



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DAGWIN WACHHOLZ JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO MODIFICADO COM
REDE METALORGÂNICA DE COBRE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA
DETECÇÃO DE PARAQUAT A PARTIR DE DISPOSITIVOS PORTÁTEIS**

**CAMPINAS
2021**

DAGWIN WACHHOLZ JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO MODIFICADO COM
REDE METALORGÂNICA DE COBRE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA
DETECÇÃO DE PARAQUAT A PARTIR DE DISPOSITIVOS PORTÁTEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Dagwin Wachholz Junior e orientada pelo Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota.

**CAMPINAS
2021**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

W112d Wachholz Junior, Dagwin, 1997-
Desenvolvimento de um sensor eletroquímico modificado com rede metalorgânica de cobre e óxido de grafeno reduzido para detecção de paraquat a partir de dispositivos portáteis / Dagwin Wachholz Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Lauro Tatsuo Kubota.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Redes metalorgânicas. 2. Paraquat. 3. Sensores eletroquímicos. 4. Tecnologia point-of-care. 5. Grafeno. I. Kubota, Lauro Tatsuo, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of an electrochemical sensor modified with copper-based metalorganic framework and reduced graphene oxide for paraquat detection with portable devices

Palavras-chave em inglês:

Metal-organic frameworks

Paraquat

Electrochemical sensors

Point-of-care technology

Graphene

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Lauro Tatsuo Kubota [Orientador]

William Reis de Araujo

Zeki Naal

Data de defesa: 05-08-2021

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8468-9930>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0943116792209319>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (Orientador)

Prof. Dr. William Reis de Araujo (IQ – Universidade Estadual de Campinas)

Prof. Dr. Zeki Naal (FCFRP – Universidade de São Paulo)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **Dagwin Wachholz Junior**, aprovada pela Comissão Julgadora em 5 de agosto de 2021.

Dedico esse trabalho ao meu *Opa* Elmo (*in memoriam*)

Eppur si muove
(Galileu Galilei)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Rosa e Dagvin, por todo ensinamento transmitido, pelo carinho recebido, pelo apoio, pela ajuda e paciência, e por todo tempo despendido para que eu pudesse me tornar a pessoa que sou hoje.

À minha irmã Kaedlyn por toda companhia e amizade, pelo compartilhamento de experiências e vivências. Pela confiança.

Às minhas *Omas* e *Opas* pelos exemplos de vida que para mim sempre representaram. De onde estiverem, sei que estão orgulhosos por mais essa etapa.

À toda minha família meu eterno obrigado!

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota pela orientação, confiança e apoio durante todo tempo de mestrado, simbolizando para mim, um exemplo de pesquisador e professor.

Aos meus colegas do LEEDS pela experiência gratificante de poder conviver com esse grupo de pesquisa. Pela ajuda, pela motivação, pelas discussões de química, pelo conhecimento compartilhado. Em especial à Patrícia e Thaís pela amizade.

Ao Prof. Dr. William Reis de Araújo e à Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner, pelas valiosas sugestões e contribuições no exame de qualificação de área.

Aos professores que tive durante a pós-graduação pelos ensinamentos e experiências compartilhadas. Estendo meu agradecimento a todos os educadores que de alguma forma passaram por minha vida, me influenciando, guiando e construindo meu conhecimento de mundo.

A todos os funcionários, técnicos e alunos do Instituto de Química, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial ao Guilherme Campos pelos experimentos de fisissorção de N₂.

À UNICAMP e ao Instituto de Química por toda a infraestrutura disponibilizada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado (136386/2019-9) e por disponibilizar recursos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No contexto ambiental, a análise de contaminantes aquáticos e sua problemática atual, especialmente de agrotóxicos, faz emergir a necessidade de utilização de métodos mais simples e baratos que as técnicas utilizadas hoje em dia para análise. Assim surge a possibilidade da utilização de técnicas eletroquímicas e sensores modificados com propriedades melhoradas com relação aqueles disponíveis atualmente, para aplicação em monitoramento *in loco* de agrotóxicos em amostras de águas. Nesse trabalho, buscou-se o desenvolvimento de um sensor eletroquímico responsivo ao agrotóxico paraquat, utilizando eletrodos modificados com rede metalorgânica de cobre (CuMOF) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Para a modificação foram sintetizados a CuMOF a partir de um processo solvatotérmico entre o ácido tereftálico e cloreto de cobre(II). O óxido de grafeno (GO) foi obtido a partir do processo de oxidação e esfoliação do grafite. Todos os materiais sintetizados foram devidamente caracterizados pelas técnicas de MEV, DRX, TGA, fisissorção de N₂, IV e Raman. A modificação do eletrodo de trabalho (Au) ocorreu pelo método de drop casting de uma dispersão de CuMOF/GO, que foi em seguida reduzida eletroquimicamente por cronoamperometria a rGO/CuMOF. Os estudos eletroquímicos foram conduzidos por voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV), a fim de avaliar diversos parâmetros de otimização, como tempo de redução, quantidade de material modificador, estabilidade, além da avaliação do eletrólito de suporte e pH da solução. Os principais processos eletroquímicos da rede metalorgânica foram estudados e possibilitou concluir que o processo de transferência de carga era controlado por adsorção, além de ser diretamente influenciado pela presença de oxigênio no meio reacional. O desempenho analítico do eletrodo foi avaliado frente ao agrotóxico paraquat, e os resultados mostraram aumento significativo de sinal analítico do sensor desenvolvido, indicando uma resposta eletrocatalítica do rGO aliada a adsortiva da CuMOF. O processo de adsorção do paraquat foi devidamente estudado e pode-se concluir que é diretamente proporcional a quantidade de sítios ativos de cobre presentes na modificação, demonstrando um efeito de pré-concentração exercido pela CuMOF para essa espécie. Assim, pelo efeito dos dois processos, foi possível aplicar a DPV com o sensor na detecção de paraquat, verificando uma alta sensibilidade em uma faixa linear de 0.3–5.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de detecção (LOD) de 50 nmol L^{-1} . A avaliação do sensor frente a diferentes interferentes também demonstrou uma alta seletividade para paraquat, além da potencial aplicação frente a amostras reais (água de rio, e de torneira e soro de sangue humano), visto a faixa de recuperação obtida de 98% a 104%, indicando resultados confiáveis nessa determinação. Outros estudos de repetibilidade e tempo de estocagem para o eletrodo foram conduzidos, demonstrando adequada utilização do material sintetizado. Por fim, esses eletrodos foram aplicados na determinação de paraquat a partir de um potenciostato portátil para demonstração da aplicação desse sistema na detecção *in situ* e de forma remota, servindo como plataforma interessante para monitoramento ambiental.

ABSTRACT

In the environmental context of analysis of aquatic contaminants and their current problem, especially of pesticides, emerges a necessity to use simpler and cheaper methods for detection. Therefore, the possibility of using electrochemical devices arises, producing better sensors, for application in on-site monitoring of water. This work aimed to develop an electrochemical sensor sensitive to paraquat pesticide, using electrodes modified with copper-based metal-organic framework (MOF) and reduced graphene oxide (rGO). For the electrode modification, CuMOF was synthesized from a solvothermal process with terephthalic acid and copper(II) chloride. Graphene oxide was obtained from the process of oxidation and exfoliation of graphite. All synthesized materials were properly characterized by SEM, DRX, TGA, N₂ physisorption experiments, IV and Raman spectroscopy. The modification of the working electrode (Au) was performed by the drop casting method of a dispersion of CuMOF/GO, which was then electrochemically reduced by chronoamperometry to rGO/CuMOF. The electrochemical studies were carried out by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV), in order to evaluate several optimization parameters, such as reduction time, amount of modifying material, stability, as well as the supporting electrolyte and pH of the solution. The main electrochemical processes of the metal-organic framework were studied and was determined that the charge transfer process was controlled by adsorption, and directly influenced by the presence of oxygen in the reaction medium. The analytical performance of the electrode was evaluated against paraquat, and the results showed an enhanced analytical signal from the developed sensor, indicating an electrocatalytic response of rGO combined with adsorption process on CuMOF. The paraquat adsorption process was carefully studied and could be concluded that it was directly proportional to the amount of copper active sites, demonstrating a pre-concentration effect by CuMOF for this species. Thus, combining these effects it was possible to apply as a sensor for the detection of paraquat, demonstrating a high sensitivity in a linear response range of 0.3–5.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and a detection limit of 50 nmol L^{-1} . The evaluation of the sensor against different interferers also showed high selectivity for paraquat detection, allowing the application in real samples (river and tap water, and human serum), with a recovery range from 98% to 104%, demonstrating reliable results in this determination. The repeatability and storage time studies were also conducted for the sensor, demonstrating adequate use of the synthesized material. Finally, these electrodes were applied using a portable potentiostat to demonstrate the applicability of this system in the remote and *in situ* detection of paraquat, serving as an interesting platform for environmental monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de diferentes tipos de modificação de eletrodos (Adaptado da literatura [34] e reproduzido com autorização da Wiley Online Library®).	31
Figura 2. Principais ligantes orgânicos utilizados na síntese de MOF (Reproduzido da literatura [53]).	34
Figura 3. Estrutura da MOF-5: (a) Cella unitária cúbica do material e (b) estrutura cristalina da rede metalorgânica evidenciando a presença dos poros de tamanho controlado pela representação das esferas de cores laranja e amarela (Imagens de domínio público).	34
Figura 4. (a) Representação ilustrativa da estrutura hexagonal cristalina do grafeno. (b) Representação ilustrativa da estrutura da grafite evidenciando o empilhamento das folhas de grafeno (Reproduzido da literatura [76]).	39
Figura 5. Estrutura proposta para o óxido de grafeno (GO) (Adaptado da literatura [85]).	41
Figura 6. Estrutura proposta para o óxido de grafeno reduzido (rGO).	42
Figura 7. Estrutura química do paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil - 4,4'-bipiridínio).	50
Figura 8. Imagens de MEV para as amostras: (a, b) CuMOF e (c, d) filme CuMOF/GO. Micrografias c e d foram obtidas diretamente no filme sobre o eletrodo de Au. Detalhe no canto superior direito para a amostra sólida de CuMOF após a síntese de cor turquesa.	65
Figura 9. Curvas termogravimétricas (TGA) para CuMOF (—) e GO (—).	67
Figura 10. Espectros de absorção no infravermelho para CuMOF (—), GO (—) e GO/CuMOF (—).	68
Figura 11. (a) Padrões de difração de raios-X em pó para a amostra de Cu-MOF: teórico (—) e experimental (—). (b) Estrutura de cristal para Cu(BDC)(DMF) (Reproduzido da referência [121] com autorização da Wiley Online Library®).	70
Figura 12. Difratogramas representativos do grafite (—), e dos filmes de GO (—) obtido sobre placa de vidro e rGO (—) obtido sobre substrato de ouro.	70
Figura 13. (a) Curvas de titulação ácido-base para CuMOF (Solução de 0,01 mol L ⁻¹ de NaNO ₃ e titulante NaOH 0,098 ± 0,001 mol L ⁻¹). (b) Curva de distribuição de espécies para CuMOF.	73
Figura 14. Espetros Raman representativos para o grafite em pó (—), filme de GO (—), filme de rGO (—) e filme de CuMOF/rGO (—).	76
Figura 15. Perfis voltamétricos (CV) em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ pH 7, em velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ , para os eletrodos: (—) Au/rGO; (—) Au/rGO_0,14mg/mL/CuMOF0,525mg/mL; e (—) Au/rGO_0,70mg/mL/CuMOF0,525mg/mL.	79
Figura 16. Perfis voltamétricos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF em velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ : (a) Variação de eletrólito de suporte. (b) Variação da concentração de solução tampão fosfato pH 7,0.	82

Figura 17. Perfis voltamétricos (CV) para o eletrodo Au/rGO/CuMOF em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Variação do pH da solução tampão (faixa de 2,06 a 11,15). (b) Variação do potencial de pico (E_{pc}) em função do pH da solução tampão.....	82
Figura 18. Histogramas das correntes de pico normalizadas por massa de CuMOF, obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se o volume de modificador depositado, para (a) dez ciclos de varredura (preto – $2 \mu\text{L}$, vermelho – $5 \mu\text{L}$, azul – $10 \mu\text{L}$ e rosa – $15 \mu\text{L}$) e (b) quinto ciclo.....	84
Figura 19. Histogramas das correntes de pico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se o tempo de aplicação de potencial de $-1,5 \text{ V}$ para redução de GO: (a) dez ciclos de varredura e (b) quinto ciclo.....	85
Figura 20. (a) Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) durante 25 ciclos consecutivos. (b) Histogramas das correntes de pico, juntamente com a variação relativa entre os valores encontrados.	86
Figura 21. (a) Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica (solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se a velocidade de varredura (10 a 300 mV s^{-1}), <i>inset</i> : perfil voltamétrico em velocidades de varredura de 10 e 20 mV s^{-1} . (b) Gráfico de corrente de pico vs velocidade de varredura ($i_p / \mu\text{A}$ vs $v / \text{mV s}^{-1}$). (c) Gráficos de $\log(i_p)$ vs $\log(v)$. (d) Variação do potencial de pico vs logaritmo da velocidade de varredura (E_p vs $\log(v)$).	88
Figura 22. (a) Histogramas das correntes de pico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) com e sem a presença de O_2 . (b) Perfis voltamétricos obtidos no mesmo experimento.....	89
Figura 23. (a) Perfis voltamétricos (CV) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , para os eletrodos: Au; Au/rGO; e Au/rGO/CuMOF na ausência e presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de paraquat. (b) Histogramas comparativos para as correntes de pico dos perfis voltamétricos.	90
Figura 24. (a) Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica (solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se a velocidade de varredura (10 a 300 mV s^{-1}) com $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. (b) Gráfico de corrente de pico vs velocidade de varredura ($i_p / \mu\text{A}$ vs $v / \text{mV s}^{-1}$).....	92
Figura 25. Perfil cinético de adsorção de paraquat no eletrodo modificado rGO/CuMOF ($0,525 \text{ mg mL}^{-1}$ de CuMOF e $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ GO) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV Parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50\text{ms}$ (faixa de potencial de faixa de $-0,8$ a $-0,3 \text{ V}$). (a) Perfil para concentração inicial de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. (b) Perfil cinético para três concentrações iniciais diferentes de paraquat e ajuste matemático aos modelos cinéticos de adsorção.....	94

Figura 26. Estrutura química do PAMAM G4 na qual o grupo terminal é uma amina. R = -NH ₂ . (Reproduzido da referência [161]).	95
Figura 27. (a e b) Voltamogramas ($v = 100 \text{ mV/s}$) obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF com PAMAM G4 imobilizado, antes de adicionar paraquat e após 90 min de adsorção. (c e d) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV em diferentes concentrações de PAMAM G4 imobilizado sobre o eletrodo.	96
Figura 28. Curvas cinéticas de adsorção de paraquat no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV em diferentes concentrações iniciais de paraquat na presença e ausência de O ₂ .	98
Figura 29. Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV, com e sem aplicação de potencial na presença e ausência de O ₂ . Potencial aplicado: $-0,13 \text{ V}$.	100
Figura 30. (a) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com diferentes proporções de CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O ₂ , acompanhado por DPV. (b) Voltamogramas obtidos para os eletrodos de Au/rGO/CuMOF com diferentes razões de modificador, em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .	101
Figura 31. Representação esquemática do processo de formação do filme de CuMOF/GO sobre a superfície do eletrodo de Au. Os círculos em turquesa representam a CuMOF, a estrutura tridimensional em preto o óxido de grafeno, e acima a molécula de paraquat. Na parte esquerda, uma imagem de MEV do eletrodo CuMOF/GO.	102
Figura 32. (a) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com diferentes proporções de rGO em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O ₂ , acompanhado por DPV.	103
Figura 33. (a) Voltamogramas ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos para os eletrodos de Au/rGO/CuMOF com diferentes razões de modificador em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O ₂ . (b) Histogramas representativos para as correntes de pico do processo redox da CuMOF para os eletrodos modificados.	104
Figura 34. Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O ₂ , acompanhado por DPV do eletrodo modificado com suspensão contendo os dois materiais (■), e na condição de primeiramente o GO com seguida adição da CuMOF (●).	105
Figura 35. Estrutura química dos surfactantes utilizados nos experimentos de adsorção.	106
Figura 36. (a) Efeito da concentração do surfactante SDS na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF e (b) Perfis voltamétricos de DPV para oxidação do paraquat com a presença do surfactante SDS. As condições utilizadas foram de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, na ausência	

(■) e presença de 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (●), de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (▲) e de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (▼) de SDS.....	107
Figura 37. (a) Efeito da concentração do surfactante CTAB na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF e (b) Efeito da concentração do surfactante Triton X-100 na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF. As condições utilizadas foram de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 na ausência (■) e presença de 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (●), de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (▲) e de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (▼) de surfactante.....	108
Figura 38. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF, em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 . com concentração de 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat obtidos em diferentes valores de: (a e b) incremento; (c e d) amplitude; e (e e f) tempo de aplicação do pulso.	110
Figura 39. Histogramas das correntes de pico anódico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por DPV ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude = 50 mV, $mt = 50 \text{ ms}$ em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 sem O_2 .) na presença de 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. Medidas realizadas em triplicata ($n = 3$)......	111
Figura 40. (a) Curva de calibração utilizando o eletrodo Au/rGO/CuMOF ($n = 4$) (b) Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 15,00 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 sem O_2 , na presença de diferentes concentrações de paraquat: 0,30 a 5,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50 \text{ ms}$ (faixa de potencial de faixa de -0,8 a -0,3 V).....	112
Figura 41. Efeito de possíveis interferentes na determinação de 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em uma proporção de 1/10 (analito/interferente) em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 , utilizando os parâmetros otimizados de DPV.	113
Figura 42. (a) Sinal analítico obtido no estudo de repetibilidade inter-dia para cinco eletrodos diferentes em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 , na presença de duas diferentes concentrações de paraquat: 1,0 e 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando os parâmetros otimizados de DPV e (b) resposta analítica em triplicata na presença de 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat para avaliação do tempo de estocagem do eletrodo.	114
Figura 43. Comparação de tamanho entre o (a) potenciostato convencional PGSTAT-30 e o (b) potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$	117
Figura 44. Voltamogramas comparativos obtidos para o eletrodo de Au/rGO/CuMOF, em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 , operando com potenciostato convencional PGSTAT-30 (—) e com potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$ (—).	118
Figura 45. Histogramas comparativos das correntes de pico anódico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por DPV ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude = 50 mV, $mt = 50 \text{ ms}$ em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2) na presença de 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat, utilizando o potenciostato convencional PGSTAT-30 (à esquerda) e o potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$ (à direita). Medidas realizadas para dez eletrodos cada ($n = 10$)......	119
Figura 46. (a) Mapa geográfico da região universitária próxima à UNICAMP, evidenciando o Parque Ecológico Prof. Hermógenes de Freitas Leitão na parte superior e a universidade ao centro. Destaque para os <i>pins</i> de localização preto	

indicando o Instituto de Química e do *pin* vermelho indicando o local de amostragem para determinação de paraquat com o potenciostato portátil. (b) Fotografia do Parque Ecológico Prof. Hermógenes de Freitas Leitão com o lago ao centro..... 120

Figura 47. Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 13,50 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 e 1,50 mL de amostra de água do lago, na presença de 2,90 μmol L⁻¹ de paraquat utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50\text{ms}$ (faixa de potencial de faixa de -0,8 a -0,3 V), operando com potenciostato portátil μSTAT 400. 122

Figura 48. Fotografias mostrando a utilização do sistema portátil operando com o potenciostato μSTAT 400 controlado por notebook com conexão Bluetooth a beira do lago, evidenciando a potencial aplicação dessa plataforma para monitoramento *in situ* de amostras ambientais. 123

Figura 49. (a) Imagens demonstrativas para eletrodos miniaturizados do tipo SPE-Au e eletrodo impresso de prata, juntamente com a interface para contato elétrico. (b) Potenciostato miniaturizado desenvolvido no LEEDS. (c) Comparação de tamanho entre o potenciostato miniaturizado e o potenciostato convencional PGSTAT-30. . 124

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema ilustrativo da presença em sistemas aquosos das espécies $-\text{OH}_2$ (azul), $-\text{OH}$ (rosa) e $-\mu_3-\text{OH}$ (vermelho) ligadas ao centro metálico de cobre da CuMOF após a perda de ligantes tereftalato. Adaptado da literatura [123].72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuição para as principais bandas de absorção na região do IV (cm^{-1}) para GO, CuMOF e GO/CuMOF	68
Tabela 2. Resultados de área superficial e tamanho de poros para a CuMOF obtidos pela análise de fisissorção de N_2 a 77 K	74
Tabela 3. Resultados obtidos na determinação de paraquat em amostras de água de rio, de torneira e soro humano utilizando o eletrodo modificado com rGO/CuMOF 115	
Tabela 4. Resultado obtido na determinação de paraquat em amostra de água de lago utilizando o eletrodo modificado com rGO/CuMOF e operando com o potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$	121

LISTA DE ABREVIATURAS

- AChE – Acetilcolinesterase, do inglês: *acetylcholinesterase*
- AgNP – Nanopartícula de prata, do inglês: *silver nanoparticles*
- ATCI – Cloreto de acetilcolina, do inglês: *acetylthiocholine chloride*
- ATR – Reflectância total atenuada, do inglês: *attenuated total reflectance*
- AuNP – Nanopartícula de ouro, do inglês: *gold nanoparticles*
- BDD – Eletrodo de diamante dopado com boro, do inglês: *boron doped diamond electrode*
- BET – Modelo de adsorção BET: Brunauer-Emmett-Teller
- BJH – Modelo de distribuição de poros BJH: Barrett-Joyner-Halenda
- BTC – Ácido trimésico, do inglês: *benzene-1,3,5-tricarboxylic acid*
- CP5 – Pilar[5]areno carboxilado, do inglês: *carboxylated pillar[5]arene*
- CR – Carbaril
- CV – Voltametria cíclica, do inglês: *cyclic voltammetry*
- DI – Deionizada
- DMF – Dimetilformamida
- DPV – Voltametria de pulso diferencial, do inglês: *differential pulse voltammetry*
- DRX – Difração de raios-X
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva, do inglês: *energy dispersive X-ray spectroscopy*
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês: *Fourier-transform infrared spectroscopy*
- GCE – Eletrodo de carbono vítreo, do inglês: *glassy carbon electrode*
- GO – Óxido de grafeno, do inglês: *graphene oxide*
- GON – Rede de óxido de grafeno, do inglês: *graphene oxide network*
- H₂BDC – Ácido tereftálico, do inglês: *benzene-1,4-dicarboxylic acid*
- IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
- LEEDS – Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores
- LOD – Limite de detecção, do inglês: *limit of detection*
- LOQ – Limite de quantificação, do inglês: *limit of quantification*
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MOF – Rede metalorgânica, do inglês: *metal-organic framework*

MWCNT - Nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês: *multiwalled carbon nanotube*

NGE – Grafeno dopado com nitrogênio, do inglês: *nitrogen doped graphene*

OP – Organofosforados, do inglês: *organophosphorus*

PAMAM – Dendrímero de poliamidoamina

POC – Ponto de uso, do inglês: *point-of-care*

PON – Ponto de necessidade, do inglês: *point-of-need*

PPY-g – Polipirrol enxertado, do inglês: *polypyrrole-grafted*

PQ – Paraquat

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno), do inglês: *polyvinylidene difluoride*

rGO – Óxido de grafeno reduzido, do inglês: *reduced graphene oxide*

RSD – Coeficiente de variação, do inglês: *relative standard deviation*

SCE – Eletrodo de calomelano saturado, do inglês: *saturated calomel electrode*

SPE – Eletrodo serigrafado, do inglês: *screen-printed electrode*

TEA – Trietilamina

TGA – Análise termogravimétrica, do inglês: *thermal gravimetric analysis*

VMP – Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔE_p – Variação de potencial de pico

μ – Micro, unidade de 10^{-6}

A – Ampere

E – Potencial elétrico

E° – Potencial formal

E_p – Potencial de pico

F – Constante de Faraday

I_p – Corrente de pico

k_s – Constante heterogênea de transferência de carga

log – Logaritmo na base 10

m – Número de prótons

m – Mili, unidade de 10^{-3}

mol – Unidade do SI da quantidade de matéria

n – Nano, unidade de 10^{-9}

n – Número de elétrons

pH – Potencial hidrogeniônico

pK_a – Constante de dissociação ácida em escala logarítmica

R – Constante universal dos gases perfeitos

R^2 – Coeficiente de determinação

T – Temperatura em Kelvin

t.a. – Temperatura ambiente

v – Velocidade de varredura

V - Volt

α – Coeficiente de transferência de carga

δ – Deformação angular

v_{as} – Estiramento ou deformação axial assimétrica

v_s – Estiramento ou deformação axial simétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1. Técnicas Eletroanalíticas.....	27
2.2. Eletrodos Quimicamente Modificados.....	30
2.3. Redes Metalorgânicas	32
2.4. Grafeno e seus derivados.....	38
2.5. Dispositivos Eletroquímicos Miniaturizados e Portáteis	47
2.6. Monitoramento Ambiental	49
3. OBJETIVOS	53
3.1. Objetivo Geral	53
3.2. Objetivos Específicos	53
4. METODOLOGIA.....	55
4.1. Materiais e métodos	55
4.1.1. <i>Solventes e Reagentes</i>	55
4.1.2. <i>Instrumentação</i>	56
4.1.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
4.1.2.2. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	56
4.1.2.3. Análises Termogravimétricas (TGA).....	56
4.1.2.4. Difração de Raios-X (DRX).....	57
4.1.2.5. Espectroscopia Raman.....	57
4.1.2.6. Isotermas de fisssorção de N ₂ a 77 K.....	57
4.1.2.7. Medidas Eletroquímicas	58
4.1.2.8. Titulação Potenciométrica	58
4.2. Procedimento experimental	58
4.2.1. <i>Síntese dos materiais modificadores</i>	58
4.2.1.1. Síntese da CuMOF	58
4.2.1.2. Síntese do óxido de grafeno (GO)	59
4.3. Modificação do Eletrodo de Trabalho – Deposição do filme de CuMOF/GO sobre o eletrodo de Au.....	60
4.4. Medidas Eletroquímicas.....	61

4.5.	Determinação do pKa da CuMOF	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Caracterização Físico-química dos Modificadores	65
5.1.2.	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	66
5.1.3.	<i>Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)</i>	67
5.1.4.	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	69
5.1.5.	<i>Titulação potenciométrica</i>	72
5.1.6.	<i>Análises de fisissorção de N₂</i>	73
5.1.7.	<i>Espectroscopia Raman</i>	75
5.2.	Caracterização Eletroquímica do Eletrodo	77
5.2.1.	<i>Comportamento eletroquímico da CuMOF</i>	77
5.2.2.	<i>Efeito do eletrólito suporte</i>	81
5.2.3.	<i>Efeito da quantidade de modificador</i>	83
5.2.4.	<i>Efeito do tempo de redução</i>	84
5.2.5.	<i>Estabilidade da modificação</i>	85
5.2.6.	<i>Determinação dos parâmetros cinéticos de transferência de carga</i> 86	
5.2.7.	<i>Avaliação da influência de O₂</i>	88
5.3.	Comportamento Eletroquímico do Paraquat.....	90
5.3.1.	<i>Processos redox do eletrodo modificado</i>	90
5.3.2.	<i>Estudo do fenômeno de adsorção</i>	92
5.3.2.1.	<i>Avaliação da cinética de adsorção</i>	92
5.3.2.2.	<i>Avaliação da quantidade de modificador</i>	100
5.3.2.3.	<i>Avaliação do efeito de surfactantes</i>	105
5.4.	Performance Analítica do Eletrodo Modificado.....	109
5.4.1.	<i>Otimização dos parâmetros da técnica</i>	109
5.4.2.	<i>Otimização do pH</i>	111
5.4.3.	<i>Curva analítica</i>	111
5.4.4.	<i>Avaliação de interferentes</i>	113
5.4.5.	<i>Repetibilidade e estabilidade do eletrodo</i>	114
5.4.6.	<i>Aplicação em amostras</i>	115
5.5.	Aplicação em Dispositivos Portáteis.....	116

5.5.1. <i>Performance do eletrodo modificado operando com potenciostato portátil μStat 400</i>	116
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
APÊNDICE.....	143

Capítulo 1:

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos recursos naturais é a base para a preservação da vida das futuras gerações, sendo a água a principal substância que sustenta e permite a estruturação da vida. A proteção das águas, nesse âmbito, é de extrema importância e seu monitoramento quanto aos poluentes tem se tornado ponto chave no desenvolvimento de novas tecnologias que visam detectar e quantificar os chamados contaminantes emergentes. Estas substâncias, que vem atraindo muita atenção nos últimos anos devido aos efeitos nocivos em um organismo saudável, incluem produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios e drogas ilícitas [1]. Uma das classes mais preocupantes é a dos agrotóxicos, que incluem exemplos clássicos como o paraquat. Esse agrotóxico, mesmo sendo altamente tóxico e perigoso, ainda é utilizado na agricultura por causa de sua alta eficiência de proteção e baixo custo. Surge então a preocupação com o impacto ambiental do seu uso irregular, uma vez que a contaminação ambiental pode ocorrer pela migração do agrotóxico das plantações para outros meios [2]. Mesmo que o paraquat seja regulamentado, sua determinação em amostras ambientais não ocorre de forma contínua ou com controle adequado. Além do mais, como a maioria destes agrotóxicos não é detectada de forma regular nas estações de tratamento, há a necessidade de desenvolver sistemas para uma análise simples e de baixo custo que detectem esses poluentes em amostras reais de forma contínua [3, 4, 5].

Assim, surge a possibilidade no desenvolvimento de estratégias analíticas mais rápidas e simples para aplicação no monitoramento ambiental. A detecção eletroquímica é uma abordagem interessante para ser aplicada em dispositivos miniaturizados do tipo *point-of-care* (POC) utilizando materiais de baixo custo em sua fabricação. Esses dispositivos são aplicados, especialmente, em ensaios relacionados às áreas ambientais, de saúde, controle de qualidade e análises clínicas [6, 7]. As principais vantagens de dispositivos POC são baixo custo, rapidez nas análises, e facilidade de uso, apresentando alta precisão, reprodutibilidade e limites adequados de detecção e quantificação. Essa tecnologia permite ainda automação e integração com detectores instrumentais portáteis, melhorando assim sua qualidade e confiabilidade.

Uma das formas mais interessantes de melhorar as propriedades de um sensor, e por consequência o dispositivo eletroquímico, é modificando a superfície do eletrodo base a ser empregado na análise [6]. Os eletrodos quimicamente modificados são os que tenham sido modificados ou tratados quimicamente no intuito de alterar suas propriedades eletroquímicas buscando aumentar sua sensibilidade e seletividade em uma determinação analítica. Diferentes métodos de modificação de um eletrodo podem ser usados, e entre os mais comuns está a adsorção química ou física do modificador sobre a superfície do eletrodo [8, 9]. Dentre os diversos materiais reportados na literatura como modificadores, encontram-se atualmente as redes metalorgânicas como uma alternativa promissora.

As redes metalorgânicas (MOF, do inglês: *metal organic framework*) pertencem a uma nova classe de polímeros de coordenação com desenvolvimento bem recente que alia três características: cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante [10]. Devido à sua alta porosidade e área superficial, as MOFs permitem ser usadas como suportes catalíticos eficientes, o que proporciona uma sensibilidade inerente para a detecção eletroquímica [11, 12]. Entretanto, poucos exemplos do uso de MOFs em sensores eletroquímicos para agrotóxicos, são encontrados na literatura. Os derivados de grafeno também surgem como importantes materiais na modificação de eletrodos, devido às suas propriedades estruturais e eletroquímicas únicas. Esses materiais são considerados interessantes para algumas aplicações, visto a variabilidade dos grupos funcionais oxigenados, inerentes do processo de esfoliação química e redução, que permitem a fácil funcionalização de sua superfície [13, 14]. Além da aplicação em sensores, a presença de grupos funcionais e defeitos estruturais pode muitas vezes ser benéfica, por proporcionar sítios ativos para reações eletroquímicas e ancoragem de outros materiais, como as MOFs, o que torna o material muito interessante para aplicação eletroquímica [15].

Assim, nesse contexto da busca da sustentabilidade ambiental por meio do monitoramento, e considerando o desenvolvimento de ferramentas que permitam análises acessíveis e confiáveis a baixo custo, surge a necessidade de se desenvolver dispositivos miniaturizáveis e portáteis para detecção de agrotóxicos. Outro ponto importante é o entendimento dos mecanismos eletroquímicos aos quais o sensor está submetido, servindo como modelo para a síntese de outros materiais modificadores.

Capítulo 2:

Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Técnicas Eletroanalíticas

O desenvolvimento de sistemas simples e de baixo custo para o monitoramento de analitos em diferentes amostras, além da medição em tempo real dos analitos em questão é um dos grandes desafios da química analítica moderna [16 – 18]. Dessa forma, a pesquisa voltada para fabricação de sensores analíticos de nova geração é um campo altamente promissor, além de diversificado e dinâmico [19]. Como resultado desse interesse, uma infinidade de dispositivos vem sendo continuamente desenvolvida, com aplicações sendo realizadas nos campos das áreas ambiental, médica, industrial e alimentícia [20].

Os sensores eletroquímicos surgem como importantes estratégias do ponto de vista de proporcionar métodos analíticos práticos, baratos e ambientalmente corretos. Fundamentalmente, a eletroquímica é a área da química dedicada ao estudo das relações entre propriedades elétricas e mudanças químicas, envolvendo a transferência de elétrons, sendo a eletricidade produzida por meio de reações químicas, ou o inverso. Sua aplicação na análise química, envolve geralmente a medição de uma propriedade elétrica sob condições que permitem uma associação entre a magnitude da propriedade medida e a concentração da espécie química de interesse. As grandezas comumente medidas são potencial, corrente, resistência, carga, tempo ou combinações destas. Os métodos eletroanalíticos utilizam então os fenômenos que ocorrem na interface entre as superfícies dos eletrodos e a fina camada de solução próxima a essas superfícies, para criar uma relação entre a propriedade elétrica medida e a concentração do analito [21]. Uma das grandes vantagens dos métodos eletroanalíticos é a utilização de volumes menores de reagentes e amostras, com uma menor geração de resíduos, além de utilizarem reagentes com menor toxicidade se comparado com outras técnicas analíticas [22, 23].

Dentre as técnicas eletroanalíticas, a voltametria é amplamente utilizada em sensores eletroquímicos. Uma das principais vantagens das técnicas voltamétricas é a possibilidade de as análises poderem ser realizadas sem, ou com mínimos processos de preparação de amostra como pré-purificação ou separação, além de ser considerada uma técnica simples, de baixo custo, que apresenta alta sensibilidade e

análises rápidas [24, 25]. Por definição, a voltametria é um conjunto de técnicas onde a corrente (i ; A) que flui através de uma célula eletroquímica é medida quando o potencial (E ; V) aplicado à célula é variado. De maneira prática, a voltametria está baseada no estudo das curvas que representam corrente *versus* potencial aplicado, gerando uma resposta gráfica, denominada voltamograma. As técnicas voltamétricas, baseadas em fenômenos interfaciais, ainda se subdividem em uma variedade de técnicas, as quais se diferenciam entre si pela forma em que o potencial é aplicado na interface eletrodo/solução [21].

Dentre essas técnicas, a voltametria cíclica (CV, do inglês: *cyclic voltammetry*) é predominantemente a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas sobre reações eletroquímicas, bem como para avaliação do desempenho catalítico de novos eletrodos [21]. Essa técnica consiste no aumento linear do potencial do eletrodo à velocidade constante, seguido da inversão para o potencial inicial, no chamado potencial de inversão. Durante a varredura de potencial, a corrente no eletrodo de trabalho é representada graficamente em função do potencial aplicado, revelando os processos redox do eletrodo e das espécies envolvidas na análise eletroquímica. Quando o potencial é varrido no sentido anódico, ocorre a oxidação das espécies e, no inverso, onde a aplicação do potencial se desloca para potenciais catódicos, acontece a redução [9, 26, 27]. Os valores de corrente que são resultados da oxidação ou redução do analito (corrente faradaica) podem variar, dependendo da concentração do analito. A utilização da CV para aquisição de dados cinéticos e termodinâmicos das reações eletroquímicas que ocorrem em solução é de fato o principal uso da técnica, visto o formato de aplicação de potencial. Por mais que seja extremamente útil para uma análise qualitativa, entretanto, a CV não é amplamente aplicada para determinações quantitativas, considerando sua baixa sensibilidade. Devido a isso, o uso das técnicas eletroanalíticas de pulso se tornam interessantes para quantificação de espécies [9, 21].

Uma das técnicas de pulso mais aplicadas é a voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês: *differential pulse voltammetry*), que é uma técnica híbrida de varrimento linear de potencial e voltametria de pulsos. A técnica de DPV permite a realização de medidas de corrente e aplicação de potencial na forma de pulsos em pequenos intervalos de tempo [9, 21]. Pulsos de igual amplitude de potencial (ΔE) e com duração fixa, são aplicados sobre uma rampa linear de potencial (em forma de

escada) e a corrente é medida em dois pontos: imediatamente antes da aplicação do pulso de potencial (I_1) e ao final do pulso (I_2). O voltamograma resultante é um gráfico da diferença $I_2 - I_1$ em função do potencial aplicado. É uma técnica muito sensível, alcançando limites de detecção de duas a três ordens de grandeza menores que a voltametria clássica, com valores na faixa de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. A maior sensibilidade atribuída a esta técnica deriva do aumento na corrente faradaica e uma diminuição na corrente não-faradaica, em um efeito de melhoramento na razão sinal-ruído [9, 21].

As análises voltamétricas são usualmente realizadas em uma célula eletroquímica, na qual se faz uso de três eletrodos: o de referência, que é responsável por criar a diferença de potencial na célula eletroquímica mantendo seu potencial constante durante toda a análise, o eletrodo de trabalho, que se polariza durante a análise, e o contra-eletrodo (auxiliar) que juntamente com o eletrodo de trabalho é responsável pela medida do fluxo de elétrons proveniente do processo redox. Em tal sistema de três eletrodos, a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, enquanto o potencial aplicado é medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência [9, 21]. Todos os eletrodos são imersos em uma solução contendo o analito e o eletrólito de suporte, e são ligados a um potenciostato, o qual registra os dados de corrente e potencial que são processados por um computador e apresentados na forma de um gráfico de corrente por potencial, denominado voltamograma [26 – 28]. O uso de eletrólito de suporte em análises voltamétricas é de suma importância para o aumento da condutividade elétrica do meio, facilitando a mobilidade iônica, além da garantia do controle da força iônica e do pH, se utilizado como tampão, durante as medidas. A solução de eletrólito de suporte deve estar em uma concentração de 50 a 100 vezes superior às concentrações dos analitos [27]. É de extrema importância, ainda, que o eletrólito escolhido para a solução, seja química e eletroquimicamente estável, não devendo reagir com as outras espécies presentes na solução, além de não sofrer processos de oxidação e redução na faixa de potencial estudada [26, 27].

Como visto, o uso de eletrodos de trabalho é imprescindível em uma análise eletroanalítica, procedimento voltamétrico é diretamente influenciado pelo eletrodo de trabalho. Esses eletrodos possuem uma infinidade de configurações, podendo ser sólidos (carbono vítreo, pasta de carbono, carbono vítreo reticulado, platina, ouro), líquidos (eletrodo de gota pendente de mercúrio) ou sólidos com revestimento líquido (eletrodo de filme de mercúrio) [29 – 31]. Atualmente os eletrodos mais comumente

utilizados são os sólidos, e critérios como faixa de potencial, reprodutibilidade de superfície, propriedades mecânicas, custo, disponibilidade, condutividade elétrica e toxicidade são critérios para a escolha do material de eletrodo [32]. Como as respostas obtidas estão relacionadas com reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo ou na interface eletrodo-solução, a escolha do material do eletrodo de trabalho é de extrema importância [30]. Assim, os procedimentos de tratamento de superfície podem ser utilizados para aumentar a resposta voltamétrica de interesse, proporcionando eletrodos nos quais as superfícies recebem algum tipo de modificação [32]. O foco em modificações envolvendo o eletrodo de trabalho e os mais diversos substratos proporciona uma melhor relação custo/benefício ao método de análise, podendo chegar a níveis de detecção e quantificação que se equiparam a ferramentas analíticas que demandam mais recursos. Porém, para que isso seja possível, a modificação guiada da superfície de substratos é mandatória. Eletrodos sem modificação, também chamados, eletrodos *base*, apresentam menor área eletroativa e um menor número de sítios ativos, o que acarreta em menor faixa útil de concentração em um método analítico [9, 21].

2.2. Eletrodos Quimicamente Modificados

A fim de melhorar as capacidades analíticas das técnicas eletroquímicas, novos materiais de eletrodo que possuam propriedades melhoradas e vantajosas em comparação com os materiais de eletrodo mais tradicionais e comumente empregados estão sendo amplamente aplicados na construção de sensores mais seletivos e sensíveis [21].

