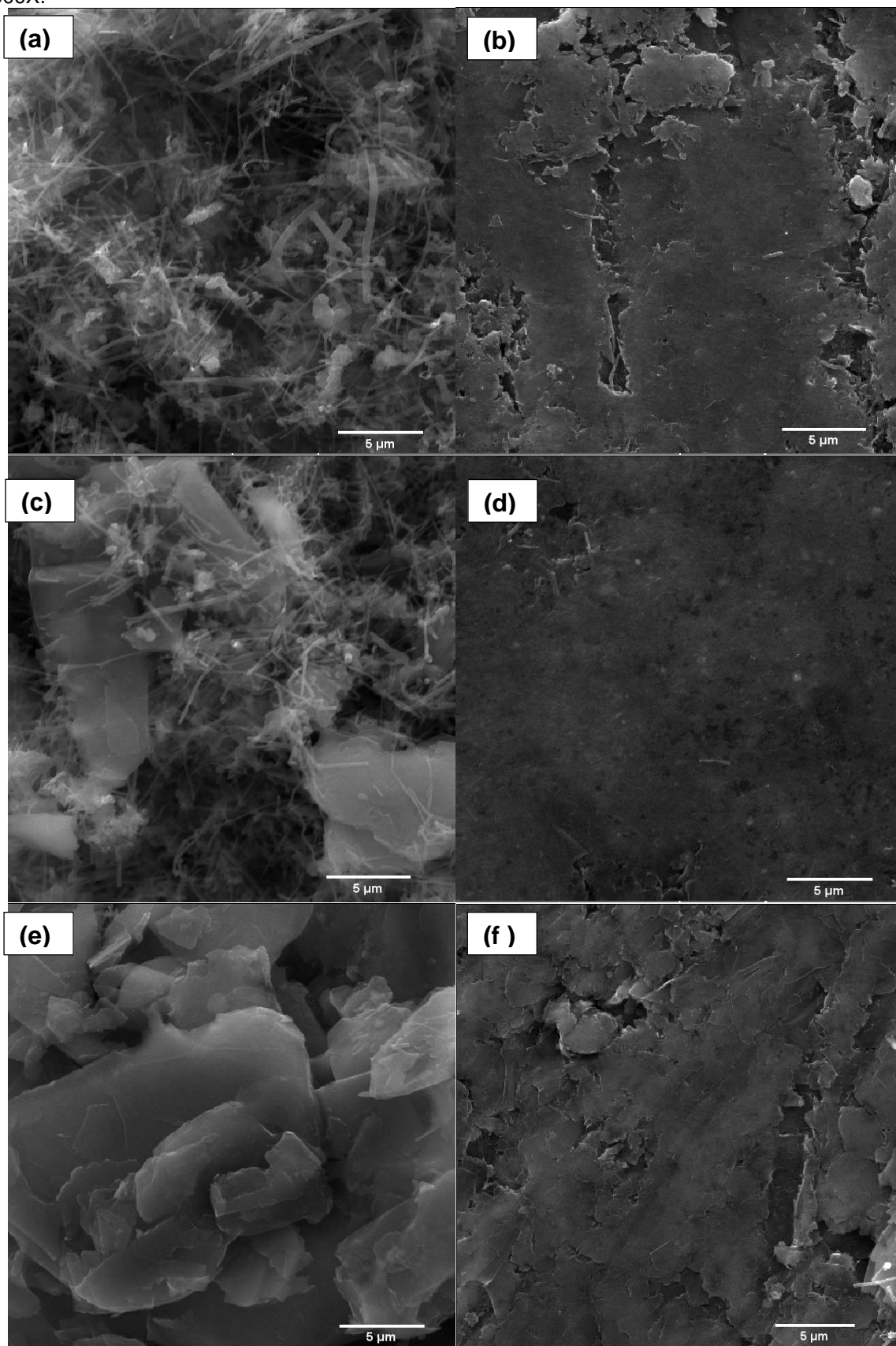


## 5. 2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO

O eletrodo de carbono cerâmico apresenta uma série de vantagens, tais como estabilidade, condutividade, simplicidade, baixo custo, fácil produção e porosidade [HAMIDI *et al.*, 2015]. Levando em consideração estes fatos, neste trabalho modificou-se o material carbonáceo do ECC, onde o grafite foi substituído por MWCNT e se estudou as vantagens que este material proporciona quando incorporado ao *bulk* do ECC. Os estudos se deram através de caracterização morfológica, química e eletroquímica, onde os resultados são descritos e discutidos a seguir.

A caracterização morfológica se deu por meio de imagens MEV/FEG, as quais tiveram como objetivo avaliar a estrutura morfológica dos ECC antes e após polimento da superfície do mesmo. Foram obtidas micrografias MEV/FEG para o ECC/MWCNT e para comparação, também foram obtidas imagens do ECC/MWCNT + grafite e do ECC/grafite, como mostrados na Figura 26 (a-e).

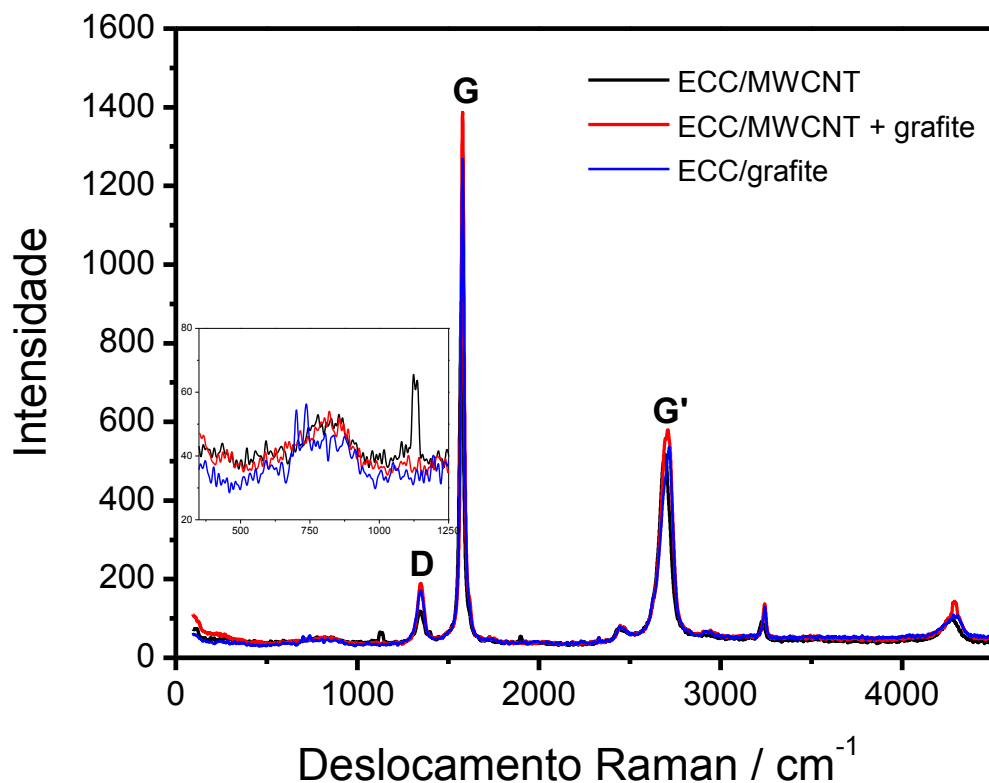
Figura 26: Micrografias MEV/FEG (a) ECC/MWCNT antes do polimento, (b) ECC/MWCNT depois do polimento (c) ECC/MWCNT + grafite antes do polimento, (d) ECC/MWCNT + grafite depois do polimento (e) ECC/grafite antes do polimento e (f) ECC/grafite depois do polimento. Magnificação 5000X.



Pode-se notar que, morfologicamente, os eletrodos de carbono cerâmico, ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite, são diferentes entre si, devido ao material condutor utilizado. O perfil dos nanotubos de carbono é evidente na estrutura do ECC/MWCNT (Figura 26a). Este compósito exibe estrutura porosa com estrutura tubular distribuída na superfície, demonstrando que os MWCNT foram incorporados na sílica sol-gel [HABIBI e POUNAGHI-AZAR, 2010] e mesmo após o polimento ainda se observa a presença destas estruturas na forma de tubo (Figura 26b). Em contraste, o ECC/grafite (Figura 26e e 26f) confeccionado com grafite apresenta estrutura densa e em lamelas dos agregados da folha de grafeno [HABIBI e POUNAGHI-AZAR, 2010]. Nas micrografias do ECC/MWCNT + grafite (Figura 26c e 26d) é possível observar tanto a estrutura tubular dos nanotubos de carbono quanto as lamelas oriundas das folhas de grafeno que formam o grafite.

Os ECC/MWNTC, ECC/MWCNT + grafite e ECC/ grafite foram caracterizados por Espectroscopia Raman. Os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 27.

Figura 27: Espectros Raman dos ECC/MWNTC, ECC/MWCNT + grafite e ECC/ grafite. Inserido: Aumento de bandas entre 400 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



Os espectros Raman de todos os materiais compósitos confeccionados são muito semelhantes. Na Figura 27, nota-se claramente a presença das três bandas referentes a materiais grafíticos (bandas D, G e G'), localizados em  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$  e  $2706\text{ cm}^{-1}$ . As características estruturais essenciais dos MWCNT e do grafite não são afetadas quando incorporados na matriz polimérica [BOKOBZA *et al.*, 2015], pois as bandas dos materiais grafíticos puderam ser facilmente identificadas.

Para o ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite os valores calculados para a razão  $I_{D/G}$  foram de 0,133; 0,136 e 0,141 respectivamente. Estes valores estão indicando que há um aumento no grau de desordem dos materiais de carbono utilizados para a confecção dos ECC.

Bandas entre  $400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas à ligação silício-oxigênio, sendo que bandas acima de  $600\text{ cm}^{-1}$  estão correlacionadas com estiramentos Si-O, enquanto que bandas abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  se originam de vibrações O-Si-O [KASPAR *et al.*, 2014; KINGMA e HEMLEY, 1994]. Foi observado um ombro em  $819\text{ cm}^{-1}$  para todos os materiais e, no espectro Raman do ECC/MWCNT, uma banda em  $1122\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligação entre silício e oxigênio.

Outra técnica de caracterização química utilizada foi a Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). A estrutura da rede sol-gel é constituída por uma série de anéis de Si-O-Si de vários tamanhos, em que cada Si-O-Si pertence a uma estrutura cíclica [MÓDOLO *et al.*, 2013], portanto espectros de infravermelho foram obtidos a fim de se confirmar a presença da rede de sílica típica dos eletrodos de carbono cerâmico. A Figura 28 mostra os espectros de infravermelho obtidos para os diferentes ECC confeccionados (ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite), com seus respectivos valores de número de onda e suas atribuições resumidos na Tabela 4.

Figura 28: Espectros vibracionais na região do Infravermelho (FTIR) do ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite, realizados em pastilha de KBr.

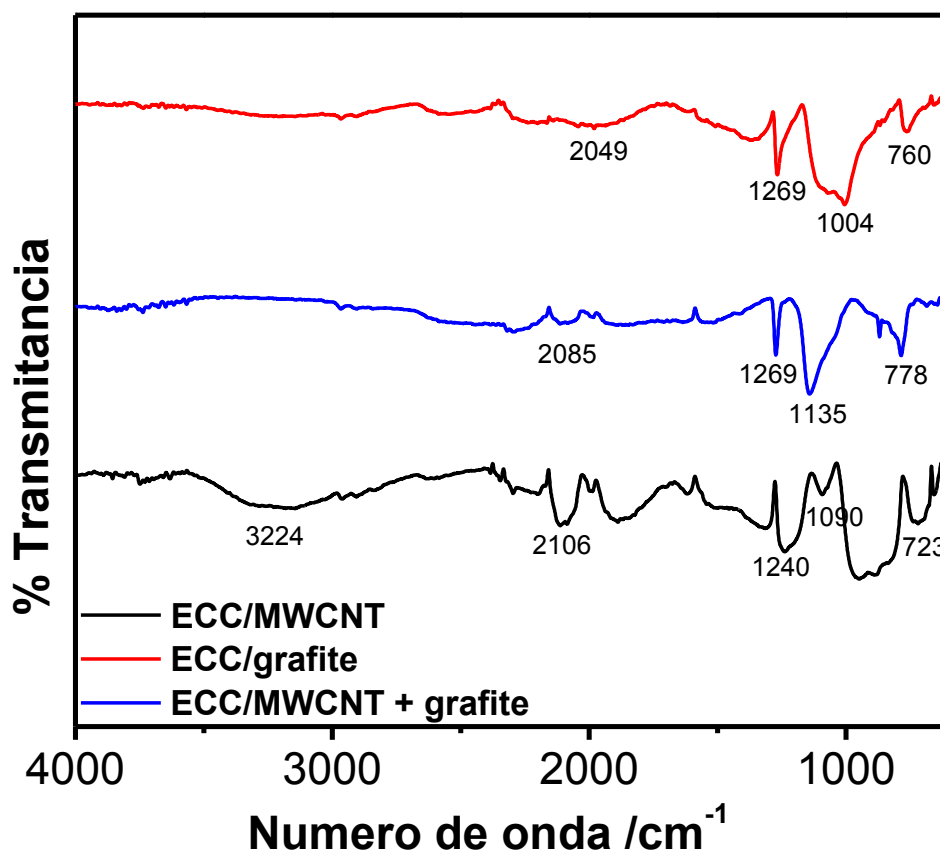


Tabela 4: Bandas de absorção e suas atribuições referentes ao espectro vibracional na região do infravermelho do ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite [PRETSCH, 2000].

