



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Marcos Andriola Gross

Tese de Doutorado

**Nanocompósitos de Óxido de Ferro e Óxido de Grafeno: Síntese, Caracterização e
Aplicação em Sensores Voltamétricos para Detecção de Bisfenol A**

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Brasília-DF

2020

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me proporcionar condições para concluir este trabalho.

À minha família, em especial à minha amada esposa Stefany Salcedo por estar ao meu lado e me apoiar em todas as minhas decisões. Ao meu amado filho Marcelo Gross, minha maior alegria.

Aos meus queridos e amados pais Denise Andriola e Carlos Gross por terem sempre me apoiado emocional e financeiramente e estarem ao meu lado durante toda a caminhada.

Ao professor e amigo Leonardo Paterno, por toda a brilhante orientação e infinita dedicação que teve comigo durante todos estes anos, desde a minha iniciação científica até a finalização de meu doutorado.

Aos meus amigos da UnB e à família LabPolN, especialmente à professora Maria José, Afonso Gabriel, Priscila Rios, Ítalo Costa, Camila Ribeiro, Alan Baggio, Caio Coradi, Bárbara Jovito, Rodolfo Breves, Emiliano Gomes, Jéssica Delavechia, Michele Avila, Cleber Filomeno, Saulo Lucas, Ademar Dourado e Evaristo Oliveira, por toda a camaradagem.

Ao professor Alex Cortez pela disponibilidade do seu Laboratório para a realização das medidas de potencial zeta.

Aos professores Sanclayton Moreira, Fernando Sodré e Marcelo Pereira, pelas imprescindíveis contribuições para o meu trabalho, especialmente para a publicação do meu artigo.

Aos amigos da Georgia Southern University-EUA, professores Rafael Quirino e Matthew Flynn, pela oportunidade proporcionada, e a Khristal Monroe e Shane Hawkins, principalmente pelas análises de microscopia eletrônica e análise elementar. Também, aos amigos da Escola Politécnica da USP, professor Fernando Fonseca e sua equipe, pela parceria.

Ao técnico Alan Mól pelas medidas de cromatografia líquida de alta resolução HPLC/UV

À Universidade de Brasília, CNPq, CAPES e FapDF pelo apoio financeiro e material.

*Dedico este trabalho aos meus pais Denise e Carlos,
À minha esposa Stefany,
Ao meu filho Marcelo*

Resumo

Neste trabalho é proposta a síntese e caracterização estrutural de nanocompósitos de óxido de ferro (ION) e óxido de grafeno (GO) e sua aplicação em sensores voltamétricos para a detecção de bisfenol A (BPA) em amostras de papel térmico e água de lago. Os nanocompósitos são produzidos pela síntese *in situ* de ION na presença de GO, via reação redox de íons Fe^{2+} e GO em meio alcalino com proporções variadas Fe^{2+}/GO . A estrutura e a morfologia são caracterizadas por espectroscopias UV-Vis, Raman, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons de área selecionada (SAED) e medidas de potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico (DH). Observa-se que as folhas de GO são decoradas com ION esféricas, sendo estas compostas pelas fases magnetita (Fe_3O_4) e maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Observa-se também a redução da fase GO para óxido de grafeno reduzido (RGO). Para avaliar a aplicação em sensores, os nanocompósitos ION-RGO são depositados sobre substratos de quartzo e de vidro condutor tipo ITO pela técnica de automontagem camada por camada (ou *layer-by-layer*, LbL). A partir dos espectros de UV-Vis, medidas de espessura por microscopia de força atômica (AFM) e análise elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), constata-se que a massa de ION-RGO adsorvida aumenta exponencialmente com o número de imersões do substrato na suspensão do nanocompósito. Os experimentos de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) do eletrodo de ITO modificado com o filme de nanocompósito mostram uma correlação entre carga, área eletroativa e rugosidade superficial. O eletrodo modificado exerce forte efeito eletrocatalítico na oxidação do BPA, o qual é atribuído à oxidação prévia da superfície do ION para formar Fe^{3+} seguida pela condução dos elétrons pela fase RGO. Sob condições otimizadas de voltametria de pulso diferencial (VPD), o sensor proposto apresenta três faixas lineares de trabalho: 0,09-1,17 ($r^2 = 0,999$), 1,17-3,81 ($r^2 = 0,995$) e 3,81-8,20 ($r^2 = 0,998$), e limite de detecção (LD) de 15 nmol L^{-1} . O sensor pode ser usado por pelo menos 20 medidas consecutivas com perda de sensibilidade inferior a 15%. A determinação de BPA em uma amostra de papel térmico não mostra diferença (a 95% de confiança) entre aquela realizada com o sensor e HPLC/UV. A resposta do sensor não é influenciada pela composição da matriz nem por outros poluentes emergentes. O sensor a base de ION-RGO é promissor para a detecção de BPA em diferentes matrizes. Palavras-chave: bisfenol A; eletrocatalise; nanopartículas de óxido ferro; óxido de grafeno reduzido; sensor voltamétrico; papel térmico.

Abstract

In this work we proposed the synthesis and structural characterization of iron oxide (ION) and reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites and their application in voltammetric sensors for the detection of bisphenol A (BPA) in thermal paper and lake water samples. The nanocomposites are produced by the *in situ* synthesis of ION in the presence of GO, by means of redox reaction between Fe^{2+} ions and GO in alkaline medium with varying proportions Fe^{2+}/GO . The structure and morphology are characterized by UV-Vis, Raman spectroscopies, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron diffraction of the selected area (EDSA) and zeta potential measurements and hydrodynamic diameter (HD). It is observed that the GO sheets are decorated with spherical ION, which are composed by a mixture of both magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). It is also observed the reduction of GO phase to reduced graphene oxide (RGO), with charge-transfer from the ION. In order to evaluate the application in sensors, the ION-RGO nanocomposites are deposited on quartz and conductive glass (ITO) using the layer-by-layer (LbL) technique. From the UV-Vis spectra, thickness measurements by atomic force microscopy (AFM) and elementary analysis by energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS), one can observe that the mass of adsorbed ION-RGO increases exponentially with the number of successive immersions of the substrate in the nanocomposite suspension. The cyclic voltammetry (VC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments of the ITO electrode modified with the film show a correlation between charge and electroactive area and surface roughness. The electrode exhibits strong electrocatalytic effect toward BPA oxidation, which is made possible by the oxidation of the ION surface to produce Fe(III) after scanning the electrode potential from below 0 V (vs Ag/AgCl) and followed by the RGO phase conducting the transferred electrons. Under optimized conditions of differential pulse voltammetry (VPD), the proposed electrode shows three linear working ranges: 0,09-1,17 ($r^2 = 0,999$), 1,17-3,81 ($r^2 = 0,995$) e 3,81-8,20 ($r^2 = 0,998$) and limit of detection of 15 nmol L^{-1} . The electrode can be used for at least twenty consecutive runs, when it loses less than 15% of sensitivity. Determination of BPA in a thermal paper sample shows no difference (at 95% confidence level) between the proposed electrode and HPLC/UV. The electrode was not influenced by the matrix composition nor by other emerging pollutants.

Key words: bisphenol A; electrocatalysis; iron oxide nanoparticles; reduced graphene oxide; voltammetric sensor; thermal paper.

Lista de equações

Equação 1. Reação de síntese de Fe ₃ O ₄ NP por co-precipitação.....	11
Equação 2. Reação de oxidação das Fe ₃ O ₄ NP para formar 6γ-Fe ₂ O ₃	12
Equação 3. Lei de Bragg.....	31
Equação 4. Equação de Scherrer	32
Equação 5. Equação geral para a determinação de L _a para amostras de grafeno por espectroscopia Raman.	46
Equação 6. Reação de redução da fase óxido de ferro para formar íons Fe ²⁺ em meio aquoso.....	58
Equação 7. Reação de redução de oxidróxidos de ferroxidriita (δ-FeOOH).....	58
Equação 8. Reação de formação/dissolução de fosfato de ferro (FePO ₄)	58
Equação 9. Cálculo da carga (Q) abaixo dos picos de redução	59
Equação 10. Reação de conversão eletroquímica de ferri/ferrocianeto Fe(CN) ₆ ^{3-/4-}	62
Equação 11. Equação de Randles-Sevick.....	65
Equação 12. Relação entre R _{CT} e k ⁰	68
Equação 13. Equação de Tafel.	70
Equação 14. Equação de Laviron	71
Equação 15. Relação entre i e v ^{1/2} para processos de eletrodo irreversíveis	71
Equação 16. Cálculo de RSD	87
Equação 17. Cálculo de LD.....	89
Equação 18. Cálculo de LQ.....	89
Equação 19. Cálculo de S _{Y/X}	89
Equação 20. Cálculo de t	93
Equação 21. Cálculo da recuperação.....	94

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura química do Bisfenol A.....	4
Figura 2. Sinal de excitação para a voltametria de pulso diferencial. Adaptado de ref ¹⁸ .	5
Figura 3. Estrutura química do grafeno. Imagem conceitual mostrando os sítios de transferência eletrônica do grafeno. Adaptado de ref ³³ .	7
Figura 4. Estrutura do GO. Adaptado de ref ³⁴ .	8
Figura 5. Mecanismo de redução química com hidrazina proposto por Stankovich. Adaptado de ref ⁴⁵ .	9
Figura 6. Estrutura cristalina da magnetita (esquerda) e da maguemita (direita). As esferas pretas, verdes e vermelhas, representam os íons de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e O ²⁻ , respectivamente. Adaptado de ref ⁵⁰ .	10
Figura 7. Esquema da distribuição de momentos de spin para a magnetita. Adaptado de ref ⁵² .	11
Figura 8. Mecanismos de condensação de complexos de ferro hidroxilado. Aquohidroxi e oxohidróxido complexos condensam via olação e oxolação, respectivamente. Adaptado de ref ⁵⁵ .	12
Figura 9. Ilustração esquemática da formação do nanocompósito ION-RGO por meio de um método de deposição química <i>in situ</i> de uma etapa. Adaptado de ref ⁶⁷ .	14
Figura 10. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. 1 e 3 representam as soluções/suspensões dos materiais de deposição; 2 e 4 são as soluções de enxágue. Adaptado de ref ⁷¹ .	15
Figura 11. Fotografia digital da suspensão coloidal das ION-RGO5:1.....	24
Figura 12. (a) Fórmula estrutural dos materiais empregados e (b) ilustração esquemática da deposição LbL.....	25
Figura 13. Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões de GO (0,017 g L ⁻¹), RGO (0,016 g L ⁻¹), ION (0,017 g L ⁻¹) e ION-RGO nas proporções 1:1 (0,015 g L ⁻¹), 3:1 (0,017 g L ⁻¹) e 5:1 (0,014 g L ⁻¹).....	30
Figura 14. Difractogramas de raios X de GO, RGO, ION e para os nanocompósitos ION-RGO nas proporções 5:1, 3:1, 1:1.	32
Figura 15. Imagens MET das amostras (a) GO, (b) ION, ION-RGO nas proporções (c) 1:1, (d) 3:1 (e) 5:1 e (f) micrografia de alta resolução de uma partícula de IONRGO 5:1.	34

Figura 16. Imagem de SAED para a amostra ION-RGO 5:1: 1: 220, 2: 311, 3: 400, 4: 422, 5: 511 e 6: 440. Distribuição de diâmetros das (b) ION e ION-RGO nas proporções (c) 3:1 e (d) 5:1.	35
Figura 17. Curvas TG do (i) GO, (ii) RGO e (iii) ION obtidas em ar sintético (10 mL min ⁻¹) a taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	37
Figura 18. Curvas TG dos nanocompósitos ION-RGO nas proporções (i) 1:1, (ii) 3:1 e (iii) 5:1 obtidas em ar sintético (10 mL min ⁻¹) a taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	37
Figura 19. Curva de potencial zeta (ζ) vs. pH das suspensões aquosas de (i) GO, (ii) RGO e (iii) ION. O ponto de intersecção entre as linhas pontilhadas vertical e horizontal indica o PI das suspensões de RGO e ION.	39
Figura 20. Curva de potencial zeta (ζ) vs. pH das suspensões aquosas dos nanocompósitos ION-RGO nas proporções (i) 1:1, (ii) 3:1 e (iii) 5:1. O ponto de intersecção entre as linhas pontilhadas vertical e horizontal indica o PI das suspensões das ION-RGO 3:1 e 5:1.	40
Figura 21. Espectro Raman de primeira ordem deconvoluído para a amostra ION-RGO 5:1. Cada curva representa uma banda: D* (vermelha), D (verde), D' (azul), G (magenta) e D'' (ciano escuro). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.	42
Figura 22. Espectro Raman de segunda ordem deconvoluído para a amostra ION-RGO 5:1. Cada curva representa uma banda: 2D (vermelha), D+D' (verde) e 2D' (azul). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.	43
Figura 23. Espectro Raman enfatizando a região característica do óxido de ferro para a amostra ION-RGO 5:1. As curvas vermelhas são atribuídas aos modos de simetria E _g , T _{2g} ² e A _{1g} da Fe ₃ O ₄ , enquanto que as curvas azuis se referem aos modos de simetria T _{2g} e A _{1g} da γ -Fe ₂ O ₃	44
Figura 24. Espectros Raman de primeira ordem para as amostras de GO, ION-RGO nas proporções 1:1, 3:1, 5:1 e RGO. Cada curva representa uma banda: D* (vermelha), D (verde), D' (azul), G (magenta) e D'' (ciano escuro). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.	45
Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de PDAC/ION-RGO5:1. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 260 nm em função do número de bicamadas.	48

Figura 26. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (a) (PDAC/RGO)-10 (b) (ION/PSS)-10 (c) (ION/RGO)-10 e (PDAC/ION-RGOX:1+)-10 nas proporções (d) 1:1, (e) 3:1 e (f), 5:1.....	50
Figura 27. Micrografias de MEV dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1)-n com (a) 1, (b), 3, (c) 5, (d), 7, (e) 10, (f) 15 e (g) 20 bicamadas.	51
Figura 28. (a) Espessura, (b) rugosidade e (c) razão atômica Fe/Si dos filmes PDAC/ION-RGO+ vs. n (1 a 20). As linhas contínuas em (b) indicam a tendência dos valores de rugosidade com n.	53
Figura 29. Espectros Raman das amostras de ION-RGO 5:1 na forma de pó e filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-10.	55
Figura 30. Espectros Raman dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n (n = 1 a 20).....	56
Figura 31. I_D e I_G para os filmes PDAC/ION-RGO5:1+ vs. n (n = 1 a 20). As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de I_D e I_G com n.....	56
Figura 32. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 iniciando a varredura em sentido (ii) catódico e (iii) anódico.	58
Figura 33. Voltamogramas dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com (i) 1, (ii) 3, (iii) 5, (iv) 7, (v) 10, (vi) 15 e (vii) 20 bicamadas. O gráfico inserido apresenta a variação de Q e rugosidade em função de n, com as linhas contínuas indicando a tendência destes valores.....	60
Figura 34. Voltamogramas do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 obtidos após 7 ciclos de varredura. O gráfico inserido apresenta a variação de J em -0,12 V e 0,4 V em função do número de ciclos, com linhas contínuas indicando a tendência destes valores.....	60
Figura 35. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 nas velocidades de varredura de (i) 5, (ii) 10, (iii) 25, (iv) 50, (v) 75 e (vi) 100 $mV s^{-1}$.62	
Figura 36. ΔE_p em função de $\log v$ para os eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de ΔE_p	63
Figura 37. J_{pa} e (b) J_{pc} em função de $v^{1/2}$ dos eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de J.	64

Figura 38. Variação de % Real e Rugosidade dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n em função do número de bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores em relação ao número de bicamadas.....	66
Figura 39. Gráficos de Nyquist para os eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas indicam a tendência dos pontos. Circuito de Randles inserido.	68
Figura 40. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO+)-10 nas velocidades de varredura de (i) 50, (ii) 75, (iii) 100, (iv) 200, (v) 300 e (vi) 400 mV s ⁻¹ . (b) Variação da J _{pa} em função de v ^{1/2} . (c) Gráfico de Tafel na velocidade de 50 mV s ⁻¹ . (d) Dependência E _{pa} em relação a ln v.	70
Figura 41. Mecanismo de reação de oxidação do BPA. Adaptado de ref ²³	72
Figura 42. Gráficos de Nyquist para os eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com (i) 1, (ii) 3, (iii) 5, (iv) 7, (v) 10, (vi) 15, e (vii) 20 bicamadas. As linhas contínuas indicam a tendência dos pontos. Circuito equivalente inserido.....	73
Figura 43. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em diferentes pH.	75
Figura 44. Variação de J _{pa} e E _{pa} do BPA com o pH.	76
Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos de (i) ITO e modificados com filmes de (a) (ii e iii) (PDAC/RGO)-10, (b) (iv e v) (ION/RGO)-10, (c) (vi e vii) (PDAC/ION-RGO3:1)-10 e (d) (viii e ix) (PDAC/ION-RGO5:1)-10. As curvas vermelhas representam os eletrodos com camada terminal positiva.	77
Figura 46. Comparação entre (a) J _{pa} e (b) E _{pa} para as arquiteturas de (i e ii) (PDAC/RGO)-10, (iii e iv) (PDAC/ION-RGO3:1)-10, (v e vi) (ION/RGO)-10 e (vii e viii) (PDAC/ION-RGO5:1)-10. As barras vermelhas representam as arquiteturas de filme com camada terminal positiva.....	78
Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 com Δt = (i) 25, (ii) 50 e (iii) 100 ms.....	79
Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 com ΔE = (i) 10, (ii) 25, (iii) 40, (iv) 50 e (v) 75 mV.....	80
Figura 49. J _{pa} e W _{1/2} para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em função de ΔE.	80
Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 utilizando diferentes velocidades de varredura.	81

Figura 51. Fotografia digital dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n (n = 1 a 20) depositados sobre substratos de ITO.	82
Figura 52. Variação de J_{pa} com o número de bicamadas para o eletrodo de ITO(PDAC/ION-RGO5:1+)-n.	83
Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 iniciando a varredura em (i) -0,4, (ii) 0,0 e (iii) 0,2 V.	84
Figura 54. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 para a (i) primeira varredura, (ii) segunda varredura, sem etapa de condicionamento e (iii) após a etapa de condicionamento.	85
Figura 55. J_{pa} para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em função de (a) E_{ac} aplicado por 30 s e de (b) tempo de acumulação com potencial aplicado de 0,1 V.	86
Figura 56. J_{pa} para dois eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 fabricados em lotes distintos em função do número de leituras.	88
Figura 57. Voltamogramas de pulso diferencial do BPA nas concentrações de (i) 0,09; (ii) 0,28; (iii) 0,47; (iv) 0,56; (v) 1,03; (vi) 1,49; (vii) 1,95; (viii) 2,35; (ix) 3,53; (x) 4,70; (xi) 5,87 and (xii) 8,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ adquiridos com o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10.	90
Figura 58. Curva analítica (J_{pa} vs. [BPA]).	90
Figura 59. (a) Voltamograma de pulso diferencial adquirido com o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 pela adição de 100 μL de extrato de papel à célula eletroquímica contendo 25 mL de PBS 0,1 mol L^{-1} pH 6. (b) Cromatograma HPLC do extrato de papel diluído cinco vezes com acetonitrila. (c) Cromatogramas HPLC do BPA nas concentrações de (i) 11,79, (ii) 58,97, (iii) 117,94, (iv) 176,91 e (v) 235,88 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (d) Curva analítica (Área do pico vs. [BPA]).	93