Até meados da década de 70, estavam disponíveis apenas eletrodos convencionais compostos por materiais como mercúrio, platina, ouro e carbono. Somente a partir dos estudos de Murray *et al.* em 1975 no desenvolvimento de eletrodos de SnO₂ funcionalizados com grupamentos amino, é que surge a abordagem de utilizar eletrodos modificados em eletroanalítica [33]. Os eletrodos quimicamente modificados (CMEs, do inglês: *chemically modified electrodes*) são caracterizados como eletrodos que tenham sido modificados ou tratados quimicamente no intuito de alterar suas propriedades eletroquímicas. As mudanças químicas realizadas nesses eletrodos têm por objetivo melhorar a sensibilidade e a

seletividade frente a certo composto ou grupo de compostos, ou mesmo proteger a superfície do eletrodo de reações não desejadas. CMEs são mais seletivos e sensíveis, porque a alteração permite o controle da natureza físico-química da interface eletrodo-solução, alterando a reatividade do eletrodo [33, 34].

Diferentes métodos de se promover a modificação superficial de um eletrodo, mostrados na Figura 1, podem ser usados, dentre os quais, destacam-se [30, 31]:

- adsorção química ou física de reagentes sobre a superfície do eletrodo;
- ligação covalente alcançada através de reação entre um modificador e os grupos funcionais da superfície do eletrodo;
- incorporação do modificador com um gel ou um filme de polímero condutor;
- recobrimento físico da superfície do eletrodo com modificador;
- formação de compósitos.

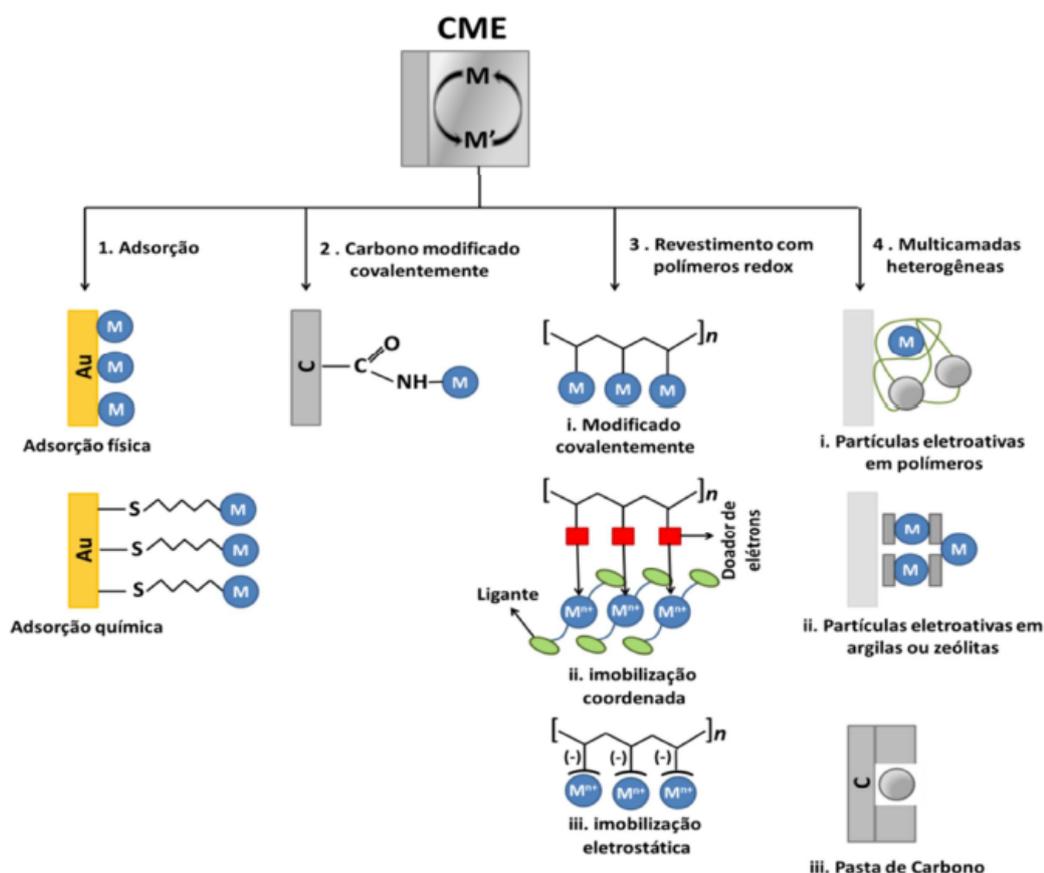


Figura 1. Representação esquemática de diferentes tipos de modificação de eletrodos (Adaptado da literatura [34] e reproduzido com autorização da Wiley Online Library®).

O desenvolvimento destes modificadores a partir de vários substratos condutores, representa uma área ativa da eletroquímica, a fim de que estes realizem uma ampla faixa de funções [21]. As propriedades analíticas dos modificadores a serem consideradas incluem a relação sinal-ruído, janela de potencial de trabalho, reprodutibilidade da superfície, capacidade de promover uma melhor transferência de elétrons e detectabilidade [35, 36]. Existem diversos exemplos de substâncias que podem ser empregadas em eletrodos com o intuito de alterar sua superfície, dentre elas destacam-se os complexos metálicos [37, 38], as enzimas [39, 40], polímeros [41, 42], entre outros. Atualmente, o interesse em eletrodos baseados em novos materiais tem prosperado com o surgimento de métodos sintéticos avançados para obtenção de nanomateriais de alto interesse tecnológico. A utilização de materiais como nanopartículas metálicas, quantum dots, polímeros condutores, materiais à base de carbono e redes metalorgânicas (MOF, do inglês: *metal organic framework*) vem recebendo cada vez mais atenção na aplicação em modificação de eletrodos, devido às propriedades únicas de cada material, entre elas ópticas, magnéticas, adsorptivas e catalíticas, servindo como interessantes plataformas para construção de sensores altamente seletivos e sensíveis [43 – 46].

2.3. Redes Metalorgânicas

As redes metalorgânicas são pertencentes a uma nova classe de polímeros de coordenação que apresentam três características fundamentais: cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante [10]. Em suma, os polímeros de coordenação já são conhecidos há algumas décadas. Em 1954, Wells introduziu o conceito de estruturas cristalinas inorgânicas, nas quais os íons metálicos, ligavam-se entre si através de espaçadores (spacer), igualmente como os ligantes multidentados dos complexos de coordenação [47]. A topologia da rede resultante dependia então da geometria e do ambiente de coordenação dos centros metálicos, sendo o espaçador apenas uma conexão linear entre eles [48]. Apenas em torno de 1989, no trabalho de Hoskins e Robson sobre redes poliméricas constituídas por segmentos tridimensionais unidos por ligações tipo haste, que a classe desses materiais poliméricos foi “redescoberta” [49]. Entretanto, somente em 1995 é que surge o termo “metal-organic framework” em um trabalho publicado por Yaghi *et al.*,

ressaltando-se que nenhum dos trabalhos anteriores mostrou dados de porosidade e poucos apresentaram estudos catalíticos para os materiais desenvolvidos [50]. Um avanço no estudo das MOFs ocorreu quando se começou a desenvolver materiais com porosidade, estáveis térmica e quimicamente e sem a presença de moléculas visitantes [51]. O trabalho pioneiro de Li et al. é considerado um ponto chave no estudo das MOFs, visto que pela primeira vez foi possível obter um material de altíssima porosidade e estabilidade [52].

A síntese das MOFs ocorre simplificada pela adição de uma solução contendo o metal e outra com o ligante orgânico. Ao se juntar as duas, ocorre o processo de auto-montagem (*self-assembly*), com os centros metálicos ou *clusters* formando os núcleos e a molécula orgânica as “hastes”, atuando como ligantes. Além da ligação coordenada do ligante, outras moléculas também podem se coordenar ao centro metálico como CO₂, H₂O, DMF (dimetilformamida), *entre outros* [53]. As possibilidades de geometria do centro metálico são chamadas de unidades secundárias de construção (SBU, do inglês: *secondary building units*), que representam a forma como o metal está coordenado [54]. Em alguns casos, a SBU é composta apenas de um átomo de metal, em um bloco de construção molecular chamado MBB (do inglês: *single-metal-ion-based molecular building block*) [55]. Já em outros, ocorre a formação de um grupamento de átomos metálicos (*cluster*), e entre elas uma das mais comuns é a chamada “*paddle-wheel*” (haste-roda), na qual dois átomos metálicos estão ligados a quatro grupos carboxílicos com os dois átomos de oxigênio fazendo uma espécie de ponte entre os dois centros metálicos [53].

Quanto ao ligante orgânico, existem diversos compostos que podem ser utilizados na síntese das MOFs e na Figura 2 são apresentados os mais comumente utilizados. Destacam-se moléculas aromáticas policarboxiladas, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas, sendo o ácido tereftálico um dos mais utilizados. A posição dos grupos de coordenação nas moléculas do ligante é muito importante para definir em qual sítio o metal irá se coordenar e como a rede se formará, definindo a estrutura final da MOF.

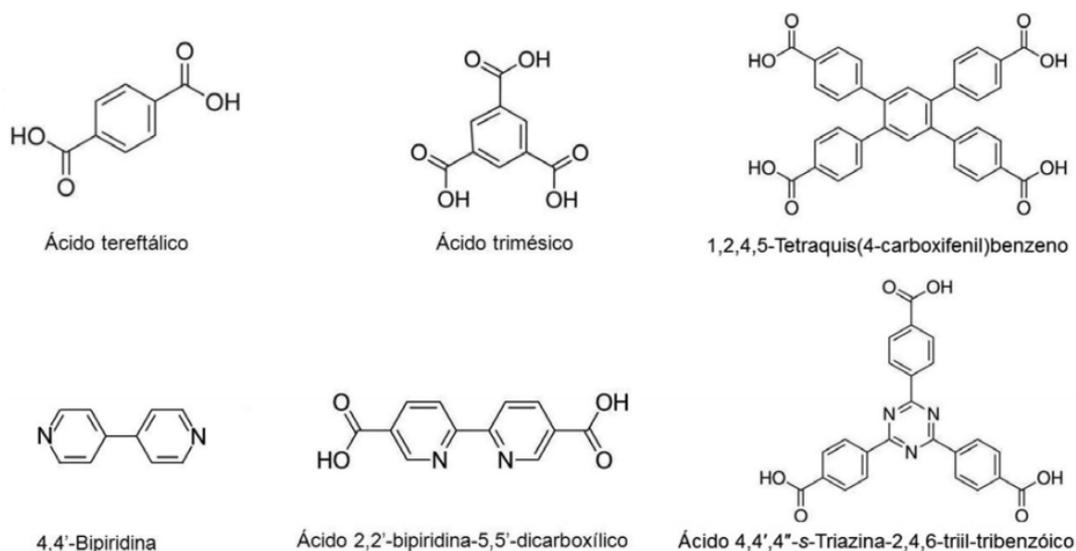


Figura 2. Principais ligantes orgânicos utilizados na síntese de MOF (Reproduzido da literatura [53]).

As características geométricas e químicas das SBUs e dos ligantes levam à própria estrutura tridimensional da rede metalorgânica, com a formação de poros de diferentes tamanhos e volumes [56]. Um dos exemplos no qual é possível ver a influência da rede cristalina, é a MOF-5 reportada por Li *et al.* que tem como célula unitária uma formação cúbica (*primitive cubic unit*), na qual em cada vértice há a presença de grupamentos do tipo $Zn_4(O)O_{12}C_6$, ligando-se através de uma molécula do ligante bdc, compondo as “arestas” do cubo [52]. Esta formação em forma de cubo adquire ainda a capacidade de hospedar moléculas, visto a formação de poros internos com diâmetro de 18,5 Å. Na Figura 3 é apresentada a representação esquemática da estrutura cristalina da MOF-5.

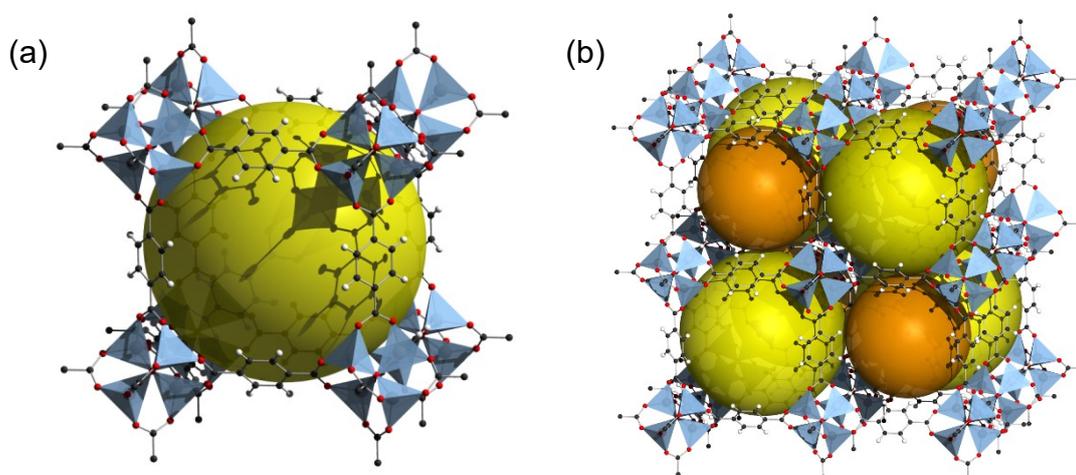


Figura 3. Estrutura da MOF-5: (a) Cella unitária cúbica do material e (b) estrutura cristalina da rede metalorgânica evidenciando a presença dos poros de tamanho controlado pela representação das esferas de cores laranja e amarela (Imagens de domínio público).

Mesmo que as MOFs porosas tenham um desenvolvimento bastante recente, uma série de vantagens desta classe de materiais é evidente. De fato, a síntese das MOFs é relativamente simples, podendo-se modular tanto a estrutura porosa quanto o ambiente químico do sítio ativo, selecionando criteriosamente os blocos de construção (metal e ligante orgânico) e como eles estão conectados [53]. Quanto às propriedades porosas, com a possibilidade de controle das mesmas, as MOFs podem atuar como sítios reativos e de pré-concentração. Além do mais, a presença de forte interação metal-ligante confere uma porosidade permanente ao material, mesmo após a retirada de moléculas de solvente, sem colapso da estrutura. Esta alta área superficial, grande tamanho dos poros e de outras propriedades fazem das MOFs plataformas interessantes para aplicação na área de separação e armazenamento de gases, e também proeminentes para a catálise [57]. A estrutura porosa modulável torna esses materiais importantes para reações que exigem seletividade de forma, como ocorre por exemplo nas zeólitas. Em relação ao ambiente químico, é possível ainda modular as interações entre a MOF e a molécula visitante (inclusive moléculas adsorvidas). Em geral, as MOFs permitem uma alta densidade de sítios catalíticos, principalmente quando os sítios ativos são metais de transição [53]. Na prática, todavia, esse uso ainda é bastante restrito, devido a menor estabilidade em relação à temperatura, umidade e reagentes comparada com materiais similares, e o bloqueio de sítios ativos pelo ligante orgânico, não deixando posições livres disponíveis para quimissorção dos reagentes [58].

Em suma, devido à sua alta porosidade e área superficial, as MOFs permitem ser usadas como suportes catalíticos eficientes, o que proporciona uma sensibilidade inerente para a detecção eletroquímica, além da possibilidade de fenômenos de pré-concentração relacionados aos efeitos adsorptivos nas estruturas das MOFs [11, 12]. Recentemente, alguns trabalhos têm demonstrado a potencial aplicação das MOFs para sensoriamento de uma infinidade de analitos, incluindo H_2O_2 [59], ácido úrico [60], dopamina [61], glicose [62], cocaína [63] e hidrazina [64]. A diversidade de analitos que podem ser detectados utilizando as MOFs como plataformas eletroquímicas demonstra a versatilidade das mesmas, dependendo principalmente das características intrínsecas do centro metálico e dos ligantes.

Uma das classes de compostos que vem recebendo atenção atualmente na utilização das MOFs é para detecção de agrotóxicos. Por exemplo, Ji *et al.*

desenvolveram um eletrodo modificado com uma rede metalorgânica de cobre (Cu-BTC) para sensoriamento simultâneo de amarelo crepúsculo e tartrazina. Os autores utilizaram a MOF juntamente com grafite para a confecção de eletrodo de pasta de carbono modificado (Cu-BTC/CPE), e concluíram que os sinais de oxidação dos analitos foram aumentados devido a uma melhora no processo de transferência de elétrons promovida pelas redes metalorgânicas e também um efeito de acumulação dos agrotóxicos nos poros da estrutura cristalina. A utilização da MOF permitiu a construção de um sensor altamente sensível à amarelo crepúsculo e tartrazina, com limites de detecção de $0,05 \text{ nmol L}^{-1}$ e $0,14 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente, demonstrando a proeminente aplicabilidade das MOFs. Além disso, os autores ainda aplicaram os eletrodos em amostras reais, e obtiveram elevada acurácia se comparados com a técnica de HPLC [65].

De forma mais recente, Cao *et al.* também utilizaram a MOF Cu-BTC para detecção de glifosato com elevada sensibilidade e seletividade. Devido à alta área superficial do material, um aumento significativo dos sítios reacionais no eletrodo permitiram uma melhora na performance do sensor. Os autores utilizaram a MOF para modificação do eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO, do inglês: *indium tin oxide*) a partir do método de *drop casting* e por fim adicionaram um volume de solução de Nafion (0,1 % m/m) para proteção do filme sobre o eletrodo. O mecanismo de detecção baseou-se na afinidade dos grupos fosfato, carbonila e amina do glifosato com o centro metálico de Cu(II) a partir de um processo de complexação. Assim, a determinação do glifosato se deu indiretamente pela diminuição do sinal analítico referente ao processo redox do par Cu(II)/Cu(I), e um aumento de sensibilidade foi alcançado a partir da grande área superficial do material e presença dos sítios ativos de cobre. O limite de detecção alcançado, na ordem de $1,4 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ demonstrando o grande potencial de aplicação das MOFs para sensoriamento com adequada sensibilidade e seletividade, visto que nenhum interferente estudado apresentou influência na determinação do glifosato. O sensor foi aplicado na determinação do glifosato em amostras reais de soja [66].

Como visto, a utilização das MOFs em análises eletroquímicas é bastante promissora, contudo, apresenta certa restrição devido à baixa condutividade elétrica das redes cristalinas, impedindo uma aplicação mais ampla das mesmas em sensoriamento. Outro problema é a baixa estabilidade da estrutura em soluções

aquosas, o que limita sua aplicação [67]. Dessa forma surge a necessidade de se utilizar outros materiais condutores juntamente com as MOFs, como por exemplo, materiais à base de grafeno, para promover uma melhor transferência de carga, imprescindível ao melhoramento de sinal das técnicas eletroanalíticas, além de melhorarem a estabilidade e a aderência das estruturas sobre a superfície de eletrodos.

Tu *et al.* utilizaram essa estratégia para propor um sensor inovador para detecção de diclorofenol a partir de um compósito de óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês: *reduced graphene oxide*) e MOF de cério encapsulada (rGO@CeMOF). Primeiramente, CeMOF e óxido de grafeno (GO, do inglês: *graphene oxide*) foram imobilizados nessa ordem sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo, e em seguida o GO foi reduzido eletroquimicamente a rGO. A estrutura encapsulada de rGO@CeMOF aumentou efetivamente a estabilidade da CeMOF prevenindo a decomposição da mesma em solução. A combinação entre rGO e CeMOF promoveu ainda um aumento significativo na condutividade do compósito permitindo a utilização do material no sensoriamento eletroquímico. Devido ao efeito sinérgico entre CeMOF e rGO, o compósito rGO@CeMOF pode ser usado para detectar diclorofenol em uma faixa de concentração ampla, de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de $0,007 \mu\text{mol L}^{-1}$. Além disso, o eletrodo ainda apresentou adequada reprodutibilidade e seletividade frente a outras espécies interferentes, sendo inclusive aplicado às amostras de água [67].

Outro exemplo da utilização de material carbonáceo juntamente com MOF foi proposto por Wang *et al.* para detecção simultânea de dopamina e paracetamol. Uma dispersão com alta estabilidade do nanocompósito de CuMOF/GO foi preparada a partir de um processo simples de ultrasonicação e utilizado para modificar um eletrodo de carbono vítreo. Baseando-se nas técnicas de caracterização, os autores concluíram que a afinidade dos dois materiais se dava majoritariamente por interações do tipo π - π (empilhamento), ligações de hidrogênio e coordenação dos centros metálicos de Cu com os grupamentos oxigenados do GO, aumentando a estabilidade da CuMOF e aderência ao eletrodo. Os autores também conduziram um processo de redução eletroquímica do GO a rGO, a fim de aumentar a condutividade do filme. Com os resultados foi possível demonstrar que os sinais e perfis analíticos da dopamina e do paracetamol foram aumentados significativamente pelos materiais modificadores,

a partir de um efeito sinérgico entre uma maior condutividade do filme de rGO e uma excelente ação de transferência de elétrons por parte da CuMOF. Com as condições otimizadas, os autores puderam aplicar o eletrodo na determinação quantitativa de paracetamol e dopamina em faixas de concentração de 1 a 100 e 1 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limites de detecção na ordem 0,36 e 0,21 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O sistema também permitiu a detecção seletiva dos dois analitos simultaneamente quando da presença de outras espécies interferentes e apresentou elevada acurácia quando testado em amostras reais de urina e soro de sangue humano [68].

Como pode ser visto, a utilização desses novos materiais tem atraído grande interesse nos últimos anos, a fim de se construir sistemas mais seletivos e sensíveis. Contudo, ainda poucos exemplos de utilização de MOFs para detecção eletroquímica de agrotóxicos são encontrados na literatura, e alguns deles sem um entendimento claro do mecanismo pelo qual ocorre uma melhora no sinal eletroanalítico, se por um efeito de eletrocatalise ou por efeito de pré-acumulação devido aos fenômenos adsorptivos intrínsecos das redes cristalinas. Assim, surge a necessidade de estender os estudos da utilização das MOFs para sistemas nos quais se possa compreender de forma mais clara a função principal das redes metalorgânicas na detecção eletroquímica de agrotóxicos, a partir da construção adequada das MOFs em níveis moleculares.

2.4. Grafeno e seus derivados

O grafeno, isolado por Geim e Novoselov em 2004, é um nanomaterial de amplo espectro de aplicação, nas mais diversas áreas, e que emergiu também como um interessante material para aplicação na eletroquímica [69]. De fato, o grafeno é considerado um dos materiais de eletrodos mais estudados apresentando grande destaque na fabricação de dispositivos eletroquímicos miniaturizados, devido às suas extraordinárias propriedades físico-químicas. Essas propriedades únicas derivam essencialmente de sua estrutura cristalina, que consiste em um material bidimensional de espessura nanométrica formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 , que ligados por ligação covalente formam uma estrutura plana hexagonal [70, 71]. Uma representação esquemática da estrutura do grafeno é mostrada na Figura 4a, juntamente com a estrutura da grafite.

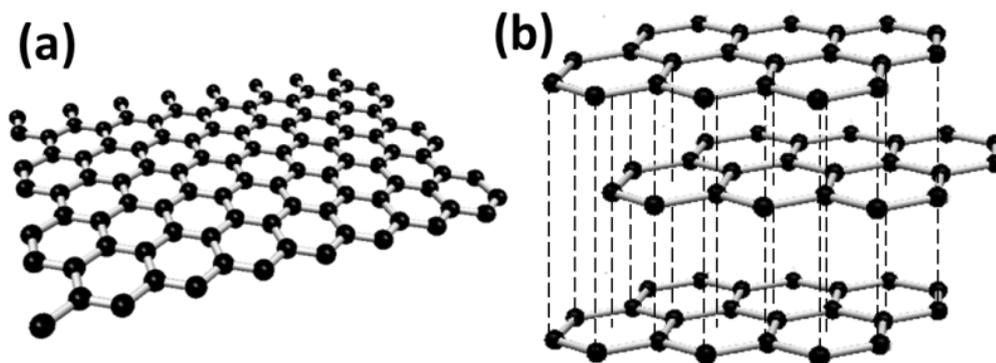


Figura 4. (a) Representação ilustrativa da estrutura hexagonal cristalina do grafeno. (b) Representação ilustrativa da estrutura da grafite evidenciando o empilhamento das folhas de grafeno (Reproduzido da literatura [76]).

O grafeno também pode ser definido como uma única folha da grafite, que é um mineral natural composto por folhas de grafeno empilhadas uma sobre as outras, unidas por interações de Van der Waals e interações π - π , como mostrado na Figura 4B. Na estrutura cristalina do grafeno, cada átomo de carbono está ligado por uma ligação σ com outros três átomos de carbono vizinhos e uma ligação do tipo π . A ligação π é orientada para fora do plano, no orbital p_z não hibridizado, onde cada átomo de carbono na rede forma uma ligação π com os orbitais p_z dos átomos adjacentes. Esses elétrons deslocalizados formam uma nuvem eletrônica deslocalizada acima e abaixo de cada camada de grafeno. Essas interações entre os elétrons π , juntamente com as interações do tipo Van der Waals é o que unem as camadas de grafeno para formar a estrutura tridimensional do grafite [72].

Devido a essa estrutura peculiar, o grafeno apresenta propriedades eletrônicas proeminentes, como elevada mobilidade eletrônica ($20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e alta condutividade elétrica, em virtude da sua estrutura de bandas. Além disso, o grafeno possui alta área superficial específica teórica ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para uma única folha), elevada resistência mecânica e flexibilidade, facilidade de funcionalização por meio de interações π - π , bem como condutividade térmica [72 – 74]. Mesmo que o grafeno apresente essas atraentes e vantajosas propriedades, sua aplicação na eletroquímica ainda é um desafio, visto que a preparação de folhas únicas (chamado de grafeno pristino) e em larga escala nos métodos atuais é laboriosa e complexa [75]. Devido a isso, diversos métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a preparação do grafeno e seus derivados, estes que apresentam propriedades físico-químicas significativamente diferentes. Por meio destes métodos, são obtidos os derivados

óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, que possuem características eletroquímicas distintas do grafeno pristino devido aos diferentes grupos funcionais (hidroxilas, epóxidos, carbonilas, quinonas e ácidos carboxílicos) e defeitos que são inseridos durante os processos de síntese.

Na literatura são encontrados inúmeros métodos de preparação de nanomateriais, dentre eles o grafeno e seus derivados [76]. A escolha do método sintético, entretanto, deve ser relacionada diretamente com a aplicação eletroquímica dada ao nanomaterial [74, 77]. De uma maneira geral, os métodos são subdivididos em duas diferentes rotas sintéticas, sendo que dentro de cada rota há diferentes métodos de produção. A primeira rota, chamada de *bottom-up* (de baixo para cima) consiste na obtenção do grafeno a partir de pequenas moléculas orgânicas, como o metano. A segunda, *top-down* (de cima para baixo), baseia-se na obtenção do grafeno a partir da ruptura das interações de Van der Waals entre as camadas empilhadas da grafite [65]. O segundo método surge como uma importante estratégia para o aumento da aplicabilidade e escalabilidade de produção do grafeno, visto que a esfoliação química do grafite, visando a obtenção de derivados do grafeno, é a abordagem mais simples e usual. Essa abordagem envolve a quebra das interações de Van der Waals entre as folhas de grafeno da grafite, com a inserção de grupos funcionais oxigenados, através de reações de oxidação, originando o GO [78, 79]. Na literatura são apresentados trabalhos que descrevem diversas rotas de esfoliação química do grafite [75]. De maneira geral, estas rotas seguem o mesmo procedimento. Primeiramente, ocorre um processo de oxidação do grafite, formando o óxido de grafite (GrO, do inglês: *graphite oxide*), este por sua vez é esfoliado em banho ultrassônico, que a partir das repulsões eletrostáticas, as folhas são separadas originando o GO.

A obtenção do GO, é geralmente realizada a partir da reação do grafite com agentes oxidantes em meio de ácidos sulfúrico e/ou nítrico concentrados, onde as interações π - π entre as folhas e as ligações da estrutura de rede dos carbonos com hibridização sp^2 são rompidas, introduzindo carbonos com hibridização sp^3 ligados a átomos de oxigênio, facilitando a separação das folhas [80]. O método mais utilizado atualmente é o de Hummers que utiliza permanganato de potássio como agente oxidante em meio de ácido sulfúrico concentrado. Esse procedimento é o mais adotado por apresentar menor toxicidade e alta reatividade do material formado [80, 81]. As modificações nos métodos de síntese do GO devem ser levadas em conta

visto que esses fatores influenciam diretamente nas propriedades do material e consequentemente na sua aplicação eletroquímica, pois é sabido que o processo de oxidação torna o material isolante, devido a introdução de defeitos e grupos funcionais na estrutura [82, 83]. Esses grupos funcionais oxigenados inseridos durante o processo de oxidação incluem a presença de grupos carboxílicos e hidroxilas na região de borda e grupos epóxidos e hidroxilas (fenóis e álcoois) na região do plano basal, regiões hidrofílicas, além de “ilhas” de anéis aromáticos que não foram oxidados e a presença de defeitos (vacâncias de carbono) na estrutura da folha, regiões hidrofóbicas, conforme ilustrado na Figura 5 [71, 78, 84].

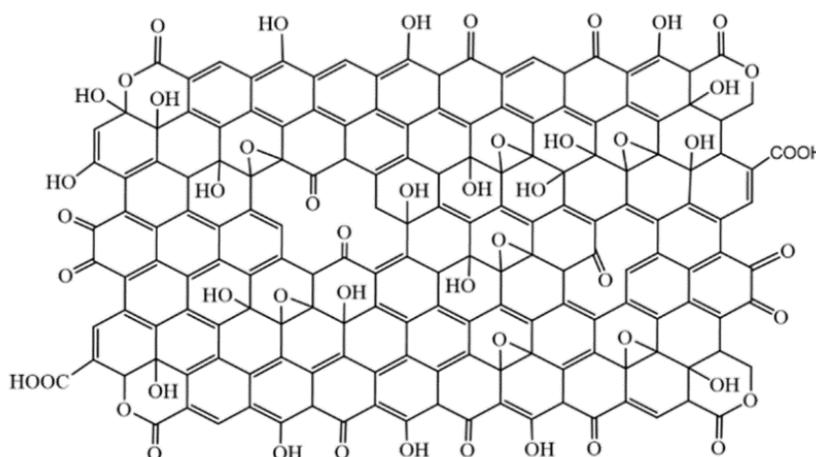


Figura 5. Estrutura proposta para o óxido de grafeno (GO) (Adaptado da literatura [85]).

O GO é considerado um material bastante complexo, devido à presença de muitas ligações carbono-oxigênio de diferentes naturezas químicas. A presença desses grupos funcionais, entretanto, tornam o material hidrofílico, permanecendo esfoliado de forma estável em água, o que facilita a sua deposição em filmes finos em diversos substratos para a fabricação e/ou modificação de eletrodos [86]. Em virtude disso, o GO é um nanomaterial amplamente aplicado em eletroquímica, geralmente, como material modificador em sensores associados a diferentes técnicas de detecção proporcionando alta sensibilidade, visto que presença de alguns grupos oxigenados reativos, como os ácidos carboxílicos facilita funcionalização e imobilização de outras espécies por meio de ligação química [65, 83, 87]. Além da aplicação em sensores, a presença de grupos funcionais e defeitos estruturais pode muitas vezes ser benéfica, por proporcionar sítios ativos para reações eletroquímicas, o que tornam o material interessante para algumas aplicações em eletrocatalise [88, 89]. A maior

desvantagem do GO em aplicações eletroquímicas, porém, é a sua baixa condutividade elétrica, comportando-se majoritariamente como um material isolante.

Uma forma de melhorar essa indesejada característica é por meio da redução do material a rGO, restaurando algumas das estruturas e propriedades originais do grafeno pristino [90]. O rGO, que constitui o material obtido após a redução do GO, pode ser obtido por meio de diferentes processos de redução, entre eles: químico, óptico, térmico ou eletroquímico. Estes processos permitem o restabelecimento das ligações sp^2 entre os átomos de carbonos, por meio da eliminação dos grupos funcionais oxigenados, o que retoma a condutividade elétrica do material, restaurando algumas propriedades do grafeno, embora ainda com quantidades substanciais de defeitos e grupos funcionais [91]. Conceitualmente, o rGO consiste de um plano de átomos de carbono que estão ligados covalentemente com hibridização sp^2 e sp^3 , que apresenta defeitos na estrutura, relacionados à presença de grupamentos oxigenados como hidroxila, carbonila e epóxidos no plano basal e grupos carboxílicos na região de borda. Na Figura 6 é representada a estrutura proposta para o rGO.

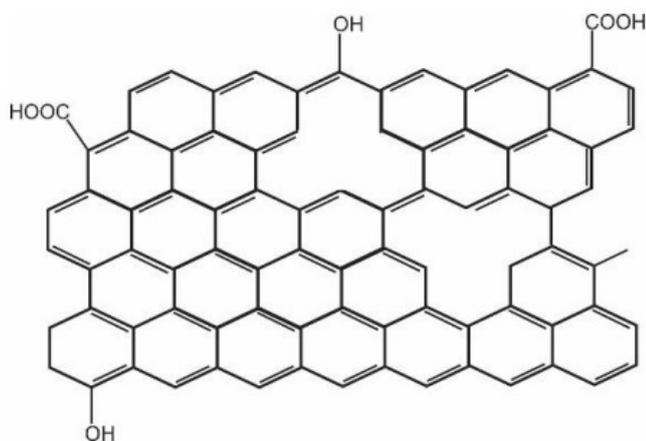


Figura 6. Estrutura proposta para o óxido de grafeno reduzido (rGO).

Comparando-se com a estrutura do grafeno pristino, é possível notar que o rGO apresenta defeitos estruturais e a presença de alguns grupos funcionais com carbonos sp^3 , e domínios sp^2 menores quando comparado com a folha grafeno pristino. Essa composição do rGO, faz com que o material apresente uma eletroatividade e condutividade elétrica diferente da apresentada pelo material totalmente reduzido (grafeno pristino) [92, 93]. Os métodos de redução usualmente utilizados, como o térmico, químico ou eletroquímico, também levam a diferentes composições químicas

do rGO, com diferentes relações atômicas de carbono/oxigênio (C/O). Dentre esses métodos, o método de redução eletroquímica do GO foi o primeiro método a ser abordado na literatura, com o trabalho desenvolvido por Dong *et al.*, que utilizou a CV para redução do GO variando o pH de soluções aquosas [93]. Esta metodologia apresenta algumas vantagens na aplicação em sensores, se comparada aos métodos químico e térmico, uma vez que ela pode ser aplicada diretamente nos filmes de GO depositados em diferentes substratos, utilizando instrumentação simples. Além disso, o método de redução eletroquímica do GO permite o controle das reações de redução, em virtude das mudanças eletroquímicas que podem ser aplicadas no processo, tais como técnica eletroquímica, janela de potencial, velocidade de varredura de potencial e número de ciclos, no caso da CV. Outro destaque neste método é a possibilidade de utilizar reagentes de baixa toxicidade, como soluções tampão na preparação do material e a possibilidade de variar o grau de redução, variando os potenciais de redução aplicados [15, 93, 94]. Embora os mecanismos de redução eletroquímica ainda não esteja bem estabelecido, e, dependa das diversas condições experimentais empregadas, a deposição do filme sobre o eletrodo e sua posterior redução se tornam interessantes, quando se tem como objetivo a aplicação na modificação de eletrodos, devido à facilidade de deposição do GO ao invés do rGO por ser um material disperso em água.

Considerando as excelentes características dos derivados de grafeno, conforme descrito, o emprego desses materiais na modificação de eletrodos pode ser explorado de forma interessante, visto as propriedades químicas e elétricas distintas, apresentando potencial performance para serem aplicados em sistemas de sensoriamento eletroquímico. Na literatura são descritos inúmeros trabalhos utilizando os derivados de grafeno para a detecção das mais diversas classes de compostos, desde biomarcadores, espécies orgânicas e inorgânicas [15]. A principal característica para essa aplicação está relacionada à elevada relação área superficial/volume que os materiais de grafeno apresentam, possibilitando uma alta detectabilidade além de alta sensibilidade para construção de novos sensores. Outra importante propriedade é a característica de eletrocatalise proeminente para esses materiais, permitindo uma sensibilidade inerente à detecção eletroquímica. Além disso, devido à sua biocompatibilidade com diferentes classes de biomoléculas e capacidade de funcionalização, uma vasta gama de outros materiais podem ser imobilizados na sua

superfície, incluindo proteínas, ácido desoxirribonucleico (DNA), nanopartículas metálicas, e MOFs, entre outros, aumentando a seletividade e detectabilidade do eletrodo [15, 95, 96].

Essa estratégia de funcionalização foi utilizada por Li *et al.* para a construção de um eletrodo modificado com grafeno dopado com nitrogênio enxertado com polipirrol (PPY-g-NGE) utilizado na detecção de paraquat. O material de GO dopado com nitrogênio (NGE, do inglês: *nitrogen-doped graphene*) foi sintetizado a partir da reação do GO com ureia, que posteriormente foi utilizado para inserção do polipirrol. Esse processo foi seguido com a ativação dos grupos carboxílicos presentes no GO com cloreto de tionila (SOCl_2) reagidos em seguida com pirrol de potássio, gerado *in situ*, para fixação desses grupos na estrutura do GO. O processo final consistiu da polimerização *in situ* do pirrol com o substrato sintetizado anteriormente NGE-pirrol para a formação do filme de polipirrol (PPY-g-NGE). Por fim, esse material foi utilizado para modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês: *glassy carbon electrode*) utilizado nas medidas eletroquímicas. Os autores puderam confirmar que o novo material PPY-g-NGE, exibiu excelente performance eletroquímica e atividade electrocatalítica para a reação redox de paraquat, em comparação com os eletrodos modificados apenas com NGE e não enxertado com polipirrol. O eletrodo proposto exibiu resposta linear de corrente em faixa de concentração de 0,05 a 2,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 41 nmol L^{-1} , indicando a alta sensibilidade promovida pelo material modificador. Além disso, o sensor ainda apresentou boa estabilidade devido ao material de carbono e elevada habilidade anti-interferente [97].

A abordagem de imobilização também foi utilizada por Li *et al.* para a incorporação de acetilcolinesterase (AChE) em um compósito de grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês: *multiwalled carbon nanotubes*) (e-GON-MWCNTs), para detecção de agrotóxicos organofosforados (OP, do inglês: *organophosphates*) e carbamato. O nanocompósito promoveu uma excelente capacidade de imobilização da AChE e melhorou a transferência de elétrons entre os analitos e a superfície do eletrodo. A detecção de agrotóxicos da classe dos OP se dá pela inibição da atividade da enzima AChE e a partir da determinação indireta da mesma. O biossensor desenvolvido apresentou ainda afinidade favorável da AChE com cloreto de acetiltiocolina (ATCI) com uma constante de Michaelis–Menten de 0,43 mmol L^{-1} . Em condições otimizadas, o eletrodo exibiu faixa linear de resposta de 0,03

a 081 ng mL⁻¹ para carbofurano, e de 0,05 a 1 ng mL⁻¹ para paraoxon, com limites de detecção de 0,015 e 0,025 ng mL⁻¹, respectivamente. Elevada estabilidade e seletividade também foram observadas para o sensor que foi aplicado de forma eficiente na análise de amostras reais [98].

A incorporação de outros nanomateriais na estrutura dos materiais à base de grafeno, como nanopartículas metálicas, também se torna uma estratégia interessante para promover uma maior sensibilidade da detecção eletroquímica. A presença dos grupos funcionais oxigenados, tanto no GO como rGO, permite uma excelente ligação entre as nanopartículas e a superfície do derivado de grafeno. Além disso, a incorporação das nanopartículas metálicas entre as folhas de grafeno pode levar a uma maior separação entre as camadas individuais, e conseqüentemente resultar em um aumento em propriedades interessantes, como razão área superficial/volume, número de sítios ativos, além de melhoramento na condutividade do material [15, 96]. Recentemente, Shams e co-autores desenvolveram um eletrodo serigrafiado (SPE, do inglês: *screen-printed electrode*) modificado com rGO incorporado por nanopartículas de ouro (AuNPs) para detecção do agrotóxico diuron em amostras de água. O sensor proposto foi fabricado pela simples redução eletroquímica do GO juntamente com ácido cloroaúrico para a formação do filme de rGO e as AuNPs, respectivamente. As medidas de voltametria indicaram um aumento na quantidade de sítios ativos redox com a imobilização do filme de rGO, como resultado da maior área superficial do material, além da maior condutividade promovida pela incorporação das AuNPs. Esse fenômeno permitiu a detecção do diuron com uma maior sensibilidade, devido também a um efeito de acumulação do agrotóxico na superfície do filme. O limite de detecção encontrado para o sensor foi de 0,125 µg mL⁻¹ de diuron, além de seletividade adequada para aplicação do sensor na determinação do agrotóxico em amostras reais de água de lago e mar [99].

Sun *et al.* também utilizaram nanopartículas metálicas na modificação do filme de óxido de grafeno para detecção de paraquat. Os autores utilizaram nanopartículas de prata (AgNPs) modificadas com pilar[5]areno carboxilado (CP5) que foram ancoradas sobre o GO por interações do tipo π-π e ligações de hidrogênio. Os nanomateriais híbridos CP5-AgNPs/GO foram imobilizados sobre um eletrodo de carbono vítreo e caracterizados por diversas técnicas. O eletrodo demonstrou excelente propriedade eletrocatalítica, além de elevado reconhecimento molecular

perante a molécula de paraquat, exibindo elevadas respostas de corrente, o que permitiu alcançar limites de detecção com alta sensibilidade. Comparado com outros eletrodos modificados, como GO/GCE e CP5/GO/GCE, o eletrodo modificado com CP5-AgNPs/GO/GCE apresentou notável resposta eletroquímica para paraquat com limite de detecção de 10 nmol L^{-1} ($S/N = 3$). Essa excelente performance foi creditada pelos autores ao efeito eletrocatalítico sinérgico das AgNPs e do GO, além do reconhecimento hóspede/hospedeiro para o paraquat promovido pelo CP5 [100].