Banda de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuição
ECC/MWCNT	ECC/ grafite	ECC/MWCNT + grafite	
723	760	778	(Si-)CH <sub>3</sub>
1090	1004	1135	$\nu$ SiO
1240	1269	1269	$\delta$ (Si-)CH <sub>3</sub>
2106	2049	2085	$\nu$ Si-H

Pode se verificar em todos os espectros a presença de modos vibracionais referentes à rede de SiO<sub>2</sub>, bem como bandas referentes a (Si-)CH<sub>3</sub>. Para o ECC/MWCNT, estas bandas estão localizadas em 723  $\text{cm}^{-1}$ , relativo a ligações

(Si-)CH<sub>3</sub>; em 1090 cm<sup>-1</sup>, correspondente a estiramento Si-O de ligações Si-O-Si e Si-O-C; em 1240 cm<sup>-1</sup> um pico fino pertencente à deformação angular simétrica (Si-)CH<sub>3</sub> típica de SiCH<sub>3</sub> e em 2106 cm<sup>-1</sup> bandas de estiramento Si-H de ligações (Si-O)Si-H [PRETSCH, 2000]. Para o ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite estas bandas estão localizadas em 778 cm<sup>-1</sup> e 760 cm<sup>-1</sup>, 1135 cm<sup>-1</sup> e 1004 cm<sup>-1</sup>, 1269 cm<sup>-1</sup> e 1269 cm<sup>-1</sup>, 2085 cm<sup>-1</sup> e 2049 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. As bandas referenciadas para ligações (Si-)CH<sub>3</sub> podem ser resultados da condensação incompleta do MTMS, utilizado como precursor da síntese.

No espectro FTIR do ECC/MWCNT observa-se uma banda larga em 3224 cm<sup>-1</sup>, podendo ser referentes à presença de grupos -OH. Isto sugere a presença de MWCNT funcionalizados (item 1.4), uma vez que a mesma não é observada para o ECC/grafite.

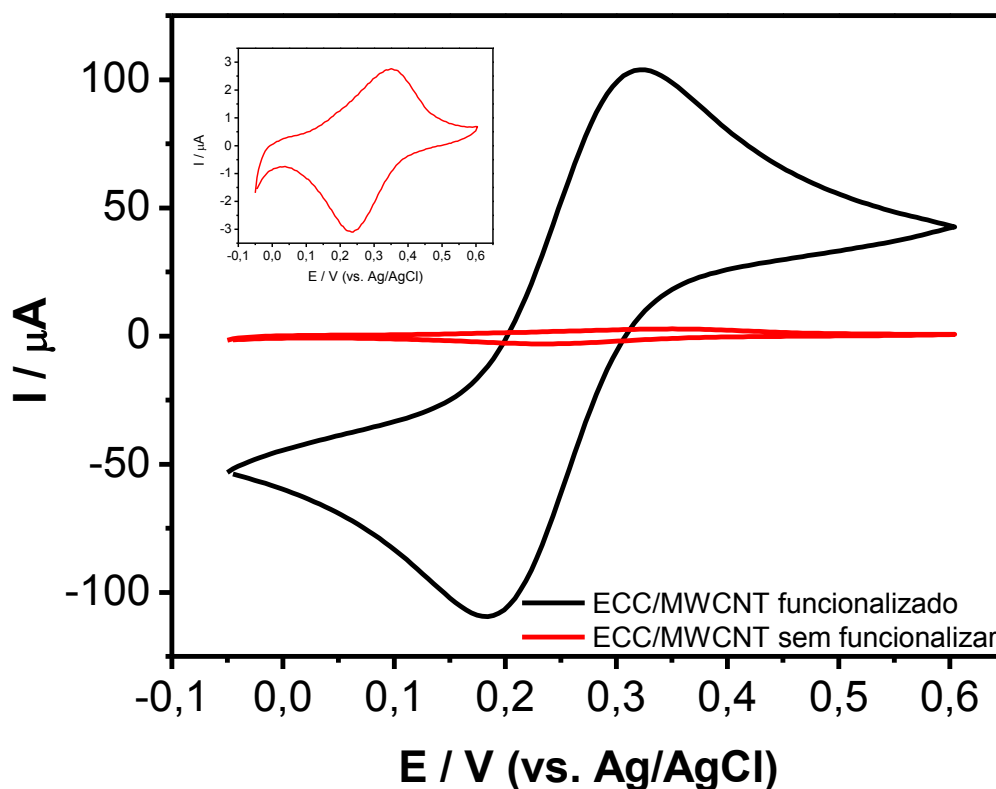
## **5.2.2 Estudos eletroquímicos dos eletrodos de carbono cerâmico**

### **5.2.2.1 Efeito da funcionalização dos nanotubos de carbono na resposta voltamétrica do ECC/MWCNT**

Os nanotubos de carbono funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos de carbono não funcionalizados [SOUZA FILHO e FAGEN, 2007]. A funcionalização dos nanotubos de carbono faz com que ocorra o surgimento de centros reativos, tais como defeitos e extremidades funcionais (grupos OH, C=O, COOH), os quais podem aumentar consideravelmente a condução eletrônica [VICENTI *et al.*, 2011].

Na Figura 29 é mostrada uma comparação da resposta voltamétrica dos ECC/MWCNT obtidos com nanotubos não funcionalizados e funcionalizados com ácido HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub>.

Figura 28: Voltamogramas Cíclicos obtidos para os ECC/MWCNT funcionalizado e ECC/MWCNT não funcionalizado, na presença de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserido: Voltamograma cíclico ECC/MWCNT não funcionalizado.



Conforme pode ser observado pelos resultados mostrados na Figura 29, o ECC/MWCNT funcionalizado apresentou uma corrente de pico muito maior ( $I_{pa} = 106,76$  e  $I_{pc} = 100,54 \mu A$ ) em relação ao ECC/MWCNT não funcionalizado ( $I_{pa} = 2,29$  e  $I_{pc} = 3,50 \mu A$ ), demonstrando que é necessário realizar o tratamento químico prévio dos nanotubos de carbono.

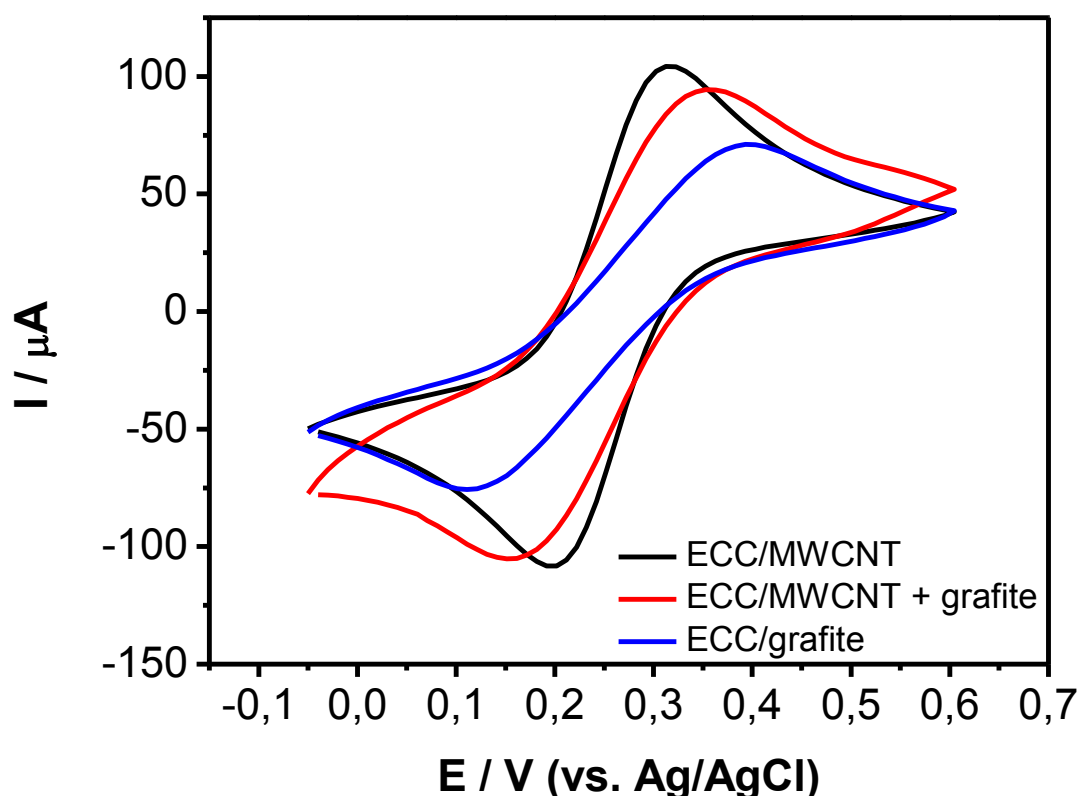
### 5.2.2.2 Estudo da composição do material condutor

Neste trabalho, os ECC foram confeccionados em três diferentes composições do material condutor, tais como ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite. A preparação e caracterização do ECC utilizando grafite como

material condutor e do ECC utilizando a mistura de grafite e MWCNT foi realizado para comparação com o ECC/MWCNT.

O eletrodo de carbono cerâmico composto por nanotubos de carbono integra as vantagens da técnica sol-gel (facilidade de fabricação a temperatura ambiente, alta estabilidade, renovação de superfície, rigidez) com as características favoráveis dos nanotubos de carbono, tais como excelentes propriedades eletroquímicas, forte capacidade de adsorção e grande área de superfície [ANJUM *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2007]. Tal aprimoramento pode ser confirmado ao comparar este com o ECC/grafite + MWCNT e com o ECC/grafite, como pode ser observado na Figura 30.

Figura 29: Voltamogramas cíclicos obtidos para os ECC em diferentes composições dos materiais carbonáceos (grafite, grafite + MWCNT e MWCNT), na presença de  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> e  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>.



A partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 30, nota-se que há uma diferença na largura dos picos, o que ocorre devido à diferença no material de carbono utilizado. Pode ser observado que o ECC/grafite apresentou um maior alargamento dos picos (aumento do  $\Delta E_p$ ) em relação aos demais eletrodos. Tal



comportamento pode ser atribuído ao aumento do número de defeitos no ECC/grafite em relação aos demais. O aumento destes defeitos proporciona um aumento de centros ativos com diferentes distribuições de energia, o que ocasiona o alargamento dos picos. Tais resultados estão em concordância com os dados obtidos no espectro Raman destes materiais, em que a razão  $I_{D/G}$  demonstrou um maior valor para o ECC/grafite (ECC/MWCNT = 0,133, ECC/MWCNT+grafite = 0,135 e ECC/grafite = 0,144).

Outra observação está relacionada a corrente de pico, em que o ECC/MWCNT apresenta  $I_p$  maior em relação aos outros eletrodos, conforme valores demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados referentes à corrente de pico e variação de potencial de diferentes composições do eletrodo de carbono cerâmico.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>\Delta E</math> (V)</b>
ECC/MWCNT	108,84	102,62	0,11
ECC/MWCNT + grafite	89,52	76,69	0,19
ECC/grafite	59,03	54,28	0,27

Estes dados demonstram um incremento no processo de transferência de elétrons pelo ECC/MWCNT em relação aos demais ECC preparados. Tal fato pode ser justificado considerando a camada interfacial porosa do ECC/MWCNT, na qual o elétron pode provavelmente penetrar mais facilmente através dos canais condutores do eletrodo e desta forma propiciar uma maior corrente [ZARE *et al.*, 2009].

No presente trabalho, apesar de ter sido utilizada a mesma metodologia de Zhu *et al.* para a preparação do ECC, a funcionalização dos MWCNT se deu por meio da mistura  $HNO_3/HClO_4$  (7:3), enquanto que no trabalho de Zhu *et al.* o tratamento dos nanotubos foi realizado apenas em ácido nítrico. A diferença no tratamento químico utilizado para a funcionalização dos NTC pode ser a causa na melhora da resposta voltamétrica obtida neste trabalho.