Lista de tabelas

Tabela 1. Descrição e código das amostras.	26
Tabela 2. Coeficientes de absorvidade ($L g^{-1} cm^{-1}$) dos nanomateriais.....	31
Tabela 3. Valores de PI, DH e PDI das suspensões coloidais de GO, RGO, ION e ION-RGO 1:1, 3:1 e 5:1.....	41
Tabela 4. Posições das bandas D*, D', G e D'', razão I_D/I_G e L_a para os nanomateriais.	46
Tabela 5. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos de ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n (n = 1 a 20) em $Fe(CN)_6^{-3/4}$	69
Tabela 6. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n (n = 1 a 20) em BPA.	73
Tabela 7. Parâmetros experimentais de voltametria de pulso diferencial.	87
Tabela 8. Comparação entre diferentes sensores para determinação de BPA.....	91
Tabela 9. Efeitos de interferência na detecção de BPA $0,5 \mu mol L^{-1}$ in PBS $0,1 mol L^{-1}$ pH 6.	92
Tabela 10. Resultados para a detecção de BPA em amostras de recibo de papel térmico e água do lago.	94

Lista de abreviaturas e siglas

- AFM – Microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*)
- Au-NP – Nanopartículas de ouro
- AuPt-NP - Nanopartículas de ouro e platina
- BPA – Bisfenol A (do inglês *Bisphenol A*)
- CA – Cronoamperometria
- CB/ μ PAD – Eletrodo à base de papel modificado com negro de fumo (do inglês *Carbon Black-Modified Paper Based Electrode*)
- CS – Quitosana (do inglês *Chitosan*)
- CuPc – Ftalocianina de cobre
- CVD - Deposição Química por Vapor (do inglês *Chemical Vapor Deposition*)
- DH – Diâmetro hidrodinâmico
- DPtN – Nanopartículas de platina dendríticas mesoporosas (do inglês *Dendritic Mesoporous Platinum Nanoparticles*)
- DRX – Difractometria de raios X
- EDC – Desregulador do sistema endócrino – (do inglês *Endocrine Disruptor Chemical*)
- EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)
- EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
- ELISA - Ensaio imunossorvente ligado a enzima (do inglês *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*)
- ETA – Estação de tratamento de água
- ETE - Estação de tratamento de efluentes
- EU – União Europeia (do inglês *European Union*)
- FICL - Quimioluminescência por injeção de fluxo (do inglês *Flow Injection Chemiluminescence*)
- Fe₃O₄-NP - Nanopartículas de magnetita
- γ -Fe₂O₃-NP - Nanopartículas de maguemita
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- GCE – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês *Glassy Carbon Electrode*)
- SPCE – Eletrodo impresso de carbono (do inglês *Screen Printed Carbon Electrode*)

GCPE – Eletrodo de pasta de carbono vítreo (do inglês *Glassy Carbon Paste Electrode*)
GN – Grafeno
GO – Óxido de grafeno (do inglês *Graphene Oxide*)
GrO – Óxido de grafite (do inglês *Graphite Oxide*)
GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês *Gas Chromatography*)
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High Performance Liquid Chromatography*)
IL – Líquido iônico (do inglês *Ionic Liquid*)
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ION – Nanopartículas de óxido de ferro (do inglês *Iron Oxide Nanoparticles*)
ION-RGO – Nanocompósitos a base de ION e RGO
IRM – Imageamento por ressonância magnética
ITO – Óxido de estanho dopado com índio (do inglês *Indium-doped Tin Oxide*)
LbL – Camada por camada (do inglês *Layer-by-layer*)
LD – Limite de detecção
LME – Limite de Migração Específica
LQ – Limite de quantificação
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MS – Espectrometria de massas (do inglês *Mass Spectrometry*)
 μ PAD – Dispositivos microfluídicos baseados em papel (do inglês *paper-based microfluidics devices*)
MWCNT - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês *Multiwalled Carbon Nanotubes*)
N-GS – Folhas de grafeno dopado com nitrogênio (do inglês *Nitrogen-Doped Graphene Sheets*)
PDAC – Hidrocloro de poli(dialildimetil amônio)
PGE – Eletrodo de lápis de grafite (do inglês *Pencil Graphite Electrode*)
PSS – Poli(estireno sulfonato de sódio)
PVA – Poli(vinil álcool)
RGO – Óxido de grafeno reduzido (do inglês *Reduced Graphene Oxide*)
RSD – Desvio padrão relativo (do inglês *Relative Standard Deviation*)

SAED - Difração de elétrons de área selecionada (do inglês *Selected Area Electron Diffraction*)

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês *Square Wave Voltammetry*)

TGA – Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*)

U.A. – Unidades arbitrárias

UV-Vis – Ultravioleta e visível

VC – Voltametria cíclica

VPD – Voltametria por pulso diferencial

ZnO-NP – Nanopartículas de óxido de zinco

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão da literatura	3
2.1	Desreguladores endócrinos e Bisfenol A.....	3
2.2	Métodos de detecção de BPA.....	4
2.3	Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO).....	6
2.4	Nanopartículas de magnetita e maguemitita.....	9
2.5	Propriedades e aplicações de sistemas híbridos ION/RGO.....	13
2.6	Filmes automontados ION-RGO.....	15
3	Objetivos.....	18
3.1	Objetivo geral	18
3.2	Objetivos específicos.....	18
4	Materiais e Métodos.....	19
4.1	Reagentes e soluções	19
4.2	Limpeza dos substratos.....	21
4.3	Preparo das ION	21
4.4	Preparo do GO.....	22
4.5	Preparo do RGO	22
4.6	Preparo dos nanocompósitos ION-RGO	22
4.7	Deposição dos filmes via LbL e preparação dos eletrodos modificados.....	24
4.7	Caracterização dos nanomateriais	26
4.8	Caracterização dos filmes.....	27
4.9	Caracterização eletroquímica dos eletrodos	27
4.10	Preparo de amostras reais e HPLC/UV	28
5	Resultados e discussão.....	29
5.1	Caracterização dos nanomateriais	29
5.1.1	Espectroscopia de absorção no UV-Vis	29

5.1.2	Difratometria de raios X (DRX).....	31
5.1.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET-SAED).....	33
5.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	35
5.1.5	Potencial zeta (ζ) e diâmetro hidrodinâmico (DH).....	38
5.1.6	Espectroscopia Raman.....	41
5.2	Caracterização dos filmes.....	46
5.2.1	Espectros UV-Vis.....	46
5.2.2	Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	49
5.2.3	Espectros Raman.....	54
5.3	Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	57
5.3.1	Identificação dos processos eletroquímicos.....	57
5.3.2	Caracterização eletroquímica dos eletrodos em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$	61
5.3.3	Caracterização eletroquímica dos eletrodos em BPA.....	69
5.4	Otimização das condições experimentais para a determinação de BPA.....	74
5.4.1	Influência do pH.....	74
5.4.2	Seleção do eletrodo de trabalho.....	76
5.4.3	Influência das condições de pulso.....	78
5.4.4	Influência do número de bicamadas.....	82
5.4.5	Influência do potencial inicial de varredura.....	83
5.4.6	Avaliação do condicionamento do eletrodo.....	84
5.4.7	Potencial e tempo de acumulação.....	86
5.5	Validação do sensor.....	87
5.5.1	Repetibilidade e reprodutibilidade.....	87
5.5.2	Faixa linear de trabalho, limite de detecção e quantificação.....	88
5.5.3	Seletividade.....	91
5.5.4	Aplicação prática do sensor.....	92

6	Conclusões	95
7	Perspectivas	97
8	Referências.....	98
9	Anexos	109
10	Artigo publicado da tese.....	116

1 Introdução

Os nanocompósitos a base de nanopartículas de óxidos metálicos, polímeros e nanoestruturas de carbono têm sido empregados como camada ativa em dispositivos sensores para a detecção e quantificação de compostos químicos conhecidos como os desreguladores endócrinos (EDC)¹. A água de consumo pode conter essas substâncias e que mesmo em baixas concentrações, na faixa de ng L^{-1} , representam riscos à saúde. Dentre estas, o bisfenol A (BPA), presente em formulações de embalagens plásticas, é lançado no meio ambiente, águas superficiais e sedimentos, podendo causar sérios danos aos organismos terrestres e à vida aquática^{1,2}. A literatura propõe metodologias variadas visando à detecção e quantificação do BPA no meio ambiente, sendo que as técnicas comumente usadas são a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS) e espectroscopia de fluorescência, além de técnicas eletroquímicas como a voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (SWV)³⁻⁶. Estas últimas se baseiam no emprego de eletrodos modificados por nanopartículas imobilizadas com enzimas e anticorpos⁶.

No caso dos métodos eletroquímicos, as pesquisas mais recentes têm focado no aumento da sensibilidade e diminuição do limite de detecção (LD) com o uso de eletrodos modificados com nanoestruturas. Estes oferecem uma alternativa mais barata, simples e que propiciam maior sensibilidade e especificidade, além da possibilidade de medidas em campo. Por exemplo, nanopartículas de óxido de ferro (ION) e óxido de grafeno (GO) apresentam custo inferior aos respectivos similares como as nanopartículas de metais nobres e os nanotubos de carbono. O GO, obtido a partir da esfoliação oxidativa do grafite, preserva muitas das propriedades desejáveis do seu material de partida, o grafeno. Além disso, por conter grupos funcionais hidroxila, carboxila e epóxi, o GO é capaz de formar suspensões estáveis em meio aquoso, o que torna a sua síntese e processamento mais econômicos e ambientalmente mais amigável. Além disso, o GO pode ser diretamente empregado na síntese de nanocompósitos a base de ION e óxido de grafeno reduzido (RGO) por meio de uma abordagem *in situ*. Dentre as vantagens desse método, destaca-se a possibilidade de se produzir, em uma única etapa, ION e RGO. Este último serve como plataforma de ancoragem das ION. Além disso, esta rota demanda pouco consumo de energia, pois é realizada em temperatura ambiente. O produto obtido na forma de uma suspensão estável pode ser empregado na

1. Introdução

deposição de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem (LbL), a base para a construção dos eletrodos supracitados. O uso combinado das ION e RGO resulta em um material com propriedades magnéticas e semicondutoras promissoras para aplicação em diversas áreas, em particular o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar, pela primeira vez, eletrodos modificados com um nanocompósito a base de ION-RGO na forma de filmes finos pela técnica LbL, visando propor uma metodologia eletroanalítica de baixo custo para a determinação e quantificação de BPA em amostras de papel térmico e água de lago. A escolha pela água do lago Paranoá se justifica pelo fato de que parte da água de consumo de Brasília é retirada deste lago.

A seguir será apresentada uma revisão da literatura resumida sobre EDC, BPA, GO e ION, seu processamento na forma de nanocompósitos e aplicações como sensores para poluentes, além dos princípios da técnica LbL. Posteriormente, serão apresentados os objetivos e os resultados alcançados. Ao final, são apresentadas as conclusões e as perspectivas.

2 Revisão da literatura

2.1 Desreguladores endócrinos e Bisfenol A

Nas últimas décadas, um número crescente de substâncias orgânicas de origem natural e sintética foram detectadas em águas superficiais, como estuários, lagos e rios e também em matrizes ambientais sólidas, incluindo sedimentos e amostras biológicas. Tais substâncias são comumente chamadas de poluentes emergentes e incluem pesticidas, plastificantes, compostos antibacterianos, hormônios, fármacos, drogas ilícitas e produtos para cuidados naturais². A presença destes contaminantes nesses corpos d'água tem sido recorrente, pois estes recebem a maioria dos poluentes liberados no meio ambiente. Dentre as possíveis fontes de poluição estão a deposição atmosférica, lixiviação de compostos do solo, drenagem pluvial em áreas rurais e urbanas, entre outros. Muitos destes poluentes não são completamente eliminados pelos processos atualmente empregados nas Estações de tratamento de efluentes (ETE) e Estações de tratamento de água (ETA). Mesmo em países com saneamento adequado, contaminantes emergentes são comumente encontrados em rios, lagos e outras águas superficiais e eventualmente em água potável².

Os efeitos dos contaminantes emergentes sobre a saúde humana não são totalmente conhecidos, mas alguns estudos apontam que eles podem atuar como desreguladores endócrinos (EDC). Os EDC são uma categoria de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino, responsável pelo desenvolvimento, crescimento, reprodução e comportamento de seres humanos e de animais. Segundo a União Europeia, essa interferência pode ocorrer com os EDC imitando a ação de um hormônio produzido naturalmente pelo sistema endócrino, bloqueando receptores hormonais e afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção de hormônios⁷.

O 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, conhecido popularmente como bisfenol A (BPA), está entre as substâncias conhecidas como EDC. Sua estrutura química é apresentada na Figura 1. O BPA é comumente utilizado como matéria prima na produção de materiais poliméricos, especialmente poli(carbonato) e resina epóxi, e está presente em uma gama de produtos usados como recipientes para alimentos e bebidas, como latas, embalagens e garrafas⁸. A atividade industrial resulta na descarga de BPA como um resíduo no sistema de água, o que significa que o BPA é encontrado em efluentes aquáticos, subterrâneos e superficiais⁹. Além disso, é comumente empregado na indústria do papel térmico, sendo usado como revelador de cor em recibos emitidos

2. Revisão da literatura

por caixas registradoras, terminais bancários e máquinas de cartão¹⁰. Como resultado, o BPA pode ser liberado e transferido para a pele, uma vez que a maioria das pessoas entra em contato diário com estes produtos. A preocupação com o BPA aumentou a partir de 2011, ano em que a Diretiva 2011/8 da União Europeia (EU) de 28 de Janeiro de 2011 proibiu a fabricação de mamadeiras contendo BPA na EU devido aos seus efeitos estrogênicos em bebês¹¹. Além disso, o BPA tem sido associado a câncer de próstata e mama, defeitos congênitos, aborto espontâneo, obesidade, desenvolvimento prematuro em meninas, infertilidade, entre outras condições¹². Diante disto, a elaboração de processos que permitam a detecção e o controle do BPA no meio ambiente desempenha um papel importante.

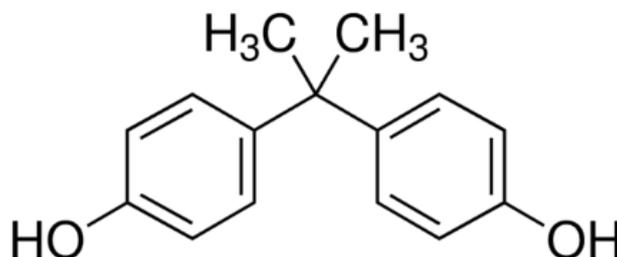


Figura 1. Estrutura química do Bisfenol A.

2.2 Métodos de detecção de BPA

A técnica mais amplamente empregada na detecção do BPA é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)³, devido à sua sensibilidade, especificidade e resposta rápida. No entanto, desde 2013 o número de métodos baseados em cromatografia líquida cresceu acentuadamente devido aos seus baixos limites de quantificação, tais como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectroscopia de massas (HPLC-MS)⁴. Outros métodos, como a quimiluminescência por injeção em fluxo⁵ e ensaio imunossorvente ligado a enzima (ELISA)¹³ foram desenvolvidos e têm sido utilizados para determinar a concentração de BPA em amostras ambientais. No entanto, essas técnicas têm algumas desvantagens, como as demandas por laboratórios específicos e técnicos bem treinados, etapas demoradas de preparo de amostra e equipamentos sofisticados. Em comparação, os métodos eletroquímicos despertaram interesse devido à resposta rápida, baixo custo, fácil preparação, simplicidade do instrumento, alta sensibilidade e seletividade, e capacidade de miniaturização, permitindo assim a detecção em tempo real e a realização de medidas em campo¹⁴⁻¹⁶. Contudo, é obrigatório um protocolo de garantia de qualidade/control

2. Revisão da literatura

de qualidade (QA/QC) para garantir valores ambientais confiáveis. Apesar disso, vários métodos publicados para a determinação de BPA não possuem nenhum procedimento estrito de validação do controle de qualidade¹⁷.

A detecção eletroquímica do BPA geralmente emprega um conjunto de técnicas baseadas na medida de corrente elétrica que flui em uma célula eletroquímica em função de um potencial aplicado, como as voltametrias cíclica (VC), de pulso diferencial (VPD) e de onda quadrada (SWV). Em particular, a VPD se caracteriza pela aplicação de uma varredura na forma de pulsos de potencial, de largura e amplitude tipicamente entre 5-100 ms e 10-100 mV, respectivamente, e separados de 0,5-4 s, conforme pode ser visto de forma esquemática na Figura 2. Assim, é possível mitigar a componente capacitiva da corrente total e, dessa forma, exaltar a sua contribuição faradáica, a qual é de maior interesse por ser proporcional à concentração do analito^{18,19}. Como resultado, a VPD apresenta grande sensibilidade analítica, sendo amplamente utilizada na quantificação de componentes traço de uma amostra. Nos métodos de detecção de BPA baseados na VPD, geralmente conduzidos em meio aquoso, o BPA sofre um processo de eletro oxidação irreversível, o qual envolve a transferência de dois elétrons e dois prótons e que é acompanhado pela formação de um filme polimérico passivante¹⁴.

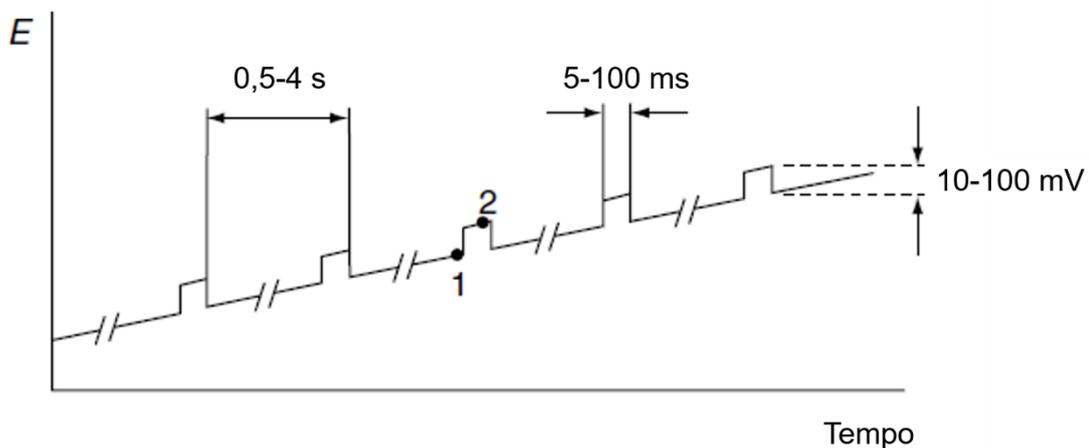


Figura 2. Sinal de excitação para a voltametria de pulso diferencial. Adaptado de ref¹⁸.

Diferentes tipos de eletrodos modificados com nanomateriais têm sido desenvolvidos para a detecção de BPA em amostras reais. Koyun et al. modificaram um eletrodo de lápis de grafite (PGE) pela adsorção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e ftalocianina de cobre (CuPc), tornando possível a detecção de BPA em amostras de água engarrafada²⁰. Yu et al. relataram a quantificação de BPA em

2. Revisão da literatura

diferentes amostras de plástico com um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com um nanocompósito a base de quitosana (CS) e nanopartículas de óxido de ferro (ION)²¹. Alam et al. desenvolveram um eletrodo impresso de carbono (SPCE) modificado com um nanocompósito de óxido de grafeno (GO) e MWCNT funcionalizado covalentemente com β -ciclodextrina para detectar BPA em amostras de água da torneira, água engarrafada e água do lago²². Esta lista pode ser estendida incluindo eletrodos a base de nanopartículas de ouro (Au-NP)^{23,24}, nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NP)²⁵, líquido iônico (IL)¹⁵, nanopartículas mesoporosas de platina (DPtN)²⁶, óxido de grafeno reduzido (RGO)²⁷, dispositivos microfluídicos baseados em papel (μ PAD)²⁸, folhas de grafeno dopado com nitrogênio (N-GS)²⁹, entre outros.