O agrotóxico paraquat também foi utilizado como analito por Pop e colaboradores para detecção a partir de um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD, do inglês: *boron doped diamond*) modificado com compósito de partículas de prata e grafeno (BDDGRAg). Os autores também utilizaram o mesmo sensor para detecção de carbaril (CR) em amostras de água. Primeiramente um eletrodo comercial de BDD foi modificado com grafeno, pela eletrodeposição do mesmo em potencial de $-1,2 \text{ V}$ vs eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês: *saturated calomel electrode*) em solução de GO. Em seguida, as AgNPs foram eletrodepositadas sobre o eletrodo pela aplicação de potencial de $-1,2 \text{ V}$ vs SCE em uma solução de AgNO_3 . Comparado com o eletrodo de BDD modificado com grafeno, o eletrodo BDDGRAg exibiu elevada atividade eletrocatalítica perante a eletrooxidação do CR e eletrorredução do PQ, a partir de uma metodologia voltamétrica simples e rápida, para detecção seletiva dos dois agrotóxicos. Limites na ordem de grandeza de $1,14 \text{ nmol L}^{-1}$ e $1,15 \text{ nmol L}^{-1}$ foram alcançados pelo sensor, respectivamente para PQ e CR, com nenhuma interferência cruzada entre eles. Como prova de conceito, os autores demonstraram a aplicação do eletrodo na determinação dos agrotóxicos em amostras reais de água superficial [101].

Mesmo com o desenvolvimento recente de inúmeros exemplos da utilização do grafeno e seus derivados em sensoriamento eletroquímico de uma gama de analitos, poucos estudos têm buscado entender de forma exata a influência desses materiais na sensibilidade e nas mudanças das propriedades dos compósitos formados. Além disso, os métodos utilizados atualmente necessitam de esforços para o desenvolvimento de materiais à base de grafeno com maior estabilidade apresentando uma composição uniforme, a partir de processos controlados de síntese mais baratos e efetivos. O design adequado e ajuste fino das características estruturais dos materiais de grafeno resolvem ainda problemas relacionados à

reprodutibilidade e aumentam a cinética de transferência de carga durante o sensoriamento eletroquímico, servindo como estratégia única para confecção de novos sensores. Como visto, a incorporação de outros materiais nos filmes de derivados de grafeno também promove uma excelente plataforma para aumento de condutividade e atividade catalítica afetando a magnitude da sensibilidade e seletividade dos filmes na determinação analítica. Por mais que alguns exemplos envolvendo a modificação de filmes de GO e rGO com nanopartículas metálicas ou enzimas são relatados na literatura, até o momento, nenhum trabalho discute a utilização das propriedades únicas das MOFs, juntamente com os derivados de grafeno para a construção de sensores altamente seletivos e sensíveis à agrotóxicos. Além disso, quase nenhum trabalho discute a possibilidade do desenvolvimento de plataformas portáteis e miniaturizáveis a partir desses eletrodos para aplicação no monitoramento ambiental *in situ* dessas espécies contaminantes.

2.5. Dispositivos Eletroquímicos Miniaturizados e Portáteis

O desenvolvimento de novas metodologias para a detecção e quantificação de analitos alvos utilizando materiais mais sensíveis e seletivos abre uma porta para o fornecimento de ferramentas eletroquímicas mais econômicas, rápidas e fáceis de usar para o controle/monitoramento de rotina. O uso de técnicas eletroanalíticas além de ser caracterizado por alta precisão e sensibilidade, é de baixo custo e pode ser facilmente miniaturizado. Estes sensores permitem ainda a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado e apresentam características como portabilidade e facilidade de automação [102]. A utilização de sistemas miniaturizados tem ganhado destaque no campo da eletroanálise, pois esses dispositivos respondem adequadamente às exigências de alta sensibilidade e baixo consumo de amostra e de reagentes. Além destes requisitos, é altamente desejável que novos métodos analíticos sejam ambientalmente seguros, ou seja, que minimizem a utilização de reagentes tóxicos, assim como a quantidade de resíduos químicos gerados. Sistemas miniaturizados apresentam, também, a característica de consumir menor quantidade de amostra (escala de microlitros), uma vez que estes sistemas permitem o acoplamento de microeletrodos, sendo estes dispositivos altamente desejáveis no contexto da chamada Química

Verde [103]. Estas abordagens trazem inúmeros benefícios ao método analítico que se torna mais rápido e mais preciso, uma vez que estes sistemas minimizam a manipulação da amostra. Outra justificativa para a utilização destes sistemas, além das vantagens abordadas anteriormente, é a disponibilidade cada vez maior de tecnologias que viabilizam a fabricação de eletrodos em escalas da ordem de micrômetros a baixo custo.

O surgimento de tecnologias do tipo *lab-on-chip* e o desenvolvimento dos processos de microfabricação possibilitam a criação de novos sensores miniaturizados para aplicação remota e online de métodos eletroquímicos de detecção. A aplicação dos dispositivos *point-of-care* (POC), ou *point-of-need* (PON) para testes rápidos surge como uma importante ferramenta no campo de pesquisa atual que visa realizar medições *in situ* a partir de dispositivos eletroquímicos miniaturizados [6]. Esses dispositivos são aplicados, especialmente, em ensaios relacionados às áreas ambientais, de saúde, controle de qualidade e análises clínicas [7]. As principais vantagens de dispositivos POC são baixo custo, rapidez nas análises, e facilidade de uso, apresentando alta precisão, reprodutibilidade e limites adequados de detecção e quantificação. Essa tecnologia permite a automação e integração com detectores instrumentais portáteis, melhorando assim sua qualidade e confiabilidade. A utilização de sensores POC se torna então uma abordagem muito interessante para ser aplicada em dispositivos eletroquímicos utilizando materiais de baixo custo em sua fabricação [6].

Além do crescente desenvolvimento de sensores eletroquímicos a partir de materiais alternativos e em tamanhos miniaturizados, estes dispositivos podem ainda ser acoplados a interfaces de smartphone para um monitoramento em tempo real do analito de interesse. No atual panorama da eletroanalítica, a fabricação de sistemas analíticos compactos e portáteis é o que rege os principais avanços na área. A aplicação destes dispositivos especificamente em amostras de caráter ambiental demonstra a importância desta área de pesquisa.

2.6. Monitoramento Ambiental

A poluição ambiental atualmente é um grave problema mundial que requer novas estratégias de monitoramento e prevenção. O impacto causado no meio ambiente pelo uso de substâncias potencialmente nocivas já vem sendo estudado há muito tempo. No entanto, há a necessidade de olhar para além dos poluentes alvos tradicionais (já considerados de risco) quando se avaliam os perigos dos produtos químicos para a saúde humana e para os ecossistemas, como uma questão prioritária em todas as áreas a nível mundial [104, 105]. Assim, surge a temática dos poluentes ambientais emergentes, que são definidos como substâncias químicas sintéticas ou naturais que não são comumente monitoradas no ambiente, mas cuja presença e significância ainda estão sendo esclarecidas. Isto ocorre devido à recorrência cada vez maior dessas substâncias no meio ambiente, gerando conseqüentemente uma preocupação relacionada com potenciais ameaças aos ecossistemas ambientais, devido à ausência de programas de monitoramento [1, 106]. Essa classe de poluentes emergentes inclui hormônios, produtos de beleza e higiene, fármacos, corantes e agrotóxicos. Entre eles, a classe de agrotóxicos é a que vem recebendo a maior atenção para desenvolvimento de sistemas analíticos mais simples e práticos para aplicação em monitoramento ambiental de rotina.

Como consequência da grande expansão populacional e das transformações na sociedade, a demanda por alimentos e matérias-primas impulsionou drasticamente o desenvolvimento de tecnologias no ramo do agronegócio. Desta forma, recursos utilizados nessa área tem como objetivo a garantia da variedade e do aumento da produção de alimentos e matérias-primas, considerando a resistência às pragas e doenças, sendo estas causas de danos ao alimento, afetando, assim, a sua quantidade e distribuição [107]. Os agrotóxicos surgem assim como substâncias alternativas com ações tóxicas que atuam no controle de organismos indesejáveis em diversas culturas agrícolas [108]. Por mais que um grande número de agrotóxicos esteja disponível para utilização nas indústrias agrícolas no controle de pragas, há uma crescente preocupação com seu uso irregular, uma vez que a contaminação ambiental pode ocorrer pela migração da substância para o ar, água e solos. Em geral, os pesticidas são frequentemente divididos em grupos, incluindo herbicidas,

inseticidas, fungicidas, nematocidas e rodenticidas, e também podem ser classificados de acordo com composição química, seu modo de ação ou seu alvo [109, 110].

Os agrotóxicos do grupo dos biperidílios são compostos diquartenários nitrogenados, cátions bivalentes bastante solúveis em água e estáveis na presença de luz e de calor. Os principais representantes desta classe são diquat e paraquat, mas também fazem parte dessa classe difenzoquat e benzoquat [111]. Diquat e paraquat são extremamente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, mas, ainda assim, são utilizados em, aproximadamente, 90 países. Os agrotóxicos biperidílios são muito utilizados na agricultura para controle de ervas daninhas e gramíneas de folhas largas, apresentando ação dessecante e desfolhante, também são utilizados no controle de uma variedade de plantas, principalmente nos pomares, nas lavouras e nos arbustos ornamentais [112, 113].

O paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-biperidínio), especificamente, é um herbicida pertencente à classe toxicológica I, na qual são agrupados produtos extremamente tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente. A formulação comercial mais conhecida é o Gramoxone®, disponível como solução de paraquat a 20% (p/v) [114]. Este herbicida apresenta grande eficácia e ausência de efeitos poluentes acumulativos para os solos, além de ser relativamente barato, o que o leva a ser largamente utilizado [115]. O paraquat é extremamente tóxico, sendo um dos mais específicos agentes tóxicos pulmonares conhecidos, e apresenta uma alta taxa de mortalidade em casos de intoxicação, o que o torna alvo de muitos estudos. A estrutura química do paraquat é mostrada na Figura 7.

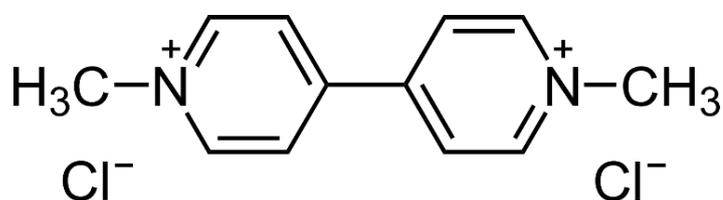


Figura 7. Estrutura química do paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil – 4,4'-biperidínio).

Tendo em vista a elevada aplicação destes compostos químicos sintéticos, estudos e análises em áreas de aplicação de agrotóxicos vêm sendo desenvolvidos [116]. Embora a utilização de agrotóxicos apresente características atrativas à

produção e comercialização dos mais diversos produtos nos ramos alimentícios e de matérias-primas, verificam-se indícios de contaminação por parte destes, atingindo, desta forma, águas naturais, frutas e derivados, além de outros gêneros alimentícios, causando impactos negativos ao meio ambiente, incluindo o homem, assim surge a necessidade de realizar um monitoramento minucioso das concentrações desses agrotóxicos visando um maior controle sobre a qualidade de águas e solos [117, 118].

Entretanto, as técnicas tradicionais para a determinação de agrotóxicos são as cromatográficas (líquida, gasosa e eletroforese capilar), que por mais possam ser processos relativamente rápidos, na maioria das vezes, é necessária a utilização de algumas de preparação de amostra antes que ela possa ser analisada, evitando, assim, os interferentes durante a análise e, principalmente, a contaminação da coluna cromatográfica. Esta etapa de preparação da amostra, porém, é frequentemente longa e complexa, o que faz com que o tempo de análise aumente muito, assim como os custos. Além do mais, a cromatografia não é, fundamentalmente uma técnica qualitativamente eficiente, necessitando, assim, de técnicas auxiliares para a segurança na identificação das espécies presentes na amostra [119]. Como uma opção mais prática, mais rápida, mais barata e tão sensível quanto as tradicionais técnicas cromatográficas, as técnicas eletroanalíticas surgem como possibilidade alternativa, principalmente na construção de dispositivos simples e portáteis, capazes de realizar as análises *in situ* e de forma remota.

Por este motivo, visando o controle da poluição ambiental e preservação da saúde humana a partir do monitoramento ambiental, faz-se necessário o desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos sensíveis, baratos e rápidos a partir do uso de eletrodos modificados simples, e com materiais com eletroatividade interessante, como redes metalorgânicas e materiais carbonáceos, visando sensores cada vez mais sensíveis e seletivos para a detecção de agrotóxicos nas mais diversas amostras.

Capítulo 3:

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Neste presente trabalho teve-se por objetivo desenvolver um sensor eletroquímico sensível a paraquat, utilizando como modificadores rGO e MOF de cobre; e determinar o efeito de cada material no desempenho analítico. Objetivou-se ainda, aplicar esses materiais na construção de dispositivos eletroquímicos portáteis para monitoramento ambiental *in loco* de paraquat.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a MOF de cobre (CuMOF) bem como o GO;
- Promover a modificação da superfície do eletrodo convencional de Au com a suspensão modificadora;
- Avaliar os processos eletroquímicos dos sítios ativos de cobre da CuMOF;
- Otimizar as condições de eletrólito, concentração e pH da solução suporte;
- Otimizar os parâmetros de tempo de redução para o GO, a quantidade de material imobilizado no eletrodo;
- Determinar os mecanismos de transferência de carga do eletrodo;
- Avaliar a performance do eletrodo frente ao agrotóxico paraquat;
- Verificar o efeito da CuMOF e do rGO na resposta analítica do eletrodo;
- Avaliar o fenômeno de adsorção do paraquat nos sítios ativos da CuMOF;
- Otimizar os parâmetros da técnica de DPV para detecção de paraquat;
- Avaliar interferentes, estabilidade e repetibilidade do eletrodo;
- Aplicar o eletrodo desenvolvido em amostras reais de água de rio e torneira e soro humano;
- Utilizar o eletrodo proposto acoplado a um potenciostato portátil para detecção remota e *in situ* de paraquat em águas.

Capítulo 4:

Metodologia

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Solventes e Reagentes

Para a síntese da CuMOF foram utilizados os reagentes descritos a seguir: ácido tereftálico (H₂BDC, 98,0%, Sigma Aldrich), dimetilformamida (DMF, 99,8%, Sigma Aldrich), trietilamina (TEA, 99,0%, Sigma Aldrich) e cloreto de cobre(II) (CuCl₂.2H₂O, 98,0%, Vetec). No processo de obtenção do GO foram utilizados os seguintes materiais: grafite natural em pó (98,0%, Bay Carbon), permanganato de potássio (KMnO₄, 99,0 %, Sigma Aldrich), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 95,0 – 98,0%, Synth), ácido clorídrico (HCl, 36,5 – 38,0%, Synth), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30,0% (v/v), Synth), pentóxido de fósforo (P₂O₅, 98,0%, Sigma Aldrich), persulfato de potássio (K₂S₂O₈, 99,0%, Sigma Aldrich), água deionizada (Milli-Q®), membrana de filtração PVDF (0,22 µm, 47 mm de diâmetro de poro, Millipore®) e tubos de diálise (12.000-14.000 Da, Fisherbrand). Para as soluções usadas nas medidas eletroquímicas foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de potássio (KCl, 98,0 – 100,5%, Vetec), ácido bórico (H₃BO₃, 99,8%, Merck), ácido acético glacial (CH₃COOH, 99,8%, Sigma Aldrich), ácido o-fosfórico (H₃PO₄, 85%, Ecibra), hidróxido de sódio (NaOH, 99,0%, Synth), nitrato de sódio (NaNO₃, 99,5%, Merck), hidrogenofosfato dissódico (Na₂HPO₄, 98,0 – 100,5%, Riedel-de-Haën), fosfato monossódico (NaH₂PO₄, 98,0 – 100,2%, Synth), fosfato trissódico (Na₃PO₄, 99,0%, Sigma Aldrich) e PAMAM 4^a Geração (Núcleo de cisteamina, 10% m/m em metanol, Sigma Aldrich), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, 99,0% Vetec), dodecilsulfato de sódio (SDS, 90,0%, Synth), Triton X-100 (99,0%, Acros), cloreto de sódio (NaCl, 99,0%, Synth), nitrato de potássio (KNO₃, 99,0%, Acros), sulfato de magnésio (MgSO₄, 99,0%, Vetec), sulfato de ferro(II) (FeSO₄.7H₂O, 99,0%, Synth), sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄, 99,0%, Sigma-Aldrich), cloreto de zinco (ZnCl₂, 97,0%, Vetec), cloreto de chumbo (PbCl₂, 99,0%, Riedel-de-Haën), sulfato de cálcio (CaSO₄, 99,0%, Vetec), D-glicose anidra (99,0%, Synth), ácido ascórbico (98,0%, Artlab) e ureia (98,0% Synth). As soluções padrão de paraquat foram preparadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,0, utilizando o sólido de dicloreto de paraquat (methyl viologen, 99,0%, Sigma Aldrich) antes de cada medida eletroquímica. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (ρ > 18.2 MΩcm) obtida por um sistema

Milli-Q. Todos os demais reagentes e solventes utilizados nesse trabalho foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. Os equipamentos utilizados na síntese dos materiais (balança, agitadores magnéticos, rotaevaporadores, centrífuga, banho termostaticado e bombas de vácuo), assim como todas as vidrarias necessárias, estavam disponíveis no LEEDS (IQ-Unicamp).

4.1.2. Instrumentação

4.1.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo J6360 LV, operando em com uma voltagem de 20kV, disponível no Laboratório de Microscopia (D106-108). As micrografias da CuMOF foram obtidas diretamente do sólido depositado sobre uma fita de carbono, enquanto as micrografias dos filmes modificados foram obtidas sobre os eletrodos convencionais de Au, realizando o mesmo procedimento de modificação utilizado nas medidas eletroquímicas.

4.1.2.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho para os compostos sintetizados foram gerados em um espectrofotômetro de Absorção IV Agilent, modelo CARY 630 FTIR, assentado no Laboratório de Espectroscopia IV e Raman (D167). Todos os espectros foram obtidos na região entre 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras sólidas foram obtidas no modo ATR, enquanto as suspensões aquosas foram imobilizadas juntamente com brometo de potássio (KBr, grau espectroscópico, Vetec) previamente seco.

4.1.2.3. Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA, do inglês: *thermal gravimetric analysis*) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica (D173), utilizando um equipamento de Análise Térmica, modelo TG/DTA 6200, da marca Seiko. Os experimentos de TGA foram conduzidos em atmosfera inerte de N_2 com fluxo

constante, a partir do aquecimento da amostra a temperatura ambiente até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹.

4.1.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X foram coletados usando um difratômetro de Raios-X, Shimadzu, modelo XRD7000, utilizando CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) como fonte de radiação, operando em voltagem de 40kV. Os padrões foram obtidos a temperatura ambiente com a amostra em forma de pó para CuMOF. Já para os filmes de GO e rGO os padrões foram obtidos sobre uma placa de vidro e sobre um filme de ouro depositado sobre uma placa de silício, respectivamente. O equipamento encontra-se disponível no Laboratório de Difração de Raios-X (D-135) do IQ-UNICAMP.

4.1.2.5. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Espectrômetro Raman Confocal modelo T64000 da marca Horiba utilizando um laser de íons de argônio (532nm), com uma fonte de potência de 7,5mW e exposição de 10 s. O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada - LMEOA (D-167). As medidas foram realizadas diretamente nos filmes depositados sobre a superfície dos eletrodos comerciais de Au (Metrohm/Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands).

4.1.2.6. Isotermas de Fisissorção de N₂ a 77 K

As medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) em um analisador Quantachrome modelo Autosorb 1 MP, também utilizado para análise de área superficial e porosidade, localizado no Laboratório de Adsorção Física e CHN (A3-105). As amostras foram tratadas a 90 °C e 250 °C por 12 horas antes da análise. A área superficial foi calculada a partir do ramo de adsorção da isoterma usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O diâmetro e volume dos poros foram calculados a partir do ramo de adsorção da

isoterma usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e a partir da quantidade de adsorção em um ponto único ($P/P_0 = \sim 0,94$), respectivamente.

4.1.2.7. Medidas Eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando um potenciostato modelo PGSTAT-30 da Autolab Eco Chemie (Utrecht, The Netherlands) conectado a um computador utilizando o software NOVA 2.1.5 e um sistema convencional de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{sat} (Metrohm-Autolab), contra-eletrodo de platina (com área 5 vezes maior que a do eletrodo de trabalho) e eletrodo convencional de ouro (Metrohm-Autolab) com e sem modificação como eletrodo de trabalho.

As medidas realizadas para o sistema operando de forma portátil foram conduzidas em um potenciostato portátil μ Stat 400 da marca DropSens (Metrohm, Utrecht, The Netherlands) operando com uma interface de Bluetooth e controlado pelo Software DropView 8400, a partir de um notebook. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se o mesmo sistema de três eletrodos utilizados nos experimentos conduzidos no potenciostato modelo PGSTAT-30.

4.1.2.8. Titulação Potenciométrica

Os valores das constantes de dissociação dos sítios ácidos (pK_a) para os substratos sintetizados foram obtidos a partir das curvas de titulação potenciométrica utilizando um titulador automático modelo Titrino Plus 848 (Metrohm), acoplado a um sistema de agitação e eletrodo indicador combinado de Ag/AgCl/KCl_{sat} (Metrohm-Autolab).

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. *Síntese dos materiais modificadores*

4.2.1.1. Síntese da CuMOF

O procedimento de síntese da CuMOF foi baseado em métodos descritos na literatura [120, 121]. Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 100 mL foram

dissolvidos 5 mL (3,630 g, 36 mmol) de trietilamina (TEA) em 50 mL de DMF. Em seguida foram adicionados 0,3717 g (2,23 mmol) de ácido tereftálico (H₂BDC) ao sistema. A solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente até completa dissolução dos componentes. Em um próximo passo, foram adicionados 0,3948 g (2,31 mmol) de CuCl₂.2H₂O dissolvidos em 20 mL de DMF, no balão de 100 mL. A adição foi conduzida de forma controlada observando-se a formação de um precipitado esverdeado no início, mudando de coloração para verde escuro ao final da adição. A reação foi mantida sob agitação por 4h a temperatura ambiente. Após esse período, o precipitado foi filtrado com o auxílio de um filtro de vidro sinterizado. Em seguida o composto foi redisperso em 50 mL de DMF e centrifugado por 15 min a 3000 rpm, lavando-o com DMF (3 vezes de 20 mL). Após purificação, o sólido resultante foi seco na estufa por 24h a 90 °C.

4.2.1.2. Síntese do óxido de grafeno (GO)

Para o método de esfoliação química utilizado na preparação do GO seguiu-se o procedimento descrito por Hummers e modificado por Moraes e colaboradores [71, 81]. Inicialmente, o grafite de partida foi seco em estufa a 90 °C por 18 h, para remoção de água. Após esse processo, foi realizada a etapa de pré-oxidação do grafite utilizando um banho de glicerina a 80 °C, onde foram adicionados 4,4 mL de ácido sulfúrico concentrado, seguidos de 0,80 g de persulfato de potássio até total solubilização. Em seguida adicionaram-se 0,80 g de pentóxido de fósforo, e por último, 1,00 g de grafite. Seguidas as adições, a reação de pré-oxidação foi mantida sob agitação por 4h30min e resfriada ao final até a temperatura ambiente. Posteriormente, 170 mL de água deionizada foram adicionados na reação, mantendo-a em repouso por 18 horas. Após essa etapa, o material foi filtrado, lavado com água até que a água de descarte atingisse a neutralidade (pH = 7,0). Então, o sólido foi seco em temperatura ambiente por 12 h.

Na sequência, para a etapa de oxidação, o grafite pré-oxidado foi adicionado lentamente em um béquer resfriado contendo 38,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida adicionaram-se lentamente 5,00 g de permanganato de potássio e a temperatura controlada abaixo de 10 °C durante a adição. Com a adição completa, a reação foi conduzida em temperatura de 35 °C em um banho de glicerina previamente

estabilizado por 2 h, sob agitação constante. Após o tempo de reação a temperatura foi mantida abaixo de 50 °C (etapa exotérmica) e 77,0 mL de água deionizada (DI) foram adicionados cuidadosamente em pequenas alíquotas sobre a dispersão. Após a diluição, a mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, 230 mL de água DI foram adicionados à mistura e na sequência, 5,0 mL de peróxido de hidrogênio, resultando em uma mistura amarelodourada que foi deixada em repouso por 2 dias. Após esse período, o produto decantado foi filtrado a vácuo utilizando uma membrana de PVDF. Em seguida, o sólido isolado foi purificado, sendo o produto obtido separado em tubos falcon e centrifugados a 4000 rpm com solução de ácido clorídrico (HCl, 10% v/v), esse procedimento foi repetido quatro vezes, seguido de lavagem com água DI por cinco vezes. O produto foi ressuspensão em água para se obter uma dispersão marrom estável, que foi dialisada contra água DI por 10 dias para remover sais residuais, obtendo-se uma dispersão homogênea e concentrada de GO.

A concentração final da dispersão foi determinada gravimetricamente, utilizando uma placa de vidro previamente pesada, ao qual adicionou-se 1,00 mL da dispersão de GO. Esse sistema foi colocado em estufa a 60 °C por 24 h. A massa da placa de vidro contendo GO foi determinada após a secagem. A determinação da massa de GO foi realizada em triplicata e a concentração final da dispersão foi de $1,40 \pm 0,02 \text{ mg mL}^{-1}$. Utilizou-se esta dispersão concentrada para posteriores preparações de dispersões de GO utilizadas nas medidas eletroquímicas

4.3. Modificação do Eletrodo de Trabalho – Deposição do filme de CuMOF/GO sobre o eletrodo de Au

Para as modificações com o filme de CuMOF/GO foi utilizado o eletrodo de Au convencional adquirido da Metrohm-Autolab (diâmetro = 3,0 mm, área = 0,071 cm²). Antes de cada deposição, foi realizado um processo de limpeza, que inicialmente consistiu do polimento físico em alumina com diferentes granulometrias (1,0; 0,5 e 0,3 µm), seguido da limpeza eletroquímica em ácido sulfúrico (H₂SO₄, 0,5 mol L⁻¹) nas seguintes condições: 100 ciclos de CV a 1 V s⁻¹ em uma janela de potencial de -0,2 a 1,6 V, e na sequência foi realizado o polimento eletroquímico nas seguintes condições: 10 ciclos de CV a 0,1 V s⁻¹ em uma janela de potencial de -0,2 a 1,6 V.

Após a etapa de limpeza, o eletrodo de ouro foi lavado com água e a superfície seca a temperatura ambiente.

A deposição dos filmes na superfície do eletrodo de Au previamente limpo, foi realizada a partir de dispersões aquosas de CuMOF ($1,05 \text{ mg mL}^{-1}$) e GO ($1,40 \text{ mg mL}^{-1}$). A dispersão de CuMOF foi preparada a partir da dissolução de uma massa exata, para que a concentração final da dispersão fosse de $1,05 \text{ mg mL}^{-1}$. As dispersões utilizadas na modificação (diversas proporções) foram preparadas a partir da diluição da dispersão estoque, sendo que a principal utilizada nos experimentos foi de 1 mL da dispersão de CuMOF e 1 mL de GO, obtendo ao final uma dispersão com concentração de $0,525 \text{ mg mL}^{-1}$ de CuMOF e $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ de GO. As dispersões foram sempre colocadas em banho ultrassônico por 20 minutos para completa dispersão antes de toda modificação.

Para a modificação do eletrodo de Au, foi empregada a técnica *drop-casting*, que consiste na formação de um filme fino a partir da deposição de gotas de uma dispersão sobre a superfície do eletrodo, seguido da evaporação do solvente. Um volume de $5,0 \text{ } \mu\text{L}$ da dispersão de CuMOF/GO preparada previamente foi gotejada sobre o eletrodo de Au. Este volume foi otimizado para que toda a superfície do eletrodo fosse recoberta pelo material. Após a deposição, foi realizada a evaporação da água a temperatura ambiente por 40 min.

4.4. Medidas Eletroquímicas

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos, os eletrodos de trabalho foram denominados da seguinte maneira: eletrodo de ouro não modificado (Au), eletrodo de ouro modificado com filme de rGO (Au/rGO) e eletrodo de ouro modificado com o filme de CuMOF/rGO (Au/rGO/CuMOF). Todos os eletrodos foram caracterizados utilizando as técnicas eletroquímicas de CV e DPV. As medidas foram realizadas usando uma solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0. Em todas as medidas foi utilizado um sistema de três eletrodos composto por um eletrodo de referência comercial Ag/AgCl (KCl_{sat} , Methrom), um eletrodo auxiliar de fio de platina e o eletrodo de trabalho modificado.

A caracterização eletroquímica do eletrodo modificado foi conduzida por CV utilizando uma janela de potencial de 0,6 a $-0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$, em diferentes velocidades de varredura de potencial. Para todas as medidas foram obtidos três

ciclos, iniciando-se a varredura no sentido catódico, sendo apresentados nos resultados os gráficos obtidos na segunda varredura. Já as medidas na presença de paraquat foram conduzidas por DPV em uma janela de $-0,8$ a $-0,3$ V, nas condições otimizadas de: velocidade 10 mV s^{-1} ; amplitude 50 mV e tempo de aplicação do pulso 50 ms . Os experimentos conduzidos sem a presença de O_2 (solução desaerada por 30 minutos com $\text{N}_{2(\text{g})}$) foram mantidos constantemente sob fluxo de atmosfera inerte de N_2 .

O método de redução eletroquímica de GO a rGO foi realizado após a deposição do filme sobre o eletrodo de Au. O método utilizado foi o descrito por Camargo e colaboradores com algumas modificações [122]. Para a redução foram utilizados $15,00 \text{ mL}$ da solução tampão fosfato $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, pH $7,0$. A técnica eletroquímica utilizada para a redução do GO foi a cronoamperometria, aplicando-se um potencial de $-1,5 \text{ V}$ por 15 s (tempo otimizado). Após cada processo de redução de GO, foram realizadas três varreduras de CV na janela de potencial de $0,6$ a $-0,8 \text{ V}$ a 100 mV s^{-1} para condicionamento do eletrodo de trabalho.

Os experimentos de repetibilidade para o sensor foram realizados utilizando cinco eletrodos diferentes, preparados no mesmo dia (interdia), para duas concentrações diferentes de paraquat ($1,0$ e $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Já as medidas de “tempo de estocagem” foram conduzidas em triplicata, preparando-se o eletrodo e armazenando o mesmo a temperatura ambiente. Realizou-se a medida em intervalos de tempo de um dia, cinco dias, dez dias e quinze dias, e para cada intervalo novos eletrodos foram confeccionados. As análises de interferentes para o eletrodo foram conduzidas em triplicata com diferentes espécies químicas considerando sempre uma razão de $1/10$ para a concentração de paraquat. Ou seja, utilizou-se uma concentração de $30,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de interferente para $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. A aplicação do eletrodo em amostras reais foi realizada em amostras de água provenientes de dois rios (Rio Massarandubinha, Massaranduba, SC, Brasil [coordenadas = $26^{\circ}35'00.16''\text{S } 48^{\circ}53'33.57''\text{O}$] e Rio Guarani-Mirim, Massaranduba, SC, Brasil [coordenadas = $26^{\circ}3'35.01''\text{S } 48^{\circ}58'52.33''\text{O}$]) coletadas pelo Sr. Dagvin Wachholz, água da torneira (IQ-UNICAMP, Campinas, São Paulo) e água de lago (Lago de Barão Geraldo, Campinas, Brasil [coordenadas = $22^{\circ}48'38.0''\text{S } 47^{\circ}04'24.9''\text{O}$]) sem qualquer etapa de purificação ou filtração prévia. Para essas amostras, as medidas foram conduzidas em uma célula eletroquímica contendo 10%

em volume da amostra e 90% de eletrólito de suporte. Já para a amostra de soro de sangue humano (homem, AB, esterilizado, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) o volume utilizado constituiu 5% do volume da célula eletroquímica. Em todos os casos, utilizou-se o procedimento de adição de analito, considerando uma concentração final de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat na célula eletroquímica.

4.5. Determinação do pKa da CuMOF

As titulações potenciométricas da CuMOF foram conduzidas em um titulador automático equipado com uma unidade de dosagem de 20,00 mL, e adaptadas de procedimentos similares reportados na literatura [123, 124]. Seguindo o procedimento de titulação, uma massa aproximada de 10,00 mg de CuMOF foi triturada com o auxílio de um pistilo e gral, e então dissolvida em aproximadamente 50,0 mL de uma solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , utilizado como eletrólito de suporte inerte para a titulação. Essa solução foi coberta com parafilm® e mantida sob agitação por 18 h para permitir que atingisse o equilíbrio. Para a titulação, essa mesma solução de CuMOF teve o pH ajustado para dois com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A titulação foi realizada com uma solução $0,098 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, previamente padronizada, sob agitação constante até que o pH da solução final atingisse um valor entre onze e doze. O procedimento utilizou volumes de injeção de 0,025 mL e taxa de injeção de $0,02 \text{ mL min}^{-1}$. As curvas de titulação foram obtidas em triplicata. Os pontos de equivalência foram obtidos pela primeira derivada dos resultados das curvas de pH em função do volume de titulante adicionado, nas quais os pontos de máximo na curva derivada correspondem aos pontos de inflexão e indicam os pontos de equivalência.

Capítulo 5:

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Físico-química dos Modificadores

5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os procedimentos sintéticos discutidos anteriormente para cada material foram adaptados da literatura a fim de facilitar o método de obtenção dos mesmos. Observe-se que o procedimento utilizado para a síntese de CuMOF foi bastante adequado para a obtenção do material com um rendimento de 79%, visto as condições brandas de síntese (temperatura ambiente e tempo reacional baixo). A maioria dos exemplos relatados na literatura utiliza condições mais agressivas como temperaturas elevadas e controle de pressão [120, 121]. A obtenção satisfatória do GO também foi possível utilizando-se um procedimento adaptado. Para confirmar a síntese dos materiais, seguiu-se, com a caracterização dos mesmos utilizando diferentes técnicas. Para a observação da morfologia dos cristais de CuMOF e GO foi utilizada a técnica de MEV. As micrografias para CuMOF e filme de GO/CuMOF são mostradas na Figura 8.

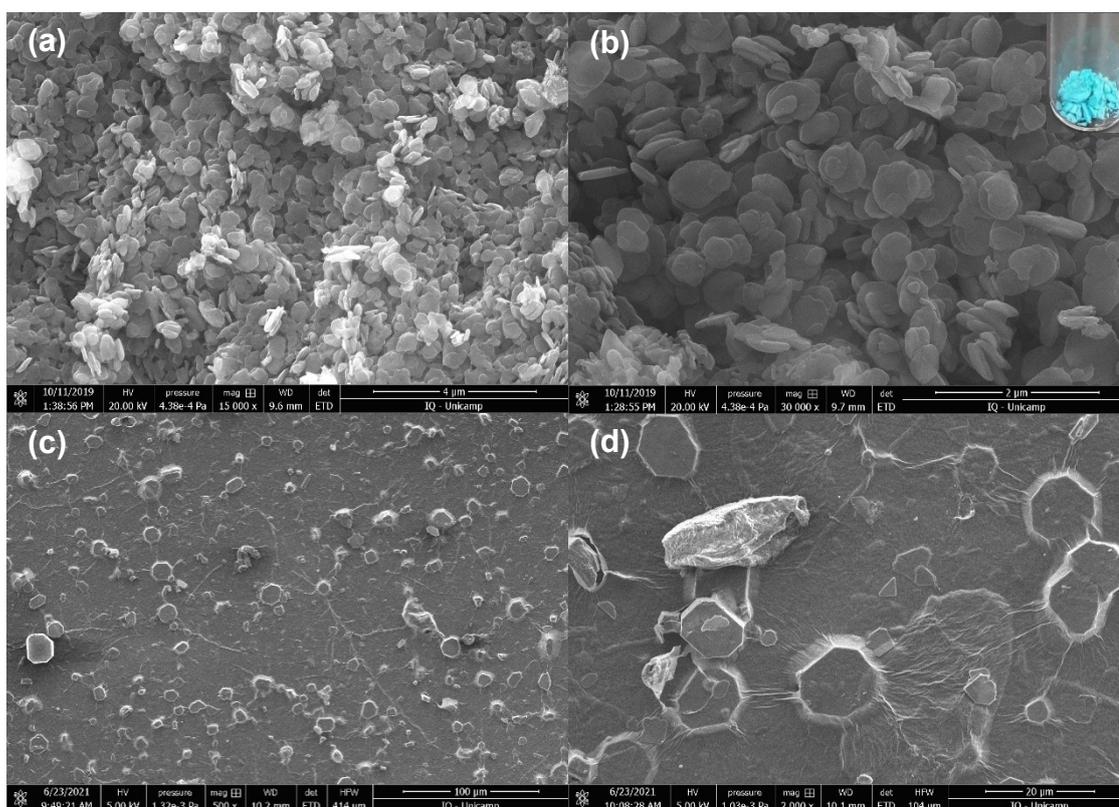


Figura 8. Imagens de MEV para as amostras: (a, b) CuMOF e (c, d) filme CuMOF/GO. Micrografias c e d foram obtidas diretamente no filme sobre o eletrodo de Au. Detalhe no canto superior direito para a amostra sólida de CuMOF após a síntese de cor turquesa.

A análise morfológica dos cristais de CuMOF (Figura 8a e b) apresentou uma pequena dispersidade em tamanho, sendo que os cristais apresentaram uma morfologia única do tipo “*plates*” com um tamanho médio de 0,4 μm , indicando cristalinidade do material sintetizado. É importante ressaltar ainda, que a estrutura da CuMOF é composta por nanofolhas do material, formando uma morfologia com características lamelares para o cristal. Nas micrografias das Figuras 1c e d é possível observar a presença de algumas dobras nos filmes de GO, comuns para esse material, indicando defeitos do processo de esfoliação química [125]. Pode-se observar ainda a presença da CuMOF adsorvida sob os filmes de GO (Figura 8c e d), indicando imobilização da mesma nos filmes modificados. Observa-se também que os cristais da CuMOF estão imobilizados abaixo do filme de GO, uma vez que esse parece formar uma estrutura de filme sobre a MOF. Isso pode estar ocorrendo durante o processo de secagem do eletrodo, quando os “grãos” de CuMOF se depositam diretamente sobre a superfície de Au e o GO forma uma camada sobre esses cristais. Outra informação importante sobre a modificação, é que o processo de sonicação no ultrassom não destrói as estruturas da CuMOF. Entretanto, o tamanho médio dos cristais da CuMOF aumenta com a imobilização no GO, podendo estar relacionado a um processo de coalescência de partículas menores, formando um grande agregado.

5.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A estrutura da MOF também foi confirmada por outras técnicas de caracterização. No resultado obtido na análise térmica da CuMOF (Figura 9) é possível perceber somente dois perfis de perda de massa da estrutura. Para a CuMOF observa-se uma primeira perda de massa (22%) na faixa de 150 °C a 250 °C, correspondente a perda de uma molécula de DMF por monômero. Em seguida, entre 310 °C e 450 °C ocorre a segunda perda de massa (47%) relacionada à própria decomposição pirolítica da MOF, formando um óxido de cobre. Esse resultado demonstra que a molécula de DMF presente após a síntese pode ser facilmente removida por um processo de dessorção térmica originando uma estrutura dessolvatada do tipo Cu(BDC) [121, 126].

O perfil de perda de massa para o GO mostrado na Figura 9, também apresenta os perfis característicos para o material. A perda de massa abaixo de 100 °C é devido a eliminação térmica das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície hidrofílica

do GO. Entre as temperaturas de 110 – 350 °C, observa-se uma perda de massa intensa relacionada à remoção dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno. Já a diferença em temperaturas maiores é devida a decomposição oxidativa pirolítica da rede de carbono [85].

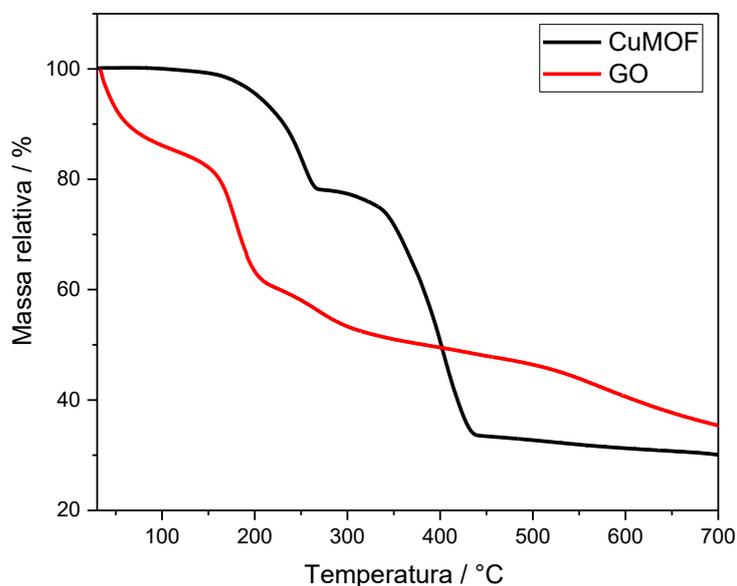


Figura 9. Curvas termogravimétricas (TGA) para CuMOF (—) e GO (—).