Desta forma, verifica-se que a inserção de nanotubos de carbono ao processo sol-gel promovem um aprimoramento na resposta eletroquímica do eletrodo quando comparado com o material de grafite, além de manterem as características favoráveis do ECC. Essa melhora pode ser atribuída a uma melhor cinética de

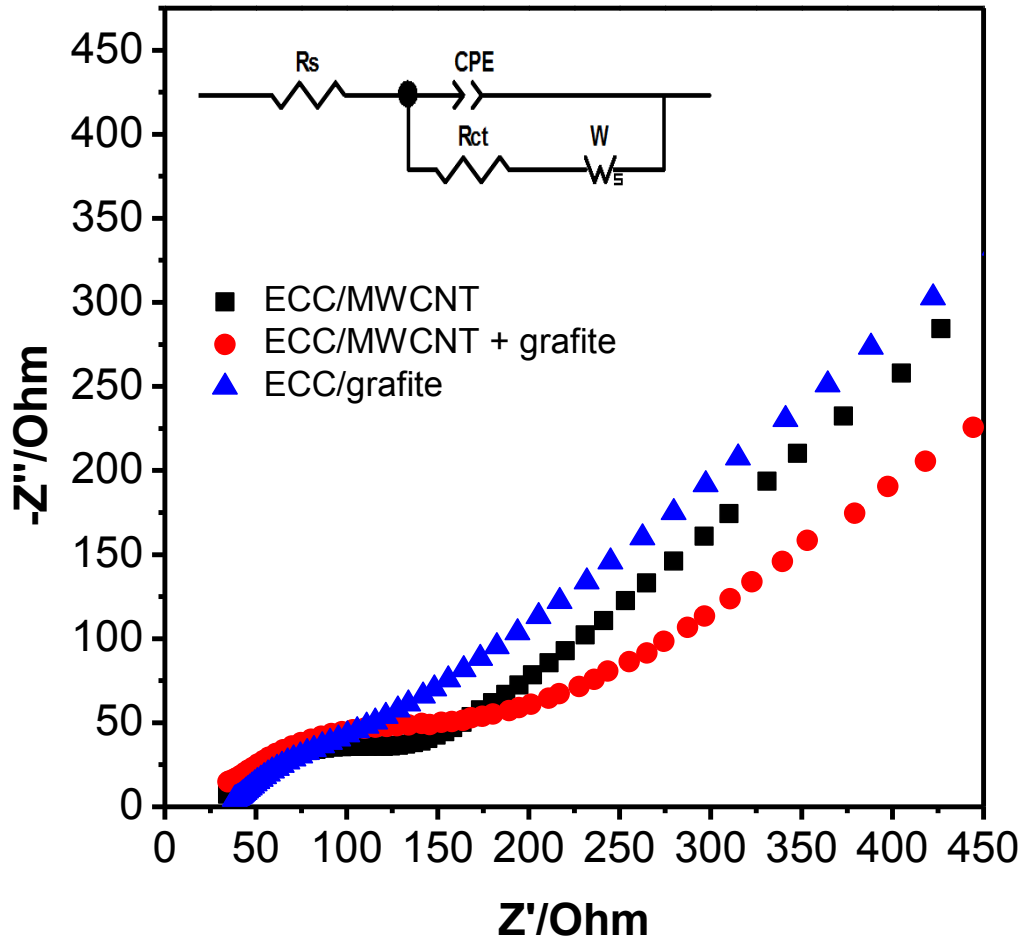
transferência dos elétrons, bem como o aumento da área eletroativa, quando utilizado o MWCNT como material condutor [ZHU *et al.*, 2007; ABBASPOUR e GHAFARINEJAD, 2010].

### 5.2.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica dos ECC

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (Diagramas de Nyquist) para os eletrodos modificados apresentaram duas regiões distintas conforme mostrados na Figura 31: (1) um semicírculo na região de alta frequência, relacionada aos processos faradaicos, ou seja, transferência de carga e dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução e, (2) uma região com dependência linear em baixas frequências representando um processo difusional [DAMOS *et al.*, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2012; GIROTTO e DE PAULI, 1999]. Dessa maneira, observou-se que os processos faradaicos citados acima são dependentes da quantidade de grafite presente no eletrodo, uma vez que um aumento no diâmetro do semicírculo em altas frequências foi observado com a adição do grafite, o que pode ser interpretado como um aumento na resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução.

Para uma melhor interpretação dos resultados de impedância eletroquímica, os dados experimentais foram ajustados utilizando a metodologia dos circuitos equivalentes. O circuito equivalente utilizado está mostrado na Figura 31 e é composto por uma resistência em série ( $R_s$ ), que representa a somatória das resistências do próprio material eletrodico, da solução, dos contatos elétricos e cabos, um elemento de fase constante (CPE), representado a capacitância de dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução, uma outra resistência ( $R_{ct}$ ), que representa a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução, e um elemento de Warburg ( $W$ ), representando o processo difusional em baixas frequências. Os parâmetros calculados estão mostrados na Tabela 6.

Figura 30: Diagramas de Nyquist obtidos na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , para o ECC/grafite, ECC/MWCNT + grafite e o ECC/MWCNT. Faixa de frequência de 10 KHz a 100 mHz.



Pelos diagramas de Nyquist obtiveram-se os valores de resistência em série ( $R_s$ ) e resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para o ECC/MWCNT, ECC/MWCNT + grafite e ECC/grafite. Os valores da capacitância foram calculados através da Equação 8 [GIROTTTO e DE PAULI, 1999]:

$$C = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_{ct}} \quad (\text{Equação 8})$$

sendo:

$C$  é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de carga na interface.

$f_{\max}$  é a frequência de relaxação.

$R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga.

Os parâmetros obtidos para estes eletrodos estão listados na Tabela 6:

Tabela 6: Parâmetros obtidos a partir dos dados de impedância eletroquímica (Diagramas de Nyquist) dos diferentes eletrodos.

<b>Eletrodo</b>	<b>R<sub>s</sub> (Ω)</b>	<b>R<sub>ct</sub> (Ω)</b>	<b>C (μF)</b>
ECC/MWCNT	27,37	164,40	8,51
ECC/MWCNT + grafite	29,70	223,47	5,83
ECC/grafite	33,39	363,94	3,53

\*R<sub>s</sub> – resistência da solução; R<sub>ct</sub> - resistência transferência de carga; C – capacitância.

Através da Tabela 6 observa-se um leve aumento nos valores da resistência em série (R<sub>s</sub>) com a adição de grafite, o que pode ser traduzido em um aumento na resistência do material eletrodico. Essa interpretação está de acordo com os dados de Raman, onde observou-se também um aumento na quantidade de defeitos (relação I<sub>d</sub>/I<sub>g</sub>) com a adição do grafite, o que resulta em uma diminuição da condutividade do eletrodo. Os valores de capacitância de dupla camada elétrica diminuem com a adição de grafite, o que pode ser traduzido em uma diminuição da área da interface eletrodo/solução. Tal comportamento também foi confirmado a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde observou-se uma clara modificação na morfologia do eletrodo com a adição de grafite [BARISCI *et al.*,2000]. Já a resistência de transferência de carga (R<sub>ct</sub>) sofre um aumento significativo com a adição de grafite, conforme observado qualitativamente no diagrama de Nyquist pelo aumento do diâmetro do semicírculo. Esse aumento nos valores de R<sub>ct</sub> pode estar relacionado à diminuição da área interfacial entre o eletrodo e a solução e, com isso, levando a uma diminuição dos sítios ativos disponíveis para o processo de transferência de carga, resultando assim em uma maior dificuldade para que esse processo aconteça. Outra possível explicação é que tal processo seja favorecido na superfície do MWCNT do que na superfície do grafite [GAYATHRI *et al.*, 2014], como uma consequência da maior condutividade elétrica e área superficial apresentada por este nanomaterial.

#### 5.2.2.4 Estimativa da área efetiva do ECC/grafite e ECC/MWCNT por cronocoulometria

As áreas efetivas dos ECC/MWCNT, ECC/MWCNT+grafite e ECC/grafite foram determinadas utilizando a técnica de cronocoulometria. Para tanto, utilizou-se a forma integrada da Equação de Cottrell [KISSINGER,1996]:

$$q = \frac{2nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{Equação 9})$$

Os gráficos da carga determinada (q) em função de tempo ( $1/\sqrt{t}$ ) fornecem retas com coeficiente angular (CA), que se relaciona com a área do eletrodo pela Equação (10), segundo a qual a área do eletrodo é diretamente proporcional ao coeficiente angular da reta [BAIO *et al.*,2014].

$$A = \frac{(CA)\pi^{1/2}}{2nFD_0^{1/2}C_0} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo:

**q**- carga determinada (C)

**A**- área (cm<sup>2</sup>)

**F**- constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>)

**C<sub>0</sub>** - concentração do reagente na solução (mmol L<sup>-1</sup>)

**D<sub>0</sub>** - coeficiente de difusão (7,6 x 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

**n** - número de elétrons

**CA**- coeficiente angular

**t** - tempo

Na Tabela 7 estão descritos os resultados obtidos de área eletroativa para os diferentes eletrodos de carbono cerâmico.

Tabela 7: Comparação dos valores de área efetiva em relação à área geométrica para os diferentes eletrodos.

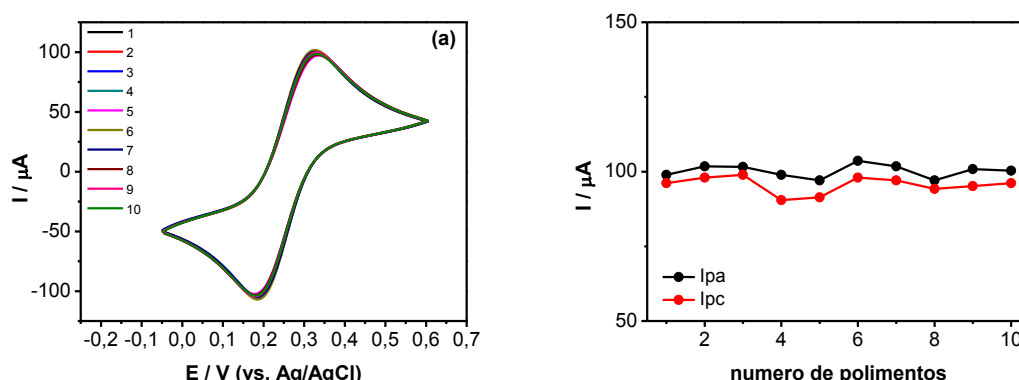
<b>Eletrodo</b>	<b>Área geométrica /cm<sup>2</sup></b>	<b>Área eletroativa /cm<sup>2</sup></b>
ECC/MWCNT	0,126	1,723
ECC/MWCNT + grafite	0,126	1,048
ECC/grafite	0,126	0,466

Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que os três compósitos apresentam área efetiva superior à área geométrica, porém, o ECC/MWCNT apresenta uma maior área efetiva que o ECC/grafite e do que o ECC/MWCNT+grafite. Tais resultados corroboram com os resultados de voltametria cíclica e impedância para estes eletrodos, os quais evidenciaram que o ECC/MWCNT possui maiores correntes e menor resistência de transferência de carga quando são comparados, comprovando que a presença de MWCNT facilita a transferência de elétrons e aumenta a área da superfície [ANJUM *et al.*, 2015].

#### **5.2.2.5 Estudos eletroquímicos para aplicação do ECC/MWCNT como sensor**

Como o objetivo é utilizar o ECC/MWCNT como sensor eletroquímico, estudos de reprodutibilidade e repetibilidade foram realizados. Para os estudos de reprodutibilidade, o ECC/MWCNT foi submetido ao tratamento mecânico, o qual foi polido, e em seguida foram realizadas as medidas eletroquímicas. Este procedimento foi repetido sucessivamente e voltamogramas cíclicos obtidos a cada novo polimento. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 32.

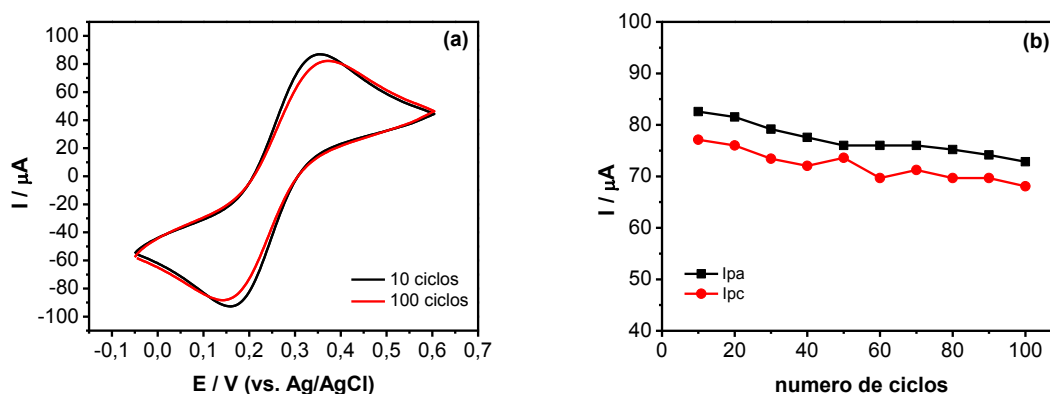
Figura 31: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT com a superfície renovada entre as medidas, (b) Correlação entre valores de intensidade de corrente *versus* número de polimento. Eletrólito suporte  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



A média da corrente de pico anódica foi de  $I_{pa} = 100,19 \mu\text{A} \pm 2,16 \mu\text{A}$  e para o pico catódico foi de  $I_{pc} = 95,55 \mu\text{A} \pm 2,81 \mu\text{A}$ . Estes desvios não são significativos, demonstrando que o eletrodo em questão possui boa reprodutibilidade.

Para verificar a repetibilidade do ECC/MWCNT foram realizados 100 ciclos consecutivos. Os resultados obtidos estão representados na Figura 33.

Figura 32: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT tratado após realização de 10 e 100 ciclos consecutivos e (b) Correlação entre valores de intensidade de corrente *versus* número de ciclos. Eletrólito suporte  $K_4[Fe(CN)_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .



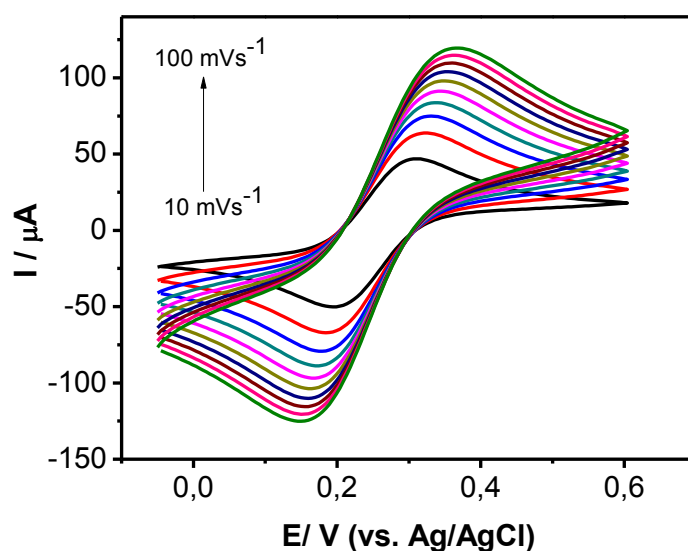
Pode-se observar que não ocorreram variações significativas de corrente de pico entre o ciclo 10 ( $I_{pa} = 82,56 \mu\text{A}$ ,  $I_{pc} = 77,12 \mu\text{A}$  e  $\Delta E_p = 0,19 \text{ V}$ ) e o ciclo 100 ( $I_{pa} = 72,82 \mu\text{A}$ ,  $I_{pc} = 68,07 \mu\text{A}$  e  $\Delta E_p = 0,21 \text{ V}$ ), bem como uma pequena diferença de potencial de pico,  $\Delta E_p$ .