2.3 Óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO)

O grafeno é uma das formas alotrópicas do carbono, caracterizado por uma folha bidimensional e de espessura atômica, formada exclusivamente por átomos de carbono de hibridização sp^2 arranjados numa estrutura cristalina do tipo favo de mel, com cela primitiva tetragonal. Corresponde a um hidrocarboneto poliaromático muito extenso, com estrutura química mostrada na Figura 3. A descoberta das suas propriedades eletrônicas, medidas pela primeira em 2004 pelos físicos Konstantin S. Novoselov e Andre K. Geim³⁰, impulsionaram a pesquisa crescente deste material. Dentre as suas propriedades excepcionais, é dada ênfase à alta mobilidade eletrônica ($250\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}$) e elevada área superficial específica (teórica, $2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), condutividade térmica 10 vezes superior à do cobre, (aproximadamente $5000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$) e elevada resistência mecânica, com módulo de Young de 1 TPa ³¹. Consequentemente, o grafeno tem muitas aplicações potenciais, tais como dispositivos opto-eletrônicos, especialmente em mostradores, células solares e transistores de alta frequência. Em particular, o óxido de grafeno (GO) tem sido empregado na construção de sensores eletroquímicos para detecção de poluentes emergentes devido à alta capacidade das folhas de grafeno de transferir elétrons provenientes de sistemas redox em solução, o que produz correntes de oxidação/redução sensivelmente elevadas¹⁵. É relatado que a constante de taxa de transferência eletrônica (k^0), parâmetro cinético que mede o desempenho do eletrodo, é fortemente afetada pela orientação da superfície do grafeno, sendo que os elétrons são transferidos muito mais rapidamente nas bordas (k^0 da ordem de $0,01\text{ cm s}^{-1}$) do que no plano basal ($k^0 < 10^{-9}\text{ cm s}^{-1}$)^{32,33}, conforme ilustrado na Figura 3.

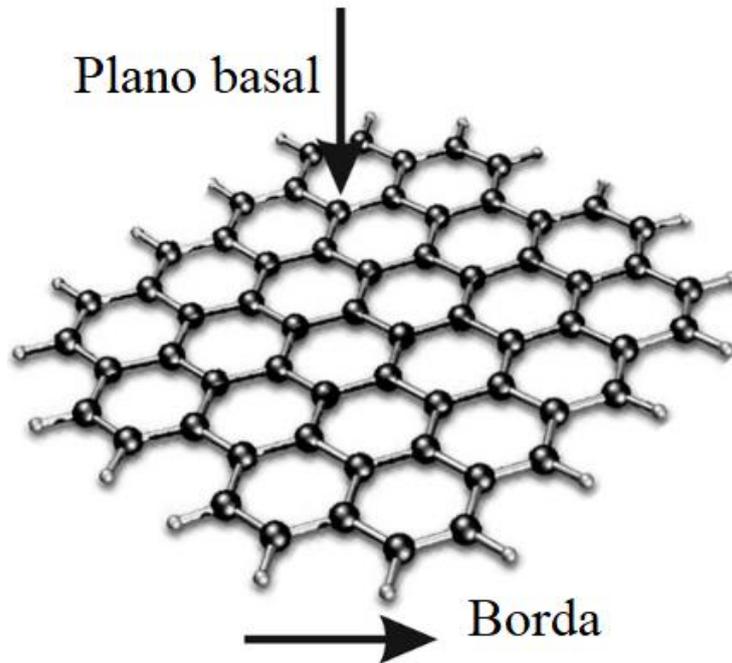


Figura 3. Estrutura química do grafeno. Imagem conceitual mostrando os sítios de transferência eletrônica do grafeno. Adaptado de ref³³.

O método da esfoliação micromecânica do grafite é conhecido por produzir grafeno de alta qualidade, porém não é adequado para a produção de materiais de grafeno em larga escala, visto que é um processo tedioso e tem baixos rendimentos. Alternativamente, materiais a base de GO têm sido amplamente estudados, uma vez que podem ser produzidos com alta escalabilidade³⁴. O GO apresenta propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e eletrônicas diferentes do grafeno original, sendo, por exemplo, um material eletricamente isolante. Isto se deve a sua estrutura química, caracterizada pela presença de grupos oxigenados na rede bidimensional de grafeno, o que gera defeitos em sua estrutura eletrônica conjugada e faz com que a sua superfície fique provida de carbonos com hibridização sp^3 além de sp^2 . A estrutura química do GO tem sido objeto de debate, sendo que o modelo mais aceito é o de Lerf-Klinowski, apresentado na Figura 4. Este é baseado em uma estrutura amorfa e não-estequiométrica, segundo o qual o plano basal das folhas de carbono contém grupos hidroxila e epóxi, enquanto as bordas das folhas contém ácidos carboxílicos³⁵.

2. Revisão da literatura

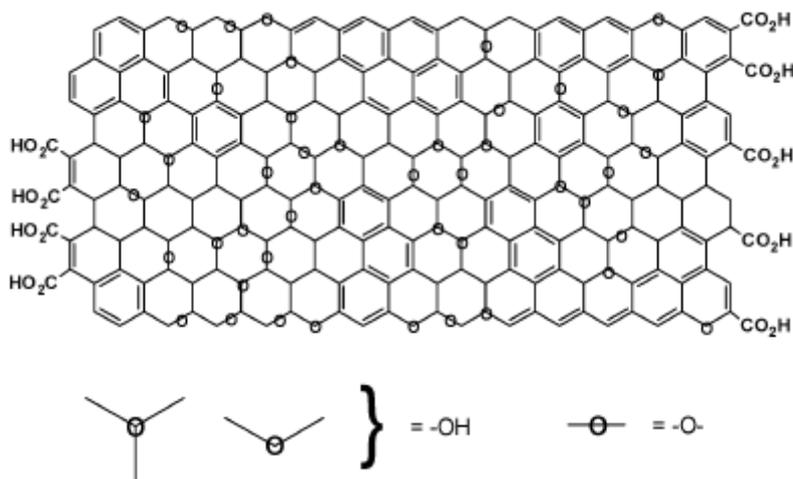


Figura 4. Estrutura do GO. Adaptado de ref³⁴.

A obtenção de GO por esfoliação oxidativa do grafite é o método mais eficaz e difundido atualmente. Na primeira etapa deste processo, o grafite é oxidado com uma mistura fortemente oxidante (por exemplo, permanganato com ácido sulfúrico). Grupos oxigenados (hidroxila, epóxi, ácido carboxílico) são introduzidos no plano basal e nas bordas das folhas de grafeno, que são ligeiramente afastadas umas das outras. Esse produto é conhecido como óxido de grafite (GrO). Posteriormente, as folhas podem ser esfoliadas em estruturas individuais por meio da agitação ultrassônica em solventes polares como a água. O resultado deste processo é uma suspensão estável de GO, que pode ser empregada diretamente na produção de filmes e nanocompósitos com uma variedade de materiais, incluindo polímeros e nanopartículas inorgânicas³⁶.

O GrO foi primeiramente preparado por B. C. Brodie em 1859 por meio da reação entre o grafite e uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante³⁷. Aproximadamente um século mais tarde, Hummers e Offeman (método HM) desenvolveram um procedimento alternativo para oxidar o grafite, o qual utiliza uma mistura anidra de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio como meio oxidante³⁸. Diferentemente do primeiro, o método HM é muito mais rápido (alguns dias para o primeiro vs. menos de duas horas para o segundo) além de ser mais brando por substituir o clorato de potássio, explosivo, por permanganato de potássio. Em nenhum deles, no entanto, há um controle preciso do processo oxidativo e, em geral, são obtidas amostras de GO com uma grande variedade de estruturas químicas³⁹.

Como visto anteriormente, o GO é um isolante elétrico devido ao rompimento na sequência de ligações pi-conjugadas. Entretanto, parte dessa conjugação pode ser

2. Revisão da literatura

reestabelecida via redução do GO, o que resulta no óxido de grafeno reduzido (RGO). Este possui maior proporção de carbonos sp^2/sp^3 e apresenta características mais próximas do grafeno original. Para exemplificar, são descritos na literatura filmes de RGO com condutividade (*bulk conductivity*) de até 1314 S cm^{-1} , apenas uma ordem de grandeza abaixo do valor relatado para filmes de grafeno processados por CVD (*chemical vapor deposition*), de cerca de 16000 S cm^{-1} ^{40,41}. As principais estratégias de redução incluem as vias térmica, química, fotoquímica e eletroquímica. A via química envolve a reação entre o GO e um agente redutor adequado, conduzida a temperatura ambiente ou com aquecimento moderado. A hidrazina tem sido extensivamente usada para reduzir dispersões aquosas de GO já que, ao contrário de outros reagentes utilizados (p.ex. borohidreto de sódio, hidreto de lítio e alumínio, etc.) não reage com a água. Neste caso, o GO é misturado com um pequeno volume de solução de hidrazina e a suspensão é mantida sob aquecimento e agitação por algumas horas⁴². A reação deve também ser conduzida em meio básico, a fim de prevenir a agregação das folhas na suspensão de RGO resultante⁴³. O mecanismo para esta reação foi proposto por Stankovick, no qual a hidrazina toma parte em uma reação de abertura de anel com epóxidos de acordo com a Figura 5³⁶. Nosso grupo de pesquisa tem também investigado a redução fotoquímica, que é muito mais limpa e pode ser aplicada sobre filmes já depositados⁴⁴.

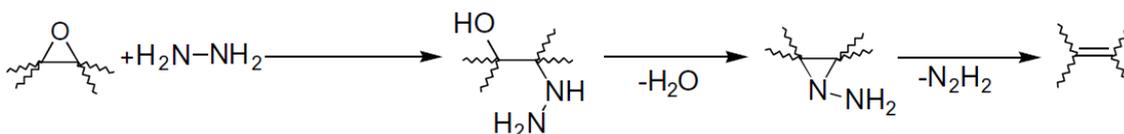


Figura 5. Mecanismo de redução química com hidrazina proposto por Stankovich.

Adaptado de ref⁴⁵.

2.4 Nanopartículas de magnetita e maguemita

Existem 13 tipos diferentes de óxidos/(oxi) e hidróxidos de ferro conhecidos, os quais podem ocorrer na forma de minerais naturais ou serem produzidos artificialmente. Eles diferem entre si na composição, valência do Fe e estrutura cristalina⁴⁶. Dentre os óxidos de ferro conhecidos, destacam-se a magnetita (Fe_3O_4) e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Na forma de nanopartículas, geralmente definidas como ION (do inglês, *iron oxide nanoparticles*), apresentam propriedades elétricas, magnéticas e eletrocatalíticas únicas, as quais estão intimamente relacionadas ao tamanho, formato, alta relação superfície/volume (S/V), além da sua baixa toxicidade⁴⁷.

2. Revisão da literatura

A magnetita pertence a uma classe de compostos conhecidos como ferritas cúbicas, com fórmula mínima MFe_2O_4 (ou $MO-Fe_2O_3$), em que M representa um metal de transição divalente (p. ex. Fe, Co, Ni, Mn, Cu ou Zn). Em temperatura ambiente, a magnetita cristaliza em uma estrutura conhecida como espinélio inverso (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), consistindo de um arranjo cúbico de face centrada de íons O^{2-} . A estrutura é composta por sítios tetraédricos (A), ocupados por íons Fe^{3+} , e sítios octaédricos (B), os quais contêm um número igual de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , podendo ser representada pela fórmula $[Fe^{3+}]_A[Fe^{2+},Fe^{3+}]_BO_4$.^{48,49} Por sua vez, a maguemita é considerada como uma forma de magnetita oxidada com uma deficiência de ferro, e pode ser representada por $V_{1/3}Fe_{8/3}O_4$, em que V representa um sítio vacante. A Figura 6 apresenta as estruturas cristalinas da magnetita e da maguemita⁵⁰.

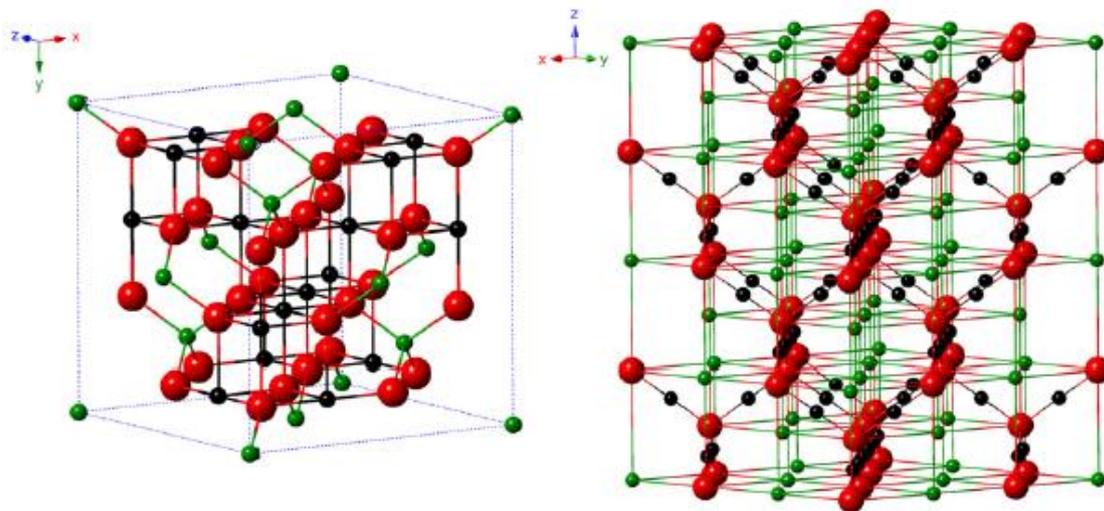


Figura 6. Estrutura cristalina da magnetita (esquerda) e da maguemita (direita). As esferas pretas, verdes e vermelhas, representam os íons de Fe^{2+} , Fe^{3+} e O^{2-} , respectivamente. Adaptado de ref⁵⁰.

A magnetita com estrutura maciça (*bulk*) apresenta condutividade elétrica da ordem de $2 \cdot 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ em seu estado padrão, sendo a mais alta dentre os óxidos de ferro devido à sua pequena energia de *band gap* de 0,1 eV⁵⁰. No entanto, ao atingir a temperatura de 120 K, a condutividade diminui abruptamente em duas ordens de grandeza, quando a estrutura cristalina muda de cúbica para monoclinica. Esta é a chamada transição de Verwey e se deve à restrição da transferência eletrônica entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos⁵¹. Abaixo da temperatura de 858 K, a magnetita é ferrimagnética, devido ao acoplamento antiferromagnético entre os cátions das sub-redes A e B, o qual resulta em um momento magnético líquido de 4 μB por fórmula

2. Revisão da literatura

unitária⁵². A Figura 7 mostra a distribuição de spins na estrutura de espinélio inverso da magnetita. Assim como a magnetita, a maguemita é ferrimagnética, porém com energia de *band gap* de 2,0 eV (*bulk*)⁵⁰.

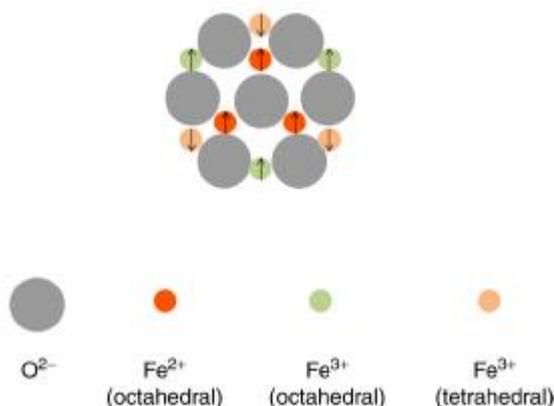


Figura 7. Esquema da distribuição de momentos de spin para a magnetita. Adaptado de ref⁵².

As nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄-NP) são comumente preparadas pelo método de co-precipitação em meio alcalino aquoso (pH = 11 - 12) de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (cloretos e sulfatos) na proporção molar de Fe²⁺/Fe³⁺ = 0,5. A reação de co-precipitação é descrita pela equação 1^{53,54}:



A rota sintética inicia-se com a adição, gota a gota, de uma solução aquosa ácida de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ a uma solução de base (NH₄OH ou NaOH, geralmente) mantida em agitação. A formação do produto envolve a formação de aquocomplexos de ferro hidroxilado, seguida por reações de condensação para formar redes de óxidos de ferro sólidas (*clusters*), de acordo com o mecanismo mostrado na Figura 8, em que M representa o Fe⁵⁵. Na etapa de olação (etapa 1) ocorre a eliminação de água e formação de pontes hidroxilo, enquanto que a oxolação (etapa 2) envolve um mecanismo associativo levando à formação de pontes oxo. O sólido formado já é magnético, de modo que um ímã é utilizado para auxiliar a separação do precipitado por decantação. O sólido é então lavado e o sobrenadante pode ser removido por centrifugação para a eliminação de íons provenientes da síntese. O preparo de coloides consiste em dispersar as nanopartículas em solução aquosa ácida (HNO₃ ou HClO₄), dando origem a uma suspensão coloidal de nanopartículas catiônicas por conta da protonação dos grupos oxihidróxido de ferro superficiais. Dentre as vantagens apresentadas pelo método de co-

2. Revisão da literatura

precipitação estão o baixo custo em termos de reagentes e consumo de energia. Entretanto, o método não permite um controle preciso do tamanho e do formato das partículas, sendo produzidas amostras polidispersas⁵².

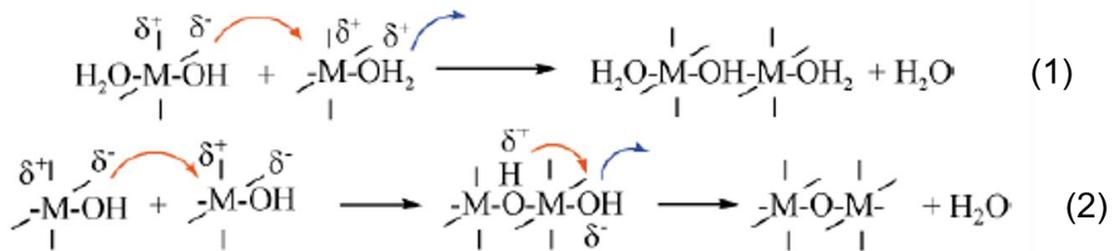
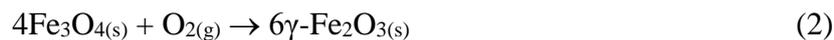


Figura 8. Mecanismos de condensação de complexos de ferro hidroxilado. Aquohidroxi e oxohidróxido complexos condensam via olação e oxolação, respectivamente. Adaptado de ref⁵⁵.

A magnetita é muito sensível à oxidação, transformando-se em maguemita, de acordo com a seguinte reação:



Portanto, a síntese de Fe_3O_4 -NP deve ser realizada sob condições estritamente anaeróbicas. Por outro lado, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NP podem ser preparadas pela oxidação proposital em condições aeróbicas, borbulhando oxigênio em uma suspensão das Fe_3O_4 -NP mantida sob agitação e aquecimento. A conversão entre as duas fases torna-se evidente pela mudança de cor da suspensão, passando de preta para avermelhada, com estequiometria de reação mostrada anteriormente. Apesar dos esforços para se obter um material puro, a síntese das ION produz invariavelmente uma mistura de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 cuja proporção depende do controle de vários parâmetros como atmosfera, pH, temperatura e controle das quantidades de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ empregadas na síntese⁵⁶.