5.1.3. Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

A presença da molécula de DMF coordenada ao centro metálico também foi confirmada pelas medidas de espectroscopia de infravermelho, as quais serviram para corroborar a composição química da CuMOF e do compósito CuMOF/GO. Os espectros de IV são mostrados na Figura 10. As atribuições dos principais estiramentos no IV para os materiais são apresentados na Tabela 1. A primeira grande diferença observada entre os materiais é a ausência de uma banda forte e larga entre 3400 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} relacionada ao estiramento da ligação $\nu(\text{O-H})$ de moléculas de água de hidratação, indicando que não há moléculas de água coordenadas ou presentes na sua estrutura cristalina da CuMOF [121, 126]. Essa observação é confirmada em todas as técnicas de caracterização realizadas.

Tabela 1. Atribuição para as principais bandas de absorção na região do IV (cm^{-1}) para GO, CuMOF e GO/CuMOF

Atribuições	GO (cm^{-1})	Cu-MOF (cm^{-1})	GO/CuMOF (cm^{-1})
ν (O-H)	3600 – 3030	–	3600 – 3020
ν (C-H _{ar} e C-H _{alif})	3021 – 2804	3051 – 2884	3012 – 2822
ν (C=O) DMF	–	1663	1687
ν_{as} (COO ⁻)	1629	1611 – 1506	1660 - 1570
ν_s (COO ⁻)	1380	1392	1393
δ (OCN) DMF	–	674	735
ν (Cu-O)	–	566	568

Outra informação importante extraída das bandas do espectro de IV é a coordenação de uma molécula de DMF na estrutura cristalina. As bandas intensas de estiramento da carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ presente na molécula de DMF apresentam-se deslocadas para menores valores de número de onda de seu valor usual de 1676 cm^{-1} para a molécula livre, indicando que a mesma está coordenada ao centro metálico de Cu(II). Já as intensas absorções observadas em torno de 1500 e 1400 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos modos assimétrico e simétrico de deformação axial $\nu(\text{COO}^-)$ do ligante bidentado tereftalato. As bandas de absorção em 500 cm^{-1} são características de estiramentos vibracionais de ligações metálicas do tipo (M–O) e confirmam a complexação do centro metálico pelo ligante tereftalato [121, 126].

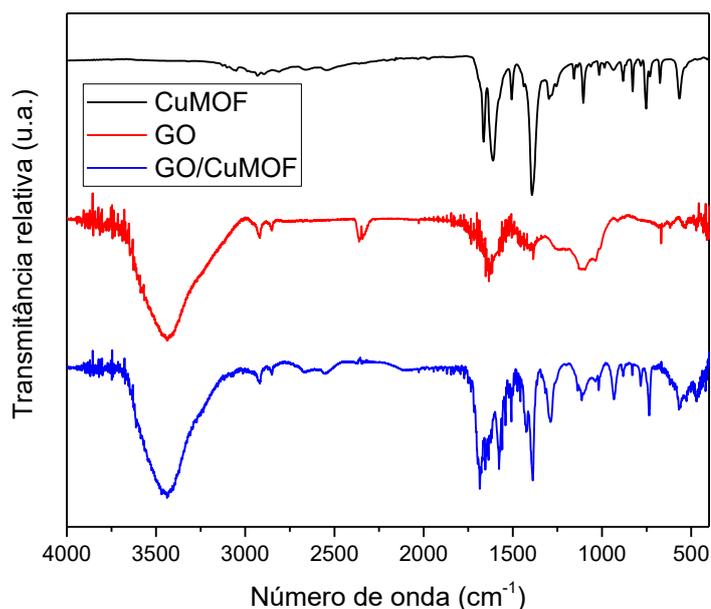


Figura 10. Espectros de absorção no infravermelho para CuMOF (—), GO (—) e GO/CuMOF (—).

O espectro de absorção no IV para o GO (—) também apresenta as principais bandas para o material. A banda larga e intensa entre 3600 e 3030 cm^{-1} está relacionada às vibrações características da ligação O–H. O número de onda maior (3600 cm^{-1}) observado no espectro, é devido ao estiramento dos grupos hidroxila presentes nas bordas do GO. Os valores de número de onda entre 1733 e 1611 cm^{-1} indicam a formação de grupos carboxil e quinona após a oxidação do grafite, enquanto as outras bandas presentes no espectro estão relacionadas às vibrações dos grupos oxigenados presentes na estrutura do GO. O estiramento da ligação C–O do grupamento –COOH é observado em torno de 1220 cm^{-1} e as vibrações do grupo epóxi (C–O–C) em 1089 cm^{-1} [68, 85].

Na Figura 10 é possível observar ainda o espectro obtido para o compósito GO/CuMOF. Percebe-se que as principais bandas atribuídas tanto a CuMOF quanto ao GO, estão presentes no espectro de IV para o material modificador, indicando que a estrutura da CuMOF não é alterada com a incorporação do GO.

5.1.4. Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X para o pó de CuMOF apresentados na Figura 11a mostram uma excelente concordância com os padrões da estrutura do cristal descritos na literatura, indicando a obtenção satisfatória do material. Observa-se ainda alta cristalinidade do composto evidente nos padrões difracionais obtidos [121]. A análise dos padrões de difração, comparando-se com resultados da literatura, permite afirmar que nesse complexo, os ligantes tereftalato estão coordenados de forma bidentada a um dímero de Cu(II), separados verticalmente por 2,63 Å [121]. Em cada átomo de Cu(II) há ainda uma molécula de DMF coordenada, levando o complexo a apresentar uma geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada [121, 126]. Essa interação leva a uma estrutura na qual os átomos de Cu(II) estão coordenados aos ligantes BDC no plano (201). Uma representação esquemática da estrutura cristalina da CuMOF é apresentada na Figura 11b.

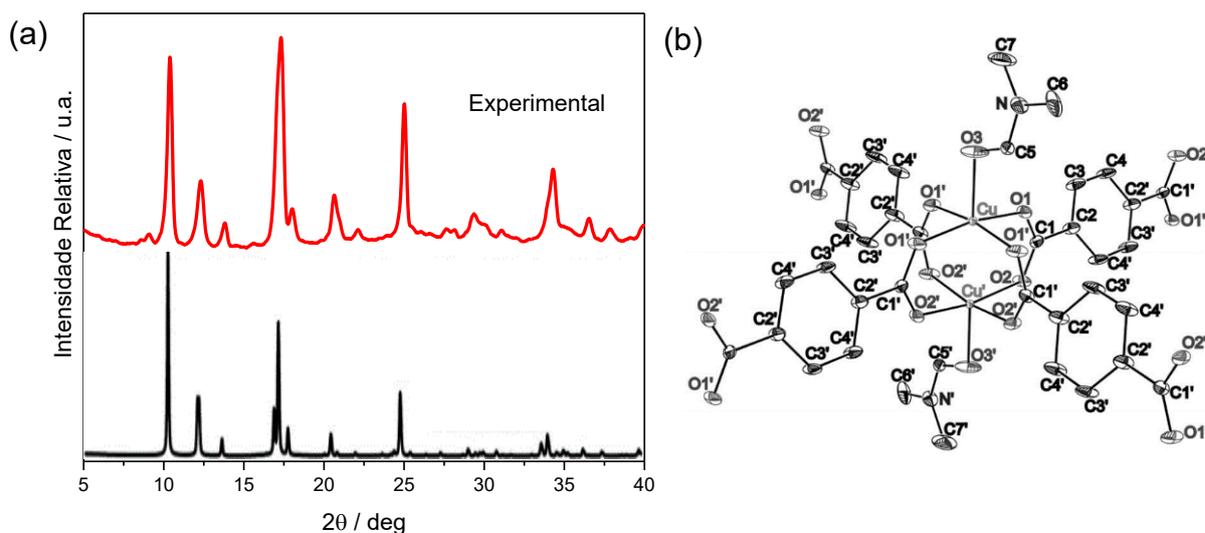


Figura 11. (a) Padrões de difração de raios-X em pó para a amostra de CuMOF: teórico (—) e experimental (—). (b) Estrutura de cristal para Cu(BDC)(DMF) (Reproduzido da referência [121] com autorização da Wiley Online Library®).

A técnica de DRX também foi empregada para investigar a estrutura cristalográfica dos materiais carbonáceos, a fim de determinar o espaçamento entre as camadas das folhas empilhadas na formação do filme. Os padrões de difração para o grafite, GO e rGO são apresentados na Figura 12.

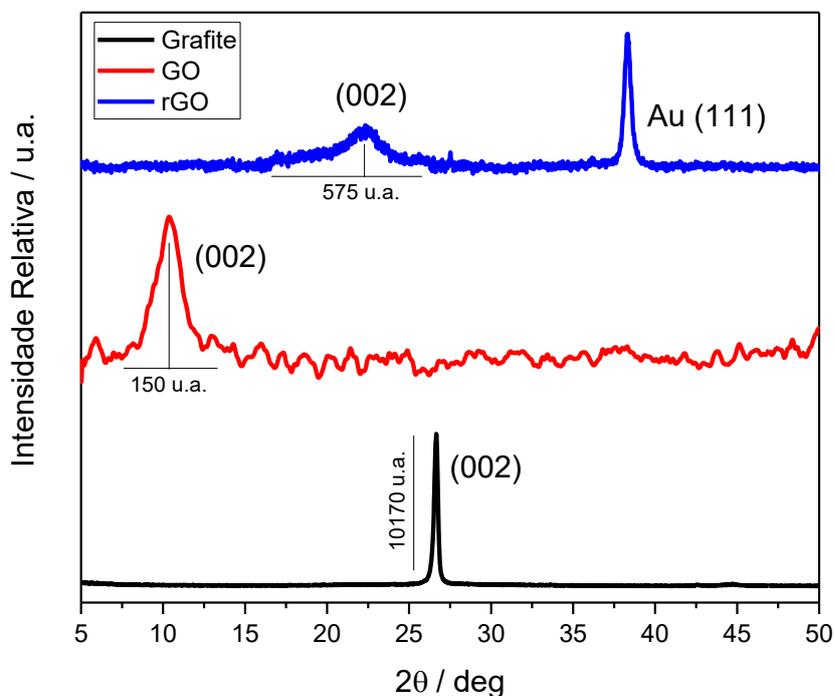


Figura 12. Difratogramas representativos do grafite (—), e dos filmes de GO (—) obtido sobre placa de vidro e rGO (—) obtido sobre substrato de ouro.

Observa-se para o grafite, no difratograma em preto da Figura 12, um pico de difração estreito em $2\theta = 26,64^\circ$ atribuído a orientação (002). Após a oxidação e exfoliação química, com a inserção dos grupos funcionais oxigenados, o pico de difração com orientação (002) é deslocado para $2\theta = 10,36^\circ$, conforme espectro em vermelho para o GO. Com a redução eletroquímica do GO, o pico observado em $2\theta = 10^\circ$ desaparece e surge um pico de difração mais alargado em torno de $2\theta = 22,40^\circ$. Esse aumento na largura do plano (002) está relacionado ao empilhamento irregular das folhas de grafeno, uma vez que ocorre um aumento na desordem dos domínios cristalinos gerados após o processo de redução [85, 127].

Com os valores de difração para o plano (002) é possível calcular a distância entre as folhas do material, aplicando-se a Lei de Bragg, na qual a distância entre as folhas é inversamente proporcional ao ângulo de difração θ :

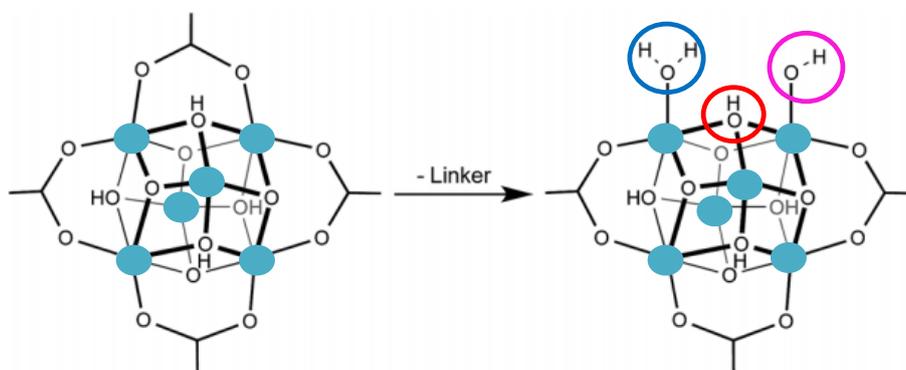
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, λ é o comprimento de onda da radiação, d é o espaçamento entre camadas e θ é o ângulo de espalhamento. Dessa forma, o espaçamento entre as camadas de folhas do grafite calculado pela Lei de Bragg é de 0,334 nm. Após a oxidação, o espaçamento entre as camadas de folhas obtido para o GO foi de 0,853 nm. O aumento no espaçamento entre as folhas do GO pode ser atribuído à presença de grupos funcionais tanto na região do plano basal quanto na região de borda do material [128,129]. Para o rGO, o espaçamento entre as camadas encontrado foi de 0,396 nm, consideravelmente menor comparado ao do GO, em razão da menor quantidade de grupos funcionais, porém maior que o espaçamento entre as folhas do grafite, indicando a existência de empilhamento entre as folhas no rGO e a presença de grupos funcionais oxigenados residuais nas folhas que contribuem para o aumento do espaçamento em comparação ao grafite [127].

O padrão em azul para o rGO apresenta ainda um pico de difração em $38,37^\circ$ referente ao plano (111) do filme de ouro puro presente no substrato utilizado como eletrodo para redução do GO, e que não aparece nos outros difratogramas pois foram realizados diretamente no pó de grafite ou sobre placa de vidro para o GO [130].

5.1.5. Titulação potenciométrica

A estrutura tridimensional da CuMOF sintetizada utilizando como ligante o ácido tereftálico, pode apresentar além da coordenação de uma molécula de DMF comprovada pelas técnicas acima discutidas, defeitos inerentes a estrutura cristalina interna [123]. A presença de sítios defeituosos devido a ligantes faltantes já é conhecida para estruturas desse tipo. De fato, a atividade catalítica de algumas MOFs é atribuída a esses defeitos estruturais, sendo sua determinação de suma importância para o entendimento das interações com outras moléculas. Devido a isso, buscou-se determinar a presença desses defeitos na estrutura da CuMOF em sistemas aquosos, visto sua aplicação analítica em matrizes aquosas. Mesmo que a identidade desses sítios seja desconhecida, pode ser considerado, que em solução aquosa, os ligantes faltantes são substituídos por grupos do tipo $-\text{OH}_2$ e $-\text{OH}$, ligados aos centros metálicos. Outro grupo possivelmente presente na estrutura da MOF é o próton devido à ligação entre os centros metálicos por uma ponte do tipo $\text{Cu}-\mu_3-\text{OH}$ [123]. O Esquema 1 permite visualizar a presença dessas espécies ligadas ao centro metálico de cobre após a perda de ligantes tereftalatos.



Esquema 1. Esquema ilustrativo da presença em sistemas aquosos das espécies $-\text{OH}_2$ (azul), $-\text{OH}$ (rosa) e $-\mu_3-\text{OH}$ (vermelho) ligadas ao centro metálico de cobre da CuMOF após a perda de ligantes tereftalato. Adaptado da literatura [123] e reproduzido com autorização da Royal Society of Chemistry.

A presença desses grupos ácidos pode ser facilmente determinada por uma titulação da rede cristalina, visto que cada espécie de próton possui um pK_a diferente. Pelo perfil de titulação obtido para o sólido de CuMOF e mostrado na Figura 13a, observa-se claramente a presença dos três grupos substituintes dos ligantes faltantes nos defeitos da CuMOF, sendo que a atribuição do pK_a de cada próton também pode ser feita, considerando a curva de distribuição de espécies da Figura 13b. O primeiro

grupo $\text{Cu}-\mu_3-\text{OH}$, apresenta um pK_a de $2,5 \pm 0,1$, relacionado principalmente ao maior caráter ácido dessa ponte $\mu-\text{OH}$. O segundo pK_a encontrado, em torno de $4,30 \pm 0,04$ é devido a presença de moléculas de água coordenadas aos sítios de $\text{Cu}(\text{II})$, e por último em pK_a $5,44 \pm 0,06$, encontra-se o grupo hidróxido ($-\text{OH}$), que apenas está presente na estrutura em pHs maiores do que 7,0. Observa-se ainda que todos os pK_a s determinados encontram-se em faixas ácidas de pH, provavelmente devido ao ambiente químico local relacionado à coordenação da molécula de DMF.

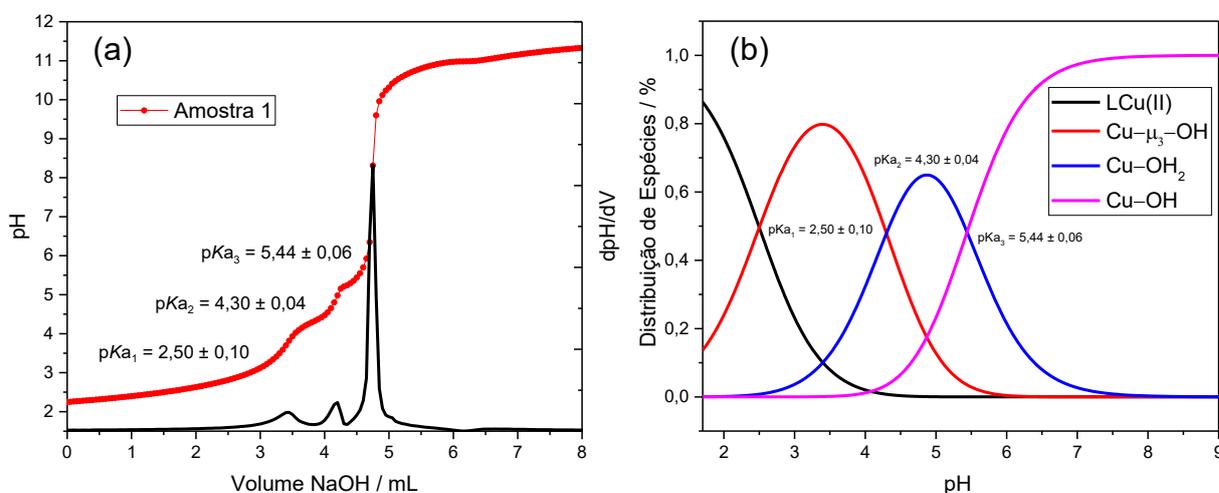


Figura 13. (a) Curvas de titulação ácido-base para CuMOF (Solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 e titulante NaOH $0,098 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$). (b) Curva de distribuição de espécies para CuMOF.

5.1.6. Análises de fisissorção de N_2

A fim de se confirmarem as propriedades porosas da MOF foram realizados experimentos de adsorção de N_2 para a determinação da área superficial da rede cristalina como também o tamanho e distribuição dos poros. Para isso foi utilizada a técnica de fisissorção de N_2 a 77 K em duas temperaturas distintas de pré-tratamento para a CuMOF. Primeiramente a amostra foi aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo por um período de *overnight* a fim de se eliminar umidade e outros gases adsorvidos na estrutura. Em um experimento seguinte, a mesma amostra foi tratada pelo mesmo período de *overnight* a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ para a remoção das moléculas de DMF coordenadas ao centro metálico. Por análises de DRX, confirmou-se que o primeiro tratamento não alterou a estrutura cristalina do material, entretanto, após a remoção do DMF uma clara mudança nos padrões difracionais foi observada, relacionados à estrutura

dessolvatada da CuMOF. Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de área superficial e tamanho de poros para a CuMOF obtidos pela análise de fisissorção de N₂ a 77 K

	Área Superficial BET (S_{BET}) (m² g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (D_p) (nm)	Volume dos poros (V_p) (cm³ g⁻¹)
CuMOF (90 °C)	476	3,5	0,42
CuMOF (250 °C)	721	-	-

A área superficial da CuMOF foi determinada a partir do modelo de BET para adsorção, considerando os dados da isoterma nos primeiros pontos de pressão relativa ($P/P_0 < 0,30$) [131]. Observa-se pela Tabela 2 uma clara diferença no valor de área superficial para o mesmo material tratado em duas temperaturas diferentes. Os resultados encontrados são esperados visto que a coordenação de moléculas de DMF na estrutura da CuMOF parece impedir a adsorção da molécula de N₂ nessas condições e conseqüentemente diminuindo a área superficial total encontrada para o material. Entretanto, para a CuMOF dessolvatada, um valor superior é encontrado, indicando a adsorção de uma quantidade maior de N₂. O valor encontrado de área superficial de 721 m² g⁻¹ para a CuMOF tratada a 250 °C é próximo ao valor relatado por Carson *et al.* para a estrutura dessolvata da CuMOF [121].

Já a distribuição dos poros foi determinada pelo método de BJH, considerando a adsorção em um ponto único em pressão relativa $P/P_0 \cong 0,94$ [132]. Primeiramente, a determinação do volume e diâmetro dos poros foi possível apenas para o material tratado a 90 °C, uma vez que para o mesmo foi obtida a isoterma completa de adsorção. Para a CuMOF tratada a 250 °C, apenas os primeiros pontos foram obtidos. Entretanto, com o resultado já obtido, é possível perceber que o material possui uma distribuição de poros com tamanhos no limiar entre uma estrutura micro e mesoporosa, com diâmetro de 3,5 nm e volume de 0,42 cm³ g⁻¹. Deve-se levar em conta que esses resultados foram obtidos para a MOF com a molécula de DMF coordenada, contudo, considerando a estrutura tridimensional em forma de folhas para a CuMOF, não se espera uma mudança significativa para o resultado do tratamento a 250 °C.

Outra informação importante extraída dos resultados obtidos é a confirmação de que os poros presentes na CuMOF apresentam tamanhos adequados que permitem a difusão da molécula de paraquat até os sítios ativos de cobre. Considerando a dimensão da molécula de paraquat, de $13,4 \text{ \AA} \times 3,6 \text{ \AA}$, o diâmetro de poros de $3,5 \text{ nm}$ é suficientemente maior para que ocorra o efeito de adsorção nos centros metálicos de cobre da CuMOF [133].

5.1.7. Espectroscopia Raman

A fim de caracterizar os filmes de GO e rGO utilizados na modificação dos eletrodos, utilizou-se a espectroscopia Raman. Os materiais à base de carbono, apresentam três bandas características no espectro Raman, chamadas D, G e 2D que aparecem próximas a 1350 , 1580 , 2700 cm^{-1} , respectivamente [134, 135]. A espectroscopia Raman foi utilizada também para avaliar as mudanças estruturais significativas que ocorreram durante o processo de obtenção dos nanomateriais.

O espectro em preto da Figura 14, apresenta o espectro Raman para o grafite, que exibe as bandas características, D em 1352 cm^{-1} e G em 1578 cm^{-1} que são associadas aos modos de vibração da rede, chamados de fônons. A banda G está relacionada com as vibrações de estiramento no plano basal (domínios sp^2) de cristais simples de grafeno, correspondente ao espalhamento de primeira ordem do modo E_{2g} . Já a banda D está relacionada a desordem e defeitos na estrutura cristalina, por isso essa banda aparece em menor intensidade no grafite [134, 135].

As bandas de menor intensidade que aparecem em aproximadamente 2700 , 2925 e 3156 cm^{-1} correspondem aos modos de espalhamento de segunda ordem 2D, D+G e 2D', respectivamente [136]. A intensidade da banda 2D em materiais bidimensionais, pode ser associada ao número de folhas presentes nos nanomateriais [137].

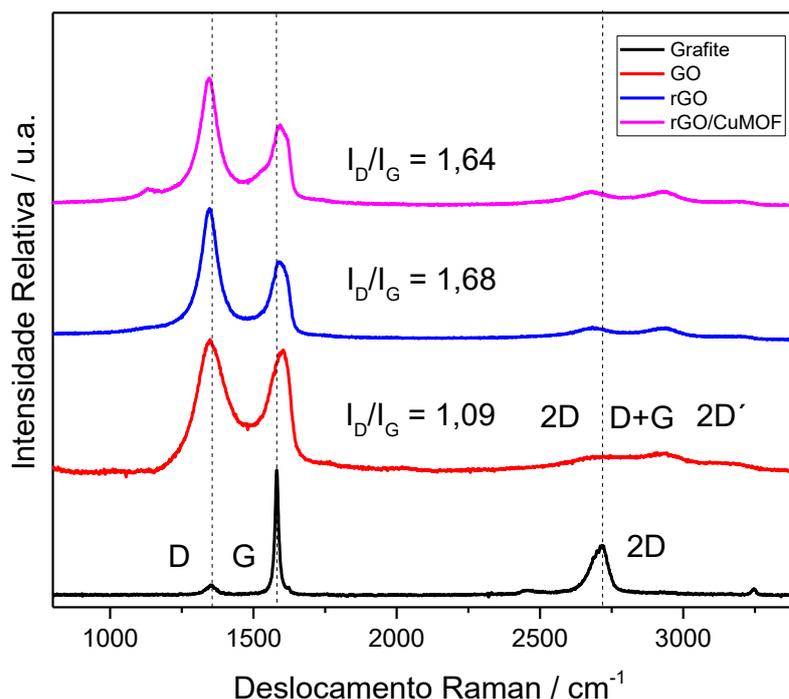


Figura 14. Espectros Raman representativos para o grafite em pó (—), filme de GO (—), filme de rGO (—) e filme de CuMOF/rGO (—).

Observando-se, entretanto, o espectro Raman em vermelho da Figura 14, para o GO, nota-se que há um deslocamento da banda G para 1605 cm^{-1} e o aumento da intensidade da banda D em 1345 cm^{-1} , indicando a presença de defeitos no plano dos domínios sp^2 , devido à oxidação e a inserção de grupos oxigenados, indicando um material estruturalmente mais desorganizado. As bandas 2D, G+D e 2D' se deslocam para 2656 ; 2928 e 3175 cm^{-1} , respectivamente. O espectro Raman em azul, para o rGO, exibe as mesmas bandas características, G e D (em 1585 e 1345 cm^{-1} , respectivamente), no entanto, com uma diferença na relação de intensidade entre elas [138, 139]. Observa-se também a presença das bandas 2D, G+D e 2D' em 2682 , 2928 e 3174 cm^{-1} , respectivamente.

Uma forma de avaliar as características dos nanomateriais de carbono é a relação de intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) que corresponde à extensão do grau de desordem da estrutura gráfica. No processo de esfoliação química, os carbonos com hibridização sp^2 são convertidos em carbonos sp^3 , devido à funcionalização, e portanto, a razão de intensidade entre as bandas I_D/I_G pode dar informações sobre o grau de funcionalização e redução dos materiais [140]. Assim, para o GO a relação I_D/I_G foi calculada em 1,09 e para o rGO a relação foi calculada em 1,68. Esse aumento na razão é esperado, pois sugere que com o restabelecimento parcial das ligações

C=C no processo de redução eletroquímica, ocorra um aumento no número de bordas, por retomar domínios sp^2 , e também a formação de anéis de cinco e/ou sete átomos de carbono, o que aumenta a desordem cristalina e o aumento da banda D [141-143]. É importante notar ainda, que a modificação do filme de GO com CuMOF e posterior redução eletroquímica do filme, não altera as bandas de Raman, nem o grau de redução, conforme confirmado pelo espectro em rosa da Figura 14. Essa informação é importante, pois demonstra que a modificação com CuMOF não altera a estrutura nem características do filme de rGO.

5.2. Caracterização Eletroquímica do Eletrodo

5.2.1. Comportamento eletroquímico da CuMOF

A caracterização do eletrodo modificado com CuMOF/rGO foi realizada por CV a fim de estudar o comportamento eletroquímico dos filmes contendo espécies eletroativas de Cu(II). É sabido que espécies de cobre apresentam perfis característicos de oxidação e redução em potenciais conhecidos, sendo esses úteis para a caracterização dos processos redox presentes no filme de CuMOF/rGO. A utilização do material de carbono, nesse caso o GO, posteriormente reduzido eletroquimicamente a rGO, é de extrema importância para a imobilização da espécie de CuMOF sobre o eletrodo de Au. A modificação do eletrodo foi realizada sobre a superfície de Au, uma vez que o comportamento eletroquímico desse substrato já é bem conhecido, servindo como eletrodo base para o estudo dos processos da CuMOF e do rGO, além da maior afinidade do modificador pelo eletrodo de Au avaliada em relação ao eletrodo GCE. Para a modificação, apenas a imobilização da CuMOF foi testada, entretanto, em todos os casos houve uma rápida diminuição dos picos de oxidação e redução, indicando lixiviação das espécies de cobre e desprendimento do filme de CuMOF. Dessa forma, a fim de evitar/minimizar esse efeito, optou-se por realizar a modificação com uma suspensão de CuMOF/GO, visto que o potencial de aplicação do GO já é bastante conhecido para sensoriamento eletroquímico. É importante ressaltar, que embora o GO não seja um material condutor, sua redução a rGO permite a obtenção de um material condutor que pode melhorar a estabilidade, sensibilidade e facilitar a ancoragem de outras moléculas na superfície do eletrodo, nesse caso a CuMOF. Assim, a partir de uma interação do tipo π -stacking (empilhamento) entre a CuMOF e as folhas de GO, foi possível obter um material

modificador mais estável e com boa aderência ao eletrodo de Au [144]. Obtou-se ainda por realizar a redução do GO por via eletroquímica, a fim de formar os filmes *in situ* sobre o eletrodo, obtendo modificações mais homogêneas. A redução do GO foi realizada por cronoamperometria para evitar um contínuo processo de oxidação e redução da rede de CuMOF, a qual se observou se tornar instável quando a redução do GO foi conduzida aplicando o processo de varredura de potencial entre 0,6 e -1,5V. Nesse processo, repetido até que o filme estivesse todo reduzido, foi observado que os sinais redox da CuMOF diminuíram à medida que a varredura era conduzida, indicando lixiviação das espécies de cobre. Com a aplicação de um potencial fixo por um curto período de tempo, notou-se que a estabilidade do filme se tornou maior, sendo esse o procedimento utilizado. A aplicação de potencial de -1,5V foi baseada em trabalhos já publicados na literatura [68], e não foi variada nesse trabalho, sendo apenas otimizado o tempo de redução.

O comportamento eletroquímico do eletrodo Au/CuMOF/rGO traz informações importantes sobre o mecanismo redox ao qual a espécie de CuMOF está submetida. Na Figura 15 são apresentados os perfis voltamétricos dos eletrodos modificados em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH 7, em uma velocidade de varredura de potencial de 50 mV s⁻¹ e janela de potencial de 0,6 a -0,8V. As varreduras de CV foram sempre realizadas em sentido catódico, visto que as espécies de cobre presentes na MOF estão em sua maioria na forma oxidada (Cu(II)). Para essa discussão foram utilizadas duas proporções de CuMOF e rGO.

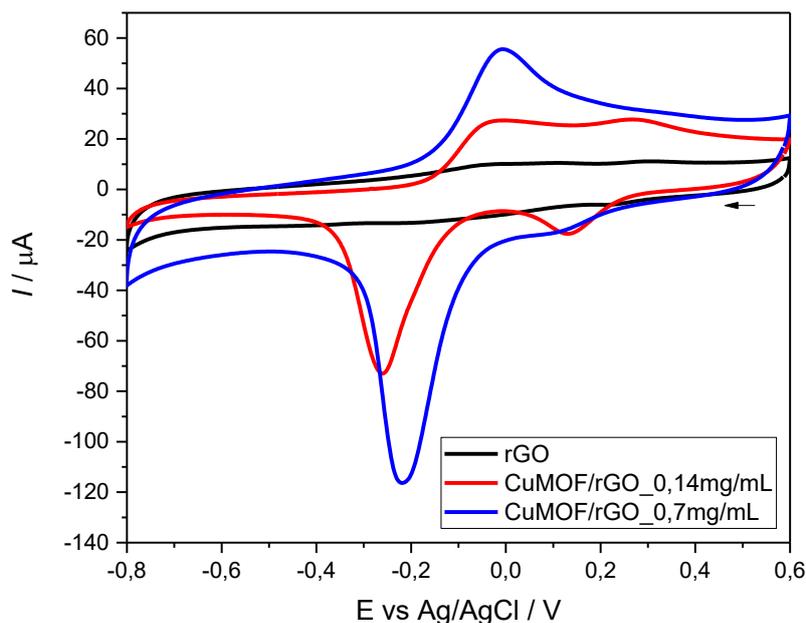
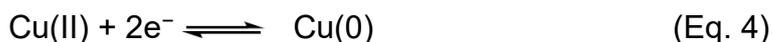


Figura 15. Perfis voltamétricos (CV) em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7, em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, para os eletrodos: (—) Au/rGO; (—) Au/rGO_0,14mg/mL/CuMOF0,525mg/mL; e (—) Au/rGO_0,70mg/mL /CuMOF0,525mg/mL.

É possível perceber dos perfis voltamétricos da Figura 15, a propriedade eletroativa da rede de CuMOF, com os picos característicos de redução e oxidação do cobre. Em solução aquosa, as espécies de Cu(II) podem apresentar as seguintes reações redox [145, 146]:



Sendo que em soluções sem a presença de agentes complexantes adequados, a espécie de Cu(I) é instável e sofre desproporcionamento:



Na presença de ligantes complexantes, entretanto, as espécies de Cu(I) podem se tornar estáveis, e o par redox Cu(II)/Cu(I) é observado na voltametria como uma reação quasi-reversível [145, 146]. De fato, é o que se pode observar no perfil em vermelho da Figura 15, onde percebem-se claramente quatro picos redox bem definidos. O primeiro pico catódico em 0,13 V é relacionado a redução das espécies de Cu(II) a Cu(I), que em seguida são reduzidas a Cu(0) em potencial de -0,26 V. No

processo anódico observa-se a reoxidação das espécies de Cu(0) a Cu(I) em $-0,02$ V, tendo o par redox Cu(I)/Cu(II) potencial anódico de $0,27$ V. Esse processo mostra que as espécies de Cu(I) estão complexadas pelo ligante tereftalato, estabilizando a espécie intermediária, sendo que o mecanismo todo ocorre por um processo de dois elétrons, em duas etapas distintas de um elétron cada [145]. Um comportamento análogo é observado no perfil em azul, no qual há a mesma concentração de CuMOF, porém a concentração de GO é alterada, nesse caso 5 vezes maior ($0,70 \text{ mg mL}^{-1}$) Essa concentração de $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ foi utilizada como padrão, pois observou-se que apresentava a maior estabilidade de sinal em relação ao CuMOF. Quanto menor a concentração de rGO, mais instável se torna o filme. No caso de uma maior quantidade de rGO observa-se um claro deslocamento dos potenciais redox da CuMOF, e uma diminuição nas correntes de pico dos pares redox Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(II), apresentando-se como “ombros” no perfil voltamétrico. Essa diminuição pode estar relacionada a uma supressão pela maior corrente capacitiva do rGO, como também a presença de dois sítios de processo redox em uma maior quantidade de rGO. Em concentrações menores de rGO, observam-se claramente os quatro picos do processo redox, uma vez que o comportamento pode ser avaliado como uma transferência de carga das espécies de cobre diretamente para a superfície de Au. Já com uma quantidade maior de rGO, essa interação direta com o Au é dificultada, tendo os processos redox de Cu(II)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(II) uma menor resposta. Uma das possibilidades para a diminuição das correntes de pico em $0,13$ V e $0,27$ V, e aumento nos outros processos, é que a transferência de carga ocorre em dois sítios diferentes dentro do filme: um mais próximo à superfície de Au e um no interior da mistura de CuMOF/rGO. No primeiro caso o comportamento é semelhante ao perfil em vermelho na Figura 15, entretanto com menor proporção, e no segundo, o processo ocorre agora com as duas semi-reações ocorrendo de forma conjunta, assim o processo global em $-0,21$ V envolve a redução das espécies de Cu(II) a Cu(0), que em seguida são oxidadas de Cu(0) a Cu(II) em $-0,009$ V. Uma maior quantidade de rGO parece favorecer a reação direta de Cu(II) a Cu(0) em um possível fenômeno de eletrocatalise, observando-se apenas um pico no processo, e mais intenso por envolver dois elétrons. O deslocamento dos potenciais redox devido a uma mudança no ambiente químico em torno da CuMOF também parece confirmar o mecanismo

proposto. O perfil em preto é característico da espécie de rGO, apresentando picos não definidos devido a processos de adsorção no material [146 – 149].

5.2.2. Efeito do eletrólito de suporte

Os picos de redução e oxidação de cobre presentes na MOF também foram utilizados para a otimização das condições de concentração e pH do eletrólito de suporte, sendo que se buscou sempre uma melhor definição de pico e maior corrente do processo redox. No primeiro experimento foram avaliados diferentes eletrólitos de suporte para a reação, considerando sempre a possibilidade de complexação das espécies de cobre pelos ânions do eletrólito utilizado. Os perfis voltamétricos são apresentados na Figura 16a. É possível perceber que a melhor definição com aumento de corrente de pico foi obtida utilizando-se o tampão fosfato em pH 7,0. Os outros eletrólitos apresentaram comportamento de supressão de sinal, além de aparecimento de outros processos redox, relacionados a uma possível menor complexação das espécies de cobre pelos ânions de Cl^- e NO_3^- , visto que a afinidade desses ânions pelo centro metálico é menor que do PO_4^{3-} . A interação do ânion fosfato com o centro metálico parece estabilizar as espécies de Cu do complexo, aumentando a resposta de corrente nesse eletrólito [145]. O perfil observado em rosa na Figura 16a já apresenta um comportamento diferente, visto que em pHs mais básicos pode haver a formação do precipitado $\text{Cu}(\text{OH})_2$, alterando a estrutura da CuMOF. Assim, decidiu-se por prosseguir todos os experimentos em tampão fosfato. A concentração do eletrólito de suporte também foi avaliada, sendo que a que apresentou melhor resposta foi a de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme visualizado no perfil em vermelho da Figura 16b.

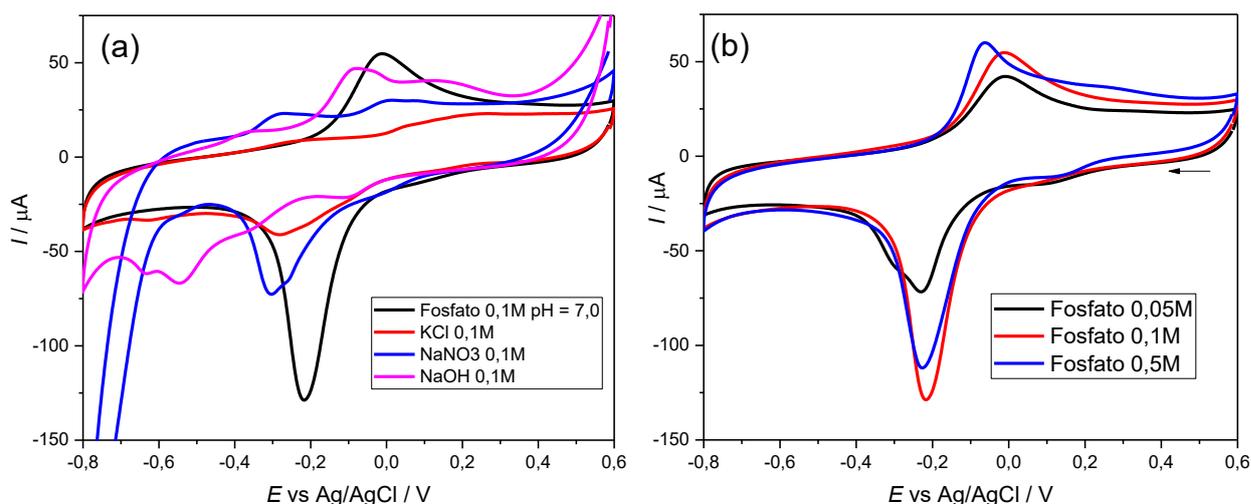


Figura 16. Perfis voltamétricos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} : (a) Variação de eletrólito de suporte. (b) Variação da concentração de solução tampão fosfato pH 7,0.

Outro parâmetro necessário para a avaliação dos perfis redox do eletrodo é o pH do eletrólito de suporte, principalmente para as espécies de cobre presentes na CuMOF, conforme discutido no tópico 5.1. O comportamento eletroquímico da CuMOF é claramente dependente do pH da solução, conforme observado na Figura 17a.

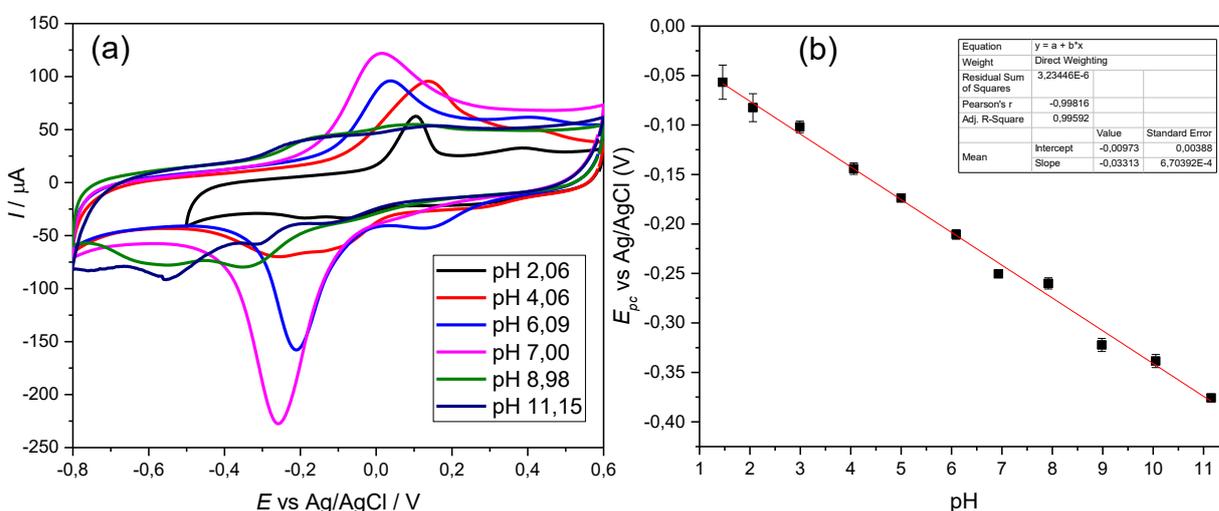


Figura 17. Perfis voltamétricos (CV) para o eletrodo Au/rGO/CuMOF em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Variação do pH da solução tampão (faixa de 2,06 a 11,15). (b) Variação do potencial de pico (E_{pc}) em função do pH da solução tampão.