O perfil voltamétrico foi analisado em função dos valores de corrente de pico (anódica e catódica) após a repetição de 100 ciclos de varredura (Figura 33b). Pode ser observado apenas um pequeno desvio, em torno de 11,8% para a corrente de

pico anódica e 11,69% para a corrente de pico catódica indicando, portanto, o ECC/MWCNT possui boa repetibilidade.

O efeito da velocidade de varredura sobre a resposta voltamétrica do ECC/MWCNT foi avaliado na faixa entre 10 e 100  $\text{mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 34).

Figura 33: Voltamogramas Cíclicos obtidos para o ECC/MWCNT tratado, na presença de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura.



Pela Figura 34, pode-se observar que o ECC/MWCNT apresentou um aumento das correntes de pico com o aumento da velocidade de varredura, comportamento típico para esse tipo de eletrodo [HABIBI, JAHANBAKHSI e ABAZARI, 2014].

### 5.3. Detecção de sulfacetamida sódica e sulfadiazina utilizando o ECC/MWCNT

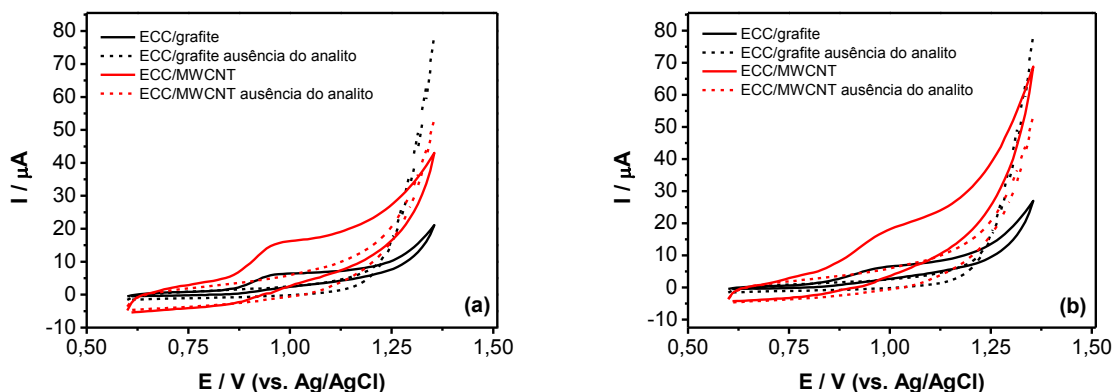
#### 5.3.1. Estudos voltamétricos

Inicialmente, a resposta eletroquímica da sulfacetamida sódica e sulfadiazina no ECC/MWCNT foram investigadas usando voltametria cíclica, a fim de verificar a possibilidade de utilização deste como sensor eletroquímico para estes fármacos. O ECC/grafite foi utilizado para comparação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos



na ausência e na presença de SFC e SFD,  $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , na faixa de potencial de 0,6 a 1,5 V e estão representados na Figura 35.

Figura 34: Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC e para o ECC/MWCNT na presença de  $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de (a) SFC e (b) SFD, em tampão fosfato, pH 7,0 e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . As linhas pontilhadas representam os voltamogramas para os mesmos eletrodos na ausência dos analitos.



Na Figura 35 pode-se observar que, em meio ao eletrólito suporte, os dois eletrodos apresentaram apenas a resposta de corrente capacitiva, porém na presença de ambos os analitos se observa um significativo aumento na corrente de pico anódica quando utilizado o ECC/MWCNT em relação ao ECC/grafite, dados demonstrados na Tabela 8. A presença de apenas um pico de oxidação em aproximadamente +1,0 V vs. Ag/AgCl e ausência de pico de redução, representam um sistema irreversível.

Tabela 8: Dados referentes a estudos voltamétricos do ECC e do ECC/MWCNT na presença de SFC e SFD.

Eletrodo	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{pa}$ (V)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{pa}$ (V)
	SFC	SFC	SFD	SFD
ECC	2,59	0,98	1,85	0,97
ECC/MWCNT	5,88	0,96	4,07	0,98

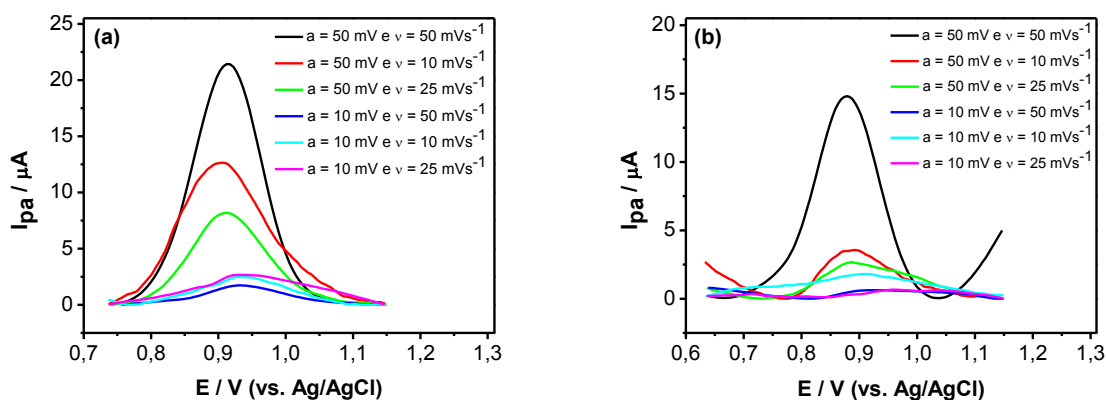
Levando em consideração que foi utilizada a mesma concentração do analito para ambos os eletrodos, é possível afirmar que ECC/MWCNT apresenta uma maior sensibilidade frente a estes fármacos quando comparado com o ECC/grafite.

### 5.3.2 Otimização dos Parâmetros em Voltametria de Pulso Diferencial

Baseado no fato de que a técnica de DPV apresenta maior sensibilidade frente a processos redox irreversíveis [WANG, 2000], essa técnica foi adotada para estudos envolvendo a detecção da SFC e da SFD. Para se obter a melhor resposta do método analítico, os parâmetros experimentais a serem usados na voltametria de pulso diferencial (DPV) devem ser otimizados. Para tanto, os dois fatores de interesse são a amplitude de pulso ( $a$ ) e a velocidade de varredura ( $v$ ). A amplitude foi avaliada em dois níveis ( $a = 10$  e  $50$  mV) e a velocidade de varredura em três níveis ( $v = 10, 25$  e  $50$  mV s<sup>-1</sup>).

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a SFC e para a SFD estão representados na Figura 36, nos quais se nota que em valores de menor amplitude de pulso, há menor intensidade da corrente de pico anódica.

Figura 35: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECC/MWCNT, na presença de solução  $4,76 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de (a) SFC e (b) SFD, em tampão fosfato de sódio, pH 7, parâmetros  $a = 10$  e  $50$  mV e  $v = 10, 25$  e  $50$  mV s<sup>-1</sup>.



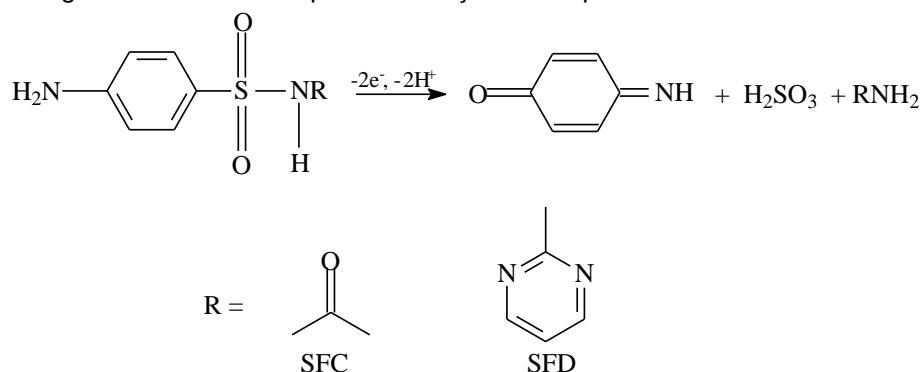
Assim, os melhores parâmetros foram  $a = 50$  mV e  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup> para ambos os fármacos, os quais obtiveram  $I_{pa} = 21,43$  e  $14,80$  µA e  $E_{pa} = 0,91$  e  $0,88$  V para a SFC e SFD, respectivamente.

### 5.3.3 Estudo do efeito do pH na resposta voltamétrica das Sulfonamidas

Segundo Momberg *et al.*, a oxidação geral das SFs em soluções aquosas ocorre conforme mecanismo irreversível dependente do pH, envolvendo a transferência de dois elétrons e dois prótons, no qual o grupo amino primário é

oxidado a iminobenzoquinona [MOMBERG *et al.*, 1984]. A Figura 37 representa o mecanismo proposto para a sulfacetamida sódica (SFC) e para a sulfadiazina (SFD) na superfície dos eletrodos.

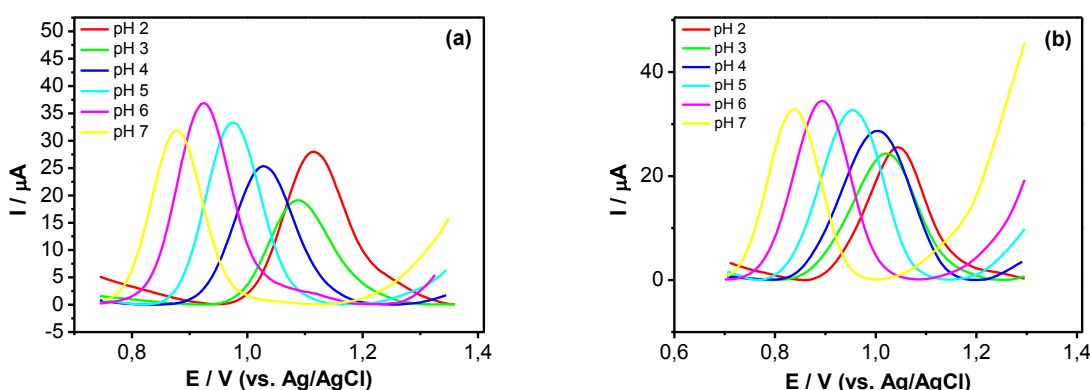
Figura 37: Mecanismo para a oxidação eletroquímica da SFC e da SFD.



Fonte: adaptada de MOMBERG *et al.*, 1984

Considerando esse fato, a influência da variação hidrogeniônica do meio na resposta voltamétrica da SFC e SFD no eletrodo ECC/MWCNT foi realizada em DPV, em meio a tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , variando o pH entre 2,0 e 7,0. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para cada caso estão representados na Figura 38. O tampão BR foi selecionado para este estudo por possuir ampla faixa de tamponamento.

Figura 36: Voltamogramas de pulso diferencial para o ECC/MWCNT na presença de  $4,76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de (a) SFC e (b) SFD, em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , com valores de pH variando na faixa de 2,0 a 7,0 ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

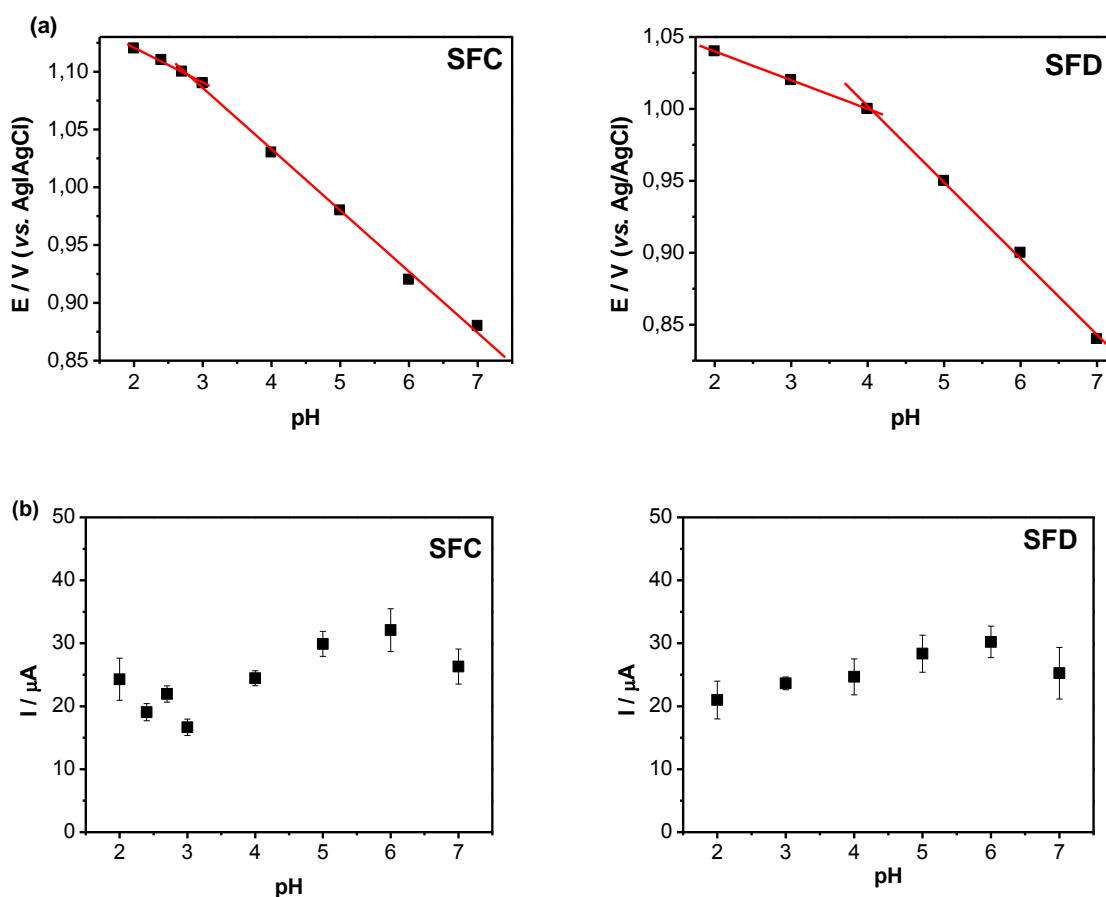


Pela Figura 38, observa-se que ambos os fármacos apresentaram resposta em toda a faixa de pH, com o deslocamento do potencial de pico de oxidação ( $E_{pa}$ ) para valores menos positivos com o aumento do pH da solução. Segundo Arvand e

colaboradores, esse é um comportamento típico de processos em que ocorre prévia desprotonação das espécies, pois em meio básico tal desprotonação irá ocorrer mais facilmente, com a oxidação da SF em menor valor de potencial, ocorrendo o comportamento oposto em pH mais ácido, em que a desprotonação é menos favorecida [ARVAND *et al.*, 2011]. Portanto, a oxidação eletroquímica é dependente do pH, necessitando que esta ocorra em potenciais mais altos com a diminuição do pH, para possibilitar a remoção de prótons da molécula, tornando a oxidação possível.