O controle da química de superfície das ION em sistemas coloidais tem dois propósitos fundamentais. O primeiro é evitar a aglomeração das partículas, garantindo a estabilidade do estado coloidal. O segundo é manipular a superfície de forma que possa atuar como uma plataforma para adsorver espécies de interesse, especialmente fármacos, marcadores, agentes terapêuticos, biomoléculas, entre outros. Em adição, as modificações da superfície são fundamentais para a compatibilização das ION quando estão em contato com ou injetada em sistemas biológicos⁵². Além disso, as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NP e Fe_3O_4 -NP apresentam propriedades eletrocatalíticas para a oxidação de substâncias de

interesse ambiental, podendo ser usadas na modificação de eletrodos para uso como sensores eletroquímicos⁵⁷.

2.5 Propriedades e aplicações de sistemas híbridos ION/RGO

Sistemas híbridos à base de ION/RGO têm sido preparados na forma de nanocompósitos por meio de metodologias variadas, visando a diferentes aplicações. As folhas de GO/RGO servem como plataforma de ancoragem (Figura 9) das ION. Quando combinados, as ION e o RGO resultam em um material com propriedades melhoradas em relação aos materiais separados pois integra as propriedades magnéticas e semicondutoras das ION e a alta mobilidade eletrônica do RGO. Dentre as razões para o melhor desempenho está o fato de que as ION, ao serem introduzidas em ambos os lados das folhas de RGO, restringem a agregação destas e por isso há um aumento na área da superfície do composto de ION-RGO comparativamente as folhas de RGO isoladamente⁵⁸.

Diante do exposto, é de grande interesse tecnológico a busca por materiais a base de ION-RGO. Para citar alguns exemplos, a literatura descreve a construção de dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores^{59,60}, sensores de gás⁶¹ e adsorventes para remoção de poluentes⁶², todos a base de Fe₃O₄-NP/RGO. Na área biomédica, é descrito o uso de ION-RGO no carregamento de medicamentos direcionados via magnética, terapia fototérmica de câncer e imageamento por ressonância magnética (IRM)⁶³. Em particular, os sistemas ION-RGO apresentam atividade eletrocatalítica melhoradas em relação aos nanomateriais individuais e, por esse motivo, têm sido empregados como plataforma sensora na detecção de poluentes. Exemplos de tais aplicações incluem o uso de sistemas Fe₃O₄/RGO como biosensor na detecção simultânea de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico⁶⁴, e sensores a base de Fe₃O₄/RGO e γ -Fe₂O₃/RGO para detecção de nitrito^{64,65} e BPA²⁷.

Dentre as estratégias utilizadas para a preparação de sistemas nanocompósitos ION-RGO, é descrita a síntese dos nanomateriais ION e GO/RGO em separado com o posterior processamento na forma de filmes finos via spray⁵⁹ ou pela técnica de deposição por automontagem⁶⁰. Esta última é descrita em detalhe no tópico a seguir. A síntese da fase ION na presença de GO/RGO, conhecida como síntese *in situ*, também tem sido explorada, com a vantagem de produzir o nanocompósito ION-RGO numa única etapa. Essa síntese pode ser realizada por via hidrotérmica e reação redox. Na via hidrotérmica, o GO é disperso em um solvente orgânico polar (p.ex. etanol ou etileno

2. Revisão da literatura

glicol) com o auxílio de agitação ultrassônica. Uma solução de íons Fe^{2+} formada a partir de um sal precursor como FeCl_2 em meio básico é adicionada ao sistema, o qual é mantido selado em uma autoclave em altas temperaturas (em torno de $200\text{ }^\circ\text{C}$) por algumas horas, para a então formação das ION-RGO. Em seguida, o sistema é resfriado lentamente até atingir a temperatura ambiente, o precipitado é filtrado, lavado com água destilada ou etanol algumas vezes e secado sob vácuo⁶⁵.

A síntese por reação redox é uma abordagem alternativa a via hidrotérmica, pois é conduzida a temperatura ambiente e, portanto, consome o mínimo de energia⁶⁴. Resumidamente, essa síntese consiste na adição direta de uma solução precursora de íons Fe^{2+} a uma suspensão aquosa de GO previamente alcalinizada e mantida sob forte agitação mecânica em temperatura ambiente^{66,67}. A Figura 9 apresenta de forma esquemática a formação *in situ* de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP/RGO}$, a qual tem sido empregada na síntese de nanocompósitos a base de GO/RGO e nanopartículas de óxidos metálicos além de ION (p.ex. CeO_2NP ⁶⁸ ZnONP ⁶⁹). Apesar de o mecanismo envolvendo a formação das ION-RGO não ter sido completamente elucidado, acredita-se este ocorre via reação redox, em que os íons metálicos são oxidados concomitante a redução do GO para RGO^{66,67}, de acordo com a reação inserida na Figura 9.

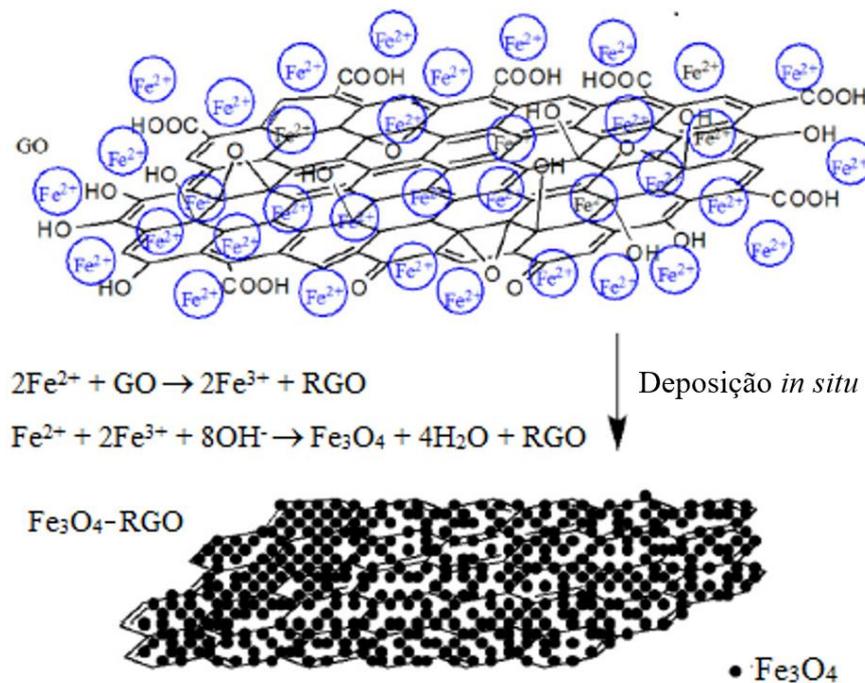


Figura 9. Ilustração esquemática da formação do nanocompósito ION-RGO por meio de um método de deposição química *in situ* de uma etapa. Adaptado de ref⁶⁷.

2.6 Filmes automontados ION-RGO

A técnica de automontagem camada por camada ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) é uma abordagem amplamente difundida na literatura que permite depositar, com elevado controle da espessura em escala manométrica, filmes ultrafinos sobre a superfície de um suporte ou substrato sólido. A técnica consiste em adsorver, de forma alternada, camadas de materiais com funcionalidades químicas complementares, por exemplo, materiais catiônicos e aniônicos. Entre cada adsorção, o substrato é enxaguado com solução aquosa ácida/básica para a remoção do material fracamente adsorvido, seguido de secagem com jato de ar comprimido ou gás inerte. Ao final deste ciclo é formado um filme ultrafino com uma bicamada. Uma das formas mais difundidas de realização da deposição LbL é por meio da imersão do substrato nas soluções/suspensões dos materiais, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 10. A principal vantagem oferecida pela técnica LbL é a possibilidade de se controlar a espessura do filme tanto pelo número de bicamadas depositadas quanto pelas condições das soluções/suspensões de deposição (concentração, pH e força iônica). Além disso, é facilmente executada, não exige vidraria sofisticada e pode ser realizada em condições ambientes comuns de laboratório, o que torna a técnica simples e de baixo custo⁷⁰.

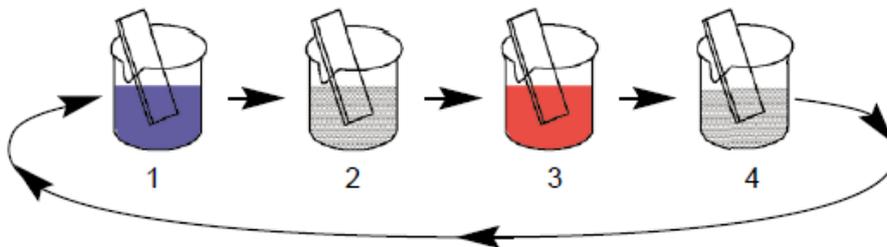


Figura 10. Esquema de deposição de filmes pela técnica LbL. 1 e 3 representam as soluções/suspensões dos materiais de deposição; 2 e 4 são as soluções de enxágue.

Adaptado de ref⁷¹.

Em 1991, Decher *et al.* propuseram a técnica de deposição LbL baseada na interação eletrostática entre polieletrólitos catiônicos e aniônicos^{71,72}. A atração eletrostática entre as espécies de carga oposta é a responsável pela formação das camadas, que ocorre por meio de um mecanismo de sobrecompensação de cargas. Quando o substrato com cargas negativas é imerso na solução do material catiônico, há adsorção do material por atração eletrostática, que cessa quando as cargas da superfície são sobrecompensadas, ou seja, quando a carga líquida do substrato é invertida. Neste momento, as espécies de mesma carga da solução passam a ser repelidas e a adsorção

2. Revisão da literatura

cessa por conta própria. Por esse motivo, o processo de deposição de uma camada é dito ser autolimitante. O substrato modificado com uma camada do material catiônico serve agora de sítio de ancoragem para a deposição de espécies aniônicas, que pelo mesmo mecanismo descrito anteriormente formam uma nova camada. O ciclo descrito resulta na formação de uma bicamada de materiais catiônico/aniônico e é ilustrado de forma esquemática na Figura 10. O processo é favorecido com o uso de materiais que dispõem de um número significativo de sítios para adsorção/compensação eletrostática, como polieletrólitos, coloides de estabilidade eletrostática, nanotubos de carbono funcionalizados e GO. Além da interação eletrostática, a formação de filmes multicamadas via LbL pode ser conduzida por outros tipos de interação, como ligação de hidrogênio, transferência de carga ou mesmo por estabelecimento de ligações covalentes⁷³.

A literatura descreve a deposição de filmes LbL a base de GO/RGO e ION visando a diferentes aplicações. Filmes de GO/RGO foram preparados via técnica LbL eletrostático com polieletrólitos catiônicos como hidrocloreto de poli(alilamina) (PAH)⁷⁴ e de poli(dialildimetil amônio) (PDAC)⁷⁵, bem como por ligação covalent com nanopartículas de óxidos metálicos como ZnO⁷⁶ e TiO₂⁷⁷. Por sua vez, nanopartículas catiônicas de magnetita (Fe₃O₄-NP) foram depositadas por interação eletrostática com polieletrólitos aniônicos como poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS)⁷⁸ e poli(anilina) dopada (PANI)⁷⁹, nanotubos de carbono⁸⁰, e por ligação de hidrogênio com poli(álcool vinílico) (PVA)⁸¹. Também, é relatada a deposição de filmes por imersão alternada em suspensões de Fe₃O₄NP e RGO⁶⁰. No entanto, não há até o momento qualquer trabalho na literatura que descreva a deposição de filmes via técnica LbL que empregue, como materiais de deposição, dispersões a base ION-GO/RGO e soluções de polieletrólitos.

Neste trabalho, é proposto um sensor voltamétrico para a detecção de BPA usando um eletrodo formado por multicamadas do nanocompósito ION-RGO, no qual a oxidação das moléculas de BPA e a subsequente transferência de carga são realizadas separadamente pelas ION e RGO, respectivamente. O nanocompósito ION-RGO foi sintetizado por meio reação redox *in situ* entre GO e íons Fe²⁺, e posteriormente transferido para substratos de vidro condutor de óxido de estanho dopado com índio (ITO) pela técnica LbL. A estrutura e morfologia dos nanocompósitos e filmes foram investigadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopias de absorção UV-Vis e Raman, análise termogravimétrica (TGA) microscopias eletrônicas, de transmissão (MET) e varredura com análise elementar por espectroscopia de raios X

2. Revisão da literatura

com dispersão em energia (MEV-EDS) e microscopia e de força atômica (AFM). A caracterização eletroquímica dos eletrodos na presença do par redox ferri/ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$) e do BPA foi realizada por VC e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A otimização das condições experimentais para a determinação do BPA e validação do sensor proposto foram feitas pela técnica de VPD. Os resultados para a detecção de BPA em amostras de água do lago e papel térmico foram comparados com aqueles obtidos por HPLC/UV.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização estrutural de nanocompósitos de óxido de ferro (ION) e óxido de grafeno (GO) e sua aplicação em sensores voltamétricos para a detecção de bisfenol A (BPA) em amostras de papel térmico e água de lago.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocompósitos ION-RGO a partir de diferentes proporções Fe(II)/GO e caracterizar a estrutura e morfologia.
- Modificar eletrodos de vidro condutor tipo ITO com filmes automontados do nanocompósito ION-RGO.
- Caracterizar a estrutura e a morfologia dos filmes depositados.
- Estudar o comportamento eletroquímico dos filmes por voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Estudar as reações eletroquímicas do BPA sobre os eletrodos modificados.
- Otimizar os parâmetros de voltametria de pulso diferencial para a detecção de BPA com os eletrodos modificados.
- Validar a metodologia desenvolvida para a determinação de BPA.

4 Materiais e Métodos

4.1 Reagentes e soluções

Álcool etílico absoluto PA, hidróxido de amônio (NH_4OH , 28%), hidróxido de sódio (NaOH , 97%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4 , 99%), ferricianeto de potássio (K_3FeCN_6 , 99%), nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%), permanganato de potássio (KMnO_4 , 99%), nitrato de sódio (NaNO_3 , 99%), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%) e hidrazina (24% em água) foram adquiridos da Vetec-Sigma. Bisfenol A (BPA, 97%), ácido clorídrico (HCl , 36%), ácido nítrico (HNO_3 , 70%) grafite em flocos ($< 0,45 \mu\text{m}$), sulfato de ferro (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%), ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%), fosfato dibásico de sódio (Na_2HPO_4 , 99%), cloreto de alumínio (AlCl_3), cloreto de magnésio (MgCl_2), brometo de potássio (KBr), nitrito de sódio (NaNO_2), catecol, hidroquinona, triclosan (97%), etinilestradiol (98%), ibuprofeno, acetaminofeno (98%), cafeína, bisfenol S (98%), hidrocloreto de poli(dialildimetil amônio) (PDAC, $M_w 450.000 \text{ g mol}^{-1}$, 20% em água) e poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS, $M_w 70.000 \text{ g mol}^{-1}$, padrão PA) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Acetonitrila (grau HPLC), fluoreto de sódio (NaF) e iodeto de sódio (NaI) foram obtidos da Merck Milipore. Cloreto de cálcio (CaCl_2) (Proquimios) e cloreto de zinco (ZnCl_2) (Dinâmica) também foram utilizados. Todos os reagentes foram usados sem qualquer procedimento de purificação adicional. Água ultrapura do tipo 1 (resistividade $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) produzida por um purificador Millipore Mili-Q Direct8 foi empregada no preparo de todas as soluções/suspensões, síntese dos nanomateriais e deposição dos filmes.

O preparo das soluções utilizadas é descrito a seguir:

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$): 0,10 g em 10 mL de água deionizada (ultrapura).
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $2,99 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$): 0,299 g em 10 mL de água deionizada (ultrapura).
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($1,79 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $4,99 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$): 0,499 g em 10 mL de água deionizada (ultrapura).
- NaOH 1 mol L^{-1} : 1,99 g em 50 mL de água ultrapura.
- NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: 0,4 g em 100 mL de água ultrapura. Padronizado com 0,4062 g de biftalato de potássio.

4. Materiais e Métodos

- NaOH 0,01 mol L⁻¹: 0,04 g em 100 mL de água ultrapura. Padronizado com 0,0412 g de biftalato de potássio.
- HCl 0,01 mol L⁻¹: 85,76 uL de HCl 36% em 100 mL de água ultrapura. Padronizado com NaOH 0,01 mol L⁻¹.
- H₃PO₄ 1 mol L⁻¹: 3421,2 µL de H₃PO₄ 85% em 50 mL de água ultrapura.
- PDAC 1 g L⁻¹: 0,5 g em 100 mL de água ultrapura.
- PSS 1 g L⁻¹: 0,25 g em 50 mL de água ultrapura.
- Tampão PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 5 a 9): preparado com a mistura de 7,098 g de Na₂HPO₄ e 6,8045 g de KH₂PO₄ em 250 mL de água ultrapura. Para o ajuste do pH, foram utilizadas as soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 1 mol L⁻¹ e diluído para a concentração de 0,1 mol L⁻¹.
- Padrão de BPA 5x10⁻³ mol L⁻¹: 5,88x10⁻² g em 5 mL de etanol e posterior diluição até 50 mL com água ultrapura.
- K₃FeCN₆ 1x10⁻³ mol L⁻¹: 33,25 mg em 100 mL de PBS 0,1 mol L⁻¹ pH 6.
- Cátions inorgânicos 6 mol L⁻¹: 39,24 mg de ZnCl₂, 116,31 mg de Fe(NO₃)₃.9H₂O 98%, 38,39 mg de AlCl₃, 31,95 mg CaCl₂, 27,41 mg de MgCl₂ e 71,88 mg de CuSO₄.5H₂O 98% em 50 mL de água ultrapura.
- Ânions inorgânicos 6 mol L⁻¹: 12,09 mg de NaF, 43,36 mg de NaI, 34,26 mg de KBr e 19,86 mg de NaNO₂ em 50 mL de água ultrapura.
- Catecol 6 mol L⁻¹: 9,47 mg em 15 mL de água ultrapura.
- Hidroquinona 6 mol L⁻¹: 9,47 mg em 15 mL de água ultrapura.
- Triclosan 6 mol L⁻¹: 25,67 mg em 1 mL de etanol e posterior diluição até 15 mL com água ultrapura.
- Etinilestradiol 6 mol L⁻¹: 26,02 mg em 1 mL de etanol e posterior diluição até 15 mL com água ultrapura.
- Ibuprofeno 6 mol L⁻¹: 17,75 mg em 1 mL de etanol e posterior diluição até 15 mL com água ultrapura.
- Acetaminofeno 6 mol L⁻¹: 13,27 mg em 1 mL de etanol e posterior diluição até 15 mL com água ultrapura.
- Cafeína 6 mol L⁻¹: 16,71 mg em 15 mL de água ultrapura.
- Bisfenol S 6 mol L⁻¹: 21,97 mg em 1 mL de etanol e posterior diluição até 15 mL com água ultrapura.

4. Materiais e Métodos

Para o acompanhamento da deposição por espectroscopia de absorção UV-Vis, os filmes foram depositados sobre lâminas circulares de quartzo (diâmetro: 1,0 cm). Para a caracterização dos filmes por espectroscopia Raman, MEV-EDS e AFM, os filmes foram depositados sobre substratos de vidro comum (1 mm x 10 mm x 20 mm). Para a realização das medidas eletroquímicas, os eletrodos de trabalho foram preparados pela deposição dos filmes sobre substratos (1 mm x 10 mm x 20 mm) de ITO ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{In}$; resistividade: $15 \Omega \cdot \text{quadrado}$).

4.2 Limpeza dos substratos

Os substratos de vidro comum e quartzo foram lavados de acordo com a seguinte sequência de soluções: (i) imersão em solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) por 20 min, (ii) enxágue com água ultrapura, (iii) imersão em solução $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 5:1:1 v/v (limpeza RCA) a $60\text{-}70^\circ\text{C}$ por 30 min, (iv) enxágue com água ultrapura. Após estas etapas, as lâminas foram mantidas em água ultrapura e em geladeira até a deposição dos filmes.