Nota-se que o perfil com melhor definição dos picos catódicos é o obtido em pH 7, igualmente com maior valor de corrente. É possível visualizar de forma clara a influência do pH sobre a corrente de pico, sendo que o comportamento em meios mais

básicos está relacionado às espécies de $-OH$ ligadas ao centro metálico de $Cu(II)$ [123]. Com esses resultados foi determinado que a melhor condição de eletrólito para as medidas eletroquímicas seria de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $pH 7,0$.

A partir dos resultados de deslocamento do potencial de pico, nesse caso do primeiro pico catódico do processo, em função do pH do meio, é também possível determinar a razão próton/elétron envolvida no processo redox, conforme equação de Nernst [9]:

$$E = E^0 - \frac{2,3 m R T}{n F} pH \quad (\text{Eq. 6})$$

na qual, os parâmetros R , T e F possuem sua definição usual e n é o número de elétrons envolvidos no processo redox, enquanto m é o número de prótons.

Em um gráfico de potencial de pico em função do pH , conforme Figura 17b, é possível extrair a informação da razão próton/elétron a partir do coeficiente angular da reta. Nesse caso, o valor encontrado de 33 mV caracteriza um comportamento subnerstiano do sistema, o que significa que a razão entre prótons e elétrons é de $1:2$. Essa razão é condizente com os resultados obtidos anteriormente, uma vez que o processo redox global da $CuMOF$ envolve dois elétrons nas etapas de redução de $Cu(II)$ a $Cu(0)$ e sua seguida oxidação a $Cu(II)$, entretanto, apenas um próton está envolvido em cada etapa, visto a presença das espécies ácidas discutidas no tópico 5.1.5.

5.2.3. Efeito da quantidade de modificador

Outra condição importante para a otimização do eletrodo proposto é a quantidade de material depositado na modificação. Assim, partindo-se de uma solução fixa com concentração de $0,525 \text{ mg mL}^{-1}$ de $CuMOF$ e $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ de GO , estudou-se a influência do volume de modificador depositado sobre o eletrodo. Ao todo foram testados quatro volumes: $2, 5, 10$ e $15 \mu\text{L}$. Na Figura 18a, são mostrados os resultados normalizados por massa de $CuMOF$ imobilizada, obtidos para os diferentes volumes depositados, em dez varreduras consecutivas.

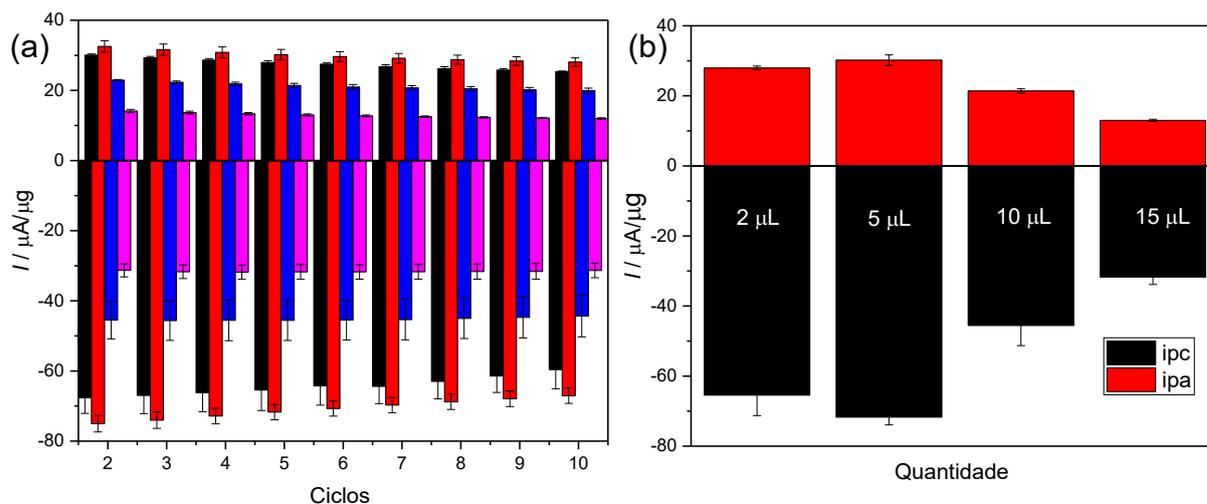


Figura 18. Histogramas das correntes de pico normalizadas por massa de CuMOF, obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se o volume de modificador depositado, para (a) dez ciclos de varredura (**preto** – $2 \text{ } \mu\text{L}$, **vermelho** – $5 \text{ } \mu\text{L}$, **azul** – $10 \text{ } \mu\text{L}$ e **rosa** – $15 \text{ } \mu\text{L}$) e (b) quinto ciclo.

Observa-se que o melhor ganho de sinal é obtido quando $5 \text{ } \mu\text{L}$ da solução de modificador são adicionados sobre o eletrodo. Na Figura 18b, são mostrados os resultados obtidos para o quinto ciclo de CV. Nota-se que ao se adicionar $2 \text{ } \mu\text{L}$, ainda não há a quantidade de espécies eletroativas de cobre para o maior sinal de corrente. Já com adições de volumes maiores (10 e $15 \text{ } \mu\text{L}$), ocorre a supressão do sinal, visto um empacotamento da maior quantidade de GO e aumento da resistividade do filme, dificultando o processo de transferência de carga entre as espécies de cobre e o eletrodo de Au. Dessa forma, determinou-se que seriam sempre depositados $5 \text{ } \mu\text{L}$ da suspensão modificadora sobre o eletrodo.

5.2.4. Efeito do tempo de redução

Um dos fatores mais importantes na redução eletroquímica de GO por cronoamperometria é o tempo de aplicação de potencial. Para a otimização desse parâmetro, foram testados seis tempos distintos, acompanhando-se o sinal do pico catódico da CuMOF. Em todos os casos foi aplicado um potencial de $-1,5 \text{ V}$. Acompanhou-se ainda o perfil do sinal ao longo de dez varreduras de potencial consecutivas. Na Figura 19a, são mostrados os resultados obtidos nesse experimento, e na Figura 19b está compilado o resultado obtido para o quinto ciclo, para uma melhor visualização do efeito do tempo de redução.

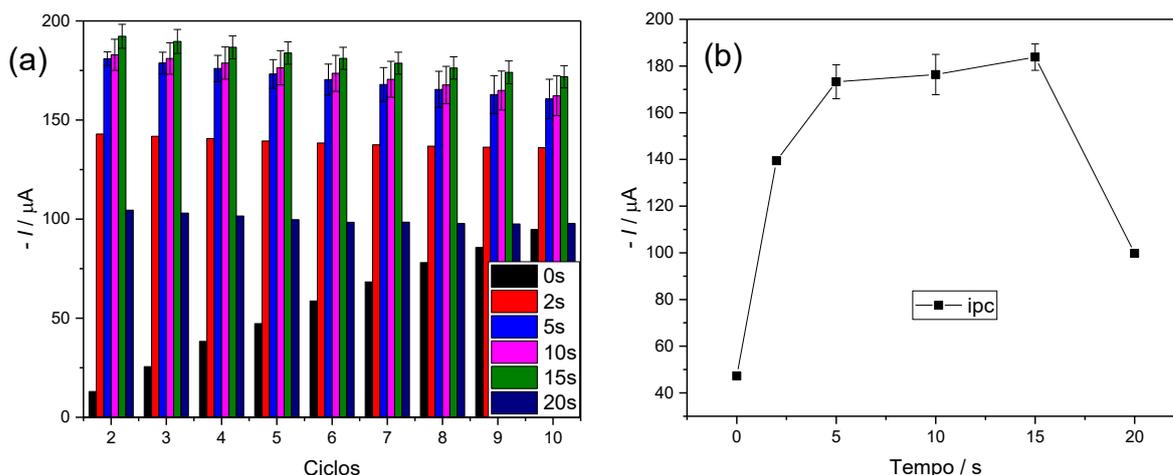


Figura 19. Histogramas das correntes de pico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se o tempo de aplicação de potencial de $-1,5 \text{ V}$ para redução de GO: (a) dez ciclos de varredura e (b) quinto ciclo.

Observa-se claramente a dependência do sinal de pico catódico com o tempo de redução. Sem aplicar qualquer potencial (preto) nota-se a menor corrente de pico, claramente explicado pela maior quantidade de GO em relação a rGO, sendo o filme majoritariamente não condutor. Com o prosseguimento das varreduras, observa-se um aumento de sinal, relacionado a redução de GO pelos potenciais aplicados na voltametria cíclica. Para o tempo de 2 s também não se obtém a maior corrente de pico, sendo que esse tempo se mostra insuficiente para a redução completa do GO. Já para os tempos de 5, 10 e 15 s observa-se o mesmo comportamento, sendo que o melhor sinal é alcançado com aplicação de $-1,5 \text{ V}$ por 15 s. O menor sinal para o tempo de 20 s pode estar relacionado a um desprendimento do filme e presença de defeitos causados pela evolução de hidrogênio sobre a superfície de Au em potenciais negativos, que ocorre após a redução intensa do GO causando a ruptura do filme e expondo a superfície do eletrodo [150]. Com esses resultados, optou-se por prosseguir todos os experimentos aplicando um potencial de $-1,5 \text{ V}$ por 15 s para a formação do filme de CuMOF/rGO.

5.2.5. Estabilidade da modificação

A estabilidade do eletrodo modificado também foi analisada levando-se em conta os parâmetros otimizados acima. Para isso foram acompanhados os picos de redução e oxidação ao longo de 25 ciclos de CV a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Os perfis voltamétricos ao longo de 25 ciclos são mostrados na Figura

20a, e na Figura 20b são mostrados os valores de corrente de pico, bem como a variação relativa entre os valores encontrados. Pode-se notar que o eletrodo apresenta perda de sinal conforme as varreduras são realizadas, sendo que ao final dos 25 ciclos uma variação de cerca de 8% é observada. Essa perda de sinal é claramente explicada pela lixiviação das espécies de Cu, uma vez que os processos consecutivos de redução e oxidação levam a um colapso da estrutura da CuMOF.

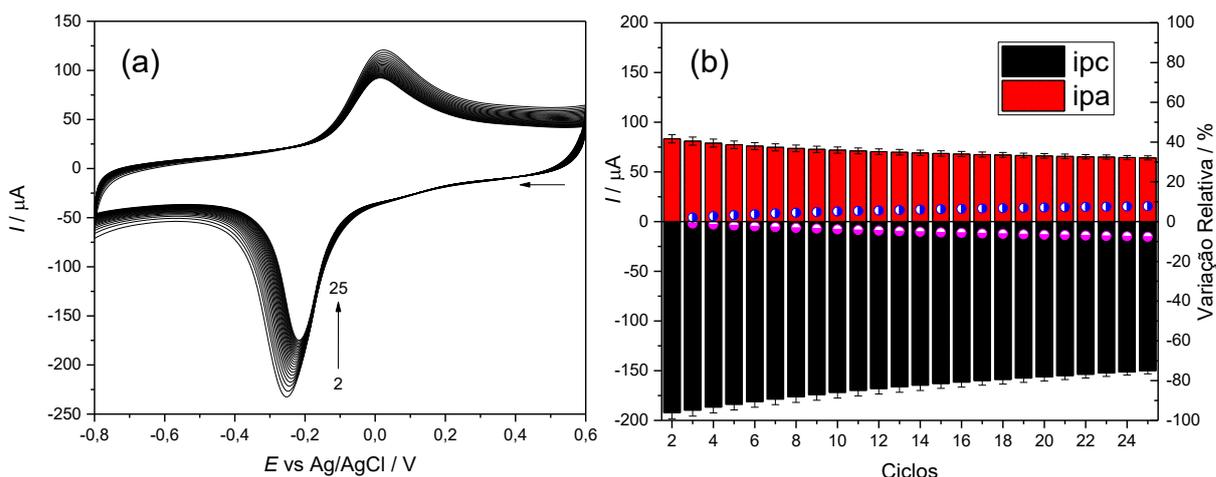


Figura 20. (a) Perfil voltamétrico obtido para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) durante 25 ciclos consecutivos. (b) Histogramas das correntes de pico, juntamente com a variação relativa entre os valores encontrados.

5.2.6. Determinação dos parâmetros cinéticos de transferência de carga

Após a determinação dos parâmetros que influenciam na resposta de corrente da CuMOF e sua otimização, seguiu-se com o estudo dos processos relacionados à transferência de carga entre as espécies de CuMOF e o eletrodo de Au. Para isso, avaliou-se o efeito da velocidade de varredura de potencial nas respostas eletroquímicas aplicando-se a CV. As velocidades de varredura de potencial foram variadas de 10 a 300 mV s^{-1} , acompanhando-se as correntes e potenciais de pico. Os voltamogramas cíclicos para o eletrodo Au/CuMOF/rGO são mostrados na Figura 21a. Na Figura 21b é possível observar a linearidade entre as correntes de pico, tanto catódica quanto anódica, com o aumento da velocidade de varredura (i_p vs v), indicando que o processo redox não é controlado pelo transporte de massa, isto é, pela difusão, o que indica que a espécie está confinada na superfície do eletrodo [9]. Outra confirmação de que é um processo adsorptivo, é obtida por um gráfico de $\log(i_p)$ vs $\log(v)$, mostrado na Figura 21c. Nesse gráfico, o coeficiente angular é indicativo de

qual processo está sendo observado. Em processos controlados por adsorção, o coeficiente angular da reta $\log(i_p)$ vs $\log(v)$ é próximo de um, sendo que nesse caso foram encontrados os valores de 1,03 e 0,971, confirmando que o processo redox independe do transporte de massa [151, 152]. Esse resultado é condizente com as espécies de cobre estarem imobilizadas sobre o filme de CuMOF/rGO depositadas sobre a superfície do eletrodo de Au.

A partir desses resultados é possível determinar ainda os parâmetros eletroquímicos de coeficiente de transferência de elétron (α), a constante de transferência de carga (k_s) e o número de elétrons envolvidos na etapa determinante do processo, aplicando-se a equação de Laviron [9, 68, 152]:

$$E_{pa} = E^{0'} + \frac{2,3 RT}{(1-\alpha)nF} \log v \quad (\text{Eq. 7})$$

$$E_{pc} = E^{0'} - \frac{2,3 RT}{\alpha nF} \log v \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\log k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \frac{(1-\alpha)\alpha nF \Delta E_p}{2,3RT} \quad (\text{Eq. 9})$$

Em um gráfico de potencial de pico (E_p) vs $\log(v)$, conforme Figura 21d, e aplicando-se as Equações 7 e 8, é possível determinar os valores de α e n pelo coeficiente angular da parte linear das curvas em velocidades mais altas (90 a 200 mV s^{-1}). Nesse caso, o valor encontrado de coeficiente de transferência de carga (α) foi de 0,4; e o número de elétrons envolvidos nesse processo igual 0,94, ou seja, um elétron, o que corrobora os resultados discutidos anteriormente de que o processo redox global da CuMOF envolve dois elétrons, entretanto em etapas distintas. Nesse caso foi determinado o número de elétrons envolvido na etapa determinante da reação de redução de Cu(II) a Cu(0), em potencial de -0,21 V e de oxidação desse par redox Cu(0)/Cu(II) em potencial -0,009 V. Pode-se confirmar ainda que o processo global ocorre em duas etapas de um elétron, analisando o perfil voltamétrico em velocidades mais baixas. No *inset* da Figura 21a é possível perceber os dois picos catódicos bem definidos para o processo de redução de Cu(II) a Cu(I) e posteriormente a Cu(0) em velocidades menores. O perfil de oxidação, entretanto, continua a apresentar apenas um pico de oxidação. Aplicando-se ainda a Equação 9, pode-se calcular o valor da constante de transferência de carga (k_s) que nesse caso teve um valor de 11,05 s^{-1} ,

consideravelmente alta, indicando o rápido processo de transferência de carga entre a CuMOF e a superfície do eletrodo.

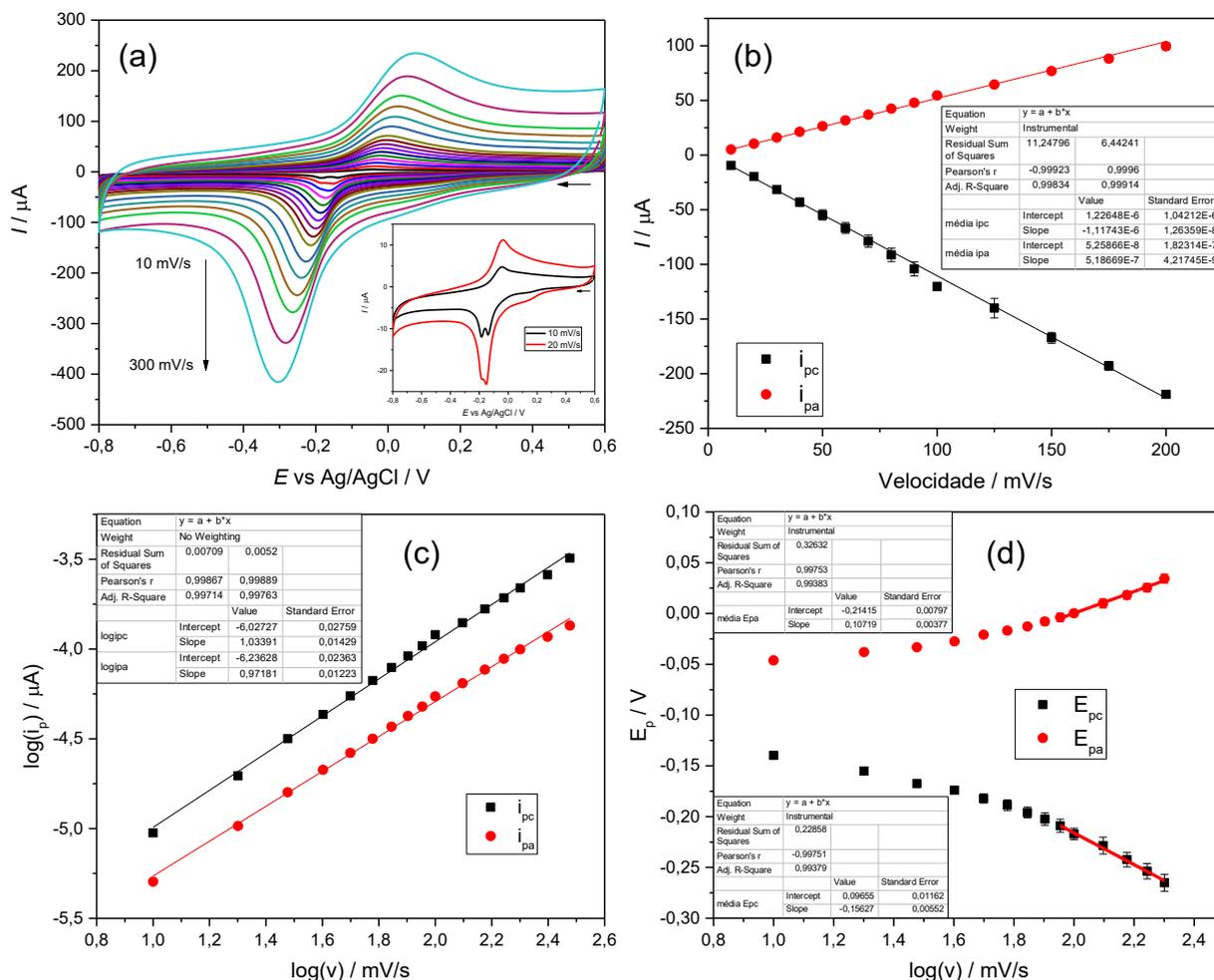


Figura 21. (a) Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica (solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) variando-se a velocidade de varredura (10 a 300 mV s^{-1}), *inset*: perfil voltamétrico em velocidades de varredura de 10 e 20 mV s^{-1} . (b) Gráfico de corrente de pico vs velocidade de varredura ($i_p / \mu\text{A}$ vs $v / \text{mV s}^{-1}$). (c) Gráficos de $\log(i_p)$ vs $\log(v)$. (d) Variação do potencial de pico vs logaritmo da velocidade de varredura (E_p vs $\log(v)$).

5.2.7. Avaliação da influência de O_2

Por fim, avaliou-se ainda a influência da presença de oxigênio no meio reacional, visto a possibilidade de interação com os sítios de cobre da CuMOF. Na Figura 22a, é possível observar claramente a influência do O_2 no sinal analítico da CuMOF, sendo que na presença de O_2 as correntes de pico são maiores. A interação da molécula de oxigênio em centros metálicos de cobre já é conhecida, baseando-se

principalmente em metaloenzimas como a galactose oxidase e as chaperonas. Nesses sítios ativos, a ligação da molécula de O_2 passa por um mecanismo de ligação do tipo Cu-superoxo ($Cu^{II}-O-O^{\circ-}$ ($^E S$)) para Cu-hidroperoxo ($Cu^{II}-O-OH$ (H_p)), envolvendo um processo redox de um elétron e um próton [153, 154]. Esse mesmo mecanismo parece acontecer na CuMOF, que apresenta uma atividade do tipo peroxidase elevada, sendo que em condições com O_2 os valores de corrente são maiores, já que além da reação de $Cu(II)$ a $Cu(0)$, ocorre simultaneamente a reação de Cu-superoxo para Cu-hidroperoxo. Essa ligação das moléculas de O_2 ocorre nos sítios defeituosos presentes na estrutura interna da CuMOF, conforme discutido nos tópicos anteriores. Já em solução saturada de N_2 o sinal analítico dos picos redox é menor, uma vez que não há a reação redox envolvida no mecanismo de transformação de Cu-superoxo para Cu-hidroperoxo.

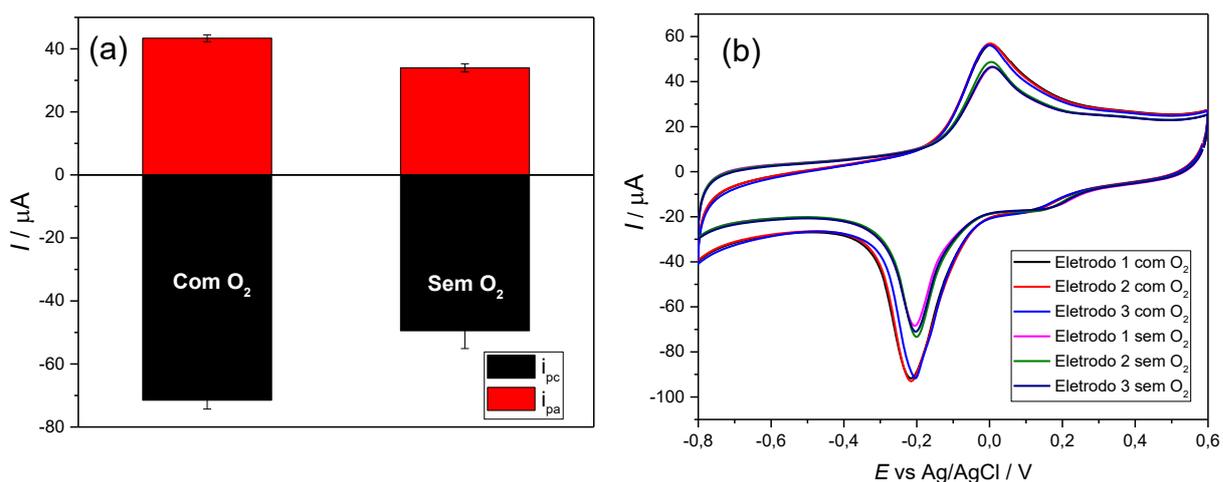


Figura 22. (a) Histogramas das correntes de pico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0) com e sem a presença de O_2 . (b) Perfis voltamétricos obtidos no mesmo experimento.

5.3. Comportamento Eletroquímico do Paraquat

5.3.1. Processos redox do eletrodo modificado

A resposta analítica do eletrodo modificado foi avaliada frente ao analito paraquat por voltametria cíclica comparando-se o eletrodo não modificado de Au, com os eletrodos modificados Au/rGO e Au/rGO/CuMOF, a fim de verificar o efeito de cada um dos modificadores em relação ao sinal analítico. Os resultados obtidos nesse experimento são mostrados na Figura 23.

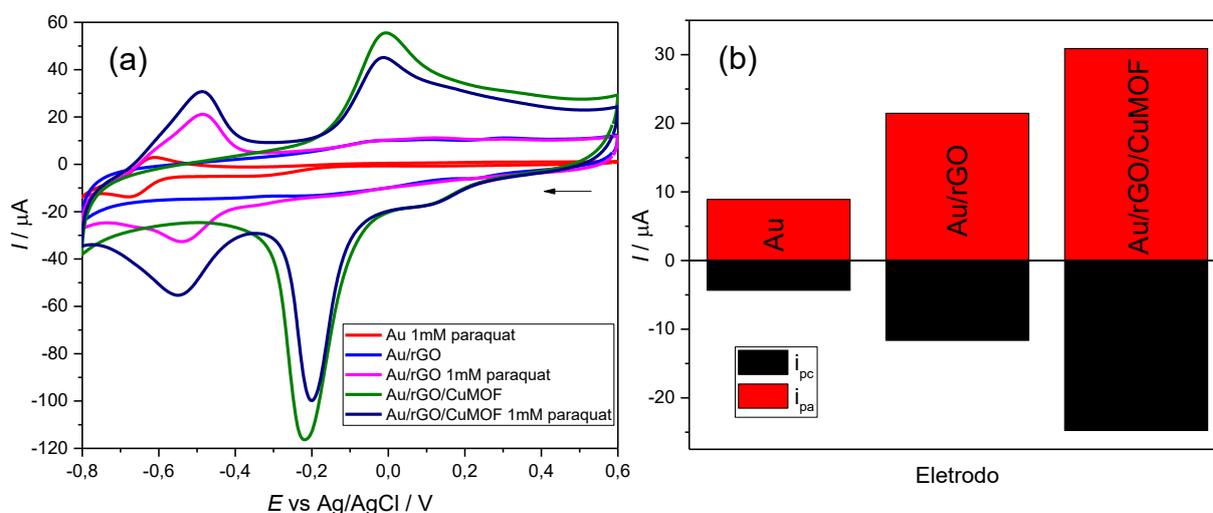
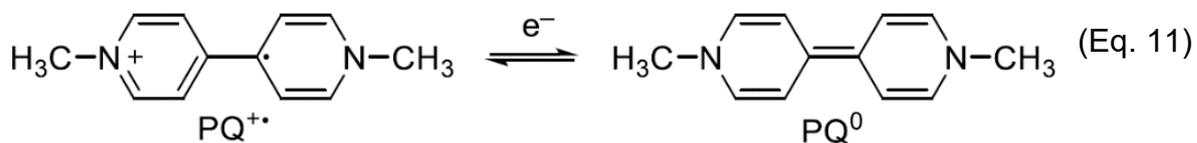
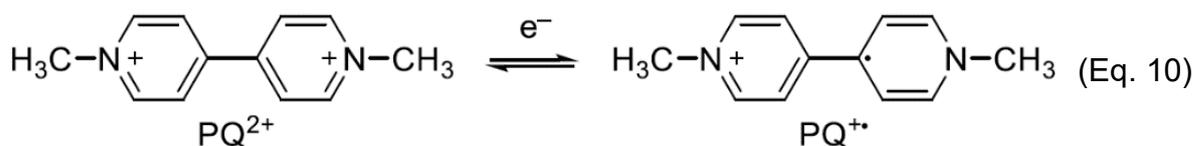


Figura 23. (a) Perfis voltamétricos (CV) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7, em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , para os eletrodos: Au; Au/rGO; e Au/rGO/CuMOF na ausência e presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de paraquat. (b) Histogramas comparativos para as correntes de pico dos perfis voltamétricos.

É possível observar que a modificação do eletrodo com os materiais propostos é de suma importância para uma melhor resposta analítica frente ao paraquat. Para o eletrodo não modificado observa-se a menor resposta de corrente e três picos no perfil voltamétrico: dois picos catódicos em $-0,33 \text{ V}$ e $-0,68 \text{ V}$, e um pico anódico em $-0,61 \text{ V}$. De acordo com a literatura, o primeiro pico está relacionado à redução eletroquímica reversível para a formação do radical $\text{PQ}^{\bullet+}$ (Eq. 10), enquanto o segundo é relatado como a redução dessas espécies geradas, para a formação da molécula neutra PQ^0 (Eq. 11) [155, 156], conforme reações:



Com a modificação do eletrodo com rGO (Figura 23a (—) e 23b), contudo, nota-se claramente um deslocamento dos potenciais redox e um aumento na corrente de pico. Considerando a molécula de paraquat como positivamente carregada em solução, o eletrodo modificado Au/rGO exerce um fenômeno de atração das moléculas aumentando a resposta de corrente. Já a adsorção de paraquat na superfície do eletrodo causa o deslocamento dos potenciais de pico, sendo que os dois picos de redução observados no eletrodo de Au se sobrepõem no eletrodo modificado [100]. O mesmo fenômeno de deslocamento de potencial é observado para o eletrodo de Au/rGO/CuMOF, sendo que o pico catódico aparece em $-0,54$ V e o anódico em $-0,49$ V, indicando um favorecimento da reação se comparado com o eletrodo não modificado. Nota-se, entretanto, que as correntes de pico são ainda maiores do que as observadas para o eletrodo Au/rGO (Figura 23b), mostrando um efeito conjunto entre a CuMOF e o rGO. Nesse caso um aumento no sinal de resposta pode estar relacionado ao aumento de sítios ativos na qual a reação redox do paraquat é promovida. De fato, observando o sinal de corrente dos picos de redução e oxidação das espécies de cobre na CuMOF antes e depois da adição de paraquat, nota-se ao adicionar paraquat um menor valor de corrente, indicando uma interação desses sítios de cobre com o paraquat. Assim, parece que a presença dos sítios de Cu(II) favorece o processo de transferência de carga do paraquat para o eletrodo, em um mecanismo global envolvendo dois elétrons, tanto para a CuMOF quanto para o paraquat. Outro resultado que pode confirmar esse mecanismo foi obtido ao testar o mesmo procedimento com e sem a presença de O_2 . Nesse caso, ao contrário do observado para a CuMOF, o sinal de corrente para o paraquat na presença de O_2 é menor que em atmosfera inerte, indicando mais uma vez que os sítios de cobre participam

diretamente do processo, já que com a presença de O_2 alguns desses sítios podem estar “desativados” pela interação com a molécula de oxigênio.

O processo de adsorção da molécula de paraquat foi confirmado por experimentos de variação na velocidade de varredura, sendo que as correntes de pico variaram linearmente com o aumento da velocidade, indicando um controle não difusional do processo redox [151, 152]. Os resultados são mostrados na Figura 24. Outra informação importante que se pode retirar da Figura 24a é a não dependência do potencial de oxidação do paraquat com a velocidade de varredura, mostrando que esse processo de transferência de carga ocorre de forma bastante rápida, considerando a cinética favorável da reação.

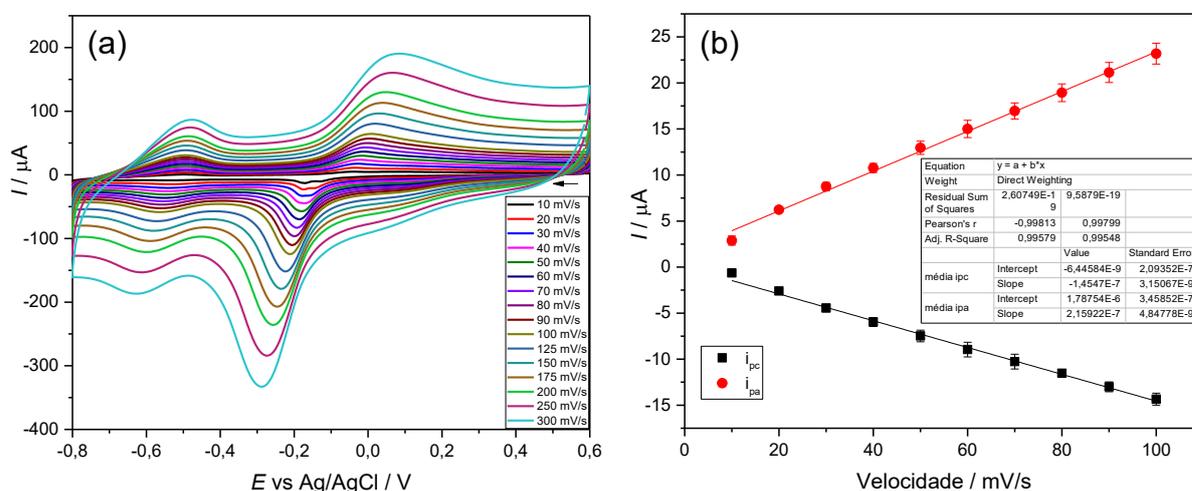


Figura 24. (a) Perfis voltamétricos obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por voltametria cíclica (solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0) variando-se a velocidade de varredura (10 a 300 mV s⁻¹) com 0,5 mmol L⁻¹. (b) Gráfico de corrente de pico vs velocidade de varredura (i_p / μA vs v / mV s⁻¹).

5.3.2. Estudo do fenômeno de adsorção

5.3.2.1. Avaliação da cinética de adsorção

Durante os experimentos de construção da curva analítica, utilizando-se o método de adições sucessivas de paraquat, observou-se que o sinal analítico variava com o tempo de adição e intervalo entre as medidas. Assim surgiu a hipótese de um efeito de adsorção do paraquat sobre o eletrodo, visto que as MOFs já são bem conhecidas como substratos altamente promissores na remoção de substâncias em águas. Esse fenômeno foi confirmado a partir de um experimento, no qual se acompanhou por DPV a intensidade de corrente do processo de oxidação do paraquat

em relação ao tempo, partindo de uma concentração inicial de $2,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. O perfil cinético obtido é mostrado na Figura 25a. Observa-se claramente o perfil característico de adsorção, com presença do efeito de saturação da superfície após intervalos de tempo maiores. Com a observação desse fenômeno, decidiu-se seguir os experimentos para investigar o mecanismo de adsorção ao qual o filme de rGO/CuMOF estava submetido. Dessa forma investigou-se, primeiramente, a influência da concentração inicial de paraquat na cinética de adsorção. Ao todo foram testadas três concentrações diferentes: $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$, $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos nesse experimento são mostrados na Figura 25b. É possível observar, claramente, que a concentração inicial do analito influencia diretamente no processo de adsorção. Nota-se que quanto maior a concentração de paraquat mais rápida é a cinética de adsorção e em menor tempo se atinge o patamar de saturação do substrato. Essa observação demonstra que ao aumentar a concentração do paraquat, há um aumento da quantidade do analito presente na interface filme/solução, e a adsorção é promovida por esse efeito de pré-concentração. Em concentrações menores, a difusão das espécies de paraquat até a interface com eletrodo é menor e a adsorção é retardada.

Para um melhor entendimento do mecanismo adsorptivo, buscou-se a utilização de modelos cinéticos já conhecidos de adsorção para adequação aos resultados. Ao todo foram testados quatro modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e intrapartícula [157, 158]. Deve-se levar em conta que cada modelo possui suas peculiaridades em relação às considerações tomadas para descrever o efeito de adsorção. As correlações entre os dados experimentais e os modelos cinéticos em sua forma não linear são mostradas na Figura 25b. Pode-se observar que o modelo que teve a melhor correlação com os dados experimentais em concentrações mais elevadas foi o de pseudo-primeira ordem. Esse modelo considera que a cinética de adsorção do adsorbato é prioritariamente controlada por difusão externa, e a taxa de adsorção é inversamente proporcional a sua concentração inicial. Ou seja, um maior tempo é necessário para atingir o equilíbrio em concentrações maiores de adsorbato [158]. Entretanto, o que foi observado nos resultados experimentais é que o contrário ocorre nesse sistema. Dessa forma, o ajuste encontrado para o modelo de pseudo-primeira ordem não descreve de forma correta o sistema adsorptivo do filme de rGO/CuMOF. Os outros modelos estudados também não se ajustaram de forma

adequada aos resultados obtidos experimentalmente e assim não foi possível determinar os parâmetros cinéticos envolvidos nesse mecanismo.

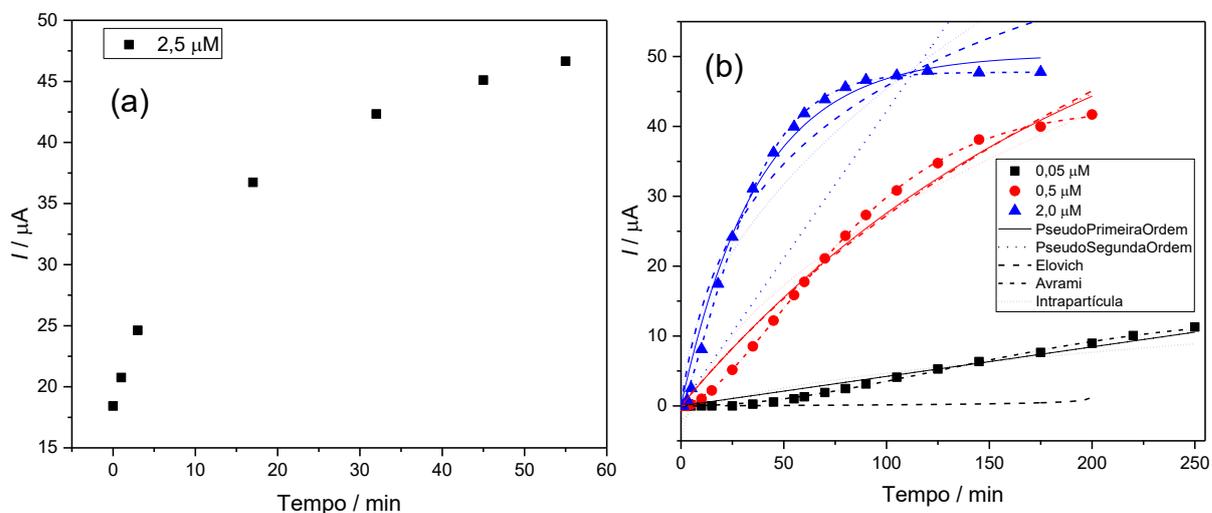


Figura 25. Perfil cinético de adsorção de paraquat no eletrodo modificado rGO/CuMOF ($0,525 \text{ mg mL}^{-1}$ de CuMOF e $0,70 \text{ mg mL}^{-1}$ GO) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV. Parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50 \text{ ms}$ (faixa de potencial de faixa de $-0,8$ a $-0,3 \text{ V}$). (a) Perfil para concentração inicial de $2,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. (b) Perfil cinético para três concentrações iniciais diferentes de paraquat e ajuste matemático aos modelos cinéticos de adsorção.

Considerando a dificuldade de correlação entre os resultados e os modelos cinéticos, testou-se um modelo adicional que se ajustou de forma mais correta ao perfil sigmoidal da curva de adsorção. Esse modelo é conhecido como Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMAK), porém, mesmo que aplicado por alguns autores em estudos cinéticos de adsorção, não é adequado para esses sistemas, uma vez que foi desenvolvido com base em um modelo de crescimento de partículas em sistemas de cristalização e não de adsorção de espécies sobre um substrato [159, 160]. Desse modo, utilizou-se apenas o *fit* matemático desse modelo para visualização da tendência dos resultados, e não para a interpretação dos mecanismos ou determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos.

Ao se levar em conta de que nenhum modelo foi adequado na interpretação dos resultados, surgiu a hipótese de que os resultados experimentais estivessem relacionados à cinética de transferência de carga entre o paraquat e o eletrodo, promovida pelo material modificador. Dessa forma, para confirmar que o sistema era realmente controlado pela adsorção da espécie e não pela cinética de transferência de carga, optou-se por realizar um ensaio de bloqueio da superfície do eletrodo com o polímero PAMAM G4. A estrutura do PAMAM G4 é mostrada na Figura 26.