Na Figura 39 estão representados os gráficos das relações dos potenciais de pico e das correntes de pico e com pH.

Figura 39: (a) Relação entre potencial de pico anódico e pH para a sulfacetamida e para a sulfadiazina (b) Relação entre média das correntes de pico anódica de três análises e o pH para a sulfacetamida sódica e para a sulfadiazina. Ambos estão em  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão BR sobre ECC/MWCNT.



Pela relação  $E_{pa}$  em função do pH (Figura 39a), pode se confirmar o deslocamento do potencial de pico para valores menos positivos com o aumento do

pH em ambos os fármacos. Para ambos os fármacos, se observam duas regiões de linearidade. No caso da SFC, estas regiões são observadas na faixa de pH de 2,0 a 3,0 e na faixa de pH 3,0 a 7,0, apresentando as seguintes equações:

$$\text{SFC (pH 2,0 – 3,0): } E_p = 1,18 - 0,030 \text{ pH} \quad R = 0,997$$

$$\text{SFC (pH 3,0 – 7,0): } E_p = 1,25 - 0,053 \text{ pH} \quad R = 0,998$$

Já para a SFD, as duas regiões de linearidade são observados na faixa de pH 2,0 a 4,0 e na faixa de pH 4,0 a 7,0. As equações obtidas foram as seguintes:

$$\text{SFD (pH 2,0 – 4,0): } E_p = 1,08 - 0,020 \text{ pH} \quad R = 0,998$$

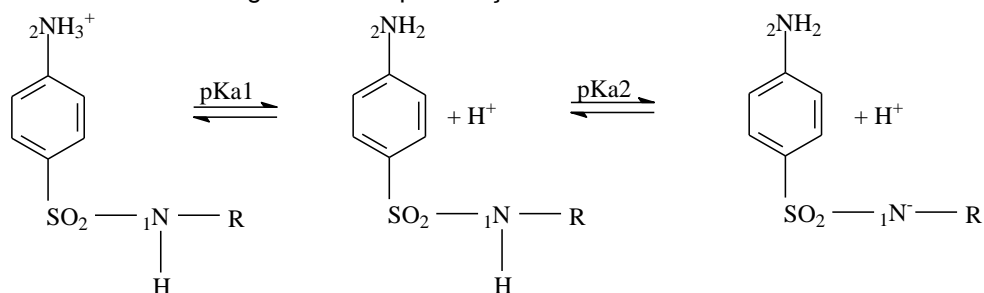
$$\text{SFD (pH 4,0 – 7,0): } E_p = 1,21 - 0,050 \text{ pH} \quad R = 0,998$$

A inclinação da reta obtida na primeira região de linearidade apresentou um valor de -30 mV / pH para a SFC e de -20 mV / pH para a SFD.

Para a segunda região de linearidade, a inclinação da reta obtida apresentou um valor de 53 mV / pH para a SFC e de 50 mV / pH para a SFD. Este valor está próximo do valor teórico da inclinação nernstiana (59 mV / pH), indicando a participação de mesmo número de prótons e elétrons no processo eletroquímico [FOTOUHI *et al.*, 2012], em concordância com o mecanismo apresentado por Momberg *et al.* [MOMBERG *et al.*, 1984].

Pela relação  $I_{pa} \times \text{pH}$  (Figura 39b), pode se verificar que o maior valor de corrente de pico anódica obtido foi para o pH 6,0 em ambos os fármacos, demonstrando que para o ECC/MWCNT a oxidação eletrocatalítica é mais favorecida neste pH. Também se observa que a partir do pH 7,0, há um decréscimo de corrente, o que pode estar relacionado aos valores dos pKa das SFs. Segundo Sanli *et al.*, as sulfonamidas contém dois grupos funcionais importantes na faixa de pH 2,0 - 9,0, sendo uma porção amino ácida ( $N_1$ ) e uma porção amino básica ( $N_2$ ), em que a desprotonação ocorre em duas etapas [SANLI *et al.*, 2010]. Conforme demonstrado na Figura 40, a primeira desprotonação é referente ao grupo amino, com valores de pKa de 1,8 para a SFC e de 2,2 para a SFD [CHIENTHAVORN e SMITH, 1999; MOMBERG *et al.*, 1984], enquanto a segunda desprotonação é referente ao grupo sulfonamila, apresentando valores de pka de 5,4 para a SFC e 6,5 para a SFD [SALAMI e QUEIROZ, 2011].

Figura 37: Desprotonação das Sulfonamidas.



Fonte: SANLI *et al.* 2010.

Quando o valor de pH é maior que o valor do pka, a base conjugada predomina em solução, conseqüentemente, a maior parte das moléculas estarão carregadas negativamente [ANDRADE, 2009]. Logo, para valores de pH maiores que 5,4 para a SFC e de pH maiores que 6,5 para a SFD é esperado que ocorra repulsão eletrostática entre as SFs e a superfície do eletrodo, pois os MWCNT funcionalizados apresentam na sua superfície grupos carboxílicos (COO<sup>-</sup>) e hidroxílicos (OH<sup>-</sup>) que possuem carga negativa, o que dificulta a aproximação dos analitos ao ECC/MWCNT, conseqüentemente, obtendo menores valores de corrente de pico.

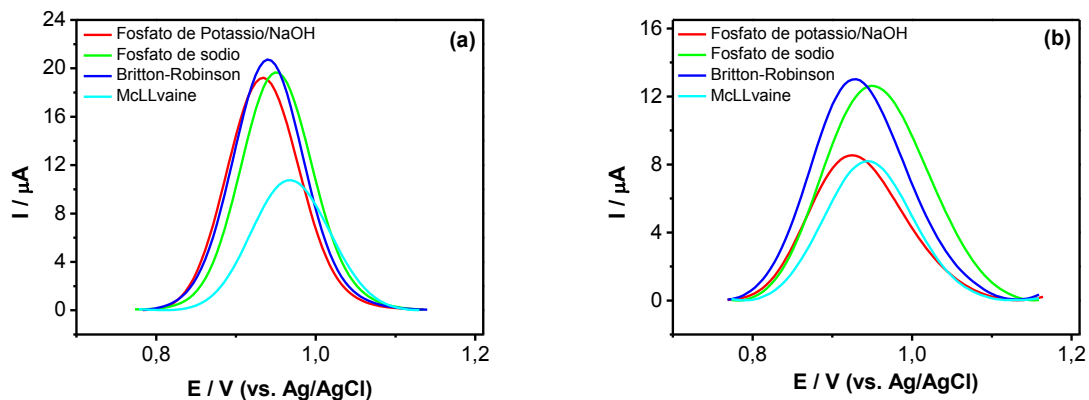
Portanto, tanto para a SFC quanto para a SFD selecionou-se o pH 6,0 para estudos posteriores, porque além da I<sub>pa</sub> (SFC: 38,39 μA e SFD:34,44 μA) apresentarem valores satisfatórios, o valor do potencial de pico obtido (SFC: 0,92 V e SFD: 0,90 V) está menos susceptível à interferência de outras espécies eletroativas, como a trimetoprima, que é associada as sulfas em alguns medicamentos utilizados para infecções [CALAÇA *et al.*,2014], e que eventualmente possa estar presente em solução.

#### 5.3.4 Estudo da influência do eletrólito de suporte

Outro parâmetro estudado foi o eletrólito suporte, pois este exerce influência direta na resposta eletroquímica, pois está envolvido em aspectos termodinâmicos, na cinética eletroquímica e no transporte de massa em soluções eletrolíticas [AGOSTINHO, 2004]. No pH determinado anteriormente, foram testados quatro diferentes tipos de solução tampão de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ambos os fármacos: Britton-Robinson, McIlvaine, fosfato de potássio/NaOH e fosfato de sódio.

A Figura 41 mostra os voltamogramas de pulso diferencial demonstrando a influência do eletrólito suporte.

Figura 38: Voltamogramas cíclicos para o ECC/MWCNT na presença de  $4,76 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de (a) SFC e (b) SFD, em diferentes tampões, com pH 6 ( $\alpha = 50$  mV e  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup>).



Observa-se resposta voltamétrica para todas as soluções tampão, com o potencial de pico anódico próximos de 1,0 V, porém melhores resultados de corrente de pico anódica foram obtidos para o tampão Britton-Robinson, conforme demonstrado na Tabela 9. Assim, selecionou-se a solução tampão Britton-Robinson para estudos posteriores.

Tabela 9: Dados referentes à corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) para a SFC e para a SFD, em diferentes eletrólitos suporte.

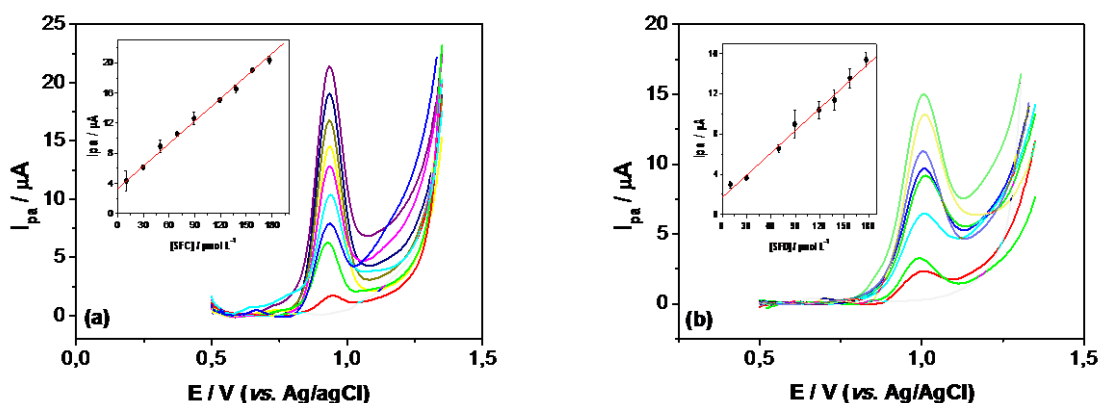
Tampão	SFC		SFD	
	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (V)	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (V)
Fosfato de Potássio / NaOH	19,20	0,93	8,56	0,92
Fosfato de Sódio	19,66	0,95	12,64	0,94
<b>Britton-Robinson</b>	<b>20,74</b>	<b>0,94</b>	<b>13,02</b>	<b>0,93</b>
McLLvaine	10,77	0,97	8,20	0,94

### 5.3.6 Obtenção dos parâmetros analíticos para a determinação da SFC e SFD

A curva analítica para a SFC e para a SFD foi realizada pela técnica de voltametria de pulso diferencial, em uma faixa de potencial de 0,5 a 1,35 V, sob

condições anteriormente otimizadas ( $a = 50 \text{ mV}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). Os experimentos foram realizados com adições sucessivas de solução padrão SFC ou SFD, em um intervalo de concentração de  $9,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $177 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão BR pH 6, utilizando-se como eletrodo de trabalho o ECC/MWCNT. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos são apresentados na Figura 42.

Figura 39: Voltamogramas de pulso diferencial na faixa de  $9,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $177 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de (a) SFC e (b) SFD, em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6. O inserido em cada gráfico mostra a curva analítica resultante para os fármacos estudados, obtida em cada caso a partir de três curvas analíticas.



Obteve-se, em cada caso, uma relação linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de analito (Figura 44 – inserido), com um aumento da  $I_{pa}$  proporcional à concentração do analito, em que o  $E_p$  não demonstrou variações significativas.

As equações das retas obtidas pela regressão linear das duas curvas analíticas são mostradas a seguir:

$$I_{pa} (\mu\text{A}) = 3,30 + 9,98 \times 10^{-4} [\text{SFC}] (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad R = 0,999$$

$$I_{pa} (\mu\text{A}) = 1,69 + 7,39 \times 10^{-4} [\text{SFD}] (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad R = 0,994$$

A sensibilidade do ECC/MWCNT para a detecção voltamétrica das sulfas estudadas foi determinada pelo coeficiente angular da reta, sendo igual a  $9,98 \times 10^{-4} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$  para SFC e  $7,39 \times 10^{-4} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$  para SFD.