As lâminas de ITO foram, uma por uma, esfregadas manualmente com luva látex e de ambos os lados com detergente neutro, sendo em seguida transferidas para um béquer contendo água ultrapura e detergente neutro, o qual foi mantido em banho de ultrassom por 20 min. Em seguida, as lâminas foram abundantemente enxaguadas com água ultrapura até a remoção total do detergente. Em seguida, o béquer contendo as lâminas foi completado com água ultrapura e mantido em banho de ultrassônico por mais 20 min. As lâminas lavadas dessa forma foram mantidas em água ultrapura e em geladeira, até a deposição dos filmes.

4.3 Preparo das ION

Para fins de comparação, foi preparada uma suspensão de ION pelo método de co-precipitação com NaOH de uma solução de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção molar 1:2.⁵³ Essa amostra foi fornecida pelo Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LABPOLN) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ-UnB). A concentração desta suspensão foi determinada por gravimetria e o valor encontrado foi ajustado para $1,16 \text{ g L}^{-1}$. Parte desta suspensão foi secada por evaporação rotativa e armazenada.

4.4 Preparo do GO

O GrO foi preparado pelo método de Hummers⁷⁵ e fornecido pelo LABPOLN. A suspensão de GO foi produzida pela agitação ultrassônica deste GrO por 4 h (1 s ligado e 1 s desligado, 80 W), seguida por diálise por 7 dias para eliminação dos íons excedentes, com troca diária da água destilada e aferição da condutividade a cada nova troca. O produto foi centrifugado com rotação de 8000 rpm por 1 h para a remoção de eventuais agregados. A concentração do sobrenadante foi determinada por gravimetria e o valor encontrado foi de 3,06 g L⁻¹. Parte desta suspensão foi secada por evaporação rotativa e armazenada.

4.5 Preparo do RGO

A suspensão de RGO foi preparada a partir do método de redução química do GO com hidrazina⁴². Inicialmente, 25 mL de uma suspensão de GO 0,5 g L⁻¹ foram transferidos para um balão de fundo redondo com uma barra magnética. O sistema foi colocado em banho de glicerina, aquecido até 80 °C e mantido sob agitação magnética. Em seguida, foram adicionados, nesta ordem, 87,5 µL de NH₄OH 30% e 12,5 µL de hidrazina 24% (em massa). O sistema foi mantido em agitação nestas condições por mais 1 h. A suspensão resultante foi resfriada até a temperatura ambiente, centrifugada (20 min a 8000 rpm) para a remoção do corpo de fundo e armazenada ao abrigo da luz, a temperatura ambiente. A concentração final foi determinada por gravimetria e o valor encontrado foi 0,66 g L⁻¹. A diferença entre o valor obtido e o esperado (0,5 g L⁻¹) se deve à evaporação de parte do solvente durante a reação. Parte deste RGO foi secado por evaporação rotativa e armazenado.

4.6 Preparo dos nanocompósitos ION-RGO

Para o preparo da suspensão do nanocompósito a base de ION e GO, foi utilizado o seguinte procedimento, adaptado daquele descrito na literatura⁶⁷. Inicialmente, 200 mL de suspensão contendo 20 mg de GO (obtida pela diluição da suspensão de GO 3,06 g L⁻¹) foi alcalinizada pela adição de NH₄OH 30%, gota a gota, até o pH atingir o valor de 11. A suspensão alcalinizada de GO foi então submetida à agitação mecânica (500 rpm, com hélice de Teflon®) a temperatura ambiente concomitante à adição, gota a gota, de 10 mL de uma solução de FeSO₄.7H₂O em três concentrações diferentes (1,0x10⁻², 2,99x10⁻² e 4,99x10⁻² g L⁻¹). Após a adição da solução de Fe²⁺, a mistura reacional foi mantida em agitação mecânica por mais 30 min.

4. Materiais e Métodos

Imediatamente após a adição de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a suspensão inicial de cor marrom, típica do GO, deu lugar a uma cor preta, o que é atribuído à formação das ION, bem como redução do GO para RGO. O produto formado apresentou forte atração por um ímã Nd-Fe-B. Ao término da reação, a agitação mecânica foi cessada, a hélice removida e o béquer com a mistura reacional foi colocado sobre o ímã, sendo então mantido em repouso por aproximadamente 24 h, a fim de auxiliar na decantação do sólido. O sobrenadante foi removido e procedeu-se a lavagem do sólido em ciclos de adição de água ultrapura, agitação manual e centrifugação (15 min, 6000 rpm) para a remoção do sobrenadante contendo íons excedentes da síntese. Este ciclo de lavagem/centrifugação foi realizado 3 vezes, sendo obtido uma pasta úmida ao final do processo. Parte dela foi secada em dessecador sob vácuo, enquanto outra parte, ainda úmida, foi usada no preparo de suspensões, conforme descrito mais adiante. De acordo com a proporção mássica Fe^{2+}/GO utilizada na síntese, foram produzidas três amostras de nanocompósito, a saber: ION-RGO-1:1, ION-RGO-3:1 e ION-RGO-5:1. As proporções foram escolhidas de acordo com àquelas já descritas na literatura⁶⁷.

Para a obtenção da suspensão do nanocompósito, inicialmente foram reunidos 50 mL de água ultrapura com o restante da pasta úmida. O pH da mistura foi ajustado para 8 com adição de solução de NH_4OH diluída e o sistema foi submetido à agitação ultrassônica por 30 min em banho de gelo (1 s ligado, 1 s desligado, 140 W) a fim de controlar a temperatura. Ao final deste procedimento, foi obtida uma suspensão coloidal estável, a qual foi centrifugada (10 min, 5000 rpm) a fim de remover possíveis aglomerados. Esta suspensão foi mantida em geladeira até a deposição dos filmes e demais caracterizações. As concentrações das suspensões foram determinadas por gravimetria, as quais foram ajustadas para a menor de todas, de $1,16 \text{ g L}^{-1}$. A Figura 11 apresenta uma fotografia digital da suspensão coloidal das IONRGO5:1.



Figura 11. Fotografia digital da suspensão coloidal das ION-RGO5:1.

4.7 Deposição dos filmes via LbL e preparação dos eletrodos modificados

Os filmes foram depositados por automontagem (LbL), no modo eletrostático, sobre substratos de quartzo, vidro comum e ITO previamente lavados. As seguintes soluções/suspensões de deposição foram utilizadas: PDAC (1 g L^{-1} , pH 8), PSS (1 g L^{-1} , pH 6), RGO ($0,5 \text{ g L}^{-1}$, pH 9), ION ($1,16 \text{ g L}^{-1}$; pH 4) e ION-RGOX:1 ($1,16 \text{ g L}^{-1}$, pH 8). Todo o processo de deposição foi realizado manualmente e em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A fórmula estrutural dos materiais utilizados na deposição dos filmes é apresentada na Figura 12a.

Para a deposição de uma bicamada de nanomateriais A/B, em que o material A e o material B são constituídos de espécies catiônicas e aniônicas, respectivamente, a seguinte sequência foi adotada, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 12b: (i) imersão do substrato na solução/suspensão do nanomaterial A por 3 min; (ii) enxágue do substrato-A em água ultrapura (para PDAC) ou solução de HCl pH 4 (para $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$) sob agitação magnética por 20 s; (iii) secagem do substrato-A com jato de ar comprimido; (iv) imersão do substrato-A na solução/suspensão contendo o nanomaterial B por 3 min; (v) enxágue do substrato-A-B em água ultrapura (para PSS) ou solução de NH_4OH pH 9 (para RGO) e 8,0 (para ION-RGO) sob agitação magnética por 20 s; (iii) secagem do substrato-A-B com jato de ar comprimido. O ciclo descrito produz uma bicamada A/B e foi repetido a fim de obter filmes com número de bicamadas variado,

4. Materiais e Métodos

doravante representados como (A/B)-n, em que n representa o número de bicamadas. Filmes com diferentes arquiteturas foram preparados, conforme descrito na Tabela 1. Foram depositadas, para cada arquitetura, bicamadas (A/B)-n com uma imersão extra na suspensão do material A (ION ou PDAC, conforme o caso) e para as quais se utilizou o símbolo “+” no nome do filme. Filmes com número de bicamadas variado (n = 1, 3, 5, 7, 10, 15 e 20) foram preparados apenas para a arquitetura (PDAC/ION-RGO5:1+)-n, que foi escolhida entre as demais por apresentar o melhor desempenho eletroquímico, como será mostrado mais adiante. A área de modificação dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGOX:1+)-n foi delimitada com fita adesiva do tipo Scotch.

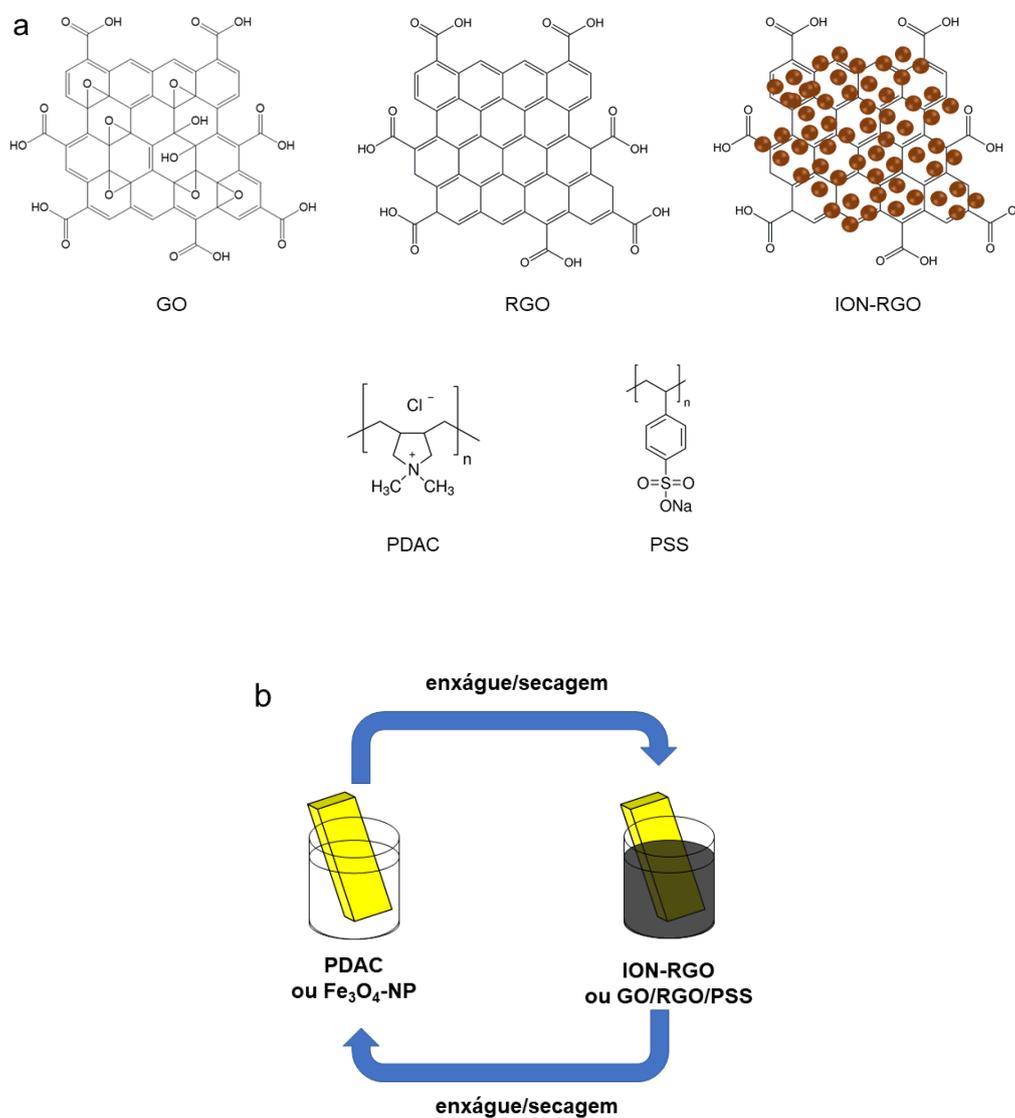


Figura 12. (a) Fórmula estrutural dos materiais empregados e (b) ilustração esquemática da deposição LbL.

Tabela 1. Descrição e código das amostras.

Código	Descrição
GO	Óxido de grafeno na forma de pó
RGO	Óxido de grafeno reduzido na forma de pó
ION	Fe ₃ O ₄ -NP e γ -Fe ₂ O ₃ -NP na forma de pó
ION-RGOX:1	Nanocompósitos a base de ION e RGO na forma de pó, em que X:1 indica a proporção de Fe:GO
(PDAC/RGO)-10	Filme contendo 10 bicamadas de (PDAC/RGO)
(ION/PSS)-10	Filme contendo 10 bicamadas de (ION/PSS)
(ION/RGO)-10	Filme contendo 10 bicamadas de (ION/RGO)
(PDAC/ION-RGOX:1+)-n	Filme contendo número de bicamadas variado de (PDAC/ION-RGOX:1) terminado em PDAC
ITO/(PDAC/ION-RGOX:1+)-n	Eletrodo de ITO modificado com o filme (PDAC/ION-RGOX:1+)-n

4.7 Caracterização dos nanomateriais

A caracterização da estrutura dos nanomateriais (em pó) foi investigada pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA). Para DRX, foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Focus, com difratogramas registrados com um incremento de 0,05° e taxa de varredura de 0,5 graus min⁻¹. As medidas TGA foram realizadas em ar sintético (10 mL min⁻¹) a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com o auxílio de um analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG-60H. Ambos os equipamentos estão localizados na Central Analítica do Instituto de Química da UnB (CAIQ-UnB). Para espectroscopia Raman, foi empregado um espectrômetro micro-Raman Horiba modelo T6400 localizado no Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará (ICEN-UFPA). Os espectros foram registrados com resolução de 1 cm⁻¹, obtida com fenda de 200 μ m, excitação em 532 nm com potência do laser em 2 mW na saída da lente objetiva, com tempo de integração de 100 s em combinação com uma lente objetiva de aumento de 100x.

As suspensões dos nanomateriais foram caracterizadas por espectroscopia de absorção UV-Vis, com um espectrofotômetro Varian CARY 5000 na faixa de 200 nm a 800 nm, resolução 0,1 nm e 10 nm s⁻¹, situado na CAIQ-UnB. As medidas de diâmetro hidrodinâmico (DH) e curvas de titulação de potencial zeta (ζ) vs. pH foram realizadas

4. Materiais e Métodos

com equipamento Zeta Siser Nano ZS90 com módulo titulador MPT-2, localizado no Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada da Faculdade da UnB de Planaltina (LNAA-FUP/UnB).

A morfologia foi observada com microscopia eletrônica de transmissão, MET, com um microscópio Jeol JEM-2100 (200 keV) localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic-UFG). Para a obtenção das imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi selecionada uma área de $100 \mu\text{m}^2$.

4.8 Caracterização dos filmes

A deposição dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n com 1, 3, 5, 7, 10, 15 e 20 bicamadas foi acompanhada por espectroscopia de absorção UV-Vis. A estrutura foi avaliada também por espectroscopia Raman em condições descritas anteriormente, enquanto que os dados de morfologia (imagens de topografia, espessura e rugosidade superficial) foram obtidos por microscopia de força atômica (AFM) com um microscópio Bruker Dimension ICON (modo intermitente, cantilever de silício com constante de mola de 40 N m^{-1}) localizado no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP). A aquisição de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes e análise elementar dos mesmos por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foram realizadas com um microscópio eletrônico Jeol JSM-7600F localizado no Departamento de Química e Bioquímica da Georgia Southern University-EUA (GSU). Para MEV-EDS, as amostras foram recobertas com uma fina camada de Au depositada por *sputtering*.

4.9 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

Para a identificação dos processos redox dos eletrodos de ITO modificados com o filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-n ($n = 1$ a 20) e caracterização eletroquímica dos mesmos na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ e do BPA, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com o potenciostato-galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204. A otimização das condições experimentais e validação da metodologia analítica para a determinação de BPA foi feita por voltametria de pulso diferencial (VPD). Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente em uma célula de três eletrodos, com o filme depositado sobre ITO como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo

4. Materiais e Métodos

de referência de Ag/AgCl (KCl saturado). Os resultados das medições foram tratados com o auxílio do programa Nova 1.11.

4.10 Preparo de amostras reais e HPLC/UV

A amostra de recibo de papel térmico empregada para a validação do eletrodo proposto foi coletada de um restaurante local. A extração da amostra para a determinação de BPA foi conduzida de acordo com o seguinte procedimento, adaptado da literatura⁸². Inicialmente, 30 mg de amostra de recibo foram cortados em pequenos pedaços e reunidos com 5 mL de acetonitrila. A mistura foi manualmente agitada por 30 s e mantida em banho de ultrassom por 1 h, em temperatura ambiente. A solução extraída foi filtrada com uma membrana de nylon (0,45 μm), e a determinação de BPA no extrato foi realizada com o eletrodo proposto. Os resultados destas análises foram comparados com determinados por meio de um método de referência, HPLC/UV. Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) com detector UV de arranjo de diodos (Perkin Elmer, Flexar PDA detector) localizado na CAIQ-UnB.

A separação cromatográfica foi realizada com uma coluna Perkin Elmer Browniee Analytical (C18, 5 μm , 250 x 4,6 mm) utilizando eluição por gradiente com fase móvel consistindo de uma mistura de água ultrapura e acetonitrila, nas seguintes condições: 0-2 min, 30% acetonitrila; 2-12 min, 30-90% acetonitrila, e de volta para 30% acetonitrila. A vazão da coluna foi de 1 mL min^{-1} e o volume de injeção de 20 μL , com a coluna mantida a 30°C. O detector UV foi programado para 275 nm.

A amostra de água de lago, coletada do lago Paranoá de Brasília (15°47'S, 47°49'W), foi inicialmente filtrada com uma membrana de nylon (0,45 μm) e, em seguida, usada para preparar uma solução PBS 0,1 mol L^{-1} pH 6. Para tanto, 1,42 g de Na_2HPO_4 e 1,36 g de KH_2PO_4 foram dissolvidos em cerca de 50 mL da água, o pH foi ajustado com solução de H_3PO_4 1 mol L^{-1} (685 μL de H_3PO_4 em 10 mL da água) e então a solução foi diluída, com a água, até 100 mL.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos nanomateriais

A seguir são apresentados os resultados da caracterização da estrutura e morfologia dos nanocompósitos ION-RGO sintetizados em diferentes proporções Fe:GO. A fim de auxiliar na discussão dos resultados, são também mostrados os resultados obtidos para as amostras controle de GO, RGO e ION em separado.

5.1.1 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Na Figura 13 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das suspensões de GO, RGO e ION, ION-RGO 1:1, 3:1 e 5:1. Exceto para o GO e RGO, a posição das bandas para cada material foi obtida por meio da derivada segunda de cada espectro (Figura A1). O espectro das suspensão de GO (Figura 13a, espectro superior) apresenta uma banda proeminente em 230 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em carbonos sp^2 , assim como um ombro em 300 nm, referente à transição $n \rightarrow \pi^*$ de C-O e C=O. No espectro de RGO (Figura 13a, espectro intermediário), obtido após a redução com hidrazina, o pico em 230 nm é deslocado para maior comprimento de onda (265 nm) devido ao reestabelecimento das ligações duplas conjugadas e o ombro é encoberto⁷⁵. Percebe-se também um aumento na linha de base no espectro, devido ao maior espalhamento da luz. O espectro da suspensão ION apresenta duas absorções discretas; uma em torno de 360 e outra em 480 nm, ambas atribuídas ao processo de transferência eletrônica $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ na estrutura cristalina do tipo espinélio inverso.