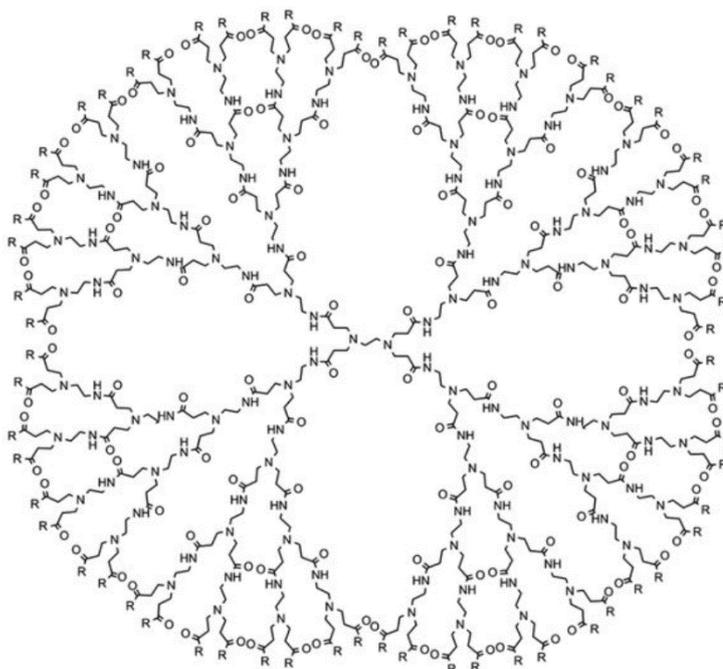


Figura 26. Estrutura química do PAMAM G4 na qual o grupo terminal é uma amina. R = -NH₂. (Reproduzido da referência [161]).

O dendrímero PAMAM G4, apresenta dentre de suas as características uma geometria globular com tamanho controlado, além da hidrofiliçidade e alta estabilidade química, apresentando-se como plataforma interessante para recobrimento de superfícies de sensores. Para avaliar a influência do PAMAM G4 no processo observado, foram testadas três concentrações diferentes do mesmo. O dendrímero foi imobilizado diretamente sobre o filme de GO/CuMOF, após a secagem desse. Ao todo foram imobilizados 5 µL de suspensões aquosas contendo 2,5%, 5,0% e 10,0% em volume de PAMAM G4. Os resultados obtidos para esses experimentos são mostrados na Figura 27.

Nas Figuras 27a e b, são mostrados os voltamogramas obtidos para o eletrodo na presença do PAMAM G4 imobilizado sobre o filme de rGO/CuMOF, antes da adição de paraquat (Figura 26a) e após 90 min do processo (Figura 27b). Percebe-se, que a presença de uma camada não condutora sobre o eletrodo dificulta os processos de transferência de carga observados para as espécies de cobre presentes na CuMOF, devido a uma maior resistividade do filme. Entretanto, após 90 min de experimento, nota-se uma melhora na transferência de elétrons e os picos redox da CuMOF são observados de forma mais proeminente. É possível confirmar ainda a influência da quantidade de PAMAM G4 imobilizado sobre o eletrodo, sendo que quanto maior a concentração de PAMAM G4, mais resistivo se torna o filme.

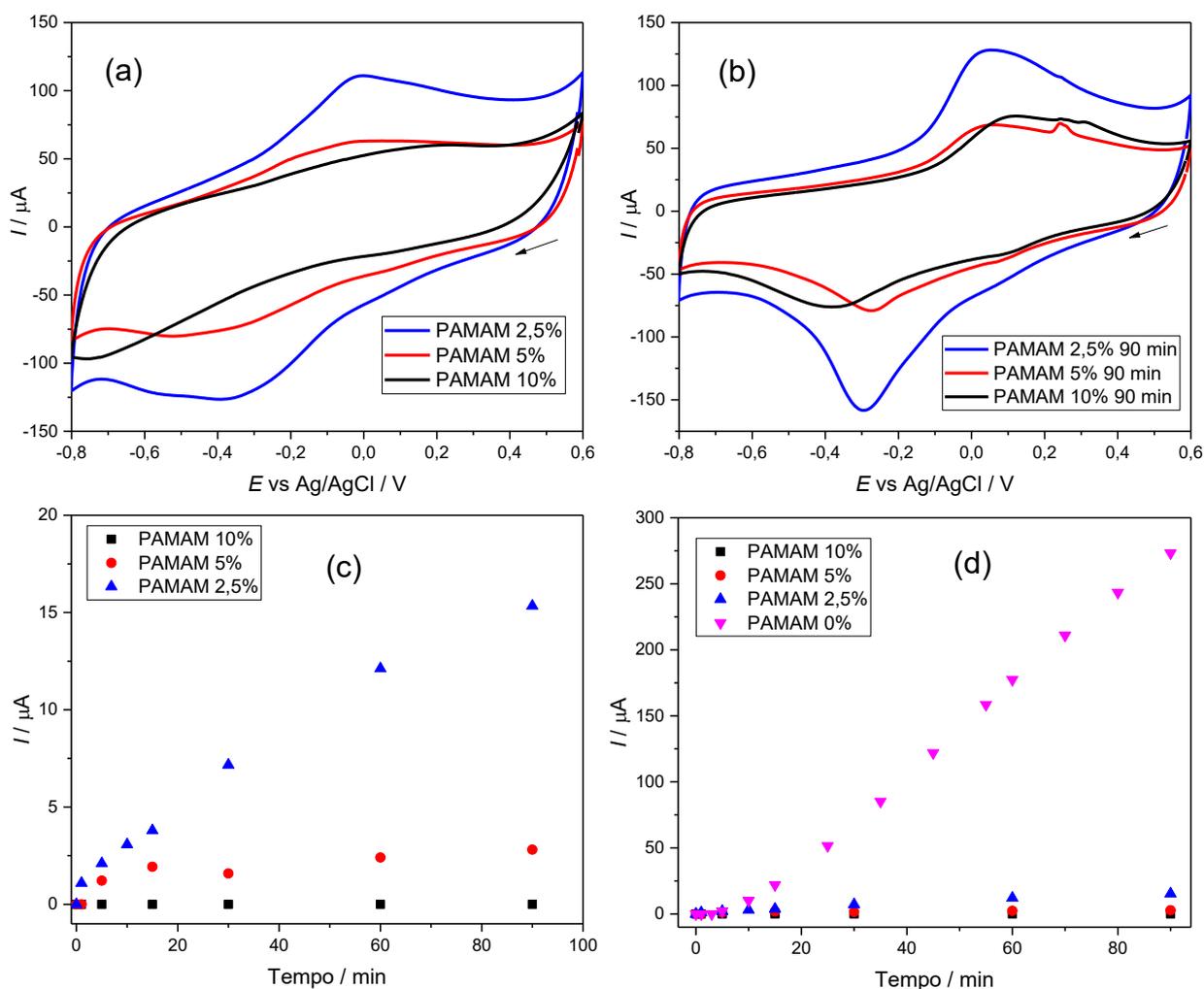


Figura 27. (a e b) Voltamogramas ($v = 100 \text{ mV/s}$) obtidos para o eletrodo Au/rGO/CuMOF com PAMAM G4 imobilizado, antes de adicionar paraquat e após 90 min de adsorção. (c e d) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV em diferentes concentrações de PAMAM G4 imobilizado sobre o eletrodo.

A mesma tendência foi observada para os experimentos de adsorção apresentados nas Figuras 27c e d. A presença de PAMAM G4 em maior quantidade impediu o fenômeno de adsorção conforme visto pela ausência de sinal de corrente do processo de oxidação do paraquat mesmo após 90 min (Figura 27c). Observa-se ainda que o efeito da adsorção é proporcional à concentração de PAMAM G4 sobre a superfície do eletrodo, confirmando que o recobrimento do filme com uma barreira física impede a adsorção das espécies de paraquat nos sítios ativos de cobre da CuMOF, portanto, deixa claro que o efeito observado não se deve à cinética transferência de carga. Outra informação importante, é que mesmo com

concentrações baixas de PAMAM G4, o impedimento da adsorção é elevado, visto a comparação dos sinais analíticos com o eletrodo sem a imobilização do dendrímero (Figura 27d). A imobilização de PAMAM G4 na superfície do eletrodo também levou a um deslocamento do potencial de oxidação do paraquat de $-0,60$ V a $-0,40$ V, devido a presença de um ambiente químico diferente, proveniente do excesso de carga dos grupos funcionais presentes no dendrímero.

Deve-se levar em conta que a dificuldade de assimilar um modelo cinético de adsorção aos resultados obtidos pode estar relacionada à complexidade do sistema adsorvente. Como discutido nos tópicos anteriores, o sistema da CuMOF apresenta de forma geral dois principais sítios ativos de processos redox do centro metálico de cobre: um no interior do filme de rGO e um mais próximo à superfície do eletrodo de Au. A presença desses diferentes sítios ativos, com características bastante diferentes influenciam diretamente no fenômeno de adsorção do paraquat, levando a uma interpretação não tão trivial da cinética de adsorção. Ao apresentar dois sítios possíveis de adsorção, o sistema parece apresentar duas cinéticas de adsorção diferentes, que aparecem como apenas um perfil nos resultados obtidos. Outro ponto importante de se levar em conta, é que o próprio filme de rGO apresenta características adsorptivas que podem influenciar no fenômeno global observado. Assim, a interpretação dos resultados se dá unicamente pela avaliação geral do perfil cinético obtido e não por características intrínsecas do sistema.

Com a definição de que o processo observado é controlado pela adsorção das moléculas de paraquat, mesmo que de forma complexa, seguiram-se os estudos para avaliar a influência da presença de O_2 na resposta analítica do sensor, uma vez que já havia sido observada direta ligação entre os sítios ativos de cobre e oxigênio, conforme discutido no Tópico 5.2.7. Os experimentos foram conduzidos novamente em três concentrações iniciais diferentes de paraquat, na presença e ausência de O_2 na solução. Os resultados obtidos estão mostrados nos perfis cinéticos da Figura 28.

Mais uma vez, fica claro que a presença de oxigênio no meio altera significativamente o comportamento do eletrodo em relação à resposta analítica do paraquat. Nesse caso, ao contrário do que foi observado para o sistema com apenas a modificação de rGO/CuMOF, no qual a presença de O_2 aumentava a resposta de corrente dos processos redox de cobre, a presença de O_2 suprime o processo de adsorção do paraquat nesses sítios ativos e diminui drasticamente o efeito de pré-

concentração observado. Em todas as concentrações testadas, observou-se o mesmo comportamento de supressão de sinal no sistema mantido na presença de oxigênio. Observa-se claramente que o perfil de saturação de espécies adsorvidas alcança um máximo em menores valores de corrente se comparado com o sistema sem O_2 , indicando que menos sítios ativos de adsorção estão disponíveis e assim uma menor quantidade de paraquat é adsorvida. De fato, considerando o discutido no Tópico 5.2.7, de que a molécula de O_2 se liga ao centro metálico de cobre em um processo redox entre Cu-superoxo e Cu-hidroperoxo bastante intenso, pode-se concluir que esses sítios ativos estão saturados com moléculas de O_2 e adsorção de paraquat é impedida, dificultando o processo de transferência de carga. A velocidade da adsorção, entretanto, parece se manter constante, demonstrando mais uma vez que o perfil observado se deve unicamente pela quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção do paraquat.

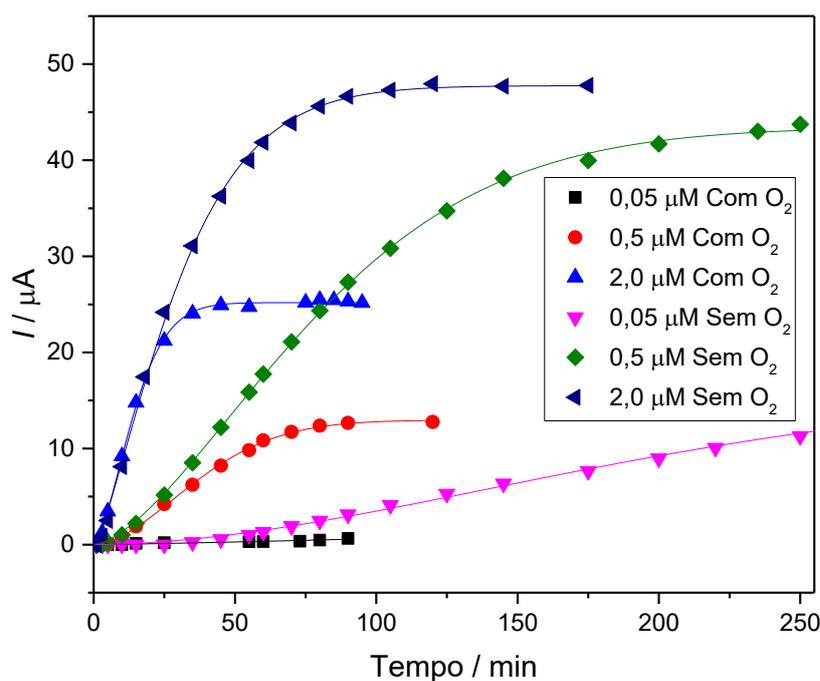


Figura 28. Curvas cinéticas de adsorção de paraquat no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV em diferentes concentrações iniciais de paraquat na presença e ausência de O_2 .

Um fator importante a ser analisado em sistemas nos quais ocorre o fenômeno de adsorção, é a possibilidade de aplicação de potencial para promover a pré-concentração do analito e assim diminuir o tempo necessário para alcançar a saturação dos sítios ativos [162]. No caso do sistema desse eletrodo, percebe-se que

os tempos de análise são bastante elevados, sendo necessários mais de 100 min para o alcance do equilíbrio em contrações elevadas de paraquat. Dessa forma, a aplicação de potencial poderia contribuir para acelerar o fenômeno de adsorção, servindo como uma estratégia interessante para a pré-concentração do analito. Considerando o paraquat como uma sonda positiva, a aplicação de um potencial negativo anterior à medida de DPV serviria para acelerar a adsorção da mesma. Entretanto, devido à estrutura da CuMOF, a aplicação de potenciais muito negativos por um período de tempo elevado levaria a um colapso da MOF e assim destruição do filme modificador não servindo mais para a adsorção. Dessa forma, a fim de minimizar o efeito de aplicação de potencial sobre a estrutura da CuMOF, mas ainda tendo como objetivo o efeito de pré-concentração, optou-se por aplicar um valor de potencial de $-0,13$ V, que é o valor do potencial formal encontrado para os processos redox da CuMOF. Primeiramente, esse potencial foi aplicado em um estudo no qual se variou o tempo de aplicação de 1 min a 10 min, e observou-se posteriormente o valor de corrente do pico de oxidação por DPV. Em todos os casos analisados, a faixa de corrente encontrada estava na mesma ordem de magnitude, sem qualquer diferença significativa, indicando que o processo induzido de pré-concentração não havia ocorrido. Em seguida, em um outro experimento, seguiu-se com a aplicação do potencial de $-0,13$ V por 15 min, e após isso a aplicação do mesmo potencial entre cada intervalo de tempo do experimento conduzido para a cinética de adsorção. Esse experimento foi tanto conduzido na presença como na ausência de O_2 . Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 29.

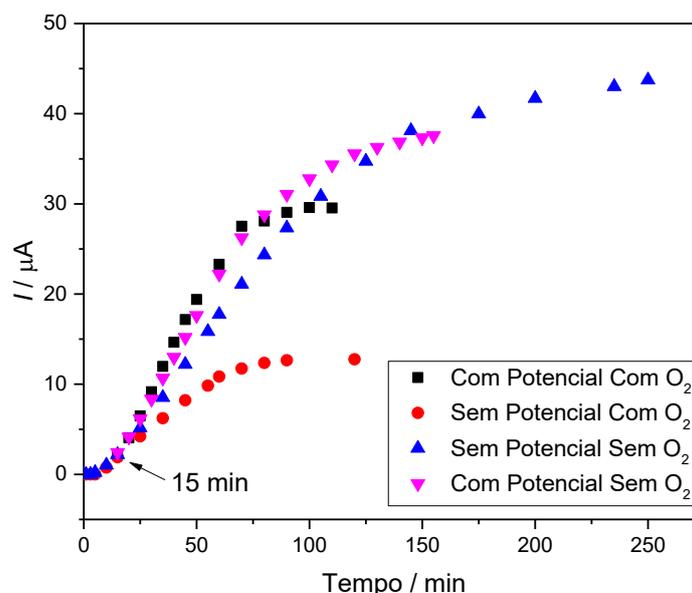


Figura 29. Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com rGO/CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 acompanhado por DPV, com e sem aplicação de potencial na presença e ausência de O_2 . Potencial aplicado: $-0,13 \text{ V}$.

Novamente, nenhuma diferença foi observada entre os perfis de adsorção obtidos com (\blacktriangledown) e sem (\blacktriangle) aplicação de potencial na ausência de oxigênio. Os valores de corrente encontrados no tempo de 15 min são exatamente os mesmos, independente da aplicação de potencial, indicando que essa estratégia não é eficiente para induzir a pré-concentração do analito. Entretanto, ao se comparar os resultados obtidos na presença de O_2 observa-se que a aplicação de potencial (\blacksquare) promove uma maior adsorção de paraquat se comparado ao sistema sem aplicação de potencial (\bullet). Essa observação pode estar relacionada ao fato de que na aplicação de potencial, as moléculas de O_2 ligadas ao centro metálico são reduzidas a peróxido e sua ligação é substituída, aumentando a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção da molécula de paraquat. Quando não se aplica o potencial, o fenômeno de competição descrito anteriormente é o que determina a quantidade de paraquat adsorvida.

5.3.2.2. Avaliação da quantidade de modificador

Considerando as variáveis já discutidas para o processo de adsorção, optou-se por realizar uma série de experimentos para compreender como o material modificador exerce influência na adsorção, visto que a otimização de sistemas adsorptivos depende da quantidade de material adsorvente disponível. Primeiramente,

e levando-se em conta de que o processo adsorptivo ocorre majoritariamente nos sítios ativos de cobre, foram conduzidos experimentos nos quais variou-se a quantidade de CuMOF na suspensão modificadora e manteve-se constante a concentração de GO, para avaliar se com uma maior quantidade da CuMOF, mais intensa seria a adsorção. Os resultados obtidos estão mostrados nos perfis de adsorção da Figura 30. Na Figura 30b são mostrados os voltamogramas representativos para os eletrodos com diferentes concentrações de CuMOF. Conforme se aumenta a quantidade da MOF, mais intensos são os picos de redução e oxidação do cobre, indicando uma maior quantidade dessas espécies na modificação, e comprovando que mais sítios ativos estão presentes no filme.

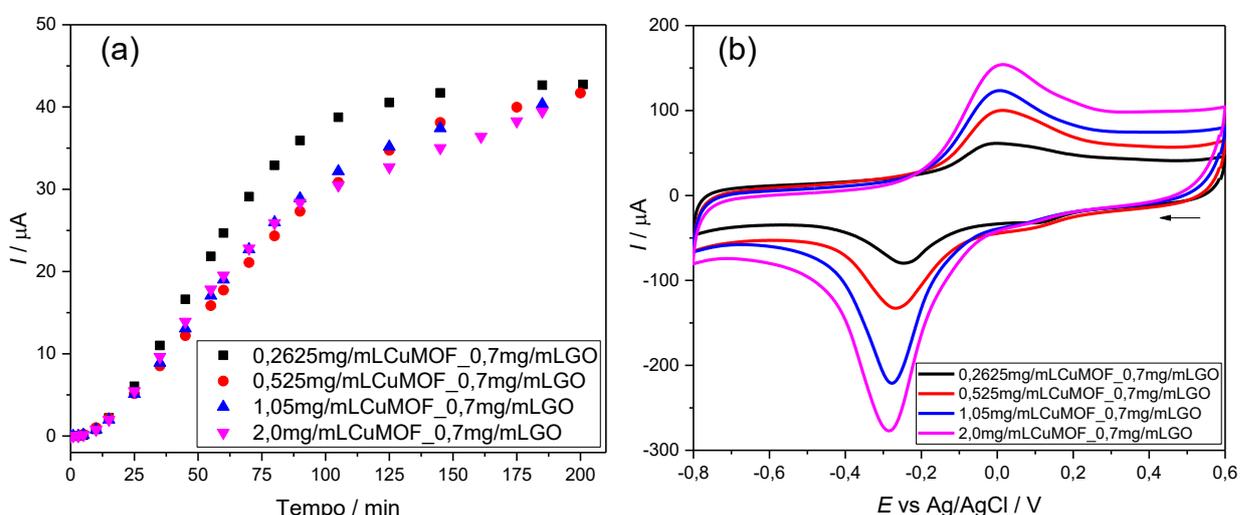


Figura 30. (a) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com diferentes proporções de CuMOF em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 , acompanhado por DPV. (b) Voltamogramas obtidos para os eletrodos de Au/rGO/CuMOF com diferentes razões de modificador, em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Observando-se os resultados da Figura 30a, porém, nota-se que não houve diferença entre os perfis adsorptivos mesmo com concentrações quatro vezes maiores de CuMOF. Ademais, o resultado que apresentou um perfil de adsorção mais rápido foi o com menor concentração de CuMOF, o que vai no sentido contrário da interpretação inicial do sistema. Entretanto, para uma interpretação correta desses resultados deve-se levar em conta a morfologia do filme formado durante a secagem do eletrodo. Analisando-se as imagens de microscopia do filme de CuMOF/GO percebe-se que as estruturas da MOF estão “aprisionadas” abaixo do filme de GO, que forma uma espécie de barreira protetora sobre os cristais. De fato, parece que no

processo de secagem, as nanoestruturas da CuMOF que coalescem formando grãos maiores, são depositadas prioritariamente sobre a superfície do eletrodo e em seguida ocorre a formação do filme de GO sobre elas. Com concentrações maiores de CuMOF, maior é a massa das nanoestruturas e mais rapidamente se depositam no fundo do filme. A concentração de GO, contudo, foi mantida constante, e o filme formado manteve-se sempre com a mesma quantidade e espessura. Essas observações permitem explicar o fenômeno observado na Figura 30a, sendo que a adsorção de paraquat ocorre sim majoritariamente nos sítios ativos de cobre, porém depende da migração das espécies em solução até os sítios da CuMOF, efeito esse controlado pela camada de rGO do filme. Isso explica o porque mesmo aumentando a concentração de CuMOF, uma mesma quantidade de paraquat é adsorvida e o perfil cinético de adsorção é idêntico. Já com a concentração menor de CuMOF (■), o que ocorre é que essas nanoestruturas não coalescem, estando mais dispersas no filme e assim mais disponíveis para a adsorção da molécula de paraquat. Um esquema do possível mecanismo de formação do filme de CuMOF/GO sobre o eletrodo é mostrado na Figura 31.

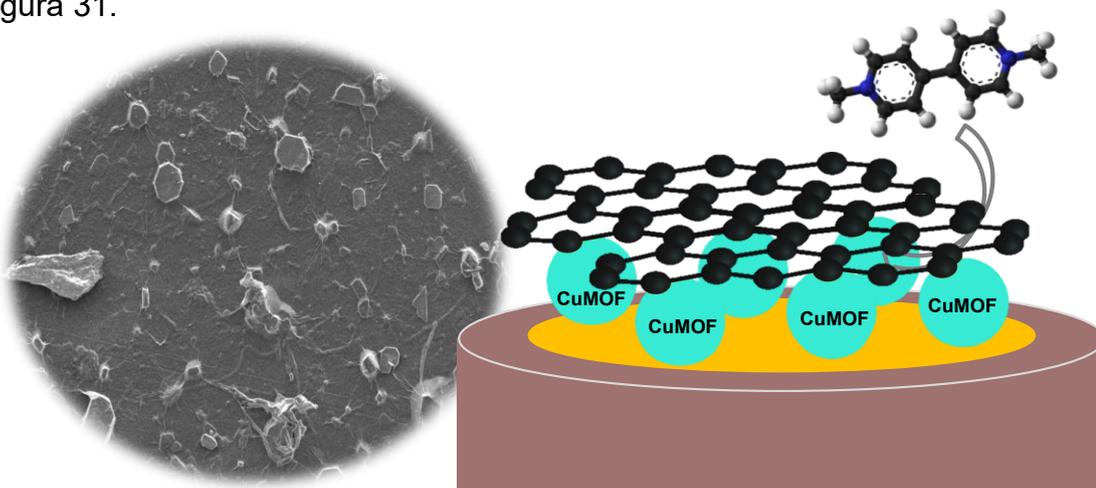


Figura 31. Representação esquemática do processo de formação do filme de CuMOF/GO sobre a superfície do eletrodo de Au. Os círculos em turquesa representam a CuMOF, a estrutura tridimensional em preto o óxido de grafeno, e acima a molécula de paraquat. Na parte esquerda, uma imagem de MEV do eletrodo CuMOF/GO.

Para corroborar as interpretações de que o filme de GO limita o processo de adsorção das moléculas de paraquat sobre os sítios ativos de cobre, seguiu-se para a condução dos experimentos de adsorção mantendo-se agora constante a

concentração de CuMOF e alterando a proporção de GO. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 32.

Dessa vez, observa-se claramente a dependência do fenômeno de adsorção com a quantidade de GO no sistema, entretanto, em um efeito inversamente proporcional. Quanto maior a quantidade de GO, menor é a resposta de corrente da oxidação do paraquat, indicando que menor é a quantidade desse analito adsorvida no eletrodo. Essa observação corrobora a suposição de que o controle do transporte de massa do paraquat até os sítios ativos se dá pelo filme de rGO sobre o eletrodo, visto que com uma maior quantidade de GO, mais espesso é o filme e maior a dificuldade das moléculas de paraquat migrarem até o seio do filme da modificação. É interessante notar ainda, que diminuindo-se a quantidade de GO, mais rápida é a cinética de adsorção, confirmando mais uma vez a influência da espessura do filme de rGO. Em quantidades menores de GO observa-se um rápido aumento no valor da corrente relacionado a oxidação do paraquat (\blacktriangle), mostrando que os sítios ativos de cobre estão mais disponíveis nesse sistema. Entretanto, pelo fato da CuMOF não apresentar afinidade com o eletrodo de Au e estar em excesso se comparado com o GO, o sistema se torna instável e há um colapso do filme após 50 min levando a uma diminuição do sinal de corrente, uma vez que as espécies de cobre estão lixiviando para a solução juntamente com as moléculas de paraquat. Isso fica mais evidente com uma concentração ainda menor de GO (\blacktriangleright), no qual o colapso da estrutura já ocorre com cerca de 10 min de experimento.

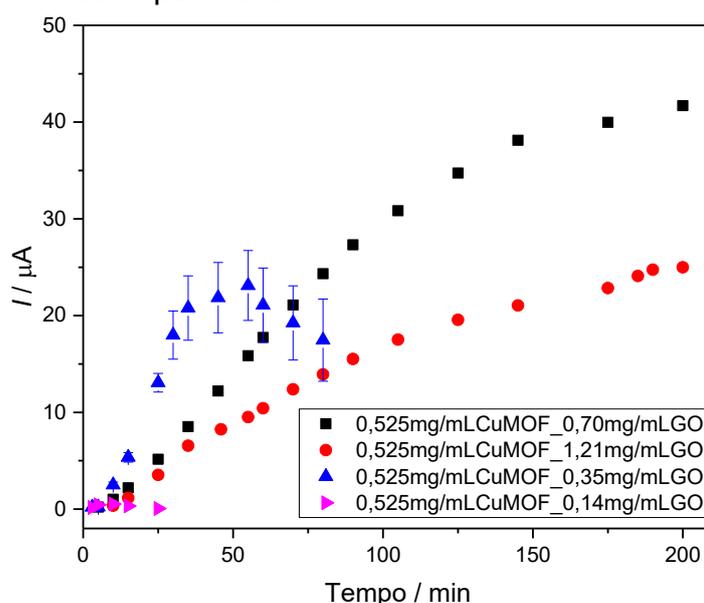


Figura 32. (a) Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) no eletrodo modificado com diferentes proporções de rGO em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 , acompanhado por DPV.

Os perfis voltamétricos para os eletrodos com diferentes proporções de CuMOF/GO na ausência de paraquat são mostrados na Figura 33. Conforme observado, a quantidade de sítios ativos de cobre nos eletrodos permanece inalterada mesmo alterando-se a quantidade de GO. Dessa forma as diferenças observadas na Figura 32, se devem à espessura do filme de rGO, que rege o transporte de massa do paraquat até os sítios ativos de cobre nos quais ocorre o fenômeno de pré-concentração devido a adsorção.

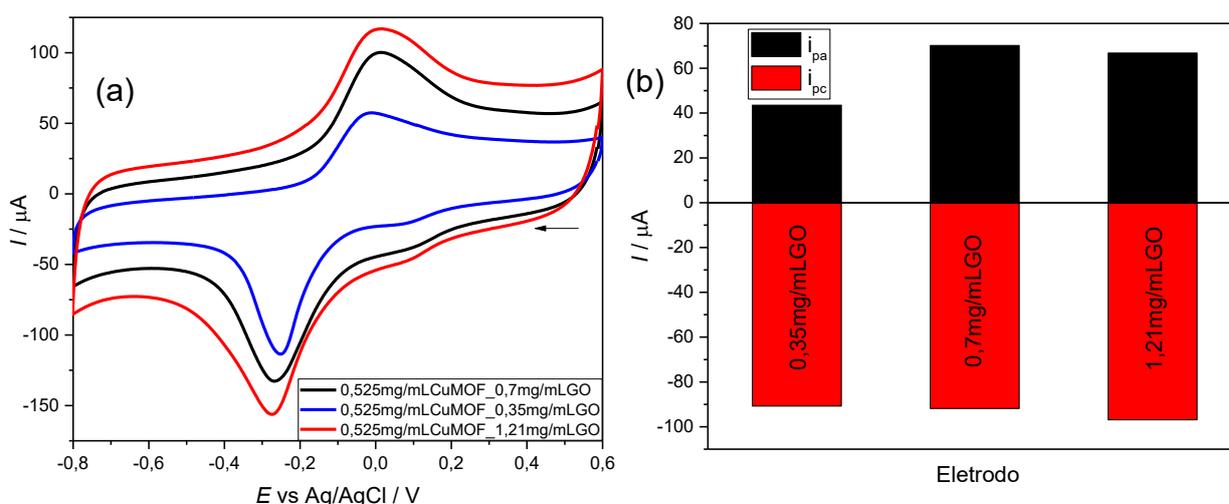


Figura 33. (a) Voltamogramas ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) obtidos para os eletrodos de Au/rGO/CuMOF com diferentes razões de modificador em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 . (b) Histogramas representativos para as correntes de pico do processo redox da CuMOF para os eletrodos modificados.

Por fim, para confirmar o mecanismo descrito, duas diferentes estratégias de modificação foram testadas: primeiramente a imobilização só da CuMOF e depois a adição do GO, e em seguida o contrário, no qual o GO foi depositado no início e a CuMOF sobre o filme de GO. Esse experimento confirmou que o perfil cinético de adsorção do paraquat é devido a CuMOF na modificação, entretanto regido pela espessura do filme de GO. Isso pôde ser concluído, pois o teste no qual a CuMOF foi imobilizada sobre o GO (●) e assim uma maior quantidade de sítios ativos estava disponível, apresentou uma cinética mais favorável se comparada à modificação com adição simultânea dos dois materiais. Já o teste com a imobilização da CuMOF anterior ao GO não foi possível de ser conduzido, pois em todos os casos testados houve o desprendimento do filme modificador, uma vez que a CuMOF não possui afinidade com a superfície de Au e assim impossibilitou o acompanhamento cinético

da adsorção. Os perfis cinéticos para esses experimentos estão mostrados na Figura 34.

De modo geral, o que se pode concluir é que o processo adsorptivo observado está intrinsecamente relacionado a quantidade de sítios ativos de cobre disponíveis para a adsorção, entretanto, a espessura do filme de rGO exerce efeito determinante em dificultar a difusão das moléculas de paraquat até esses sítios. Pela análise dos perfis da Figura 34 optou-se ainda por sempre realizar a modificação do eletrodo de forma simultânea com uma suspensão contendo os dois materiais, visto que a adsorção ocorre de forma similar nos primeiros minutos se comparado com a estratégia de adição da CuMOF sobre o filme de GO.

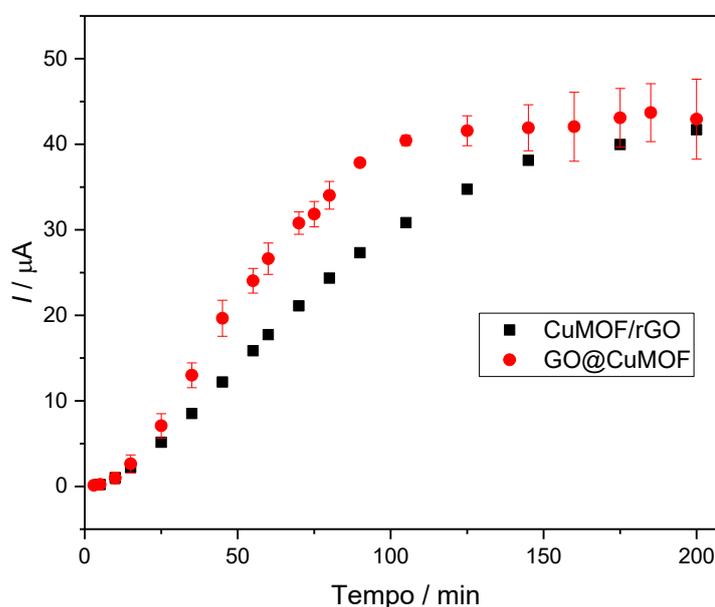


Figura 34. Perfis cinéticos de adsorção de paraquat ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 , acompanhado por DPV do eletrodo modificado com suspensão contendo os dois materiais (■), e na condição de primeiramente o GO com seguida adição da CuMOF (●).

5.3.2.3. Avaliação do efeito de surfactantes

Conforme visualização do efeito adsorptivo da molécula de paraquat sobre o eletrodo modificado com rGO/CuMOF, e sem a possibilidade de promover um processo de pré-concentração mais rápido pela aplicação de potencial, optou-se por prosseguir os experimentos verificando a dependência dessa adsorção com a presença de surfactantes em solução. A utilização de surfactantes é uma estratégia comumente empregada para minimizar a adsorção de uma substância na superfície do eletrodo. Os surfactantes podem ser adicionados ao eletrólito de suporte tanto para

aumentar a solubilidade dos produtos de reação, que podem se adsorver na superfície do eletrodo, ou ainda, adsorver-se na superfície do eletrodo, formando uma barreira física, diminuindo a adsorção das espécies do analito e nesse caso servindo como um controle para a adsorção do paraquat [163 – 165].

Dessa forma, o efeito da adição de um surfactante no eletrólito de suporte, sobre a resposta eletroquímica de adsorção do paraquat foi investigada por DPV. Para este estudo, o mesmo procedimento descrito nos tópicos anteriores foi utilizado, com uma concentração de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0. O efeito de três diferentes tipos de surfactantes, entre eles: CTAB (catiônico), SDS (aniônico) e Triton X-100 (não iônico), os quais as estruturas químicas estão representadas na Figura 35, foi investigado, bem como o efeito de diferentes concentrações de surfactante. As concentrações utilizadas foram: 5 vezes menor que a concentração do paraquat ($0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$), igual ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) e 100 vezes maior ($50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$).

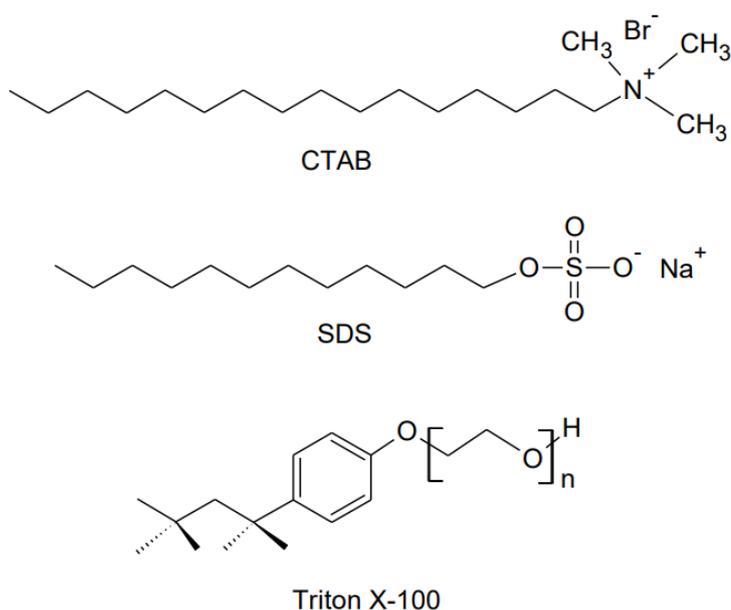


Figura 35. Estrutura química dos surfactantes utilizados nos experimentos de adsorção.

O primeiro surfactante estudado foi o dodecilsulfato de sódio (SDS), e os perfis cinéticos de adsorção são mostrados na Figura 36. Percebe-se a partir da Figura 36a, que a adição do surfactante SDS não altera significativamente o processo de adsorção do paraquat sobre o eletrodo modificado. Mesmo em concentrações altas de surfactante ($50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) o perfil permanece inalterado no início do processo adsortivo, e inclusive com o máximo de equilíbrio atingido após 290 min não se

observa qualquer mudança significativa. Esse comportamento pode estar relacionado a carga gerada na superfície do eletrodo pela adição de um surfactante aniônico. Uma vez que o paraquat é uma sonda carregada positivamente, pode-se considerar que a presença dos grupos negativos em excesso promova uma atração das moléculas de paraquat na superfície do filme, e assim, mesmo com altas concentrações de surfactante o efeito de adsorção permanece inalterado. Já em concentração menor ou igual a concentração de paraquat não há quantidade de surfactante suficiente para a formação de uma barreira que impeça a adsorção do analito, sendo o processo controlado pelas espécies de cobre da CuMOF. O excesso de cargas negativas sobre o filme de rGO/CuMOF em concentração elevada de SDS também foi confirmado pelo deslocamento do potencial de oxidação do paraquat para potenciais mais negativos (de $-0,6$ V a $-0,66$ V), conforme visto na Figura 36b. Nesse caso, a presença de um ambiente químico altamente carregado com cargas negativas da camada adsorvida do surfactante promove uma alteração nos potenciais redox da espécie analisada.

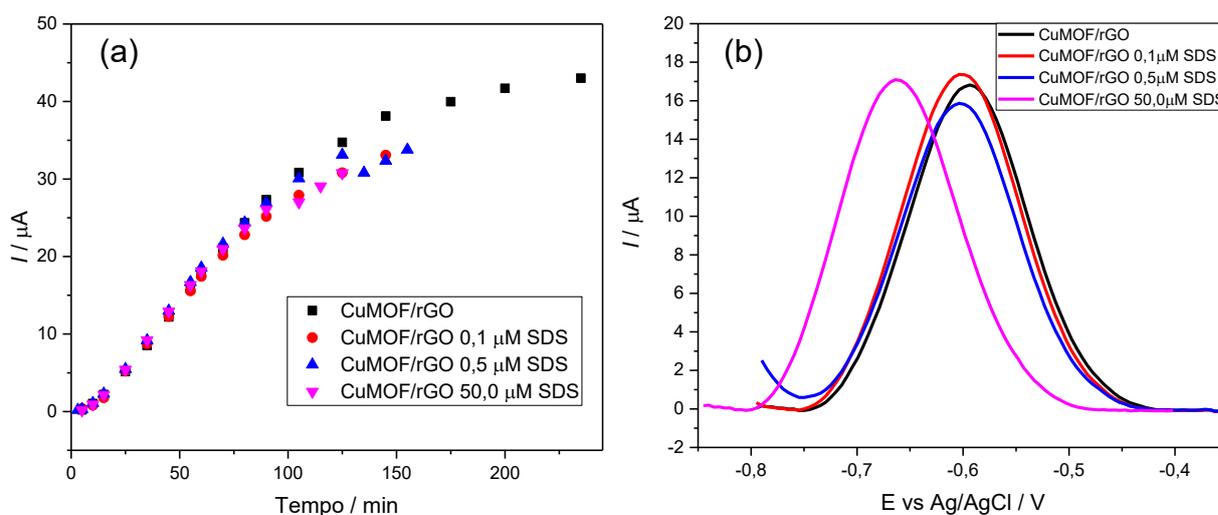


Figura 36. (a) Efeito da concentração do surfactante SDS na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF e (b) Perfis voltamétricos de DPV para oxidação do paraquat com a presença do surfactante SDS. As condições utilizadas foram de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, na ausência (■) e presença de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (●), de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (▲) e de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (▼) de SDS.

O surfactante avaliado em seguida foi o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), considerando que é uma espécie carregada positivamente. Nesse caso, observou-se uma clara dependência do processo de adsorção do paraquat em relação à concentração de surfactante no meio. Os perfis cinéticos de adsorção são

mostrados na Figura 37a. Nota-se que em concentração de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CTAB não há diferença no processo adsorptivo, visto que provavelmente nessa concentração não há a formação da camada de surfactante sobre o eletrodo que possa impedir a adsorção do paraquat. Já em concentrações mais elevadas, observa-se que o processo de adsorção é minimizado pela barreira física formada sobre o eletrodo, além de um efeito de repulsão da camada positiva do surfactante em relação ao paraquat. Quando $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CTAB foram utilizados, o processo de adsorção foi totalmente suprimido, indicando total recobrimento do filme de rGO/CuMOF com o surfactante.