O aumento linear dos valores da corrente de pico anódica com o aumento da concentração dos fármacos possibilitou o cálculo do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ), seguindo os critérios definidos pela IUPAC [MOCAK *et al.*, 1997], de acordo com as equações:



$$LD = \frac{3 \cdot s_b}{b} \quad (\text{Equação 13}) \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10 \cdot s_b}{b} \quad (\text{Equação 14})$$

onde  $S_b$  é o desvio padrão de dez medidas dos brancos (ou coeficiente linear) e  $B$  a inclinação (coeficiente angular) da reta [LIMA *et al.*, 2016].

O LD calculado para sulfacetamida sódica foi de  $1,06 \mu\text{mol L}^{-1}$  e da sulfadiazina foi de  $4,75 \mu\text{mol L}^{-1}$  e o LQ obtido para estas sulfas foi de  $3,54 \mu\text{mol L}^{-1}$  e de  $15,83 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. A Tabela 10 mostra a comparação com outros trabalhos relatados na literatura.

Tabela 10: LD e LQ obtidos para a determinação de SFC e SFD por diferentes trabalhos reportados na literatura.

Analito	Método	LD (mol L <sup>-1</sup> )	LQ (mol L <sup>-1</sup> )	Referência
SFC	UPLC-ESI-MS/MS <sup>1</sup>	7x10 <sup>-10</sup>	12,1x10 <sup>-10</sup>	KIVRAK <i>et al.</i> , 2016
	VOQ <sup>2</sup>	0,75 x10 <sup>-6</sup>	2,51 x10 <sup>-6</sup>	LIMA <i>et al.</i> , 2016
	VOQ <sup>3</sup>	0,11x10 <sup>-6</sup>	—	YADAV <i>et al.</i> , 2014
	Oxidação com KMnO <sub>4</sub> /UV-VIS	6,09 x10 <sup>-6</sup>	6,66 x10 <sup>-6</sup>	BETAGERI <i>et al.</i> , 2011
	CECM <sup>4</sup>	1,18 x10 <sup>-6</sup>	3,93 x10 <sup>-6</sup>	INJAC; <i>et al.</i> , 2007
	Espectrofotometria	0,19 x10 <sup>-6</sup>	0,7 x10 <sup>-6</sup>	NAGAJARA <i>et al.</i> , 2007
	<b>DPV (ECC/MWCNT)</b>	<b>1,06 x10<sup>-6</sup></b>	<b>3,54 x10<sup>-6</sup></b>	<b>Este trabalho</b>
SFD	UPLC-ESI-MS/MS <sup>1</sup>	19,6 x10 <sup>-10</sup>	32,8 x10 <sup>-10</sup>	KIVRAK <i>et al.</i> , 2016
	VOQ <sup>2</sup>	1,47 x10 <sup>-6</sup>	4,91 x10 <sup>-6</sup>	LIMA <i>et al.</i> , 2016
	Potenciometria <sup>5</sup>	39,10 x10 <sup>-6</sup>	—	ALMEIDA <i>et al.</i> , 2011.
	VOQ <sup>6</sup>	10,90 x10 <sup>-6</sup>	—	BRAGA <i>et al.</i> , 2010
	VOQ <sup>7</sup>	2,19 x10 <sup>-6</sup>	—	SOUZA <i>et al.</i> , 2008
	CS-MS <sup>8</sup>	72,8 x10 <sup>-10</sup>	6,8 x10 <sup>-8</sup>	FONT <i>et al.</i> , 2007
	<b>DPV (ECC/MWCNT)</b>	<b>4,75 x10<sup>-6</sup></b>	<b>15,83 x10<sup>-6</sup></b>	<b>Este trabalho</b>

1UPLC-ESI-MS/MS: cromatografia líquida de ultradesempenho com detecção espectrométrica em massa em tandem; 2Eletrodo de trabalho:Eletrodos de Pasta de Carbono com o Polissacarídeo Sulfatado Porfirana; 3Eletrodo de trabalho: Nanotubo de carbono incorporado poli 1,5-diaminonaftaleno modificado grafite pirolítica; 4CECM: cromatografia eletrocínica capilar micelar; 5Sensores sólidos de membrana de PVC dopada com cloreto de tetrafenilporfirina de manganês(III); 6Eletrodo de trabalho: carbono vítreo não modificado; 7Eletrodo de trabalho: diamante dopado com boro; 8CS-MS: eletroforese capilar e espectroscopia de massa em tandem.

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, pode se verificar que alguns valores de LD e LQ são valores menores do que os obtidos para o ECC/MWCNT. Entretanto, vale ressaltar que alguns métodos de análise citados, tais como a UPLC, CECM e CS-MS podem necessitar de etapas prévias de análise, tais como a adição de reagentes, reações adicionais ou procedimentos demorados para extração do analito. Outra consideração é em relação aos eletrodos de trabalho utilizados para a determinação por VOQ, os quais, além de utilizarem materiais que geram um acréscimo no custo final, necessitam de etapas adicionais para sua confecção. Essas atribuições acarretam em aumento do tempo de análise, bem como um aumento do custo final da análise.

Portanto, levando-se em consideração a simplicidade na confecção do ECC/MWCNT, assim como o fato de não necessitar de etapas prévias, tais como reações para formação de complexos ou outros produtos, pode-se considerar que os limites de detecção e de quantificação obtidos neste trabalho foram baixos, demonstrando que o eletrodo proposto tem potencialidade para ser utilizado como sensor eletroquímico.

Os índices de repetibilidade e de reprodutibilidade de medida para o ECC/MWCNT foram avaliados aplicando-os na detecção da SFC e da SFD.

A repetibilidade de medida foi realizada por uma série de cinco medidas de DPV sucessivas e a reprodutibilidade de medida foi avaliada pela realização de cinco medidas de DPV, trocando-se o eletrólito suporte a cada medida. Para ambas as sulfas a concentração foi de 0,047 mmol L<sup>-1</sup>.

Os resultados de repetibilidade e de reprodutibilidade foram expresso em termos de desvio padrão relativo (DPR) das  $I_{pa}$  obtidas, calculadas por meio da relação:

$$\%DPR = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 15})$$

em que  $s$  é a estimativa do desvio padrão das correntes de pico anódicas e  $\bar{x}$  é a média aritmética simples das mesmas.

Para a SFC, a repetibilidade obtida foi de 0,99% e a reprodutibilidade foi de 0,95%, enquanto que para a SFD estes valores foram de 2,47% e 0,7% respectivamente. Segundo a ANVISA [BRASIL. ANVISA, 2003], o valor máximo

aceitável é de 5%, conseqüentemente, evidenciando a precisão do método desenvolvido.

Os resultados obtidos para estes e para os demais parâmetros de validação descritos anteriormente são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros analíticos obtidos para a determinação eletroanalítica de SFC e SFD com o ECC/MWCNT utilizando DPV.

Parâmetro	SFC	SFD
Faixa linear	9,99 – 177 $\mu\text{mol L}^{-1}$	9,99 – 177 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Equação da reta	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 3,30 + 9,98 \times 10^{-4} [\text{SFC}] (\mu\text{mol L}^{-1})$	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 1,69 + 7,39 \times 10^{-4} [\text{SFD}] (\mu\text{mol L}^{-1})$
R	0,999	0,994
Sensibilidade	$9,98 \times 10^{-4} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$	$7,39 \times 10^{-4} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$
LD	1,06 $\mu\text{mol L}^{-1}$	4,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$
LQ	3,54 $\mu\text{mol L}^{-1}$	15,83 $\mu\text{mol L}^{-1}$
%DPR (repetibilidade de medida)	0,99%	0,95%
%DPR (reprodutibilidade de medida)	2,47%	0,7%

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 9, verifica-se que o ECC/MWCNT apresentou um bom desempenho analítico para a determinação de SFC e SFD, com limites de detecção e quantificação satisfatoriamente baixos e comparáveis aos obtidos em outros trabalhos reportados na literatura, os quais utilizam métodos eletroanalíticos, cromatográficos e espectrofotométricos, como pode ser visto na Tabela 8, além de possuir boa repetibilidade e reprodutibilidade, portanto o eletrodo utilizado neste trabalho pode ser utilizado com sensor eletroquímico.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo, nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) foram funcionalizados e caracterizados por diferentes técnicas (DRX, Raman e FTIR), a partir das quais pode-se constatar que o tratamento químico adotado para a funcionalização dos MWCNT foi eficaz.

Após funcionalização do MWCNT, os eletrodos de carbono cerâmico foram confeccionados. As análises dos espectros Raman e FTIR confirmaram a presença de materiais carbonáceos incorporados a rede de sílica produzida pelo método sol-gel. O espectro Raman demonstrou as bandas características do carbono, denominadas D, G e G', bem como a presença de bandas associadas à ligação silício-oxigênio. Os grupos funcionais pertencentes à rede de sílica foram confirmados pela técnica FTIR, pela presença dos modos vibracionais referentes à  $\text{SiO}_2$  e a  $(\text{Si-})\text{CH}_3$ .

Um aprimoramento das características eletroquímicas do ECC foi observado quando substituído grafite por MWCNT, o que pode ser constatado a partir do aumento das correntes de pico (aproximadamente 50%), diminuição do  $R_{ct}$  de  $6,0 \Omega$ , além de um aumento na área eletroativa. A necessidade de funcionalização do MWCNT foi confirmada a partir dos estudos de VC do ECC, no qual foi observado um aumento de  $I_p$  em torno de 96% para o ECC/MWCNT após o tratamento químico.

Estudos de reprodutibilidade mostraram que mesmo após 10 polimentos, a resposta voltamétrica do ECC/MWCNT não apresentou desvios significativos, sendo de  $\pm 2,0 \mu\text{A}$ , indicando que o eletrodo em questão é reprodutível. Além disso, este também possui boa repetibilidade, uma vez que após a realização de 100 ciclos consecutivos apresentou uma pequena diferença de  $I_p$ , em torno de 11%.

Para a confirmação do uso do ECC/MWCNT como sensor eletroquímico foram analisados os fármacos SFC e SFD. O ECC/MWCNT, aliado às técnicas de VC e DPV, apresentou um bom desempenho analítico para a determinação destes analitos, com LD e LQ satisfatoriamente baixos ( $\text{SFC} = 1,06$  e  $3,54 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $\text{SFD} = 4,75$  e  $15,83 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), além de possuir boa repetibilidade e reprodutibilidade, constituindo uma alternativa em potencial para ser utilizado com sensor eletroquímico.

## 7. PERSPECTIVAS

Frente aos resultados obtidos neste trabalho, alguns pontos ainda requerem estudos com maior profundidade, além de permitir novas possibilidades de continuação deste trabalho. Dessa forma, pode-se destacar como perspectivas para a continuação dos estudos realizados, os seguintes estudos:

- Variação de diferentes parâmetros utilizados na confecção de ECC, tais como precursor TEOS, catálise básica, utilização de grafeno na modificação do material carbonáceo e utilizar como comparação com o ECC/MWCNT.
- Aplicação do ECC/MWCNT em amostras reais (fármacos, plasma sanguíneo, urina).
- Explorar sua aplicação analítica para a determinação de fármacos com estruturas similares, ou seja, sulfas diferentes das já determinadas.
- Validação do método utilizando a comparação com a técnica HPLC.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASPOUR, A.; GHAFARINEJAD, A. Preparation of a sol–gel-derived carbon nanotube ceramic electrode by microwave irradiation and its application for the determination of adenine and guanine. **Electrochimica Acta**, vol. 55, p. 1090-1096, 2010.

AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, vol. 27, nº 5, p. 813-817, 2004.

AHMED, D. S.; HAIDER, A. J.; MOHAMMAD, M. R. Comparison of Functionalization of multiwalled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid And their characterization. **Energy Procedia**, vol. 36, p. 1111-1118, 2013.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alóxido como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, vol. 27, nº 1, p. 84-88, 2004.

ALLEGRI, M.; PERIVOLIOTIS, D. K.; BIANCHI, M. G.; CHIU, M.; PAGLIARO, A.; KOKLIOTI, M. A.; TROMPETA, A. A.; BERGAMASCHI, E.; BUSSOLATI, O.; CHARITIDIS, C. A. Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration. **Toxicology Reports**, vol. 3, p. 230–243, 2016.

ALMEIDA, S. A. A. et al. Sulfadiazine-selective determination in aquaculture environment: selective potentiometric transduction by neutral or charged ionophores. **Talanta**, vol. 85, n. 3, p. 1508-1516, set. 2011.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. The utilization of materials obtained by the solgel process in biosensors construction. **Química Nova**, vol. 25, nº 5, p. 835-841, 2002.

ANDRADE, L. S. Simultaneous differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole and trimethoprim on a boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, vol. 21, nº 13, p. 1475-1480, 2009.

ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SNO<sub>2</sub> /Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, vol. 27, nº 6, p. 866-872, 2004.

ANJUM, S.; REHMAN, A.; HU, L.; MAJEED, S.; QI, W.; ZHAO, J.; XU, G. Ultrasensitive electrochemiluminescent determination of perphenazine at tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II)/Nafion bulk modified carbon nanotube ceramic electrode via solid-phase microextraction. **Sensors and Actuators B**, vol. 210, p. 137-143, 2015.

ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, vol. 45, p. 913-921, 2007.

AQEL, A.; EL-NOUR, K. M. M.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 5, p. 1-23, 2012.