5. Resultados e discussão

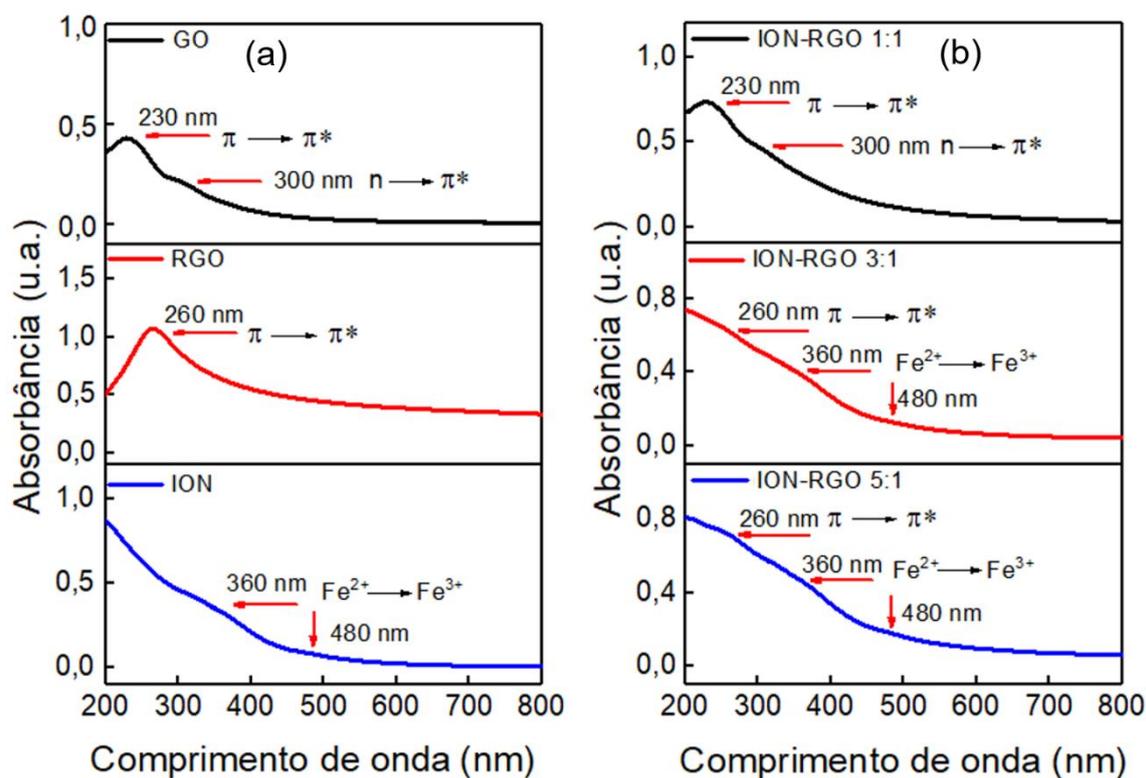


Figura 13. Espectros de absorção no UV-Vis das suspensões de GO ($0,017 \text{ g L}^{-1}$), RGO ($0,016 \text{ g L}^{-1}$), ION ($0,017 \text{ g L}^{-1}$) e ION-RGO nas proporções 1:1 ($0,015 \text{ g L}^{-1}$), 3:1 ($0,017 \text{ g L}^{-1}$) e 5:1 ($0,014 \text{ g L}^{-1}$).

Os espectros para ION-RGO 3:1 e 5:1 (Figura 13b, espectros intermediário e inferior) apresentam características de ambas as fases GO e ION, com absorções em 260 nm, 360 nm e 480 nm. Nota-se que a absorção referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é deslocada para o vermelho em cerca de 30 nm quando comparada a mesma em GO, o que é atribuído a redução da fase GO concomitante a formação das ION durante a síntese do nanocompósito. A formação das ION é verificada pela presença dos ombros em 360 e 480 nm. O espectro do nanocompósito 1:1 (Figura 13b, espectro superior) assemelha-se muito mais ao GO puro, não tendo ficado evidente o aparecimento das bandas de ION. No entanto, pode-se constatar um pequeno deslocamento positivo de linha de base devido à influência da fase ION. A Tabela 2 apresenta os coeficientes de absorvidade de cada material, obtidos a partir da inclinação da curva analítica construída no comprimento de onda apropriado (Figuras A2-A7). Como pode ser visto, estes valores são maiores nos nanocompósitos comparativamente aos materiais GO e ION em separado, o que se deve à redução parcial do GO e também ao aumento no tamanho das ION (verificado adiante). Ambos os fatores contribuem para que haja um maior espalhamento da luz pelas ION-RGO.

Tabela 2. Coeficientes de absorvidade ($L g^{-1} cm^{-1}$) dos nanomateriais.

Material	230 nm	260 nm	360 nm	480 nm
GO	24,8	-	-	-
RGO	-	68,7	-	-
ION	-	-	19,3	5,1
ION-RGO 1:1	48,3	-	-	-
ION-RGO 3:1	-	37,5	23,1	7,9
ION-RGO 5:1	-	42,3	27,3	10,8

5.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X dos nanomateriais GO, RGO, ION, ION-RGO 1:1, 3:1 e 5:1. Os padrões de difração observados para o GO e RGO (Figura 14a) confirmam a esfoliação do grafite em folhas individuais, devido à presença de um pico largo em torno de 10° . Este é atribuído à difração da fase óxido de grafeno com natureza amorfa e sua posição é sensível ao nível de oxidação⁸³. Observa-se ainda que esse pico é deslocado no RGO em relação ao GO, passando de $2\theta = 9,8^\circ$ para 14° . Estes valores fornecem a separação entre as folhas, d , a qual é calculada com o auxílio da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3)$$

Na Equação 3, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (Cu, $K_\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração. Os valores de d encontrados foram de 0,902 nm, para o GO e 0,632 nm, para o RGO. A diminuição se deve à remoção parcial dos grupos oxigenados com a redução com hidrazina, ocasionando a aproximação entre as folhas. Em adição, observa-se um pico largo e de baixa intensidade em aproximadamente $26,5^\circ$, o qual é atribuído difração dos planos 002 na estrutura do grafite original. O alargamento deste pico se deve à distorção da rede que ocorre na ordem de empilhamento AB da rede do grafite devido à oxidação⁸³.

Para as amostras de ION e dos nanocompósitos ION-RGO 3:1 e 5:1 (Figura 14b) são observados picos de difração em torno de $2\theta = 30,2^\circ, 35,6^\circ, 43,3^\circ, 53,7^\circ$ (apenas para 5:1), $62,8^\circ$ e $74,5^\circ$ (apenas para 5:1), atribuídos à difração nos planos de reflexão (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0) e (5 3 3) da fase do espinélio, respectivamente^{62,67}. Não foram observados, no entanto, estes picos para o nanocompósito ION-RGO 1:1, devido ao baixo teor de ferro na amostra. O pico mais

5. Resultados e discussão

intenso, o qual ocorre em $2\theta = 35,6^\circ$, é atribuído à reflexão no plano (311) e permite estimar o tamanho médio do cristalito, por meio da Equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{w\cos(\theta)} \quad (4)$$

Na Equação 4, D é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante dependente do formato da partícula ($K = 0,9$ para o formato esférico), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (Cu, $K_\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), w é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo de difração. Os valores de D encontrados para as amostras ION e ION-RGO 3:1 e 5:1 foram, respectivamente 5,9 12,7 e 15,4 nm. Este resultado sugere que o aumento no teor de ferro na síntese do nanocompósito leva à formação de partículas maiores. Além disso, picos largos em torno de 10° e referentes à fase GO aparecem para todas as amostras ION-RGO.

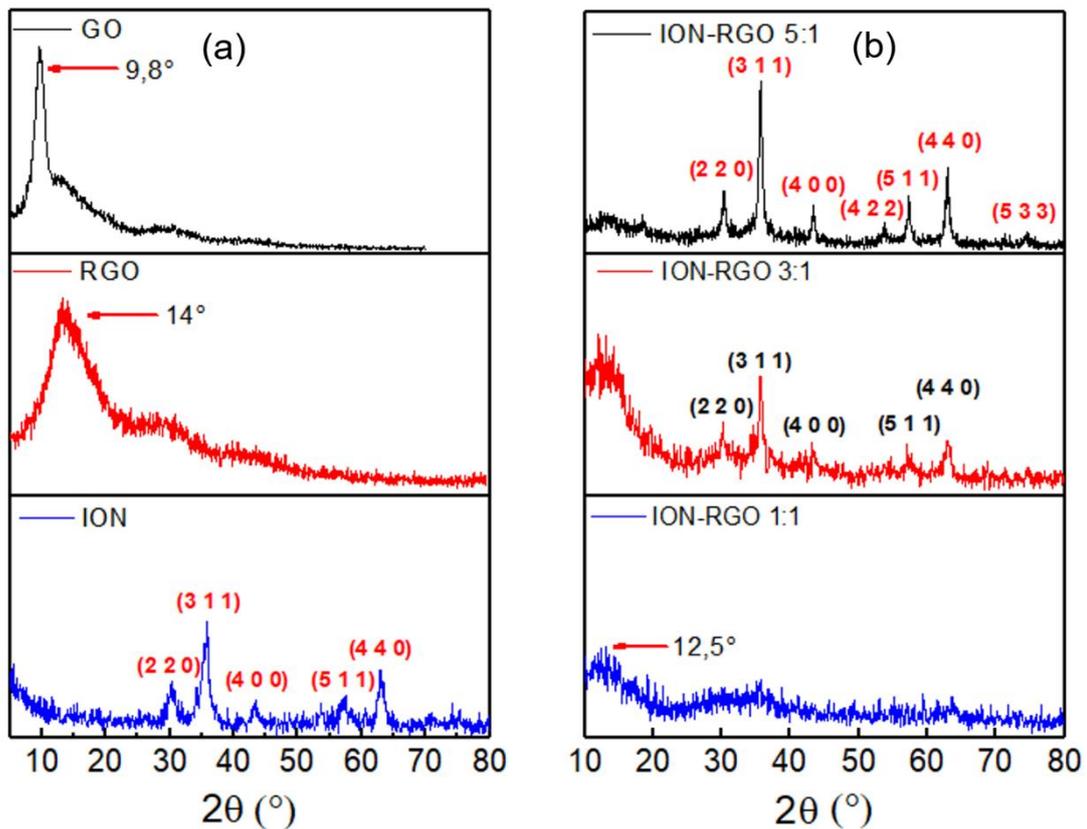
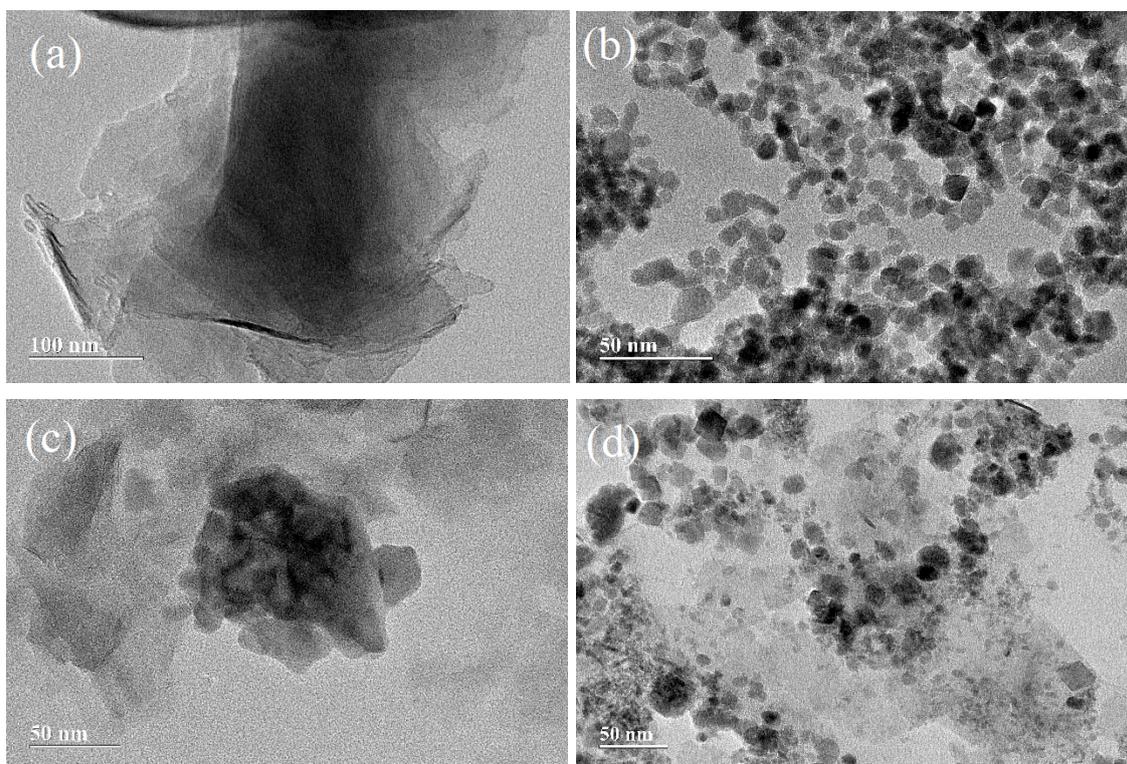


Figura 14. Difratogramas de raios X de GO, RGO, ION e para os nanocompósitos ION-RGO nas proporções 5:1, 3:1, 1:1.

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET-SAED)

Na Figura 15 são apresentadas micrografias de MET das amostras obtidas a partir de suas respectivas suspensões coloidais. Na Figura 15a é possível observar que as folhas de GO apresentam dimensões micrométricas. A região de maior transmitância indica que as folhas se empilham, além de haver rugas ou ondulações oriundas de possíveis dobras nas folhas. Na Figura 15b pode ser observado que as ION apresentam formato aproximadamente esférico. A morfologia das ION-RGO na proporção 1:1 (Figura 15c) apresenta características predominantes do GO, enquanto que nas proporções 3:1 (Figura 15d) e 5:1 (Figura 15e) percebe-se que as folhas de GO são decoradas com as ION esféricas. As regiões mais escuras indicam um acúmulo local das partículas, sendo que para ION-RGO 3:1, as partículas se aglomeraram mais do que na amostra 5:1. A Figura 15f apresenta uma micrografia MET de alta resolução no qual se observam vários planos cristalinos de uma partícula de ION. O espaçamento determinado foi de 0,27 nm, compatível com o valor de aproximadamente 0,25 nm para os planos (311) da $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NP}$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{NP}$ ⁸⁴.



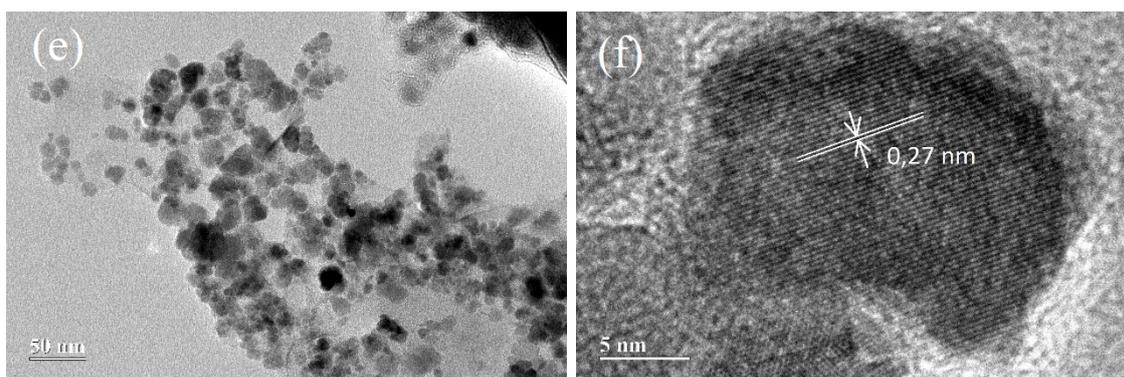


Figura 15. Imagens MET das amostras (a) GO, (b) ION, ION-RGO nas proporções (c) 1:1, (d) 3:1 (e) 5:1 e (f) micrografia de alta resolução de uma partícula de IONRGO 5:1.

A Figura 16 apresenta uma imagem de difração de elétrons (SAED) da amostra ION-RGO 5:1 e as distribuições de tamanho da fase ION nas demais amostras. Cada anel de difração mostrado na Figura 16a corresponde a um plano cristalino, os quais foram identificados de acordo com a literatura, e o padrão observado é compatível com a estrutura do espinélio⁸⁵. Os histogramas apresentados nas Figura 16b-d se referem às amostras ION, ION-RGO 3:1 e ION-RGO 5:1, obtidos a partir da contagem de 400 partículas nas imagens de MET. Para o compósito 1:1, as ION não foram visualmente identificadas. O diâmetro médio D das ION nas amostras foi obtido a partir do ajuste das curvas de distribuição com a função log-normal e os valores encontrados foram, respectivamente, $7,35 \pm 0,05$ nm, $11,22 \pm 0,17$ nm e $13,21 \pm 0,18$ nm.

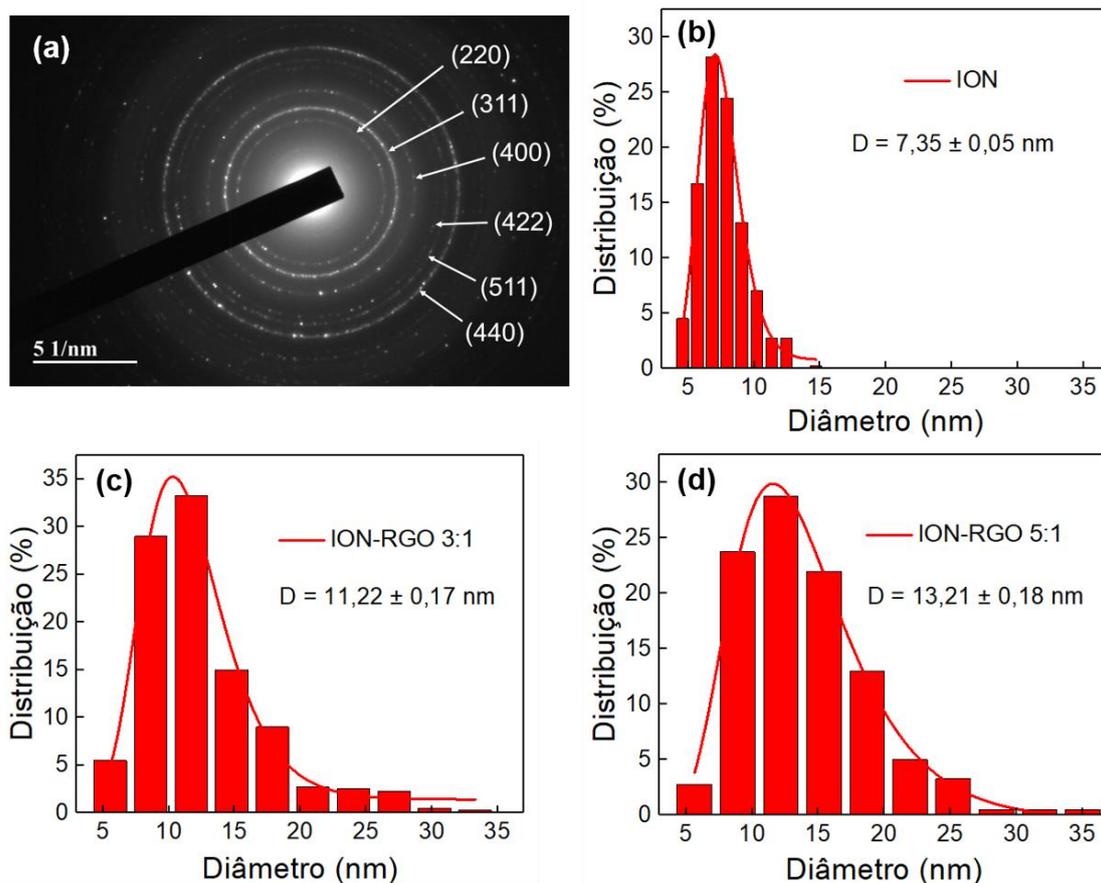


Figura 16. Imagem de SAED para a amostra ION-RGO 5:1: 1: 220, 2: 311, 3: 400, 4: 422, 5: 511 e 6: 440. Distribuição de diâmetros das (b) ION e ION-RGO nas proporções (c) 3:1 e (d) 5:1.