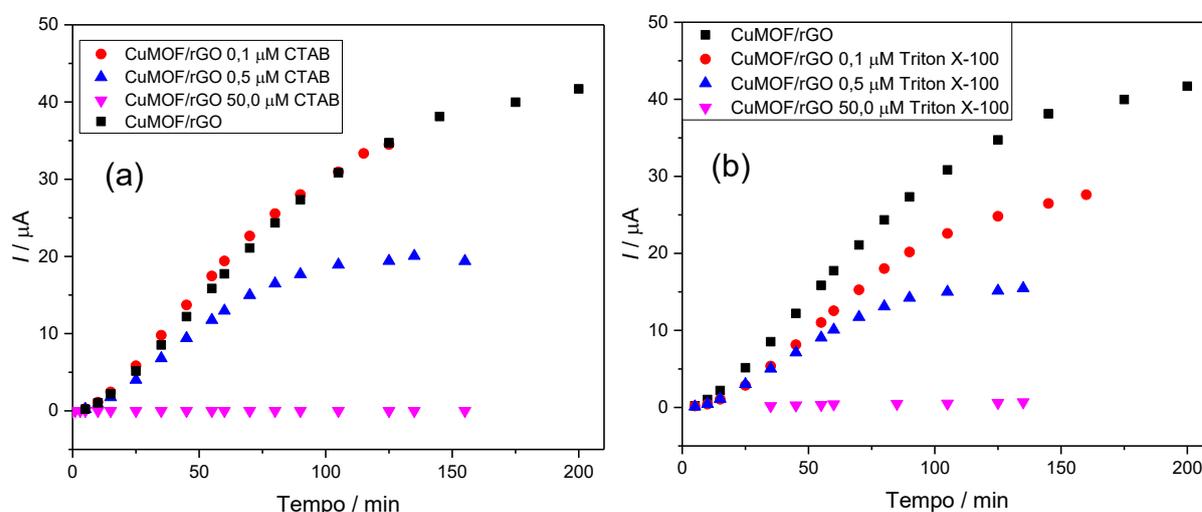


Figura 37. (a) Efeito da concentração do surfactante CTAB na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF e (b) Efeito da concentração do surfactante Triton X-100 na adsorção de paraquat sobre o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF. As condições utilizadas foram de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 na ausência (■) e presença de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ (●), de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (▲) e de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (▼) de surfactante.

Por último, avaliou-se o surfactante neutro Triton X-100. Nesse caso observou-se que o impedimento do processo adsorptivo do paraquat, visualizado na Figura 37b, se deu exclusivamente pela formação da barreira física do polímero sobre o eletrodo. Em todos os casos foi possível notar que o processo adsorptivo foi minimizado pelo surfactante sendo diretamente proporcional a concentração do mesmo em solução. Mesmo com concentrações baixas de Triton X-100, a adsorção do paraquat foi dificultada, visto o maior recobrimento da superfície por esse surfactante em comparação com os outros utilizados. Em concentração de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, entretanto, houve o fenômeno adsorptivo (visualizado após 35 min), ao contrário do observado

para o CTAB, uma vez que nesse caso há apenas o impedimento físico e não a repulsão eletrostática das espécies carregadas.

Com esses experimentos foi possível observar a clara influência da presença de espécies sobre o eletrodo no fenômeno de adsorção do paraquat, comprovando mais uma vez que os sítios ativos da CuMOF exercem papel fundamental no efeito de pré-concentração do sensor, visto que ao impedir a adsorção das moléculas de paraquat pelo recobrimento da superfície eletrodo com surfactante, o sinal analítico foi diminuído. Considerando os resultados obtidos, e que não houve melhoramento ou diminuição do tempo de equilíbrio para as condições testadas, optou-se por seguir todas as demais etapas sem utilização de surfactante.

5.4. Performance Analítica do Eletrodo Modificado

5.4.1. Otimização dos parâmetros da técnica

Com a verificação da aplicação do eletrodo, optou-se por seguir as demais medidas por DPV. Um dos fatores chave no desenvolvimento de um método analítico utilizando DPV é a otimização dos parâmetros da técnica, nesse caso incremento, amplitude e tempo de aplicação do pulso. Ao se alterar esses parâmetros modifica-se a forma de aplicação do potencial na célula, influenciando diretamente na resposta analítica. Dessa forma, o estudo da otimização se deu pela variação de cada um dos parâmetros, sendo que durante o estudo dois deles eram fixos enquanto o terceiro era variado. Os resultados obtidos na otimização são mostrados na Figura 38.

O primeiro parâmetro variado foi o incremento de potencial (Figura 38a e b), na faixa de 1 a 10 mV, em intervalos de 0,5 s, ou seja, uma variação na velocidade de 2 a 20 mV s⁻¹, mantendo-se constante a amplitude em 50 mV. O parâmetro foi considerado ótimo a partir da maior resposta de corrente até a perda da linearidade da resposta e da melhor definição do pico voltamétrico. Logo, foi considerado ótimo 5 mV para o incremento, sendo uma velocidade de 10 mV s⁻¹. Em seguida, mantendo-se constante o incremento e o tempo, variou-se a amplitude entre 10 e 80 mV, sendo que a condição ótima encontrada foi de 50 mV (Figura 38c e d). Por fim, variou-se o tempo do pulso entre 5 e 100 ms, mantendo-se constante a velocidade em 10 mV s⁻¹ e a amplitude em 50 mV. O maior sinal de corrente foi obtido com 50 ms de tempo de aplicação do pulso (Figura 38e e f). Dessa forma, com a técnica otimizada, as

condições usadas na determinação analítica de paraquat por DPV foram: incremento = 5 mV; intervalo = 0,5 s; amplitude = 50 mV; e tempo do pulso = 50 ms.

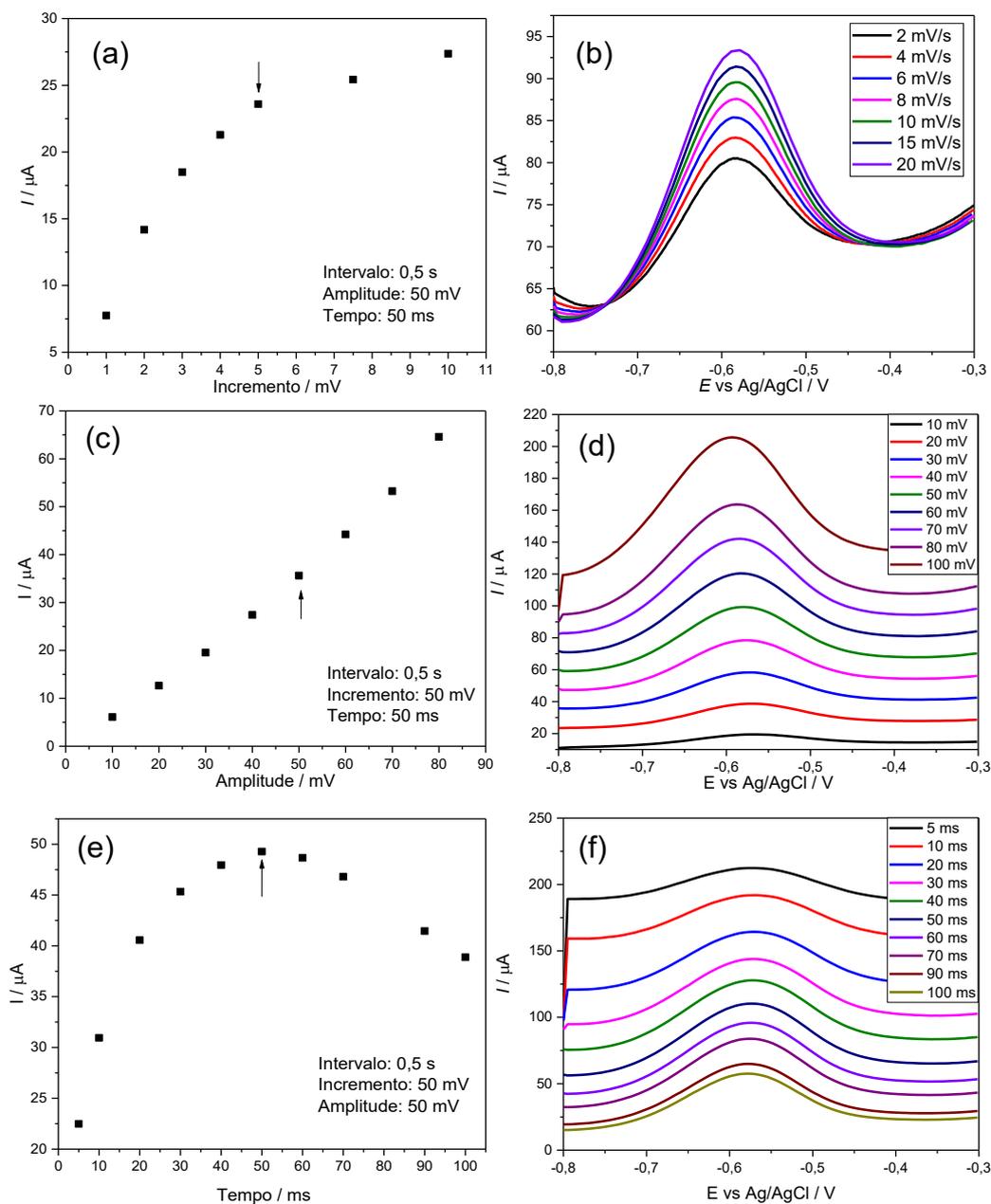


Figura 38. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado Au/rGO/CuMOF, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0, sem O₂. com concentração de 2,0 μ mol L⁻¹ de paraquat obtidos em diferentes valores de: (a e b) incremento; (c e d) amplitude; e (e e f) tempo de aplicação do pulso.

5.4.2. Otimização do pH

A resposta analítica de uma espécie eletroativa também é diretamente influenciada pelo pH do meio. Assim, foi realizado um estudo para determinar em qual pH (Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) obtinha-se o maior sinal de corrente. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 39. Observa-se que a maior resposta de corrente foi encontrada em pH 7,0, concordando com os resultados discutidos no tópico anterior, no qual as maiores correntes de pico para o CuMOF também foram encontradas em pH 7,0, indicando que nesse pH há mais sítios ativos de cobre disponíveis para a reação com o paraquat, aumentando sua resposta analítica.

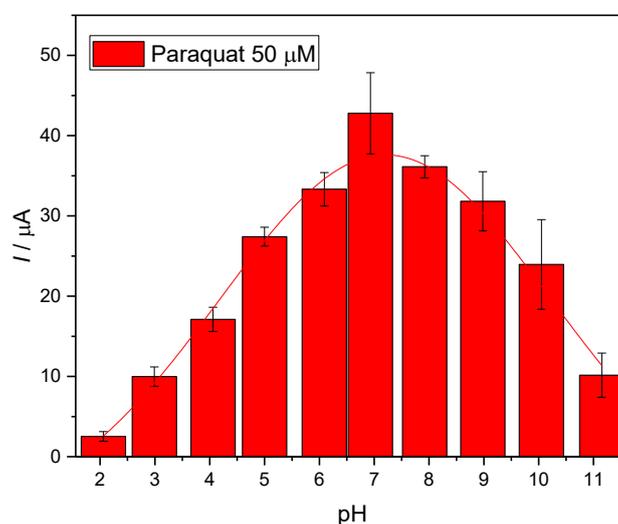


Figura 39. Histogramas das correntes de pico anódico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por DPV ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude = 50 mV , $mt = 50 \text{ ms}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 sem O_2 .) na presença de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. Medidas realizadas em triplicata ($n = 3$).

5.4.3. Curva analítica

Com todos parâmetros otimizados seguiu-se para a construção da curva de calibração para o paraquat utilizando o eletrodo desenvolvido de Au/rGO/CuMOF. Estudou-se a sensibilidade do eletrodo proposto em uma faixa de concentração de $0,3$ a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ na ausência de O_2 e com um tempo de pré-concentração de 15 min. Para cada concentração um novo eletrodo foi utilizado, visto que o processo de adsorção é irreversível e impede a utilização do método de adição consecutiva. A curva de calibração e os voltamogramas referentes às análises se encontram nas Figura 39a e b, respectivamente.

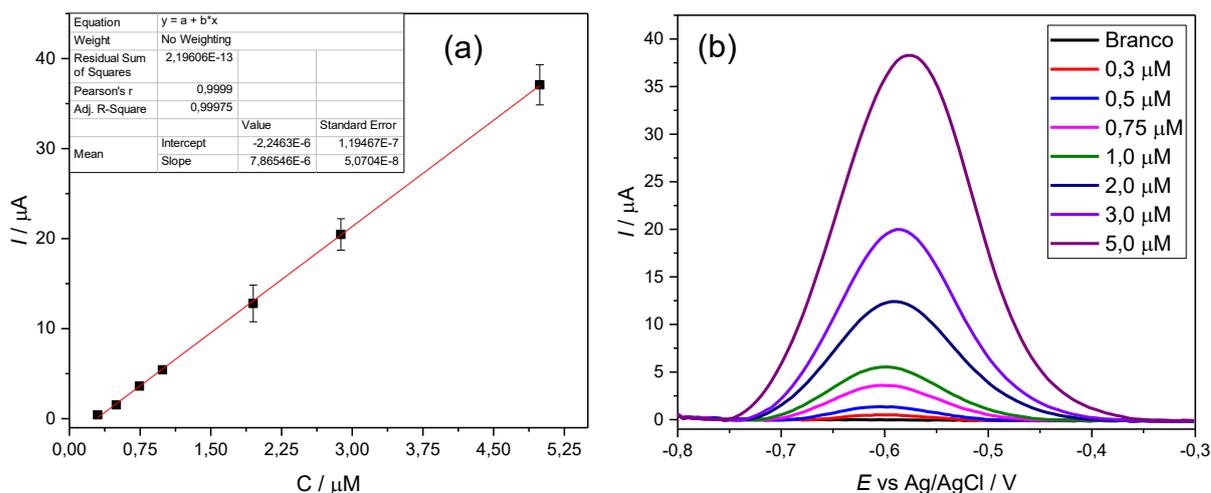


Figura 40. (a) Curva de calibração utilizando o eletrodo Au/rGO/CuMOF ($n = 4$) (b) Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 15,00 mL de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 sem O_2 , na presença de diferentes concentrações de paraquat: 0,30 a $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50\text{ms}$ (faixa de potencial de faixa de $-0,8$ a $-0,3 \text{ V}$).

Percebe-se que a curva de calibração apresentou uma linearidade na faixa de $0,30$ a $5,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, com um coeficiente de determinação (R^2) igual a $0,999$, indicando uma boa relação entre os dados, e uma equação de reta: $I/A = -2,24 \times 10^{-6} + 7,86 \times 10^{-6} [\text{ } \mu\text{mol L}^{-1}]$. Ademais, com os valores fornecidos pela curva foi possível determinar os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), os quais foram determinados pelas equações [166]:

$$LOD = 3,3 \frac{\text{Variação do intercepto}}{\text{Coeficiente angular da reta}} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$LOQ = 3 LOD \quad (\text{Eq. 11})$$

Os valores encontrados de LOD e LOQ, foram $50,0 \text{ nmol L}^{-1}$ e $150,0 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente. Tais valores são considerados baixos, indicando que o método proposto apresenta uma boa sensibilidade e é útil para aplicação na detecção de paraquat em águas, visto que o valor máximo permitido (VMP = $50,6 \text{ nmol L}^{-1}$) pela legislação brasileira para esse agrotóxico está na mesma faixa do limite de detecção encontrado [167].

5.4.4. Avaliação de interferentes

A seletividade do eletrodo desenvolvido foi avaliada em um estudo de interferentes na qual uma solução de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat foi analisada na ausência e na presença de diferentes espécies químicas interferentes. Foram avaliadas tanto espécies inorgânicas como orgânicas que poderiam possivelmente agir como interferentes em amostras reais de água, em uma razão de 1/10 (paraquat/interferente). As espécies interferentes foram adicionadas juntamente com o paraquat e avaliadas após o período de 15 min de pré-concentração. As medidas foram realizadas em triplicata ($n = 3$) e as barras de erro apresentadas na Figura 41 correspondem a variação relativa entre as medidas.

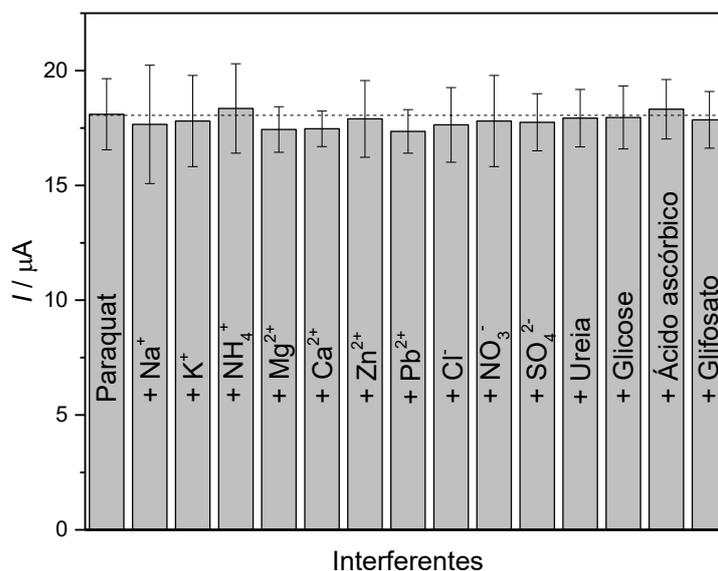


Figura 41. Efeito de possíveis interferentes na determinação de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat em uma proporção de 1/10 (analito/interferente) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 , utilizando os parâmetros otimizados de DPV.

Conforme visto na Figura 41, os sinais analíticos obtidos com a adição das espécies interferentes permaneceram praticamente inalterados ($\text{RSD} < 10\%$) quando comparados com o sinal de oxidação do paraquat obtido na ausência dessas espécies. Assim, é possível concluir que o eletrodo proposto é altamente seletivo na detecção de paraquat frente a essas substâncias analisadas e pode ser aplicado adequadamente na quantificação desse analito.

5.4.5. Repetibilidade e estabilidade do eletrodo

O estudo de repetibilidade foi realizado utilizando a DPV nas condições de trabalho otimizadas por meio da avaliação do desvio padrão relativo % (RSD %). A repetibilidade do eletrodo foi avaliada através de cinco análises inter-dia realizadas com cinco eletrodos diferentes, em duas concentrações de paraquat (1,0 e 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Os valores de RSD obtidos para os eletrodos foram de 8,2% e 3,6%, para 1,0 e 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat, respectivamente. Tais resultados indicam que a confecção dos eletrodos apresenta alta repetibilidade e serve como método adequado na modificação, uma vez que os valores de RSD % abaixo de 10% para esses parâmetros indicam uma boa precisão. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 42a.

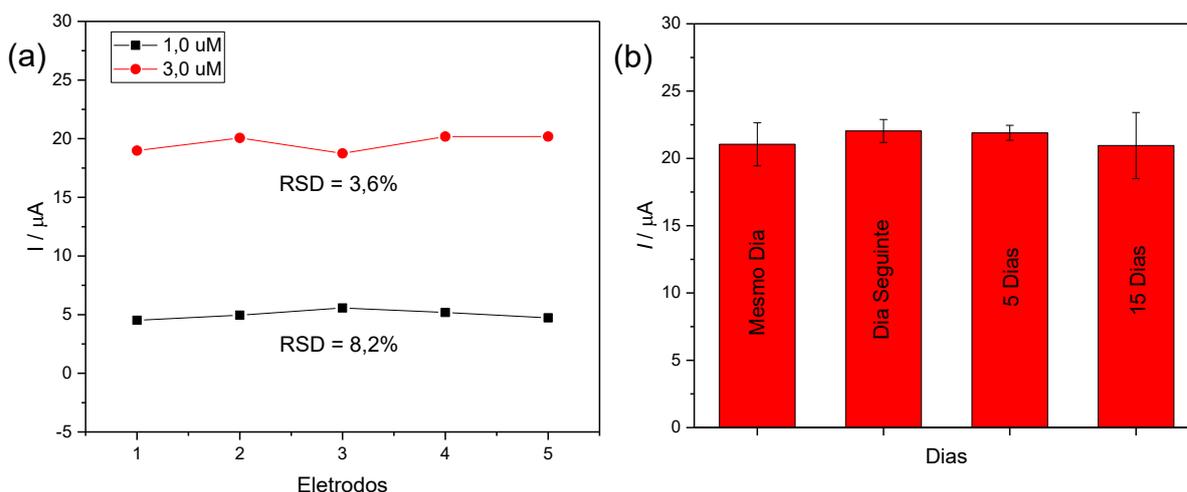


Figura 42. (a) Sinal analítico obtido no estudo de repetibilidade inter-dia para cinco eletrodos diferentes em solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0, sem O_2 , na presença de duas diferentes concentrações de paraquat: 1,0 e 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando os parâmetros otimizados de DPV e (b) resposta analítica em triplicata na presença de 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat para avaliação do tempo de estocagem do eletrodo.

Já o estudo de tempo de estocagem foi realizado avaliando-se três eletrodos diferentes armazenados à temperatura ambiente por intervalos de tempo pré-definidos: no mesmo dia da confecção do eletrodo, um dia após, cinco dias após e quinze dias após. Os valores de desvio padrão relativo variaram de 2,5% a 10,2%, indicando que o eletrodo pode ser mantido armazenado por esse período sem alteração na performance do sensor ou diminuição do sinal analítico frente ao paraquat. Deve-se levar em conta que o eletrodo armazenado consiste no filme de

GO/CuMOF, e só imediatamente antes das medidas analíticas que é reduzido a rGO/CuMOF, e assim a superfície do eletrodo é renovada antes de cada determinação, podendo ser considerado como um “eletrodo novo”. As respostas analíticas para os diferentes intervalos de armazenagem são mostradas na Figura 42b.

5.4.6. Aplicação em amostras

A performance do eletrodo proposto na detecção de paraquat foi avaliada na quantificação do mesmo em diferentes matrizes complexas, como água de rio, água de torneira e soro de sangue humano. As amostras foram utilizadas sem qualquer etapa de purificação prévia e utilizadas em uma proporção de 10% para amostras de água e 5% para o soro humano, conforme relatado no Tópico 4.4. Primeiramente todas as medidas foram feitas sem adição de paraquat, a fim de verificar se as amostras já apresentavam paraquat. Entretanto, em nenhuma delas pode-se detectar paraquat. Dessa forma, prosseguiu-se pelo procedimento de adição de analito, para que a concentração final de paraquat na solução fosse de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. A determinação da quantidade de paraquat após adição foi realizada através da interpolação do valor de corrente encontrado na curva de calibração obtida anteriormente. Os valores de concentração e recuperação encontrados nesse experimento estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos na determinação de paraquat em amostras de água de rio, de torneira e soro humano utilizando o eletrodo modificado com CuMOF/rGO

Amostra	Add. (μM)	C (μM)	Recuperação (%)
Rio Massarandubinha (10%)	2,5	$2,6 \pm 0,3$	104 ± 11
Rio Guarani-Mirim (10%)	2,5	$2,4 \pm 0,3$	98 ± 11
Água de torneira (10%)	2,5	$2,5 \pm 0,2$	102 ± 8
Soro Humano (5%)	2,4	$2,4 \pm 0,2$	99 ± 7

n = 3.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, é possível verificar que o eletrodo desenvolvido é adequado na determinação de paraquat em amostras reais, visto que a faixa de recuperação foi de 98% a 104%. Dessa forma, pode-se concluir

que o eletrodo pode ser aplicado satisfatoriamente na detecção de paraquat em amostras complexas, uma vez que nenhum grande efeito de interferência de matriz foi verificado.

5.5. Aplicação em Dispositivos Portáteis

5.5.1. Performance do eletrodo modificado operando com potenciostato portátil μ Stat 400

A fim de se avaliar a aplicabilidade do eletrodo proposto na determinação *in situ* de paraquat em amostras ambientais, buscou-se a operacionalização do sistema a partir de um potenciostato portátil, visando uma maior praticidade e possibilidade de controle remoto das medidas eletroquímicas. Para isso, foi utilizado o potenciostato portátil comercial μ STAT 400 da marca Dropsens. Esse potenciostato permite a aquisição das medidas por meio de interface com controle por Bluetooth a partir do Software DropView 8400 operando em um *notebook*, além de operar com bateria, o que possibilita a utilização do mesmo em condições extra-laboratoriais. Para essas medidas, o mesmo sistema de três eletrodos utilizado para o potenciostato convencional PGSTAT-30 foi usado, buscando-se apenas a troca do equipamento de aquisição dos dados. Na Figura 43 é possível visualizar a grande diferença de tamanho entre os dois potenciostatos, verificando a versatilidade do potenciostato portátil, além de que esse possibilita uma praticidade intrínseca para aplicação das análises eletroquímicas para monitoramento ambiental, uma vez que pode ser usado diretamente no campo para as medidas.

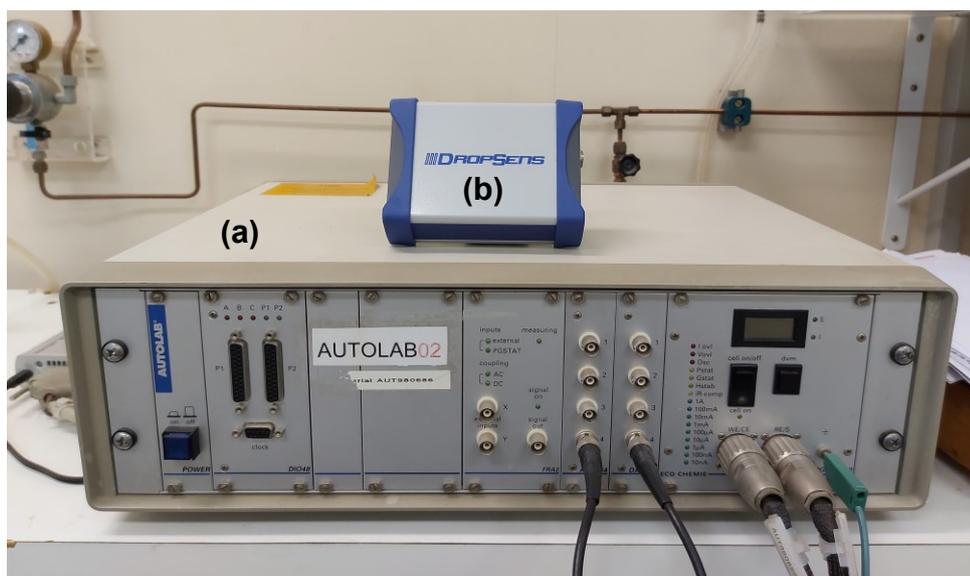


Figura 43. Comparação de tamanho entre o (a) potenciostato convencional PGSTAT-30 e o (b) potenciostato portátil μ STAT 400.

Mesmo que a utilização de dispositivos portáteis se torne extremamente interessante, sua aplicação definitiva recaí sobre algumas limitações que potenciostatos convencionais mais robustos não apresentam, como menor interferência de sinais externos, menor razão sinal-ruído, além de faixas de aplicação de potencial e de respostas de correntes maiores. Entretanto, para aplicação do eletrodo proposto e considerando as especificidades para a determinação analítica, constatou-se que o potenciostato portátil μ STAT 400 supria todas as necessidades da análise. Assim, primeiramente, foi avaliada a resposta de corrente para o eletrodo modificado apenas para verificar se o potenciostato portátil apresentava a mesma performance observada para o potenciostato convencional. Foram testados três eletrodos modificados para cada potenciostato, sendo que todo o procedimento de redução do GO a rGO foi conduzido no potenciostato específico. Avaliou-se então a resposta de corrente dos picos e os potenciais redox da CuMOF, comparando os resultados obtidos nos dois potenciostatos. Com isso foi possível verificar que a aplicação do potenciostato portátil na redução do GO era eficiente, visto que resultados muito similares foram adquiridos para os dois equipamentos utilizados. Além disso, os perfis voltamétricos obtidos apresentaram comportamento idêntico, reafirmando a aplicabilidade do potenciostato μ STAT 400 nessas condições. Os

voltamogramas comparativos obtidos para os dois potenciostatos para dois eletrodos diferentes são mostrados na Figura 44.

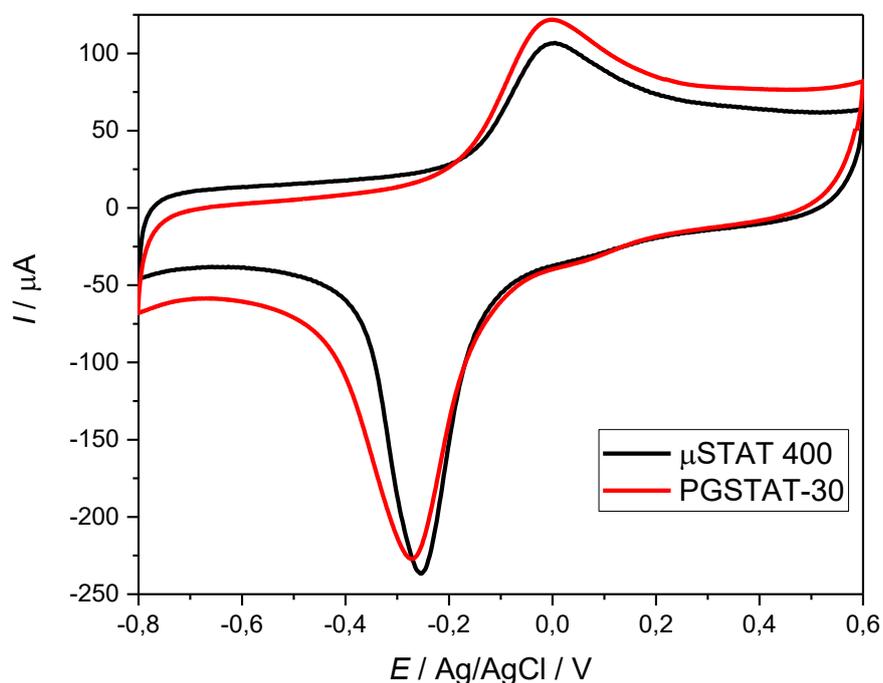


Figura 44. Voltamogramas comparativos obtidos para o eletrodo de Au/rGO/CuMOF, em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2 , operando com potenciostato convencional PGSTAT-30 (—) e com potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$ (—).

Com a verificação da performance similar para os dois potenciostatos na voltametria cíclica e avaliação qualitativa dos processos redox do eletrodo modificado, seguiu-se para a avaliação do potenciostato portátil na determinação quantitativa de paraquat a partir da técnica de voltametria de pulso diferencial utilizando os eletrodos desenvolvidos. Para isso foi avaliada a resposta de corrente para dez eletrodos diferentes em cada potenciostato para uma solução contendo $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat. Esse experimento permitiu avaliar a reprodutibilidade das medidas obtidas utilizando dois potenciostatos diferentes. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 45.

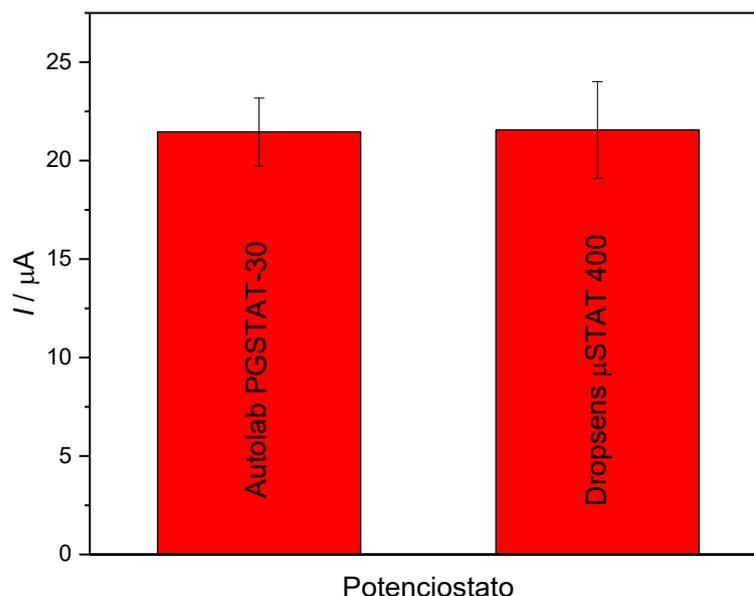


Figura 45. Histogramas comparativos das correntes de pico anódico obtidas para o eletrodo Au/rGO/CuMOF por DPV ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude = 50 mV, $mt = 50 \text{ ms}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, sem O_2) na presença de $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat, utilizando o potenciostato convencional PGSTAT-30 (à esquerda) e o potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$ (à direita). Medidas realizadas para dez eletrodos cada ($n = 10$).

Verifica-se que os dois potenciostatos tiveram a mesma resposta de corrente anódica para $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat, com uma variação percentual de 0,33% entre os valores médios de corrente, indicando a excelente performance do potenciostato portátil para utilização na determinação *in situ* de paraquat utilizando o eletrodo Au/rGO/CuMOF. Observa-se ainda um valor de RSD menor que 10% para os resultados obtidos para cada potenciostato, confirmando a alta repetibilidade na preparação dos eletrodos modificados.

Uma vez que a aplicação do potenciostato portátil foi confirmada pelas análises comparativas realizadas entre os diferentes equipamentos, e na qual se observou performance similar, os estudos seguintes se deram pela utilização desse sistema para medições *in situ* de amostras de água. Para isso, foi escolhido como local de amostragem e prova de conceito o Lago de Barão Geraldo, localizado no Parque Ecológico Prof. Hermógenes de Freitas Leitão, próximo à Universidade Estadual de Campinas, no Bairro de Barão Geraldo, Campinas, Brasil. A localização do lago e da UNICAMP, bem como o local de amostragem são mostrados no mapa da Figura 46a. Na Figura 46b é mostrada uma fotografia panorâmica do parque com ênfase no lago no centro da foto.

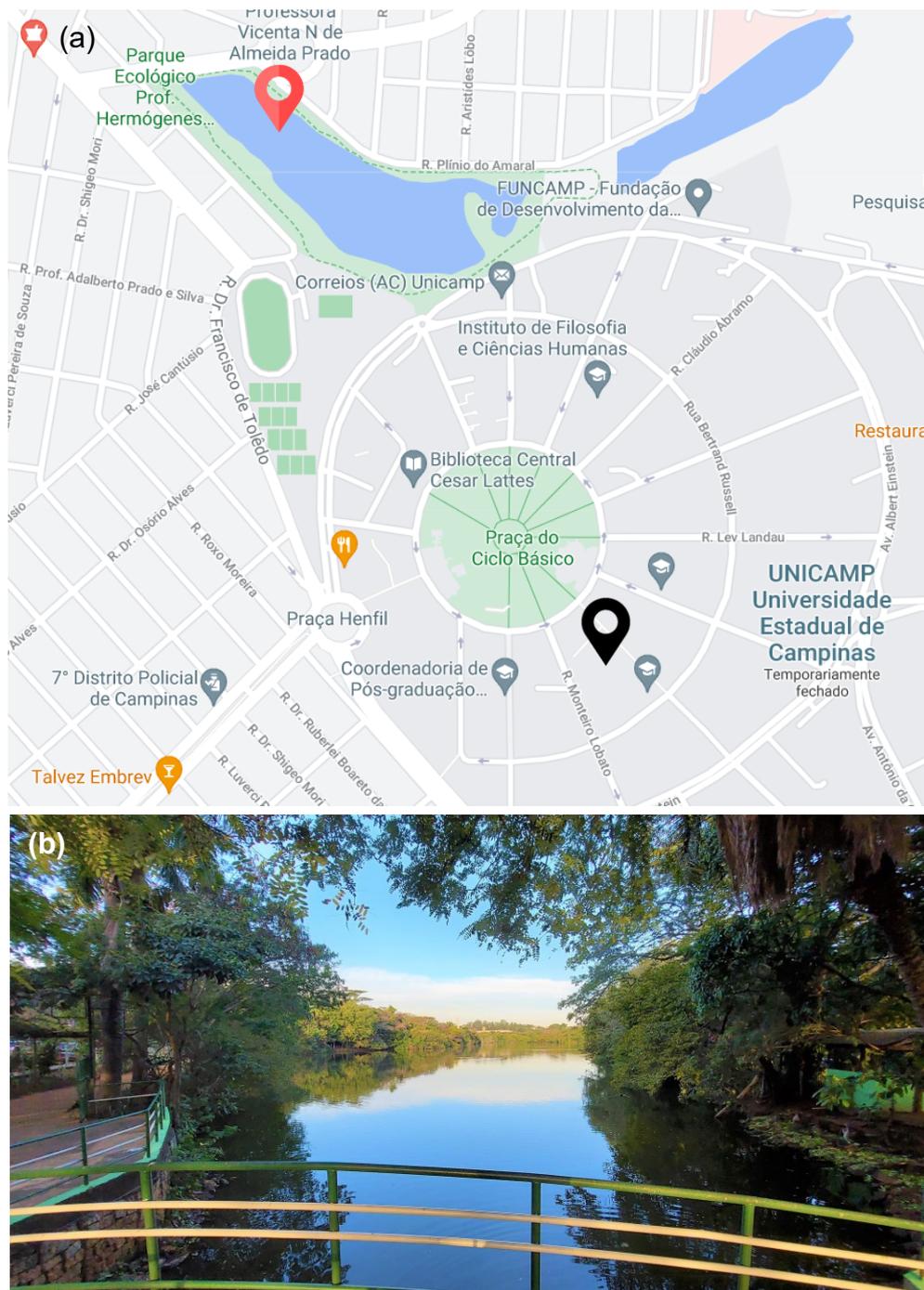


Figura 46. (a) Mapa geográfico da região universitária próxima à UNICAMP, evidenciando o Parque Ecológico Prof. Hermógenes de Freitas Leitão na parte superior e a universidade ao centro. Destaque para os *pins* de localização preto indicando o Instituto de Química e do *pin* vermelho indicando o local de amostragem para determinação de paraquat com o potenciostato portátil. (b) Fotografia do Parque Ecológico Prof. Hermógenes de Freitas Leitão com o lago ao centro.

As medidas de determinação de paraquat foram realizadas com amostras coletadas na beira do lago, apenas para servirem como prova de conceito da aplicação *in situ* do sistema proposto para monitoramento ambiental. Conforme

discutido no Tópico 5.4.6, foram utilizados sempre 10% da amostra real com os restantes 90% completados com solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0, sem O_2 . A amostra foi adicionada anteriormente ao procedimento de redução do GO e em seguida a determinação de paraquat por DPV foi conduzida. As medidas foram realizadas em triplicata, e em nenhuma delas foi possível detectar a presença de paraquat na faixa de concentração proposta nesse trabalho. Esse resultado já era esperado, visto que não há registro do uso desse agrotóxico na região do parque ou regiões próximas, uma vez que estão afastadas de zonas de produção agrícola. Assim, verificando a não presença de paraquat seguiu-se com o procedimento de adição de analito nas amostras para verificar potencial interferência da matriz. Para isso, foram adicionados volumes exatos para que a concentração final de paraquat na solução fosse de $2,90 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e a determinação seguiu os mesmos procedimentos descritos no tópico 5.4.3. A determinação da concentração de paraquat foi possível pela interpolação do valor de corrente encontrado na curva de calibração obtida anteriormente para o potenciostato convencional. Nota-se que esse procedimento foi utilizado uma vez que os experimentos anteriores demonstraram paridade entre os resultados obtidos com os dois potenciostatos. Os valores de concentração e recuperação encontrados nesse experimento estão compilados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultado obtido na determinação de paraquat em amostra de água de lago utilizando o eletrodo modificado com rGO/CuMOF e operando com o potenciostato portátil $\mu\text{STAT 400}$

Amostra	Add. (μM)	C (μM)	Recuperação (%)
Lago de Barão Geraldo (10%)	2,9	$2,9 \pm 0,1$	100 ± 4

n = 3.

Verifica-se pelos resultados apresentados na Tabela 4, que a utilização do potenciostato portátil é adequado na determinação de paraquat *in situ* em amostras reais, visto que o valor de recuperação obtido foi de 100%. Dessa forma, pode-se concluir que esse sistema pode ser aplicado satisfatoriamente na detecção de paraquat em amostras complexas a partir de um sistema simples e prático, servindo como estratégia interessante para monitoramento ambiental. Os voltamogramas obtidos nessa determinação são mostrados na Figura 47, evidenciando o mesmo perfil obtido para o potenciostato convencional apresentado no Tópico 5.4.3.

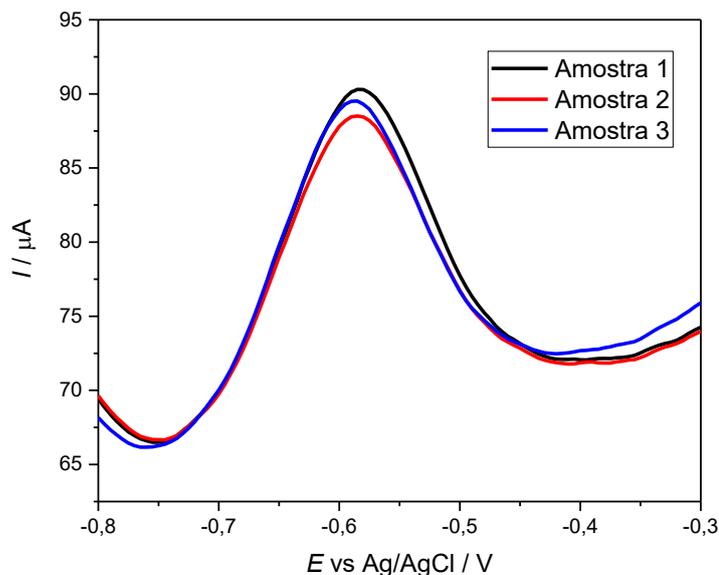


Figura 47. Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 13,50 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 e 1,50 mL de amostra de água do lago, na presença de 2,90 μmol L⁻¹ de paraquat utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50 \text{ ms}$ (faixa de potencial de faixa de -0,8 a -0,3 V), operando com potenciostato portátil μSTAT 400.