ARRECHE, R.; IGAL, K.; BELLOTTI, N.; VÁZQUEZ, P. Síntesis verde y caracterización de sólidos de matriz silíceo con cobre y plata obtenidos a partir de dos precursores para su aplicación como aditivos antifúngicos. **Revista Matéria**, vol. 20, n° 3, p. 612 – 620, 2015.

ARVAND, M.; ANSARI, R.; HEYDARI, L. Electrocatalytic oxidation and differential pulse voltammetric determination of sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, vol 31, p. 1819-1825, 2011.

BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. **Química Nova**, vol. 37, n° 6, p. 1078-1084, 2014.

BARAN, W.; ADAMEKA, E.; ZIEMIANSKA, J.; SOBCHAK, A. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 196, p. 1-5, 2011.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.

BARISCI, J. N.; WALLACE, G. G.; BAUGHMAN, R. H. Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 147, n° 12, p. 4580-4583, 2000.

BARROS, S. B. A.; RAHIM, A.; TANAKA, A. A.; ARENA, L. T.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. *In situ* immobilization of nickel (II) phthalocyanine on mesoporous SiO<sub>2</sub>/C carbon ceramic matrices prepared by the sol-gel method: use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine. **Electrochimica Acta**, vol. 87, p. 140-147, 2013.



BASU, J.; BASU, J. K.; BHATTACHARYY, T. K. The evolution of graphene-based electronic devices. **International Journal of Smart and Nano Materials**, vol. 1, nº. 3, p. 201–223, 2010.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials science and engineering B**, vol. 119, p. 105-118, 2005.

BETAGERI, V. S. et al. Kinetic spectrophotometric determination of sulfa drugs in pharmaceutical formulations. **Der Pharma Chemica**, vol. 3, nº 2, p. 227-235, 2011.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1926 -1933, 2009.

BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J.; COUZI, M. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. **C**, vol.1, p. 77-94, 2015.

BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 9, nº 02, pag. 60-73, 2014.

BRAGA, O. C.; CAMPESTRINI, I.; VIEIRA, I. C.; SPINELLI, A. Sulfadiazine Determination in Pharmaceuticals by Electrochemical Reduction on a Glassy Carbon Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 21, nº 5, p.813-820, 2010.

BRAJTER-TOTH, A.; EL-NOUR, K. A.; CAVALHEIRO, E. T.; BRAVO, R. Nanostructured Carbon Fiber Disk Electrodes for Sensitive Determinations of Adenosine and Uric Acid. **Analytical Chemistry**, vol. 72, nº 7, p. 1576-1584, 2000.

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003**. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos"; fica revogada a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em 15/07/2016.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. New York: Oxford University Press, 1993.

BRETT C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. Oxford: Chemistry Primer, 1998.

BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. J. The sol-gel preparation of silica gels. **Journal of Chemical Education**, vol. 71, n°7, pag. 599, 1994.

CALAÇA, G. N.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K.; NAGATA, N. Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations by square wave voltammetry. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, vol. 6; n° 9, p. 438-442, 2014.

CAMPESTRINI, I.; BRAGA, O. C.; VIEIRA, I. C.; SPINELLI, A. Application of bismuth-film electrode for cathodic electroanalytical determination of sulfadiazine. **Electrochimica Acta**, vol. 55, p. 4970-4975, 2010.

CAO, A.; XU, C.; LIANG, J.; WU, D.; WEI, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, vol.344, p.13-17. 2001.

CARRAZON, J. M. P.; CORONA, P. C.; DIEZ, L. M. P. Electroanalytical study of sulphadiazine at solid electrodes, determination in pharmaceutical preparation. **Electrochimica Acta**, v. 32, p. 1573-1575, 1987.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, vol. 29, n° 4, p. 796 -804, 2006.

CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Bioelectroanalysis of pharmaceutical compounds. **Bioanalytical Reviews**, vol. 4, p. 31-53, 2012.

CHAUHAN, A.; CHAUHAN, P. Powder XRD technique and its applications in science and technology. **Journal Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 5, n° 5, p. 1-5, 2014.

CHIENTHAVORN, O.; SMITH, R. M. Buffered superheated water as an eluent for reversed-phase high performance liquid chromatography. **Chromatographia**, vol. 50, n° 7, p. 485-489, 1999.

CONZUELO, F. GAMELLA, M.; CAMPUZANO, S.; PINACHO, D. G.; REVIEJO, A. J.; MARCO, M. P.; PINGARRON, J. M. Disposable and integrated amperometric immunosensor for direct determination of sulfonamide antibiotics in milk. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 36, p. 81-88, 2012.

DAS, S. A review on carbon nano-tubes - A new era of nanotechnology. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, vol. 3, n° 3, p. 774-783, 2013.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, vol. 27, nº 6, p. 970 - 979, 2004.

DRESSALHAUS, M.S.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; SAITO, R. Defect characterization in grapheme and carbon nanotubos using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Societ**, vol. 368, p. 5355-5377, 2010.

DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, vol. 45, p. 6865-7052, 2009.

EASTCOTT, J. I.; POWELL, J. A.; VREUGDENHIL, A. J.; EASTON, E. B. Electrochemical and Morphological Studies of Ceramic Carbon Electrodes for Fuel Cell Systems. **ECS Transactions**, vol. 41, nº 1, p. 853-864, 2011.

ERSHAD, S.; AKHOUNDI-YAMCHI, H. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on a modified carbon ceramic electrode with carbon nanotube and Rh(III)terpyridine complex. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, vol. 6, nº 5, p. 595-605, 2014.

ERSHAD, S.; SAFARZADEH, N.; AKHONDI-YAMCHI, H. Application of carbon ceramic modified electrode with Prussian blue for electrocatalytic oxidation of nitrite ion. **Iranian Chemical Communication**, vol. 4, p. 256-264, 2016.

FAVVAS, E. P.; NITODAS, S. F.; STEFOULOS, A. A.; PAPAGEORGIU, S. K.; KONSTANTINOS, L. S. High purity multi-walled carbon nanotubes: Preparation, characterization and performance as filler materials in co-polyimide hollow fiber membranes. **Separation and Purification Technology**, vol. 122, p. 262-269, 2014.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros**, vol. 8, nº 4, p. 22-30, 1998.

FONSECA, I.; POENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. **Corrosão e Proteção de Materiais**, vol. 34, nº 1, p. 12-21, 2015.

FONT, G.; JUAN-GARCIA, A.; PICO, Y. Pressurized liquid extraction combined with capillary electrophoresis–mass spectrometry as an improved methodology for the determination of sulfonamide residues in meat. **Journal of Chromatography A**, vol. 1159, p. 233–241, 2007.

FOTOUHI, L.; FATOLLAHZADEH, M.; HERAVI, M. M. Electrochemical behavior and voltammetric determination of sulfaguanidine at a glassy carbon electrode modified with a multi-walled carbon nanotube. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3919-3928, 2012.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C.; NOGALES, A.; HERNANDEZ, J. J.; RUEDA, D. R.; EZQUERRA, T. A. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and Nanocomposites. **Óptica Pura y Aplicada**, v. 40, n° 2, p. 195-205, 2007.

GAYATHRI, S. B.; KAMARAJ, P.; ARTHANAREESWARI, M.; KALA, S. D. Electrochemical Determination of Benzene Substituted Derivatives using Carbon Based Purine Electrodes through Electrochemical Impedance Spectroscopy. **International journal of electrochemical Science**, vol. 9, p. 6113-6123, 2014.

GHOREISHI, S. M.; BEHPOUR, M.; KHOOBI, A.; MASOUM, S. Application of experimental desing for quantification and voltametric studies of sulfapyridine based on a nanostructure electrochemical sensor. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.009>.

GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, vol. 22, n° 3, p. 358 - 368, 1999.

GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. **Journal of the Chemical Society**, vol. 17, p. 318-327, 1864.

GUPTA, V. K.; SALEH, T. A. Syntheses of carbon nanotube-metal oxides composites; adsorption and photo-degradation. **Carbon Nanotubes - From Research to Applications, InTech**, p. 295-312, 2011.

HABIBI, B.; ABARARI, M. POURNAGHI-AZAR, M. H. Simultaneous determination of codeine and caffeine usingsingle-walled carbon nanotubes modified carbon-ceramic electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol.114, p. 89-95, 2014.

HABIBI, B.; JAHANBAKHSHI, M.; ABAZARI, M. A modified single-walled carbon nanotubes/carbon-ceramic electrode for simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine. **Iranian Chemical Society**, vol. 11, p. 511-521, 2014.

HABIBI, B.; JAHANBAKHSHI, M.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Electrochemical oxidation and nanomolar detection of acetaminophen at a carbon-ceramic electrode modified by carbon nanotubes: a comparison between multi walled and single walled carbon nanotubes. **Microchim Acta**, vol. 172, p. 147 - 154, 2011.

HABIBI, B.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by use of a MWCNT modified carbon-ceramic electrode and differential pulse voltammetry. **Electrochimica Acta**, vol. 55, p. 5492 – 5498, 2010.

HAMIDI, P.; OJANI, R.; RAZMI, H.; RAZAVIPANAH, I. High catalytic performance of Pt nanoparticles via support of conducting polymer for electrooxidation of metanol at carbono ceramic electrode. **Journal Iranian Chemical Society**, vol. 12, p. 667-676, 2015.

HE, J.; CHEN, C.; LIU, J. Study of multi-wall carbono nanotubes self-assembled electrode and its application to the determination of carbono monoxide. **Sensors and Actuators B**, vol. 99, p.1-5, 2004.

HERBEST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área Multidisciplinar **Química Nova**, vol. 27, nº 6, p. 986-992, 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, X.; MA, J. Electrochemical study of sulfadiazine on a novel phthalocyanine-containing chemically modified electrode. **Chinese Chemical Letters**, v. 24, p. 329-331, 2013.

HONG, X.; ZHU, Y.; ZHANG, Y. Electrocatalytic response of poly(cobalto tetraaminophthalocyanine)/multi-walled carbon nanotubes-Nafion modified electrode toward sulfadiazine in urine. **Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedicine & Biotechnology)**, vol. 13, n. 6, p. 503-510, 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbono. **Nature**, vol. 354, p. 56-58, 1991.

INJAC, R.; KOCEVAR, N.; KREFT, S. Precision of micellar electrokinetic capillary chromatography in the determination of seven antibiotics in pharmaceuticals and feedstuffs. **Analytica Chimica Acta**, vol. 594, p. 119-127, 2007.

JEN, J.; LEE, H.; LEE, B. Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by high performance liquid chromatography. **Journal os Chromatography**, vol. 793, p. 378-382, 1998.

JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of glassy carbono. **Nature**, vol. 231, p. 175-176, 1971.

JEON, I.Y.; CHANG, D. W.; KUMAR, N. A.; BAEK, J.B. Functionalization of Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites. **InTech**, p. 91-110, capítulo 5, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/functionalization-of-carbon-nanotubes>.

JOSEPH, R.; KUMAR, K. Differential pulse voltammetric determination and catalytic oxidation of sulfamethoxazole using [5,10,15,20- tetrakis (3-methoxy-4-hydroxy phenyl) porphyrinato] Cu (II) modified carbon paste sensor. **Drug Testing and Analysis**, v. 2, p. 278-283, 2010.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbon e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, vol. 37, n° 8, p.1289-1296, 2014.

KARIM-NEZHAD, G.; PASHAZASEH, A.; PASHAZASEH, S.; ALIPOUR, N. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on copper iodide modified sol-gel derived carbon ceramic electrode. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, vol. 6, n° 4, p. 421- 434, 2014.

KARIM-NEZHAD, G.; PASHAZASEH, A.; PASHAZASEH, S. Electro-Catalytic Oxidation of Amoxicillin by Carbon Ceramic Electrode Modified with Copper Iodide. **Journal of the Korean Chemical Society**, vol. 57, n° 3, p. 322 – 328, 2013.

KASPAR, J.; GRACZUK-ZAJAC M.; LAUTERBACH, S.; KLEEBE, H.; RIEDEL, R. Silicon oxycarbide/nano-silicon composite anodes for Li-ion batteries: Considerable influence of nano-crystalline vs. nano-amorphous silicon embedment on the electrochemical properties. **Journal of Power Sources**, vol. 269, p.164-172, 2014.

KAUSHIK, B.; MAJUMDER, M. K. Chapter 2, Carbon Nanotube: Properties and Applications. **Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects**, p.17-37, DOI 10.1007/978-81-322-2047-3\_2, 2015.

KHAZALPOUR, S.; NEMATOLLAHJ, D. Electrochemical and diferente types of sulfonamide derivatives of N, N-dimethyl - ,4-benzenediamine using 4-nitroso-N,N-dimethylaniline. **Green Chemistry**, v. 17, p. 3508-3514, 2015.

KINGMA, K. J.; HEMLEY, R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline sílica. **American Mineralogistic**, vol. 79, p. 269-273, 1994.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Laboratory techniques in eletroanalytical chemistry. New York: Marcel Dekker, 1996.

KIVRAK,I.; KIVRAK, S.; HARMANDAR, M. Development of a rapid method for the determination of antibiotic residues in honey using UPLC-ESI-MS/MS. **Food Science and Technology**, vol 36, n°1, p. 90-96, 2016.

LAHCEN, A. A.; ERRAYESS, S. A.; AMINE, A. Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials. **Microchim Acta**, DOI 10.1007/s00604-016-1850-3, 2016.

LAMBIN, P.; LOISEUA, C.; CULOT, C. BIRÓ, L. P. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes. **Carbon**, vol. 40, p. 1635-1648, 2002.