5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 17 são apresentadas as curvas TG obtidas a partir dos pós de GO, RGO e ION. Para o GO, são observados 3 estágios de perda de massa. O primeiro tem início a uma temperatura abaixo de 120°C e se deve à evaporação de água fisicamente adsorvida sobre as folhas de GO. O segundo estágio inicia-se com uma queda abrupta em torno de 152°C, a qual é atribuída à combustão de grupos oxigenados como hidroxila (-OH), carbonila (C=O) e ácido carboxílico (COOH) nas folhas de GO para gerar CO, CO₂ e H₂O. Esta é seguida de uma queda suave em torno de 243°C devido à decomposição dos grupos mais firmemente ligados às folhas de GO⁵⁸. O último estágio ocorre em torno de 460°C e é atribuído à decomposição do esqueleto de carbono de GO. A decomposição cessa em aproximadamente 600°C, com perda de mais de 80% da massa original. Comparativamente, a curva TG para o RGO apresenta os mesmos eventos de decomposição térmica além da perda de água. No entanto, percebe-se que o

5. Resultados e discussão

segundo estágio é menos pronunciado, pois o número de grupos oxigenados no RGO é menor. Além disso, o esqueleto de carbono do RGO começa a se decompor a uma temperatura maior, de cerca de 480°C, indicando maior estabilidade térmica da fase RGO em relação ao GO, como já apontado na literatura⁸⁶. A curva para a ION apresenta um único estágio relacionado à perda de água adsorvida na superfície das ION⁸⁷.

As curvas TG para os nanocompósitos nas diferentes proporções Fe:GO são mostradas na Figura 18. Em cada uma delas, são observados padrões de decomposição similares ao do GO. Foi verificado, no entanto, uma diminuição na temperatura para o último estágio de decomposição, passando de 460°C (no GO) para 320°C em todos os nanocompósitos. Adicionalmente, a temperatura em que o percentual de massa atinge um patamar estável diminui para 320°C. Isto indica que as nanopartículas ancoradas podem acelerar a transferência de calor e a oxidação do carbono sob menores temperaturas⁵⁸. Todavia, pode ser claramente observado que o percentual de massa residual aumenta com a quantidade de precursor de Fe²⁺ usado na síntese, indicando que, no geral, a estabilidade térmica do nanocompósito é maior que a do GO individual. Os percentuais de massa residual encontrados para as amostras ION-RGO 1:1, 3:1 e 5:1 foram de 51,3, 79,0 e 83,2%, respectivamente, os quais fornecem uma estimativa para o teor da fase óxido de ferro presente nestas amostras.

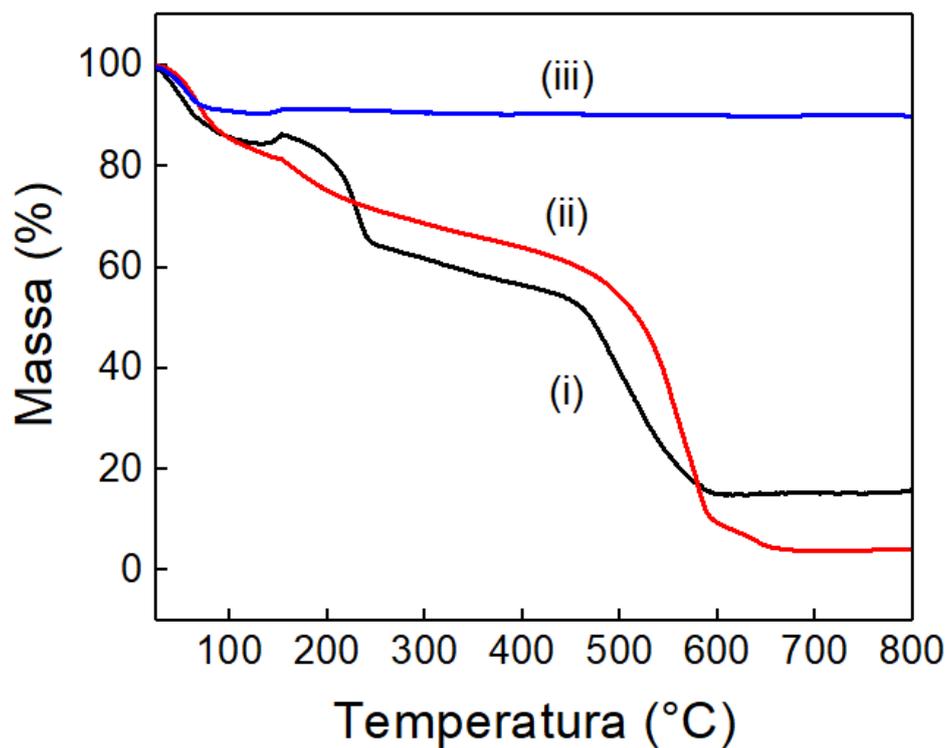


Figura 17. Curvas TG do (i) GO, (ii) RGO e (iii) ION obtidas em ar sintético (10 mL min^{-1}) a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

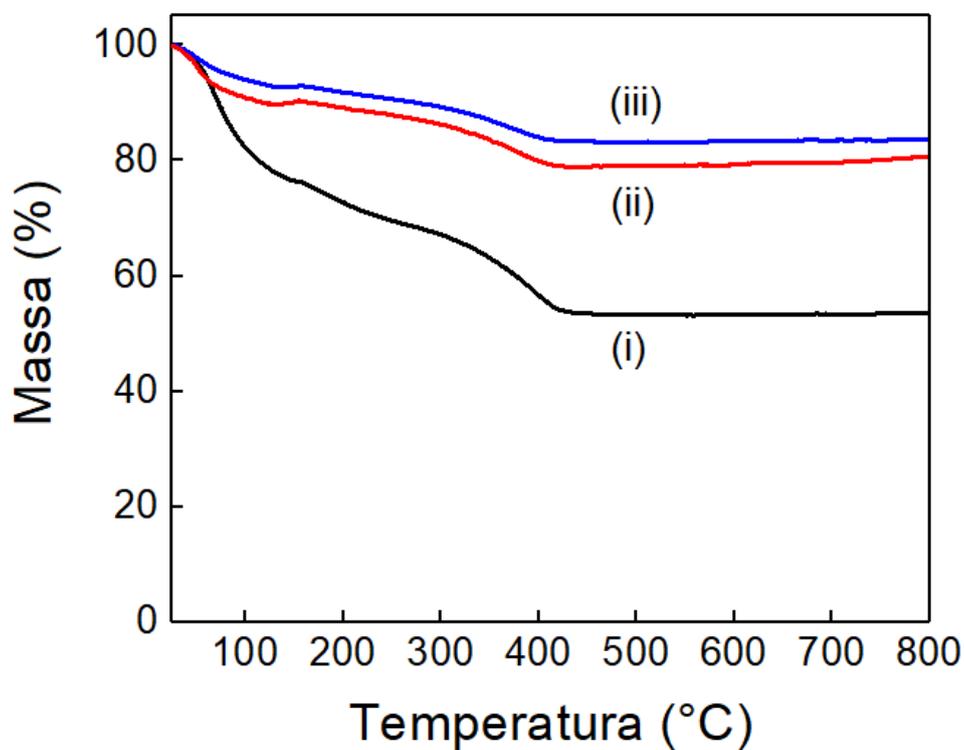


Figura 18. Curvas TG dos nanocompósitos ION-RGO nas proporções (i) 1:1, (ii) 3:1 e (iii) 5:1 obtidas em ar sintético (10 mL min^{-1}) a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.1.5 Potencial zeta (ζ) e diâmetro hidrodinâmico (DH)

O potencial zeta (ζ) é um importante parâmetro de avaliação da estabilidade de dispersões coloidais e fornece uma medida da magnitude e sinal da carga efetiva associada à dupla camada ao redor das partículas/sistemas coloidais. Para formar dispersões estáveis, as partículas devem experimentar forças de repulsão eletrostática capazes de mantê-las em suspensão. Para tanto, considera-se que o potencial zeta deve ser superior a 30 mV, em módulo⁸⁸. A Figura 19 apresenta as curvas de titulação ζ vs. pH obtidas a partir das suspensões aquosas de GO, RGO e ION, onde é observado que os valores de potencial zeta são sensíveis ao pH. A curva para o GO apresenta potencial zeta negativo em todo intervalo de pH estudado. Para o RGO, o perfil da curva é deslocado para cima no intervalo $2 < \text{pH} < 8$. A estabilidade das suspensões de GO e RGO resulta do acúmulo de cargas negativas que se desenvolvem nas folhas de grafeno como resultado da dissociação dos grupos funcionais, especialmente ácido carboxílico⁸⁸.

Os valores de ζ para o GO são inferiores aos do RGO em todo o intervalo de pH estudado. Por esta razão, o GO forma suspensões estáveis em uma faixa de pH mais ampla que a do RGO, que é mais estável em meios mais básicos. A diferença entre os valores de ζ do GO e RGO é atribuída à presença de grupos ácidos ionizáveis com diferentes constantes de dissociação nas folhas de GO/RGO. A literatura relata a presença de grupos oxigenados em GO/RGO com valores de pKa de 4,3 e 6,6, referentes a $-\text{COOH}$ presentes nas bordas e também em 9,8, correspondente à ionização de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) fenólicos. Por outro lado, a ionização de $-\text{COOH}$ no RGO ocorre em pH de 7,9. Os menores valores de pKa para os íons $-\text{COO}^-$ no GO em relação ao RGO é explicada pela proximidade de grupos $-\text{OH}$ fenólico, os quais estabilizam os íons $-\text{COO}^-$ por ligação intramolecular do hidrogênio, tornando-os mais ácidos. A concentração destes grupos $-\text{OH}$ é muito maior para o GO em comparação com RGO, levando à valores de pKa de $-\text{COOH}$ menores⁸⁸. A curva para as ION apresenta uma diminuição de ζ com o pH, reflexo do equilíbrio de protonação/desprotonação dos grupos $-\text{OH}$ na superfície das NP o qual é dependente do pH. O ponto isoelétrico (PI) ocorre em pH 6,3 e está em conformidade com o valor da literatura, sendo 6,5-6,8 para a magnetita e 3,3-6,7 para a maguemita⁸⁹.

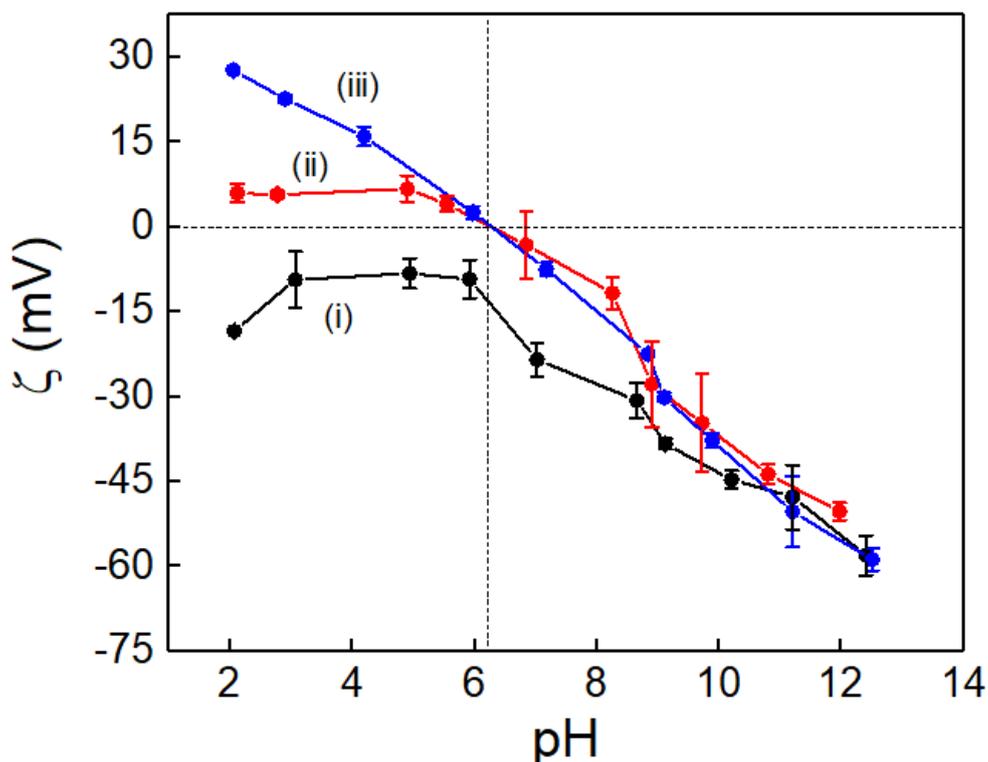


Figura 19. Curva de potencial zeta (ζ) vs. pH das suspensões aquosas de (i) GO, (ii) RGO e (iii) ION. O ponto de intersecção entre as linhas pontilhadas vertical e horizontal indica o PI das suspensões de RGO e ION.

As curvas de titulação de ζ vs. pH para as suspensões dos nanocompósitos ION-RGO (Figura 20) estão situadas entre as do GO e ION individuais, mostrando a influência de ambos os materiais sobre as propriedades coloidais. A estrutura do nanocompósito 1:1 assemelha-se mais à do GO, indicando que a estrutura de GO predomina para este compósito, ao passo que para as 3:1 e 5:1, as propriedades das ION preponderam. Além disso, o nanocompósito 3:1 apresenta valores de ζ inferiores em pH mais altos em comparação ao nanocompósito 5:1. Como foi verificado por DRX e MET, as ION são menores para as amostras de ION-RGO na proporção de 3:1 em relação à 5:1. Apesar da diferença de proporção de massa observada por TGA, o menor tamanho resulta em um maior número de partículas por folhas de GO na estrutura das ION-RGO 3:1. Consequentemente, maior a relação superfície/volume (S/V) para esse material, o que implica em uma maior carga negativa de superfície. Além disso, foi verificado que para todos os materiais, exceto o GO, o valor de PI ocorreu por volta de pH 6,3 e é independente da porcentagem de Fe:GO.

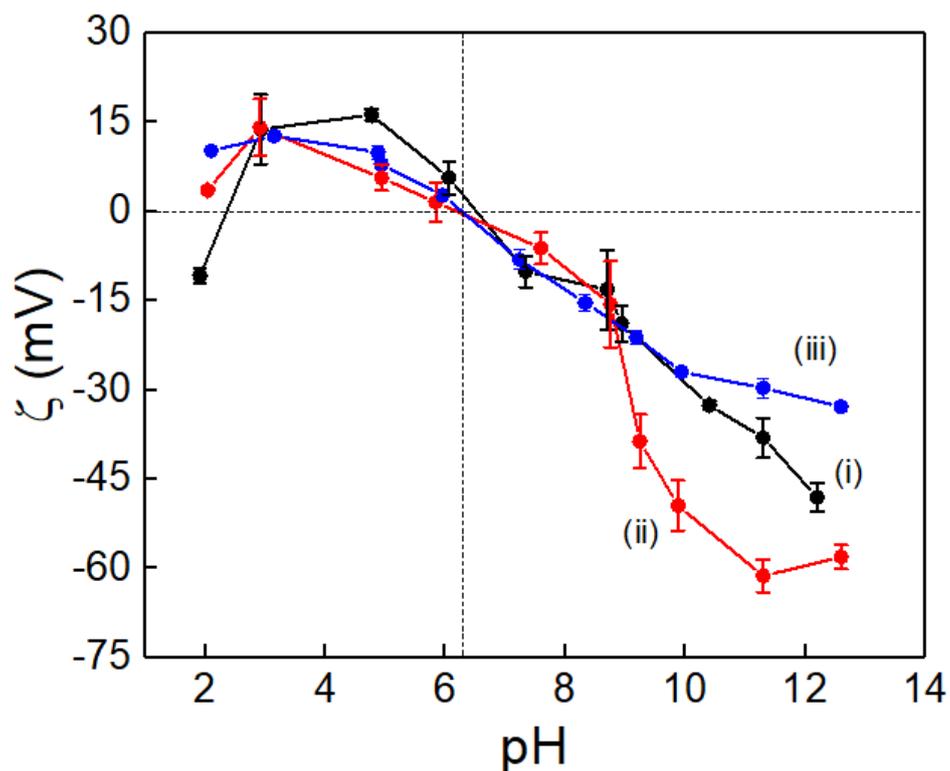


Figura 20. Curva de potencial zeta (ζ) vs. pH das suspensões aquosas dos nanocompósitos ION-RGO nas proporções (i) 1:1, (ii) 3:1 e (iii) 5:1. O ponto de intersecção entre as linhas pontilhadas vertical e horizontal indica o PI das suspensões das ION-RGO 3:1 e 5:1.

A Tabela 3 apresenta os valores, para cada material, de diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersividade (PDI), e ponto isoelétrico (PI). As folhas de GO/RGO formam estruturas enoveladas em suspensão. Observa-se que o de DH das folhas de RGO é inferior ao das folhas de GO, uma vez que a remoção dos grupos (-OH) e epóxi no plano basal das folhas diminui a repulsão intramolecular, permitindo que as folhas se enovalem ainda mais. As ION apresentaram DH consideravelmente superiores aos tamanhos obtidos por DRX e MET, devido à eventual aglomeração das partículas. Finalmente, observa-se um aumento dos valores de DH para os nanocompósitos com o aumento do teor de óxido de ferro conforme verificado por TGA. A presença de ION nas folhas GO para o compósito 1:1 leva à diminuição do tamanho médio das estruturas de ION-RGO comparativamente ao GO puro, devido à redução parcial das folhas. Com o aumento no teor de ferro, o aumento no tamanho das ION e da quantidade de óxido de ferro passam a exercer efeito dominante no volume ocupado pelas estruturas em suspensão.

Tabela 3. Valores de PI, DH e PDI das suspensões coloidais de GO, RGO, ION e ION-RGO 1:1, 3:1 e 5:1.