Na Figura 48 são apresentadas algumas fotografias obtidas no local de amostragem no dia da análise *in situ* utilizando o sistema portátil. Pelas imagens é possível perceber claramente a praticidade do sistema, que apresenta unicamente a célula eletroquímica acoplada ao potenciostato portátil, esse que foi controlado remotamente por um notebook com conexão Bluetooth. Essa plataforma permite a utilização diretamente no local da amostragem, sem necessidade de preparo de amostra ou procedimentos mais complexos que demandam a utilização de laboratórios, servindo como estratégia excepcional para aplicação em medidas de monitoramento ambiental. As medidas foram também realizadas de forma muito simples e prática e os resultados obtidos imediatamente, o que é interessante visto a possibilidade de integração com interfaces de gerenciamento de dados remotos que permitem o acompanhamento *online* dos *status* das medidas e conseqüentemente da qualidade de certa amostra em um determinado local mais afastado de centros urbanos. Essa abordagem de utilização de sistemas portáteis se torna imprescindível em condições nas quais há a falta de condições laboratoriais mais sofisticadas e até mesmo em regiões nas quais se necessita um acompanhamento constante da quantidade de certo analito na amostra de interesse.



Figura 48. Fotografias mostrando a utilização do sistema portátil operando com o potenciostato μ STAT 400 controlado por notebook com conexão Bluetooth a beira do lago, evidenciando a potencial aplicação dessa plataforma para monitoramento *in situ* de amostras ambientais.

A utilização desse sistema portátil, por mais que seja promissora, também apresenta ainda alguns desafios, como utilização de um sistema robusto de três eletrodos convencionais e célula eletroquímica razoavelmente grande. Contudo o desenvolvimento de eletrodos miniaturizados e que apresentem o sistema de três eletrodos acoplados em apenas uma plataforma, surge como interessante alternativa para a construção de sensores ainda mais práticos. Estudos futuros desse trabalho terão como premissa a aplicação do nanocompósito de GO/CuMOF proposto na

modificação de eletrodos miniaturizados do tipo eletrodos impressos SPE e também eletrodos impressos em papel, levando em consideração a versatilidade, baixo-custo e praticidade de cada substrato (Figura 49a). Esses dispositivos permitirão uma análise ainda mais prática e rápida a partir de sistemas POC e PON para utilização em localidades remotas e até mesmo dentro de casa. A utilização não só dos eletrodos miniaturizados, bem como os próprios potenciostatos, também se torna uma abordagem interessante para aplicação no futuro, considerando sistemas totalmente integrados e simples que permitem realizar as medidas com alta precisão e reprodutibilidade com baixo custo e rapidez. Assim, outro objetivo futuro desse trabalho é utilizar o potenciostato miniaturizado desenvolvido pelo aluno de doutorado do LEEDS Lourenço Vidotto, apresentado nas Figuras 49b e c, em um sistema completamente acoplado com controle por *smartphone*.

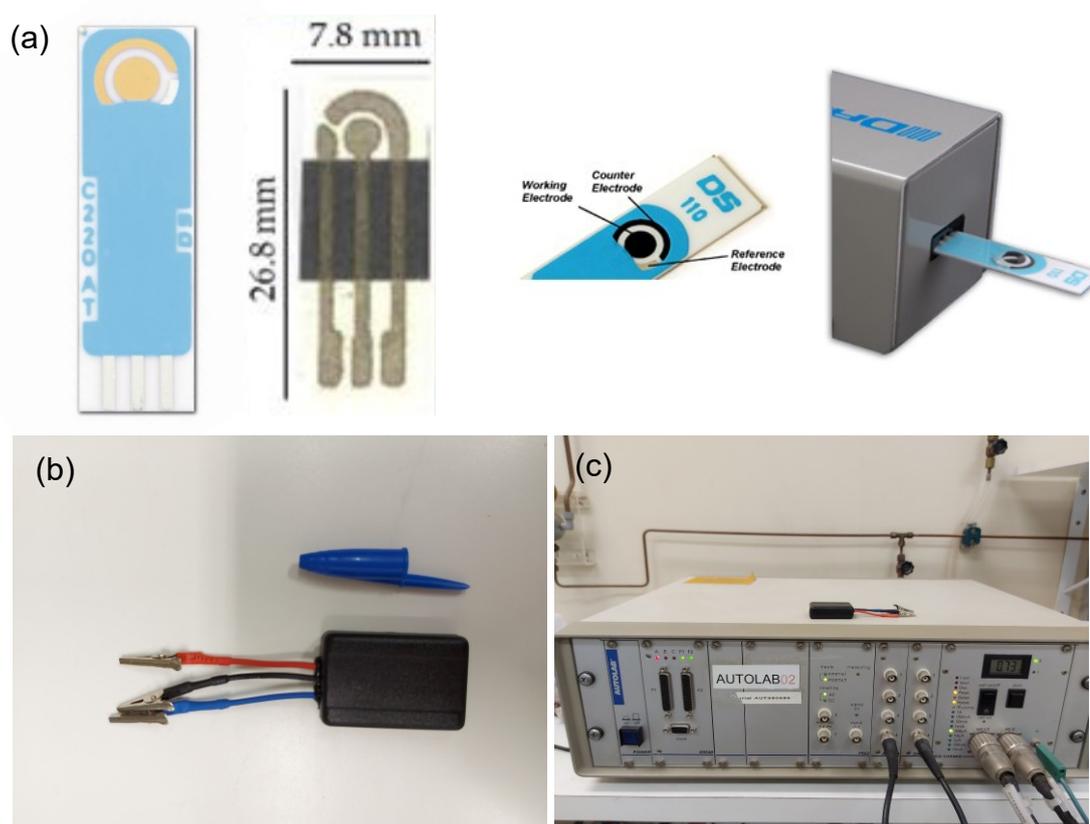


Figura 49. (a) Imagens demonstrativas para eletrodos miniaturizados do tipo SPE-Au e eletrodo impresso de prata, juntamente com a interface para contato elétrico. (b) Potenciostato miniaturizado desenvolvido no LEEDS. (c) Comparação de tamanho entre o potenciostato miniaturizado e o potenciostato convencional PGSTAT-30.

Capítulo 6:

Conclusões e Perspectivas

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em vista dos resultados obtidos e dos objetivos propostos neste trabalho, serão feitas certas considerações em relação ao trabalho desenvolvido.

Primeiramente foi possível sintetizar os materiais modificadores a partir de procedimentos adaptados, sendo que a CuMOF foi sintetizada por um procedimento simples e adequado, permitindo obter o material com elevada pureza e rendimento. O material derivado de grafeno também foi sintetizado de forma adequada o que permitiu uma aplicação na modificação de eletrodos de Au. Todos os materiais sintetizados foram devidamente caracterizados por diversas técnicas, confirmando a obtenção satisfatória dos mesmos.

Em seguida, utilizando como modificador a rede cristalina de CuMOF e o rGO, foi possível construir um eletrodo altamente sensível a paraquat. Os processos eletroquímicos observados para o eletrodo de Au/rGO/CuMOF foram devidamente caracterizados, buscando-se sempre uma explicação do mecanismo ao qual o processo de transferência de carga estava submetido. Determinou-se que a transferência de elétrons da CuMOF ocorre por um processo de dois elétrons em duas etapas distintas, sendo que o intermediário de Cu(I) é estabilizado pelas redes metalorgânicas. Além disso, foi possível determinar os parâmetros cinéticos de transferência de carga, confirmando a cinética favorável de transferência de elétrons entre a CuMOF e o eletrodo ($k = 11,05 \text{ s}^{-1}$). Diversas condições na construção do sensor também foram avaliadas, como tempo de redução (15 s) e quantidade de material modificador (5 μL), tendo em vista sempre um maior sinal analítico das espécies de cobre.

Com a aplicação do eletrodo na determinação do paraquat, determinou-se um aumento de corrente de resposta para o eletrodo modificado devido a um efeito eletrocatalítico do filme de rGO e adsorvivo da CuMOF. Com esse experimento foi possível comprovar a eficiência do eletrodo proposto na amplificação do sinal de paraquat, demonstrando uma elevada sensibilidade do sensor. Mesmo que as MOFs possam apresentar atividade catalítica, a ação da CuMOF frente ao paraquat estava relacionada majoritariamente a um efeito de pré-concentração devido às características estruturais do material. Com os estudos da cinética de adsorção, foi possível concluir que a resposta adsorviva do sensor é devida a quantidade de sítios

ativos de cobre presentes na CuMOF, porém a camada de rGO define o processo de difusão das espécies de paraquat até os sítios ativos da MOF. Determinou-se também que a utilização de surfactantes não beneficiava o processo de adsorção de paraquat.

Na aplicação do eletrodo na determinação analítica de paraquat, também foram estudados os processos de transferência de carga, especialmente devido ao processo de adsorção observado para o sensor. Os parâmetros da técnica de DPV também foram otimizados, a fim de se obter o maior sinal analítico na determinação. Com isso, foi possível construir a curva de calibração utilizando o eletrodo modificado, em uma faixa de concentração de 0,30 a 5,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat, obtendo-se um LOD de 50,0 nmol L^{-1} e LOQ de 150,0 nmol L^{-1} . Estudos de repetibilidade e estabilidade confirmaram a performance do sensor proposto, além da elevada seletividade avaliada frente a diversos interferentes. Como prova de conceito, o mesmo eletrodo foi aplicado na determinação de paraquat em amostras reais (água de rio e torneira e soro de sangue humano), obtendo-se elevada acurácia, e não apresentando qualquer efeito de interferência de matriz.

Como parte dos objetivos, o sensor foi avaliado ainda frente a performance operando com potenciostato portátil, e apresentou excelente concordância entre os resultados obtidos com o potenciostato convencional e o portátil. Por fim, esse sistema foi aplicado na determinação *in situ* e de forma remota de paraquat em amostras de água de lago, demonstrando a promissora aplicação desse sistema em monitoramento ambiental. Além disso, estudos futuros terão como objetivo a utilização do material sintetizado na modificação de eletrodos miniaturizados operando juntamente com potenciostatos portáteis, para construção de plataformas simples e práticas de sensoriamento eletroquímico.

Capítulo 7:

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barceló, D. Emerging pollutants in water analysis. *Trend. Anal. Chem.* **2003**, Vol. 22, No. 10, pp. xiv-xvi.
2. Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C., Garcia-Rio, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 123, 247–260.
3. Santhiago, M., Henry, C. S., Kubota, L. T. Low cost, simple three-dimensional electrochemical paper-based analytical device for determination of p-nitrophenol. *Electrochim. Acta.* **2014**, 130, 771–777.
4. Kalyani, N., Goel, S. & Jaiswal, S. On-site sensing of pesticides using point-of-care biosensors: a review. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, 19, 345–354.
5. Deroco, P.B.; Wachholz Junior, D.; Kubota, L.T. Silver Inkjet-Printed Electrode on Paper for Electrochemical Sensing of Paraquat. *Chemosensors*, **2021**, 9, 61.
6. E. T. S. G. d. Silva, et al. Electrochemical Biosensors in Point-of-Care Devices: Recent Advances and Future Trends. *ChemElectroChem*, **2017**, 4, 778–794
7. Choi, J.R.; Yong, K.W.; Choi, J.Y.; Cowie, A.C. Emerging Point-of-care Technologies for Food Safety Analysis. *Sensors*, **2019**, 19, 817.
8. P. R. Moses, L. Wier, and R. W. Murray. Chemically modified tin oxide electrode. *Anal. Chem.*, **1975**, 47 (12), 1882-1886.
9. Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* **2001**.
10. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Micro. Meso. Mater.* **2004**, 73, 3.
11. W. Liu, X. B. Yin. Metal–organic frameworks for electrochemical applications. *Trend. Anal. Chem.* **2016**, 75, 86–96.
12. Anik, Ü., Timur, S. & Dursun, Z. Metal organic frameworks in electrochemical and optical sensing platforms: a review. *Microchim Acta*, **2019**, 186, 196.
13. Buglione, L., Chng, E. L. K., Ambrosi, A., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphene materials preparation methods have dramatic influence upon their capacitance. *Electrochem. commun.* **2012**, 14, 5–8.
14. Pumera, M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4146–4157.

15. da Silva, A. D., Paschoalino, W. J., Damasceno, J. P. V., Kubota, L. T. Structure, Properties, and Electrochemical Sensing Applications of Graphene-Based Materials. *ChemElectroChem*. **2020**, 16, 4508-4525.
16. Gałuszka, A., Migaszewski, Z.; Namieśnik, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the significance mnemonic of green analytical practices. *Trends Anal. Chem.* **2013**, 50(0): 78.
17. Armenta, S., Garrigues, S., De La Guardia, M. Green Analytical Chemistry. *Trends Anal. Chem.* **2008**, 27(6): 497.
18. Tobiszewski, M., Mechlinska, A., Namiesnik, J. Green analytical chemistry-theory and practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(8): 2869.
19. Soriano, M. L., Zougagh, M., Valcárcel, M., Ríos, Á. Analytical nanoscience and nanotechnology: where we are and where we are heading. *Talanta*. 2018, 177: 104.
20. Stradiotto, N.R., Yamanaka, H., Zanoni, M.V.B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *J. Brazil. Chem. Soc.* **2003**, 14(2): 159.
21. Skoog, W., Holler, C., Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, *Editora Thomson*, São Paulo-SP, **2006**.
22. Albareda-Sirvent, M.; Merkoci, A., Alegret, S. Configurations used in the design of screen-printed enzymatic biosensors. A review. *Sensor. Actuat. B: Chem.* **2000**, 69(1): 153.
23. Li, M.; Li, Y.-T.; Li, D.-W., Long, Y.-T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review. *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 734: 31.
24. Souza, D., Machado, S. A. S., Avaca, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*. **2003**, 26, p.81 – 89.
25. Ganesh, P.s., Swamy, B.e. Kumara. Voltammetric resolution of catechol and hydroquinone at eosin Y film modified carbon paste electrode. *J. Mol. Liq.* **2016**, v. 220, p.208-215.
26. Harris, D. C. Análise Química Quantitativa. 6.ed. Rio de Janeiro: *LTC*. **2005**, 876 p.
27. Agostinho, Silvia M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, **2004**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.813-817.
28. Pacheco, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Virtual Quim.* **2013**, 5, p.516 - 537.

29. Dick, J. G. Electroanalytical Techniques: Principles and Applications. In: Paré, J. R. J. and Bélanger, J. M. R. (Ed.). Instrumental Methods in Food Analysis. Holand: *Elsevier*, **1997**. p.267-365.
30. Gupta, A. K., Dubey, R. S., Malik, J. K. Application of Modern Electroanalytical Techniques: Recent Trend in Pharmaceutical and drug Analysis. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2013**, 4, 2450-2458.
31. Thomas, F. G.; Heinze, G. Introduction to Voltammetry Analysis. Theory and Practice. *Collingwood: Csiro Publishing*, **2001**. 252
32. Uslu, B.; Ozkan, S. Solid electrodes in electroanalytical chemistry: Present applications and prospects for high throughput screening of drug compounds. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2007**, v. 10, n. 7, p. 495-513.
33. Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. *Anal. Chem.* **1975**, v. 47, n. 12, p. 1882-1886.
34. Zen, J.; Kumar, A.; Tsai, D. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry. *Electroanalysis.* 2003, v. 15, n. 13, p. 1073-1087.
35. Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G.S.; Coutinho, C.F.B.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A., Machado, S.A.S., Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. *Quim. Nova.* **2006**, 29(1): 105, 9.
36. Barek, J.; Fischer, J.; Navratil, T.; Peckova, K.; Yosypchuk, B., Zima, J., Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. *Electroanalysis.* **2007**, 19(19-20): 2003.
37. Ojani, R., Raoof, J.; Zamani, S. A novel voltammetric sensor for amoxicillin based on nickel–curcumin complex modified carbon paste electrode. *Bioelectrochemistry.* **2012**, [s.l.], v. 85, p.44-49.
38. Wang, X., Zhao, H., Lin, H., Liu, G., Fang, J., Chen, B. Renewable New Copper Complex Bulk-Modified Carbon Paste Electrode: Preparation, Electrochemistry, and Electrocatalysis. *Electroanalysis.* **2008**, 20 (10), 1055-1060.
39. Sassolas, A; Blum, L. J.; Leca-Bouvier, B. D. Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors. *Biotechnol. Adv.* **2012**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.489-511.
40. Sarma, Anil Kumar et al. Recent advances in material science for developing enzyme electrodes. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, [s.l.], v. 24, n. 8, p.2313-2322.

41. Fekry, A. M. A new simple electrochemical Moxifloxacin Hydrochloride sensor built on carbon paste modified with silver nanoparticles. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, [s.l.], v. 87, p.1065-1070.
42. Xiao, Ni et al. Carbon paste electrode modified with duplex molecularly imprinted polymer hybrid film for metronidazole detection. *Biosens. Bioelectron.* **2016**, [s.l.], v. 81, p.54-60.
43. Yola, M. L., Electrochemical activity enhancement of monodisperse boron nitride quantum dots on graphene oxide: Its application for simultaneous detection of organophosphate pesticides in real samples. *J. Mol. Liq.* **2019**, v. 277, p. 50-57.
44. Baksh, H., Buledi, J.A., Khand, N.H. et al. Ultra-selective determination of carbofuran by electrochemical sensor based on nickel oxide nanoparticles stabilized by ionic liquid. *Monatsh. Chem.* **2020**, 151, 1689–1696.
45. Lü, Haitao et al. Non-Enzymatic Electrochemical Sensors Based on Conducting Polymer Hydrogels for Ultrasensitive Carbaryl Pesticide Detection. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, 168, 047506.
46. Zhao, Bo et al. An anionic-ligand installed pyrene-based MOF for the fluorescence detection of paraquat. *New J. Chem.* **2021**, 45, 4401-4407.
47. Wells, A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1. *Acta Crystallogr.* **1954**, 7(8-9), 535.
48. Perry, JJ 4th, Perman, JA, Zaworotko, MJ. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38(5):1400-17.
49. Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5962 – 5964.
50. Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401 – 10402.
51. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7502.
52. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **1999**, 402, 276.

53. Ramos, A. L. D., Tanaseb, S., Rothenbergd, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Quim. Nova*, **2014**, v. 37, 1, 123-133.
54. Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H-C. Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 123.
55. Brant, J. A.; Liu, Y.; Sava, D. F.; Beauchamp, D.; Eddaoudi, M. Single-Metal-Ion-Based Molecular Building Blocks (MBBs) Approach to the Design and Synthesis of Metal-Organic Assemblies. *J. Mol. Struct.* **2006**, 796, 160.
56. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keefe, M.; Yagui, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319.
57. Fujita, M.; Kwon, Y, J.; Washizu, S.; Ogura, K. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
58. Corma, A.; Garcia, H.; Xamena, F. X. L. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4606.
59. Zhou, E., Zhang, Y., Li, Y., He, X. Cu(II)-based MOF immobilized on multiwalled carbon nanotubes: synthesis and application for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide with high sensitivity. *Electroanalysis*, **2014**, 26, 2526–2533.
60. Peng, B., Cui, J., Wang, Y., Liu, J., Zheng, H., Jin, L., Zhang, X., Zhang, Y., Wu, Y. CeO_{2-x}/C/rGO nanocomposites derived from CeMOF and graphene oxide as a robust platform for highly sensitive uric acid detection. *Nanoscale*, **2018**, 10, 1939–1945.
61. Li, Y., Huangfu, C., Du, H., Liu, W., Li Y., Ye, J. Electrochemical behavior of metal–organic framework MIL-101 modified carbon paste electrode: An excellent candidate for electroanalysis, *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 709, 65-69.
62. Ma, W., Jiang Q., Yu, P., Yang, L., Mao, L. Zeolitic Imidazolate Framework-Based Electrochemical Biosensor for in Vivo Electrochemical Measurements. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 15, 7550–7557.
63. Yang, X., Xue-Bo, Y., Xi-Wen, H., Yu-Kui, Z., Electrochemistry and electrochemiluminescence from a redox-active metal-organic framework. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 68, 197-203.

64. Hosseini, H., Ahmar, H., Dehghani, A., Bagheri, A., Fakhari, A. R., Amini, M. M. Au-SH-SiO₂ nanoparticles supported on metal-organic framework (Au-SH-SiO₂@Cu-MOF) as a sensor for electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine. *Electrochim. Acta*, **2013**, 88, 301-309.
65. Ji, L., Cheng, Q., Wu, K., Yang, X. Cu-BTC frameworks-based electrochemical sensing platform for rapid and simple determination of Sunset yellow and Tartrazine. *Sens. Actuators B Chem.*, **2016**, 231, 12-17.
66. Cao, Y., Wang, L., Shen, C., Wang, C., Hu, X., Wang, G. An electrochemical sensor on the hierarchically porous Cu-BTC MOF platform for glyphosate determination. *Sens. Actuators B Chem.*, **2019**, 283, 487-494.
67. Tu, X., Xie, Y., Ma, X., Gao, F., Gong, L., Wang, D., Lu, L., Liu G., Yu, Y., Huang, X. Highly stable reduced graphene oxide-encapsulated Ce-MOF composite as sensing material for electrochemically detecting dichlorophen. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 848, 113268.
68. Wang, X. et al. Highly Dispersible and Stable Copper Terephthalate Metal–Organic Framework–Graphene Oxide Nanocomposite for an Electrochemical Sensing Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 14, 11573–11580.
69. Novoselov, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **2004**, v. 306, 5696, p. 666–669.
70. Brownson, D. A. C., Varey, S. A., Hussain, F., Haigh, S. J. & Banks, C. E. Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: Monolayer- vs. quasigraphene. *Nanoscale*, **2014**, 6, 1607–1621.
71. De Moraes, A. C. M. et al. Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 123, 217–227.
72. Ratinac, K. R., Yang, W., Gooding, J. J., Thordarson, P., Braet, F. Graphene and related materials in electrochemical sensing. *Electroanalysis*, **2011**, 23, 803–826.
73. Zhang, C., Zhang, Z., Yang, Q. & Chen, W. Graphene-based Electrochemical Glucose Sensors: Fabrication and Sensing Properties. *Electroanalysis*, **2018**, 30, 2504–2524.
74. Chen, D., Tang, L. & Li, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3157–3180.

75. Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A. & Pumera, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7150–7188.
76. Kumar, A. M., Lee, C. H. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. In: *Advances in Graphene Science*. Mahmood Aliofkhazraei (Ed.). **2013**.
77. Chen, D., Feng, H. & Li, J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6027–6053.
78. Yan, J. A. & Chou, M. Y. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2010, 82, 1–10.
79. Zhu, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3906–3924.
80. Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L. & Valverde, J. L. Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 12836–12847.
81. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
82. Marcano, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, **2010**, 4, 4806–4814.
83. Dimiev, A. M. & Tour, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, **2014**, 8, 3060–3068.
84. Hidalgo, R. S., Lo, D. & Vela, M. M. Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology. *Langmuir*, **2015**, 31, 2697–2705.
85. Aliyev, E.; Filiz, V.; Khan, M.M.; Lee, Y.J.; Abetz, C.; Abetz, V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*, **2019**, 9, 1180.
86. Mkhoyan, K. A. et al. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Lett.* **2009**, 9, 1058–1063.
87. Pumera, M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4146–4157.

88. Hantel, M. M., Kaspar, T., Nesper, R. & Wokaun, A. Partially Reduced Graphene Oxide Paper: A Thin Film Electrode for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, 747–750.
89. Pumera, M. Graphene-based nanomaterials for energy storage. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 668–674.
90. Pei, S. & Cheng, H. M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, **2012**, 50, 3210–3228.
91. Timm, R. A., Kisner, A., Bassetto, V. C. & Kubota, L. T. Critical View on Graphene Oxide Production and Its Transfer to Surfaces Aiming Electrochemical Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, 14, 6478–6496.
92. Zhuo, Q. et al. Large-scale synthesis of graphene by the reduction of graphene oxide at room temperature using metal nanoparticles as catalyst. *Carbon*, **2013**, 52, 559–564.
93. Zhou, M. et al. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chem. - A Eur. J.*, **2009**, 15, 6116–6120.
94. Pumera, M. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review. *Electrochem. commun.* **2013**, 36, 14–18.
95. Zhang, Z. et al. Ultrasensitive Label-Free Detection of PNA–DNA Hybridization by Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor Biosensor. *ACS Nano*, **2014**, 8, 2632–2638.
96. Tanwar, S., Mathur, D. Graphene-based nanocomposites as sensing elements for the electrochemical detection of pesticides: a review. *J Solid State Electrochem.* **2021**, 7.
97. Li, J., Lei, W., Xu, Y., Zhang, Y., Xia, M., Wang, F. Fabrication of polypyrrole-grafted nitrogen-doped graphene and its application for electrochemical detection of paraquat, *Electrochim. Acta*, **2015**, 174, 464-471.
98. Li, Y., Zhao, R., Shi L., Han, G., Xiaoa, Y. Acetylcholinesterase biosensor based on electrochemically inducing 3D graphene oxide network/multi-walled carbon nanotube composites for detection of pesticides. *RSC Adv.*, **2017**, 7, 53570-53577.
99. Shams, N., Lim, H.N., Hajian, R. et al. A promising electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for selective detection of herbicide diuron in natural waters. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, 46, 655–666.

100. Sun, J. et al. Electrochemical detection of paraquat based on silver nanoparticles/water-soluble pillar[5]arene functionalized graphene oxide modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 847, 113221.
101. Pop, A., Lung, S., Orha, C., Manea, F. Silver/graphene-modified Boron Doped Diamond Electrode for Selective Detection of Carbaryl and Paraquat from Water. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2018**, 13, 2651 – 2660.
102. Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Quim. Nova*, **2006**, v. 29, p.1318-1325.
103. Paiola, I.F; Faria, A. C. A.; Araújo, D. A. G.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos. *Rev. Virtual Quim.* **2017**, v. 9, p. 953-973.
104. Jallow, M.F.A.; Awadh, D.G.; Albaho, M.S.; Devi, V.Y., Thomas, B.M. Pesticide risk behaviors and factors influencing pesticide use among farmers in Kuwait. *Sci. Total Environ.* **2017**, 574: 490.
105. Brack, W.; Dulio, V., Slobodnik, J. The NORMAN Network and its activities on emerging environmental substances with a focus on effect-directed analysis of complex environmental contamination. *Environ. Sci. Eur.* **2012**, 24(1): 29.
106. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; Van Der Ploeg, M.; Van de Zee, S.E., Ritsema, C.J. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int. Soil Water Cons. Res.* **2015**, 3(1): 57.
107. Melo, R. F. de; Brito, L. T. de LE.; Giongo, V.; Angelotti, F.; Miguel, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. *Embrapa Semiário*, **2010**, cap. 4, 101-136.
108. Baird, C., Cann, M. Química Ambiental, 4a ed. Porto Alegre: *Bookman*, **2011**. p. 438.
109. Rias-Estevez, M.; Lopez-Periago, E.; Martinez-Carballo, E.; Simal-Gandara, J.; Mejuto, J.C., Garcia-Rio, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 123(4): 247.
110. Younes, M., Galal-Gorchev, H. Pesticides in drinking water—A case study. *Food Chem. Toxicol.* **2000**, 38: S87.

111. Galli, A., De Souza, D., Garbellini, G. S., Coutinho, C. F. B., Mazo, L. H., Avaca, L. A., Machado, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Quim. Nova*, **2006**, 29, 105-112.
112. Halfon, E., Galassi, S., Bruggeman, E., Provini, A. Selection of priority properties to assess environmental hazard of pesticides. *Chemosphere*. **1996**, 33, 1543-1562.
113. El Mhammedi, M. A., Bakasse, M., Chtani, A. Electrochemical studies and square wave voltammetry of paraquat at natural phosphate modified carbon paste electrode. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 145, 1-7.
114. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).
115. Serra, A., Domingos, F, Prata, M. M. Intoxicação por Paraquat. *Acta Médica Portuguesa*, **2003**, 16, 25- 32.
116. Kourkouta, L., Monions, A., Iliadis, C., Dalagkosi, P., Ousounakis, P. Papathanadiou, I. The impact of pesticides on health. *Adv. Technol. Innov.* **2018**, p. 1957-1959.
117. Lima, T.; Silva, H. T. D.; Labuto, G.; Simões, F. R.; Codognoto, L. An experimental design for simultaneous determination of carbendazim and fenamiphos by electrochemical method. *Electroanalysis*, **2016**, v. 28, p. 817-822.
118. Bian, L.; Li, C.; Zong, H.; Electrochemical Determination of Carbendazim in Water Base on Carbon Dots Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, **2017**, 12, 3675-3685.
119. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; Introdução a Métodos Cromatográficos, 7ª Edição, *Editores da Unicamp*. Campinas, **1997**.
120. Bi Chen, et al. Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3758–3767
121. Cantwell G. Carson, et al. Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2338–2343.
122. De Camargo, M. N. L. et al. Tuning the electrochemical reduction of graphene oxide: Structural correlations towards the electrooxidation of nicotinamide adenine dinucleotide hydride. *Electrochim. Acta*, **2016**, 197, 194–199.

123. Klet, R. C. et al. Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal–organic frameworks using potentiometric acid–base titration. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 1479-1485.
124. Glover TG, Peterson GW, DeCoste JB, Browe MA. Adsorption of ammonia by sulfuric acid treated zirconium hydroxide. *Langmuir*, **2012**, 28(28), 10478-87.
125. Marcano, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, **2010**, 4, 4806–4814.
126. Yanzi Wu, et al. Postsynthetic modification of copper terephthalate metal-organic frameworks and their new application in preparation of samples containing heavy metal ions. *Micro. Meso. Mater.*, **2015**, 210, 110-115.
127. Stobinski, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **2014**, 195, 145–154.
128. Qian, Y., Vu, A., Smyrl, W. & Stein, A. Facile Preparation and Electrochemical Properties of V₂O₅-Graphene Composite Films as Free-Standing Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A1135–A1140.
129. Johra, F. T., Lee, J. W. & Jung, W. G. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20, 2883–2887.
130. Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. & Sahi, S. V. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Res. Lett.*, **2014**, 9, 1–9.
131. Naderi, Majid. Chapter Fourteen - *Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)*. Steve Tarleton (Ed), Progress in Filtration and Separation, Academic Press, **2015**, 585-608.
132. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, pp. 373-380.
133. Draoui, K., Denoyel, R., Chgoura, M. et al. Adsorption of Paraquat on minerals: A thermodynamic study. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1999**, 58, 597–606.
134. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126 – 1130.
135. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, 8, 235–246.

136. Shang, J. et al. The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 1–8.
137. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **2007**, 143, 47–57.
138. Stankovich, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, 45, 1558–1565.
139. Viinikanoja, A., Wang, Z., Kauppila, J. & Kvarnström, C. Electrochemical reduction of graphene oxide and its in situ spectroelectrochemical characterization. *Phys. Chem.* **2012**, 14, 14003–14009.
140. Kim, S.-G., Park, O.-K., Lee, J. H. & Ku, B.-C. Layer-by-layer assembled graphene oxide films and barrier properties of thermally reduced graphene oxide membranes. *Carbon Lett.* **2013**, 14, 247–250.
141. Kudin, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* **2008**, 8, 36–41.
142. King, A. A. K. et al. A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives. *Nat. Publ. Gr.* **2016**, 6, 1–6.
143. Xavier Díez-Betriu, Susana Álvarez-García, Cristina Botas, Patricia Álvarez, Jorge Sánchez-Marcos, Carlos Prieto, Rosa Menéndez, A. de A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin film. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, 1, 6905–6912.
144. Yang, J., Zhao, F., Zenga, B. One-step synthesis of a copper-based metal–organic framework–graphene nanocomposite with enhanced electrocatalytic activity. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 22060–22065.
145. Shaikh, A., Badrunnessa, M., Firdaws, J., Rahman, M., Pasha, N., & Bakshi, P. A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behaviour of Cu(II) in aqueous medium. *J. Bang. Chem. Soc.*, **2011**, 24(2), 158–164.
146. Doblhofer, K. et al. An EQCM Study of the Electrochemical Copper(II)/Copper(I)/Copper System in the Presence of PEG and Chloride Ions. *J. Electro. Soc.*, **2003**, 150 (10), 657–664.
147. Benari MD Hefter GT. Electrochemical Characteristics of the Copper(II)-Copper(I) Redox Couple in Dimethyl Sulfoxide Solutions. *Aust. J. Chem.*, **1990**, 43, 1791–1801.

148. Toh, H. S., Ambrosi, A., Chua, C. K. & Pumera, M. Graphene oxides exhibit limited cathodic potential window due to their inherent electroactivity. *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 17647–17650.
149. Fic, K., Meller, M. & Frackowiak, E. Interfacial Redox Phenomena for Enhanced Aqueous Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, 5140–5147.
150. Monteiro, M. C.O., Koper, M. T. M. Alumina contamination through polishing and its effect on hydrogen evolution on gold electrodes. *Electrochim. Acta*, **2019**, 325, 134915.
151. Gosser, D.K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms; VCH: New York, NY, USA, **1993**; p. 165.
152. Laviron, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 101, 19-28.
153. Lee, J. Y., Karlin, K. D, Elaboration of copper–oxygen mediated C–H activation chemistry in consideration of future fuel and feedstock generation, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2015**, 25, 184-193.
154. Kim, Eunsuk et al. Superoxo, μ -peroxo, and μ -oxo complexes from heme/O₂ and heme-Cu/O₂ reactivity: Copper ligand influences in cytochrome c oxidase models *Proc. Nat. Aca. Sci.*, **2003**, 100 (7) 3623-3628.
155. De Figueiredo-Filho, L.C.; Baccarin, M.; Janegitz, B.C.; Fatibello-Filho, O. A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, 240, 749–756.
156. Laghrib, F.; Bakasse, M.; Lahrich, S.; El Mhammedi, M. Electrochemical sensors for improved detection of paraquat in food samples: A review. *Mater. Sci. Eng. C*, **2020**, 107, 110349.
157. Largitte, L., Pasquier, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2016**, 109, 495-504.
158. Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., Aydin, S. *Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application*. In: Advanced Sorption Process Applications. Serpil Edebalı (Ed). Intech Open. Selçuk University. **2018**.

159. Oladoja, N. A. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies, *Desalin. Water Treat.*, **2016**, 57:34, 15813-15825.
160. Cardoso, N. F., Pinto, R. B., Lima, E. C., et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination*, **2011**, 269, 1–3, 92-103.
161. Zhao, F., Li, W. Dendrimer/inorganic nanomaterial composites: Tailoring preparation, properties, functions, and applications of inorganic nanomaterials with dendritic architectures. *Sci. China Chem.* **2011**, 54, 286–301.
162. Harmoudi, H. El, Achak, M., Farahi, A., et al. Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. *Talanta*, **2013**, 115, 172-177.
163. Trindade, M. A. G., Bilibio, U., Zanoni, M. V. B. Enhancement of voltammetric determination of quinizarine based on the adsorption at surfactant-adsorbed-layer in disposable electrodes. *Fuel*, **2014**, 136, 201-207.
164. Anandhakumar, S.; Chandrasekaran, M., Noel, M. Anodic oxidation of chlorophenols in micelles and microemulsions on glassy carbon electrode: the medium effect on electroanalysis and electrochemical detoxification. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, 40(2): 303.
165. Narmadha, M., Noel, M., Suryanarayanan, V. Relative deactivation of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media containing substituted phenols–Voltammetric and surface morphologic studies. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 655(2): 103.
166. Mocak, J.; Bond, A.M.; Mitchell, S.; Scollary, G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 297–328.
167. Brasil. Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de setembro de 2017. *Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde*. Brasília, DF, setembro **2017**.

APÊNDICE

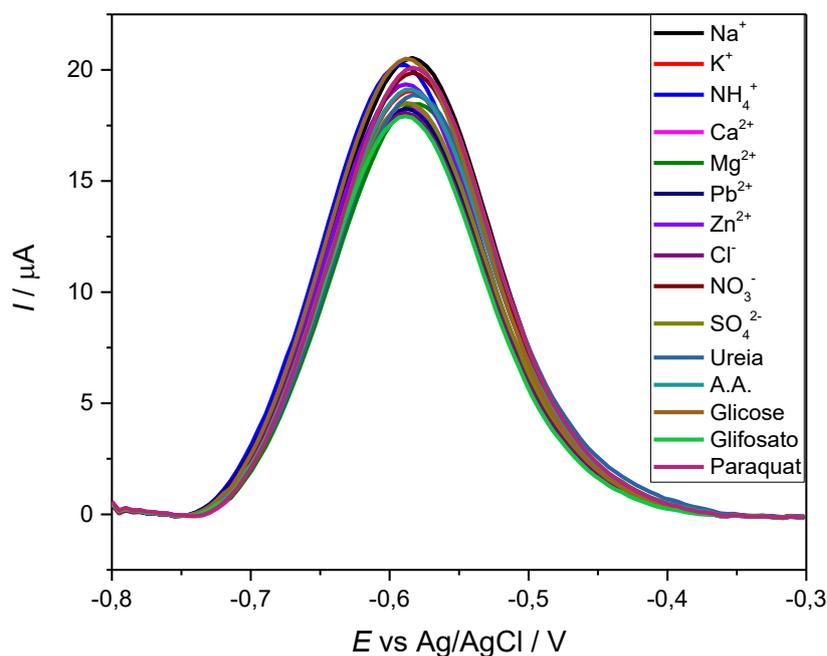


Figura I. Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 15,00 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 sem O₂, para 3,0 μmol L⁻¹ de paraquat na presença de diferentes espécies interferentes na concentração de 30,0 μmol L⁻¹ utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50 \text{ ms}$ (faixa de potencial de faixa de -0,8 a -0,3 V).

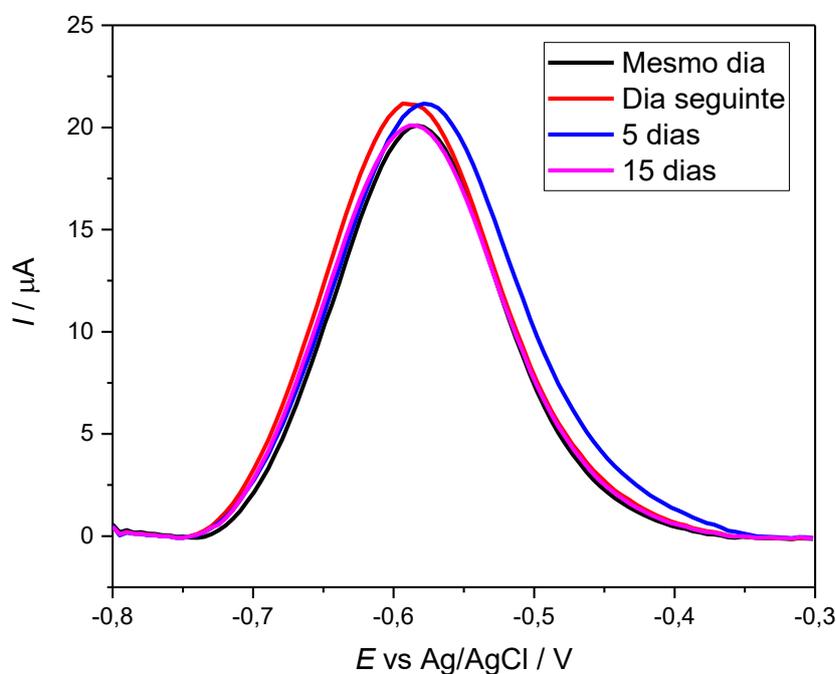


Figura II. Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em 15,00 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 sem O₂, para 3,0 μmol L⁻¹ de paraquat obtidos no experimento de tempo de estocagem do eletrodo, utilizando os parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50 \text{ ms}$ (faixa de potencial de faixa de -0,8 a -0,3 V).

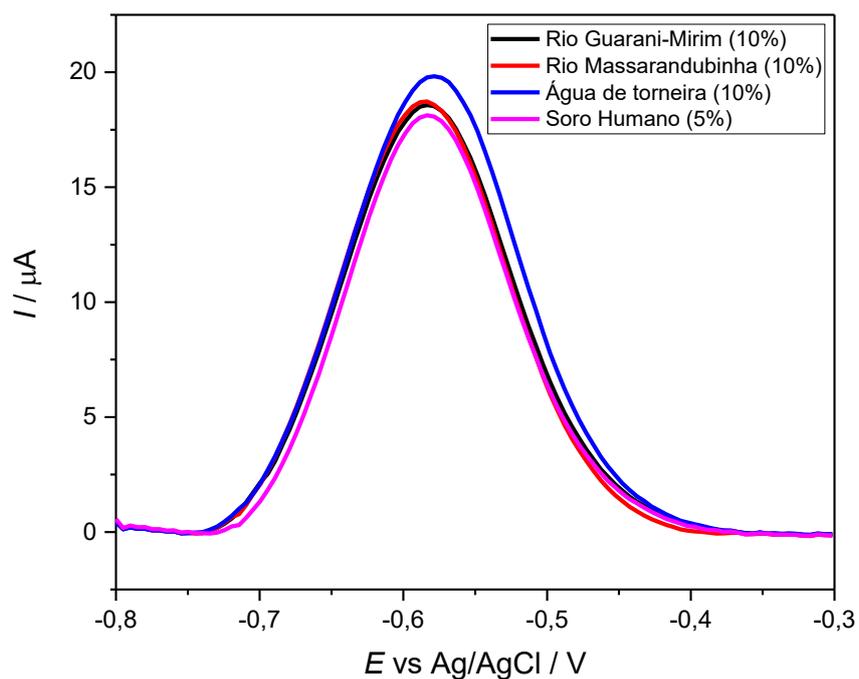


Figura III. Voltamogramas de DPV para Au/rGO/CuMOF, em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 sem O_2 , para $2,50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de paraquat na presença de 10% de volume de amostra de água de rios e torneira e 5% de volume de amostra de soro humano. Parâmetros otimizados: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $mt = 50\text{ms}$ (faixa de potencial de faixa de $-0,8$ a $-0,3 \text{ V}$).