LEE, H. C.; LIU, W.; CHAI, S.; MOHAMED, A. R.; LAI, C. W.; KHEE, C.; VOONA, C. H.; HASHIMA, U.; HIDAYAHA, N. M. S. Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development. **Procedia Chemistry**, vol. 19, p. 916–921, 2016.

LEV, O ; TSIONSKY, M.; GUN, G. Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. **Analytica Chimica Acta**, vol. 294, p. 261-270, 1994.

LIMA, D.; LOPES, L. C.; JESUS, C. G.; CALIXTO, C. M. F.; CALAÇA, G. N.; VIANA, A.G.; PESSÔA, C. A. Modificação de eletrodos de pasta de carbono com o polissacarídeo sulfatado porfirana: potenciais aplicações na determinação eletroanalítica de Sulfonamidas. **Revista virtual de química**, vol. 8, nº 5, p. 1660-1682, 2016.

LIU, X.; HUANG, Z. D.; OH, S. W.; ZHANG, B. MA, P.; YUEN, M. M. F.; KIM, J. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. **Composites Science and Technology**, vol. 72, p. 121-144, 2012.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, vol. 24, nº 2, p. 98-103, 2005.

MAHEDERO, M. C.; DIAZ, T. G.; PASCUAL, S. G. Determination of sulphamethoxazole by photochemically induced fluorescence in drugs and milk. **Talanta**, vol. 57, p. 1-6, 2002.

MAJIDI, M. R.; ASADPOUR-ZEYNALI, K.; HOSSEINI, S. A. Preparation and Electrochemical Study of Modified Carbon Ceramic Electrode with 5-(4-Dimethyl amino benzylidene)-rhodanin for the Determination of Silver. **Electroanalysis**, vol.19, nº 2-3, p. 364 – 369, 2007.

MAJIDI, M. R.; ASADPOUR-ZEYNALI, K.; BAMOROWAT, M.; NAZARPUR, M. Determination of Imidacloprid in Tomato Grown in Greenhouse Based on Copper(II) Phthalocyanine Modified Carbon Ceramic Electrode by Differential Pulse Voltammetry. **Journal of the Chinese Chemical Society**, vol. 58, p. 207-214, 2011.

MAJIDI, M. R.; POURNAGHI-AZAR, M. H.; BAJ, R. F. B.; NASERI, A. Fabrication of ferrocene functionalised ionic liquid/carbon nanotube nanocomposite modified carbon-ceramic electrode: application to the determination of hydrazine. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, vol. 96, n° 1, p. 50–67, 2016.

MAURON, P.; EMMENEGGER, C.; ZUTTEL, A.; NUTZENADEL, C.; SUDAN, P.; SCHLAPBACH, L. Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition. **Carbon**, vol. 40, p. 1339-1344, 2002.

MOCAK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLAR, G. A statistical overview of standart (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. **Pure & Applied Chemistry**, v. 69, p. 297, 1997.

MÓDOLO, M. L.; VALANDRO, S. R.; PESSOA, C. A.; FUJIWARA, S. T. Carbon ceramic electrodes obtained by basic catalysis of sol-gel process. **Electrochimica Acta**, vol. 112, p. 783-790, 2013.

MOMBERG, A. V.; CARRERA, M. E.; VON BAER, D.; BRUNH, C. F. The oxidative voltammetric behaviour of some sulphonamides at te glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, vol. 159, p. 119-127, 1984.

MORSY, M.; HELAL, M.; EL-OKR, M.; IBRAHIM, M. Preparation, purification and characterization of high purity multi-wall carbon nanotube. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 132, p. 594-598, 2014.

MSAGATI, T. A. M.; NGILA, J. C. Voltammetric detection of sulfonamides at a poly(3-methylthiophene) electrode. **Talanta**, vol. 58, p. 605-610, 2002.

MURPHY, H.; PPAKONSTANTINO, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science and Tecnology B**, vol. 25, n° 2, p. 715-720, 2006.

NAGARAJA, P.; NAIK, S. D.; SHRESTHA, A.K.; SHIVAKUMAR, A. A sensitive spectrophotometric method for the determination of sulfonamides in pharmaceutical preparations. **Acta Pharmaceutica**, vol. 57, p. 333–342, 2007.

NASCIMENTO, J. M. ; FRANCO, O. L.; OLIVEIRA, M. D. L.; ANDRADE, C. A. S. Evaluation of Magainin I interactions with lipid membranes: An optical and electrochemical study. **Chemistry and Physics of Lipids**, vol. 165, p. 537-544, 2012.



OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F. ALGAYSI, M.; HAN, C.; MAHAPATRA, C.; KIM, H. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, vol. 77, p. 1-79, 2016.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCELIO, R. Q. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, vol. 5, nº 4, p. 516-537, 2013.

PAMVET. Programa Nacional de Análise de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos Expostos ao Consumo, Relatório 2006-2007, ANVISA, 2009.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens da família do carbono. **Química**, vol. 128, p. 21-27, 2013.

PENA, M. S.; PENA, A. M.; SALINAS, F.; MAHEDERO, M. C.; AARON, J. J. Determination of binary-mixtures os sulfonamides by photochemically induced fluorescence using partial least-squares multivariate calibration. **Analyst**, vol. 119, p. 1177-1181, 1994.

PRASAD, B. B.; KUMAR, D.; MADHURI, R.; TIWARI, M. P. Sol-gel derived multiwalled carbon nanotubes ceramic electrode modified with molecularly imprinted polymer for ultra trace sensing of dopamine in real samples. **Electrochimica Acta**, vol. 56, p. 7202 – 7211, 2011.

PREECHAWORAPUN, A.; CHUANUWATANAKUL, S.; EINAGA, Y.; GRUDPAN, K.; MOTOMIZU, S.; CHAILAPAKUL, O. Electroanalysis of sulfonamides by flow injection system/high-performance liquid chromatography coupled with amperometric detection using boron-doped diamond electrode. **Talanta**, v. 68, p. 1726-1731, 2006.

PRETSCH, E. **Struture determination of organic compounds: tables of spectral data**. 3ª ed. Berlin: Springer – Verlag, 2000.

QIN, G.; HU, M. Diverse Thermal Transport Properties of Two-Dimensional Materials: A Comparative Review, Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications. **InTech**, DOI: 10.5772/64298, 2016. Disponível em <<http://www.intechopen.com/books/two-dimensional-materials-synthesis-characterization-and-potential-applications/diverse-thermal-transport-properties-of-two-dimensional-materials-a-comparative-review>>.

RABINOVICH, L.; LEV, O. Sol-Gel Derived Composite Ceramic Carbon Electrodes. **Electroanalysis**, vol. 13, nº 4, p. 265 – 275, 2001.

RAJENDIRAN, N.; THULASIDHASAN. Spectral, electrochemical and molecular docking methods to get na understanding of supramolecular chemistry of sulfa dros to biomolecules. **Journal os Molecular Liquids**, vol. 212, p. 857-864, 2015.

RAO, T. N.; SARADA, B. V.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; J. Electroanalytical study of sulfa drugs at diamond electrodes and their determination by HPLC with amperometric detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, p. 175-181, 2000.

SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review. **Nanomed. J.**, vol. 2, n° 4, p. 231-248, 2015.

SALAMI, F. H.; QUEIROZ, M. E. Microextraction in packed sorbent for determination of sulfonamides in egg samples by liquid chromatography and spectrophotometric detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 22, n° 9, p.1656-1661, 2011.

SALIMI, A.; COMPTON, R. G.; HALLAJ, R. Glucose biosensor prepared by glucose oxidase encapsulated sol-gel and carbon-nanotube-modified basal plane pyrolytic graphite electrode. **Analytical Biochemistry**, vol. 333, p. 49–56, 2004.

SANLI, N.; SANLI, S.; OZKANB, G.; DENIZLIC, A. Determination of pKa Values of Some Sulfonamides by LC and LC-PDA Methods in Acetonitrile-Water Binary Mixtures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 21, n° 10, p. 1952-1960, 2010.

SANTOS, C. S.; MOSSANHA, R.; MARCHESI, L. F.; PESSÔA, C. A. Análise Morfológica e Eletroquímica de uma Monocamada do Ácido 3-Mercaptopropiônico sobre Eletrodo de Ouro. **Revista Virtual de Química**, vol. 7, n° 5, p. 1677-1691, 2015.

SHIH, Y.; ZEN, J.; KUMAR, A. S.; CHEN, P. Flow injection analysis of zinc pyrithione in hair care products on a cobalt phthalocyanine modified screen-printed carbon electrode, **Talanta**, v. 62, p. 912–917, 2004.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. Química inorgânica – 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, M. F. C. G. Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica. **Química**, vol. 70, p. 20-26, 1998.

SINKÓ, K. Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels. **Materials**, vol. 3, p. 704-740, 2010.

SKEIKA, T.; PESSOA, C. A.; FUJIWARA, S. T.; NAGATA, N. Otimização das condições de preparação de eletrodos à base de carbono cerâmico utilizando-se planejamento fatorial. **Química Nova**, vol. 33, nº 3, p. 629-633, 2010.

SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C. R.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A. Preparation and Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with Ferrocenecarboxylic Acid. **Sensors**, vol. 11, p. 1361-1374, 2011.

SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C. R.; FUJIWARA, S. T.; PESSÔA, C. A. Eletrodos de carbono cerâmico: parâmetros de preparação, propriedades e aplicações como sensores eletroquímicos. **Semina: ciências exatas e tecnológicas**, vol. 30, nº 2, p. 125 -136, 2009.

SOUZA, A. G. F. L.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, vol. 30, nº 7, p. 1695-1703, 2007.

SOUZA, C. D.; BRAGA, O. C.; VIEIRA, I. C.; SPINELLI, A. Electroanalytical determination of sulfadiazine and sulfamethoxazole in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 135, p. 66-73, 2008.  
SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, vol. 26, nº 1, p. 81-89, 2003.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, vol. 20, nº 2, p. 191-195, 1997.

SUR, U. K. Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science. **International Journal of Electrochemistry**, DOI 10.1155/2012/237689, p.1-12, 2012.

TORRES, D. R.; SOSNIK, A.; CHIAPPETTA, D.; VARGAS, E. F.; MARTINEZ, FLEMING. Entalpía de disolución de sulfacetamida sódica en agua: comparación entre la calorimetría isoperibólica de solución y el método de van't hoff. **Química Nova**, vol. 31, nº 6, p. 1455-1459, 2008.

UCHINOKURA, K.; SEKINE, T.; MATSUURA, E. Raman Scattering by silicone. **Solid State Communications**, vol. 11, p. 44-49, 1972.

VARSHNEY, K. Carbon nanotubes: a review on synthesis, properties and application. **International Journal of Engineering Research and General Science**, vol. 2, nº 4, p. 660-677, 2014.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, S.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**, vol. 34, n° 5, p.825-830, 2011.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2ª edition, New York: John Wiley & Sons, 2000.

WANG Q.; JIANG N.; LI N. Electrocatalytic response of dopamine at a thiolactic acid self-assembled gold electrode. **Microchemical Journal**, vol. 68, p. 77-85, 2001.

WEPANISCK, K. A.; SMITH, B. A. SCHROTE, K. S.; WILSON, H. K.; DIEGELMANN, S. R.; FAIRBRITHER, D. H. Surface and structural characterization of multi-walled carbono nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, vol. 49, p. 24-36, 2011.

YADAV, S. K.; CHOUBEY, P. K.; AGRAWAL, B. GOYAL, R. N. Carbon nanotube embedded poly 1,5-diaminonaphthalene modified pyrolytic graphite sensor for the determination of sulfacetamide in pharmaceutical formulations. **Talanta**, vol. 118, p. 96-103, 2014.

YU, H.; JIAN, X.; JIN, J.; ZHENG, X.; LIU, R.; QI, G. Nonenzymatic sensing of glucose using a carbon ceramic electrode modified with a composite film made from copper oxide, overoxidized polypyrrole and multi-walled carbon nanotubes. **Microchim Acta**, vol. 182, p. 157–165, 2015.

ZANNOTTI, M.; GIOVANNETTI, R.; D'AMATO, C. A.; ROMMOZZI, E. Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO<sub>2</sub> nanoparticles surfasse. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 153, p. 22–29, 2016.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, vol. 36, n° 10, p. 1533-1539, 2013.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, vol. 30, n° 6, p. 1469-1479, 2007.

ZARE, H. R.; NASIRIZADEH, N.; CHATRAEI, F.; MAKAREM, S. Electrochemical behavior of an indenedione derivative electrodeposited on a renewable sol–gel derived carbon ceramic electrode modified with multi-wall carbon nanotubes: Application for electrocatalytic determination of hydrazine. **Electrochimica Acta**, vol. 54, p. 2828–2836, 2009.

ZHANG, J.; TERRONES, M.; PARK, C. R.; MUKHERJEE, R.; MONTHIOUX, M.; KORATKAR, N.; KIM, Y. S.; HURT, R.; FRACKOWIAK, E.; ENOKI, T.; CHEN, Y.;

CHEN, Y.; BIANCO, A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. **Carbon**, vol. 98, p. 708-732, 2016.

ZHAO, X.; OHKOHCHI, M.; INOUE, S.; SUZUKI, T.; KADOYA, T. ANDO, Y. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge. **Diamond & Related Materials**, vol. 55, p. 1098-1102, 2006.

ZHOU, Y.; CANDELARIA, S. L.; LIU, Q.; UCHAKER, E.; CAO, G. Porous carbon with high capacitance and graphitization through controlled addition and removal of sulfur-containing compounds. **Nano Energy**, vol. 12, p. 567–577, 2015.

ZHU, L.; TIAN, C.; ZHAI, J.; YANG R. Sol–gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. **Sensor and Actuators B**, vol. 125, p. 254-261, 2007.