Material	PI	DH (nm)	PDI
GO	-	175,8 ± 1,46	0,17 ± 0,01
RGO	6,2	104,9 ± 1,91	0,32 ± 0,04
ION	6,2	57,05 ± 1,25	0,28 ± 0,04
ION-RGO 1:1	6,5	164,0 ± 28,2	0,38 ± 0,11
ION-RGO 3:1	6,3	177,2 ± 4,37	0,16 ± 0,04
ION-RGO 5:1	6,3	220,5 ± 5,23	0,23 ± 0,004

5.1.6 Espectroscopia Raman

A seguir são mostrados os espectros Raman obtidos para a amostra de ION-RGO 5:1. Maior ênfase será dada a esse material, uma vez que os filmes preparados a partir dele foram os que apresentaram melhor desempenho no estudo para sensor para BPA. O espectro foi dividido em 3 regiões de interesse. Em cada uma, foi realizada a deconvolução dos picos seguindo procedimentos descritos na literatura⁹⁰. A primeira, que se estende na faixa entre 1000 e 1800 cm^{-1} , é conhecida como região de espalhamento de primeira ordem da fase GO, e foi melhor ajustada com cinco curvas Lorentzianas (Figura 21). Uma delas apresenta um pico em 1585 cm^{-1} e é conhecida como banda G, atribuída ao modo de estiramento C-C sp^2 duplamente degenerado (simetria E_{2g}) o qual é permitido por simetria. Esta banda existe para todos os sistemas de carbono sp^2 , incluindo carbono amorfo, nanotubos de carbono e grafite⁹¹. A curva de maior intensidade aparece em torno de 1350 cm^{-1} (simetria A_{1g}) e é chamada de banda D. Esta é uma banda proibida pelas regras de seleção, sendo induzida por defeitos que levam à quebra da simetria da rede do grafeno. Os defeitos podem ter diferentes origens, tais como sítios vacantes, defeitos de borda, etc.⁹² Adicionalmente, são observadas três bandas em 1125, 1526 e 1613 cm^{-1} e que são nomeadas, respectivamente, como D*, D' e D''. A banda D* é relacionada aos retículos gráfiticos desordenados e formados por ligações sp^2 - sp^3 . A banda D', assim como a D, surge quando a rede do grafite é quebrada por defeitos e a banda D'' é relacionada a parte amorfa do material carbonáceo⁹⁰.

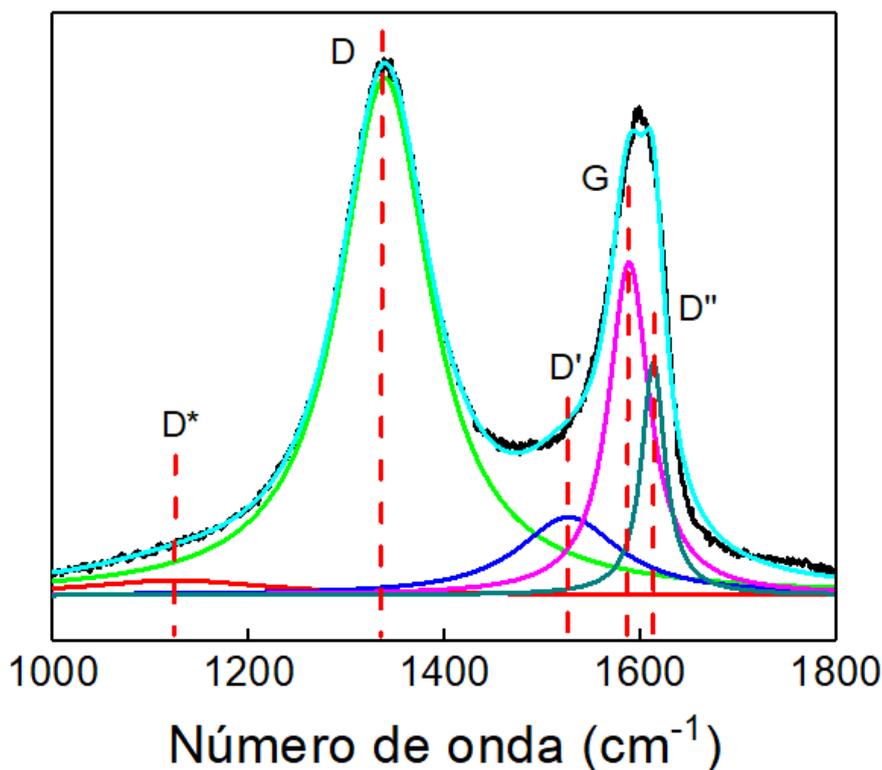


Figura 21. Espectro Raman de primeira ordem deconvoluído para a amostra ION-RGO 5:1. Cada curva representa uma banda: D* (vermelha), D (verde), D' (azul), G (magenta) e D'' (ciano escuro). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.

A região que se estende de 2250 a 3400 cm^{-1} também apresenta bandas de interesse, referentes à fase GO e que estão de acordo com a literatura. O melhor ajuste foi realizado com 3 Lorentzianas nas posições 2674, 2929 e 3183 cm^{-1} (Figura 22) e foram nomeadas como bandas 2D (ou G'), D+D' e 2D', respectivamente. Estas correspondem aos *overtones* das bandas D, D' e D'', sendo a banda 2D atribuída a um processo Raman de segunda ordem originado a partir do modo de “respiração” dos anéis de carbono (simetria A'1) e que satisfaz as regras de seleção. É bem estabelecido que a banda 2D se relaciona com o número de camadas das folhas de grafeno e suas orientações relativas. Para uma única camada de grafeno, esta banda foi interpretada como sendo Lorentziana única com largura a meia altura de 24 cm^{-1} . Para mais de uma camada empilhada, a banda pode ser decomposta em um número maior de Lorentzianas. No entanto, para o caso de as monocamadas estarem empilhadas de maneira aleatória, a banda 2D é pico único, porém muito mais largo⁹⁰. Para ION-RGO 5:1 assim como para as demais amostras (não mostrado), o melhor ajuste foi obtido com uma única Lorentziana de largura 266 cm^{-1} . Isto sugere que, nestas amostras, as camadas de grafeno devem estar orientadas aleatoriamente, o que pode estar relacionado à

intercalação com as ION e/ou ter sido provocado pela etapa de agitação ultrassônica das folhas de GO que rompe as interações de van der Waals.

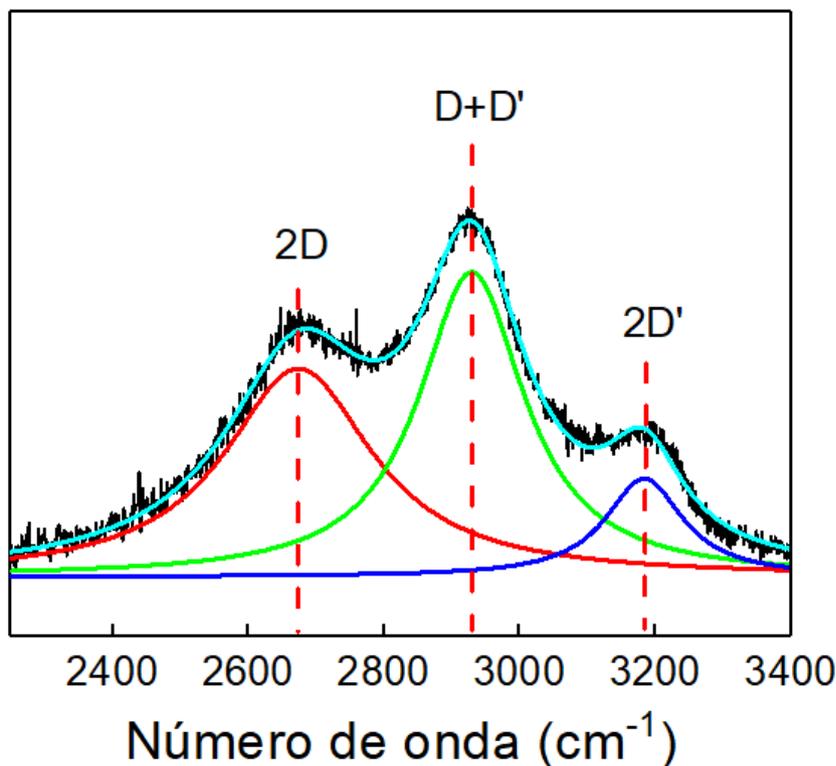


Figura 22. Espectro Raman de segunda ordem deconvoluido para a amostra ION-RGO 5:1. Cada curva representa uma banda: 2D (vermelha), D+D' (verde) e 2D' (azul). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.

A região entre 150 e 800 cm^{-1} é característica da fase óxido de ferro. Para a Fe_3O_4 , são esperadas estruturas situadas em 193 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 450-490 cm^{-1} ; 538 cm^{-1} e 663 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos modos normais de simetria T_{2g}^1 , E_g , T_{2g}^2 e T_{2g}^3 e A_{1g} da estrutura do tipo espinélio e que se relacionam aos modos vibracionais das unidades tetraédricas de FeO_4 ^{54,78,91}. Por outro lado, a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta picos em 377 cm^{-1} , 500 cm^{-1} e 700 cm^{-1} com as simetrias T_{2g} , E_g e A_{1g} , respectivamente, estando os picos de mesma simetria deslocados para o azul em relação ao Fe_3O_4 , devido à oxidação de íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos e a presença de sítios vacantes^{78,93}. A deconvolução com cinco Lorentzianas apresentada na Figura 23 foi a que forneceu o melhor ajuste, com picos em 317 (E_g), 456 (T_{2g}^2) e 647 cm^{-1} , (A_{1g}) atribuídos a Fe_3O_4 (curvas vermelhas), e picos em 385 cm^{-1} (T_{2g}) e 707 cm^{-1} (A_{1g}), referentes a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (curvas azuis). A presença de características das duas fases de óxido de ferro no espectro Raman sugere que ambas estão presentes no nanocompósito.

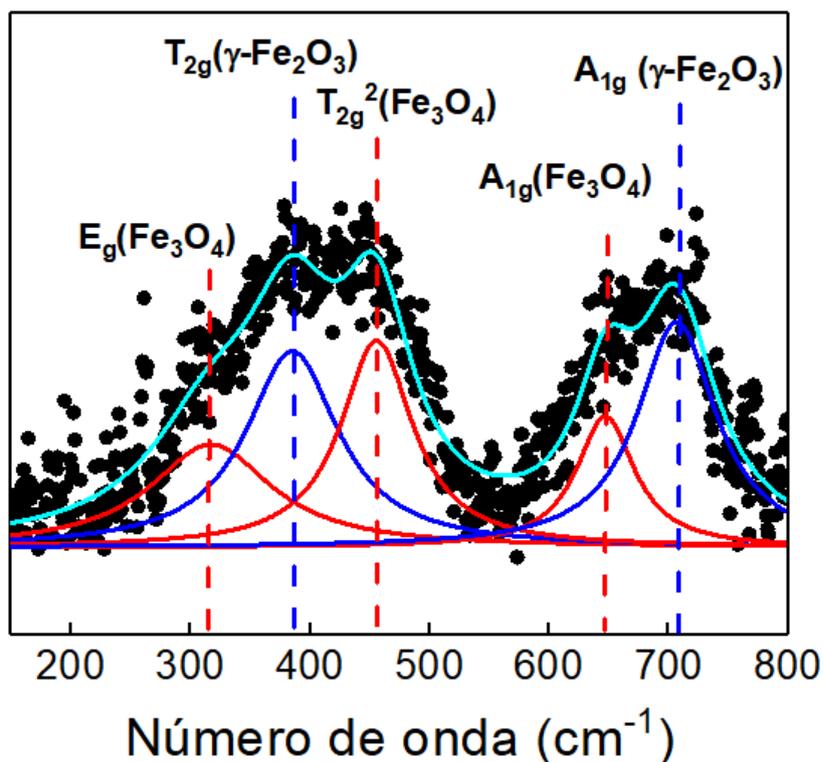


Figura 23. Espectro Raman enfatizando a região característica do óxido de ferro para a amostra ION-RGO 5:1. As curvas vermelhas são atribuídas aos modos de simetria E_g , T_{2g}^2 e A_{1g} da Fe_3O_4 , enquanto que as curvas azuis se referem aos modos de simetria T_{2g} e A_{1g} da $\gamma-Fe_2O_3$.

Na Figura 24 são apresentados os espectros Raman de primeira ordem obtidos a partir do pó das amostras de GO, RGO, e dos nanocompósitos nas proporções de 1:1, 3:1 e 5:1. A Tabela 4 apresenta a localização das bandas para cada material. Não foi possível identificar a presença da banda D^* no espectro do GO durante a deconvolução. Comparativamente ao GO puro, observa-se um deslocamento expressivo da posição das bandas D e D' para o vermelho, em todas as amostras. Um deslocamento para o vermelho indica tensionamento em modo de tração nas folhas de GO, enquanto que o deslocamento para o azul indica tensionamento em modo de compressão⁹⁴. Estes resultados sugerem que as ION estão ligadas às folhas de grafeno, embora a natureza desta interação ainda não tenha sido elucidada.

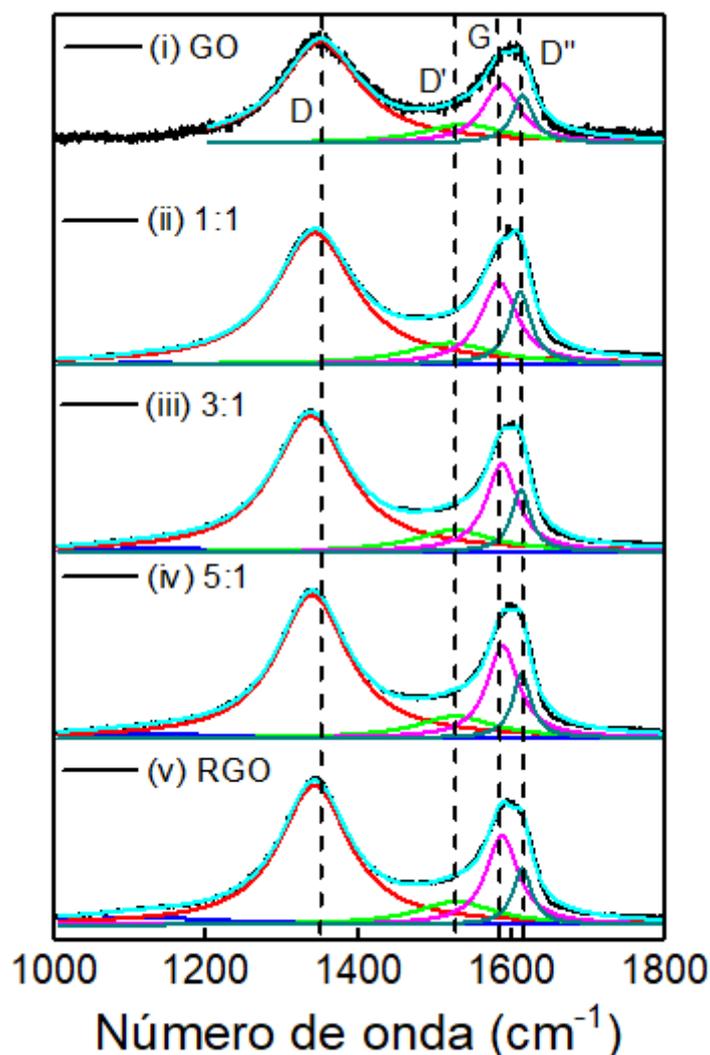


Figura 24. Espectros Raman de primeira ordem para as amostras de GO, ION-RGO nas proporções 1:1, 3:1, 5:1 e RGO. Cada curva representa uma banda: D* (vermelha), D (verde), D' (azul), G (magenta) e D'' (ciano escuro). A curva azul clara representa o ajuste para o espectro total.

É relatado na literatura que a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é inversamente proporcional ao tamanho médio dos domínios sp^2 (L_a) e pode ser usada para estimar o grau de oxidação do material⁹⁵. O aumento desta razão indica uma redução parcial dos domínios sp^3 na estrutura do GO. Na Tabela 4 são apresentados os valores de I_D/I_G para cada amostra, os quais aumentam na sequência $GO < 1:1 < 5:1 < 3:1 < RGO$. Os maiores valores para RGO e ION-RGO em comparação ao GO se devem, respectivamente, à redução com hidrazina e a interação de transferência de carga para as folhas de grafeno a partir dos íons de ferro, esta última devido à deslocalização dos elétrons 3d na interface que separa as duas fases⁹³. Finalmente, entre as amostras de ION-RGO com diferentes teores de Fe:GO, o maior grau de redução

5. Resultados e discussão

ocorre com a proporção de 3:1. Isto está de acordo com o resultado de que nessa amostra há um maior número de partículas com alta relação S/V e, portanto, maior é o número de sítios de ancoragem para as ION sobre as folhas de GO. Os valores de L_a das amostras são também mostrados na Tabela 4, os quais foram calculados com o auxílio da seguinte equação (Equação 5), definida empiricamente, em que λ é o comprimento de onda da linha de laser utilizada (532 nm)⁹⁶. Estes diminuem à medida que a redução do GO aumenta, pois são criados novos domínios grafíticos pequenos.

$$L_a = \frac{2,4 \cdot 10^{-10}}{\lambda^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (5)$$

Tabela 4. Posições das bandas D*, D', G e D'', razão I_D/I_G e L_a para os nanomateriais.

Amostra	Banda (cm ⁻¹)					I_D/I_G	L_a (nm)
	D*	D	D'	G	D''		
GO	-	1349	1538	1586	1614	0,99	19,38
ION-RGO 1:1	1120	1342	1519	1583	1611	1,01	19,07
ION-RGO 3:1	1140	1336	1524	1587	1612	1,10	17,43
ION-RGO 5:1	1125	1339	1526	1588	1613	1,09	17,61
RGO	1118	1341	1526	1587	1614	1,18	16,23

5.2 Caracterização dos filmes

A seguir serão apresentados os resultados para a caracterização dos filmes. Como foi visto, as suspensões a base de ION-RGO apresentaram potencial zeta negativo em $\text{pH} > 6$ e, por este motivo, optou-se por explorar a formação do filme LbL via atração eletrostática, por meio da imersão alternada dos substratos na solução do polieletrólito catiônico PDAC e nas suspensões dos nanocompósitos, mantidos em pH 8.

5.2.1 Espectros UV-Vis

A deposição do filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-n foi acompanhada *ex-situ* por espectroscopia de absorção no UV-Vis. A deposição foi realizada sobre lâmina de quartzo devido a sua transparência na região UV-Vis do espectro eletromagnético. Os resultados são apresentados na Figura 25. Como pode ser observado, os espectros dos filmes com número de bicamadas (n) variando de 1 a 20 são similares na forma e apresentam as mesmas características da suspensão das ION-RGO 5:1 (Figura 13f), com bandas em 260, 360 e 480 nm. O PDAC não apresenta absorção na faixa de

5. Resultados e discussão

comprimento de onda estudada. O gráfico inserido mostra a variação massa/área dos filmes, calculados a partir da razão entre os valores de absorbância e o coeficiente de absortividade determinados em 260 nm para suspensão das ION-RGO 5:1 (Tabela 2), em função do número de bicamadas. Dentro do intervalo de número de bicamadas avaliado neste trabalho, o melhor ajuste dos pontos é uma exponencial, apesar do comportamento linear que é normalmente observado para filmes LbL formados por interação eletrostática entre os nanomateriais. Para estes sistemas, o crescimento de massa se dá por um mecanismo de compensação de cargas, em que as camadas são formadas pela adsorção espontânea de material sobre o substrato até inverter o sinal da carga líquida na superfície⁹⁷.

A fim de confirmar que esta interação é responsável pela formação das bicamadas, foram depositados filmes a base de ION-RGO 5:1 aniônico, por imersão alternada de quartzo na suspensão das ION-RGO 5:1 (1,16 g L⁻¹ pH 8) e solução do polieletrólito PSS 1 g L⁻¹, também aniônico, e os espectros de absorção UV-Vis das bicamadas (PSS/ION-RGO5:1)-n (n = 1 a 20) foram adquiridos (Figura A8). Observa-se que os valores de absorbância são bastante inferiores aos do filme PDAC/ION-RGO 5:1, o que é atribuído à repulsão eletrostática entre materiais com cargas de mesmo sinal (ION-RGO e PSS). Esse resultado corrobora a hipótese de que a adsorção das bicamadas no filme PDAC/ION-RGO se dá, predominantemente, por atração eletrostática atrativa entre materiais catiônico e aniônico. Entretanto, o desvio do comportamento linear sugere que outras forças estejam atuando de forma cooperativa, conforme será discutido mais adiante.

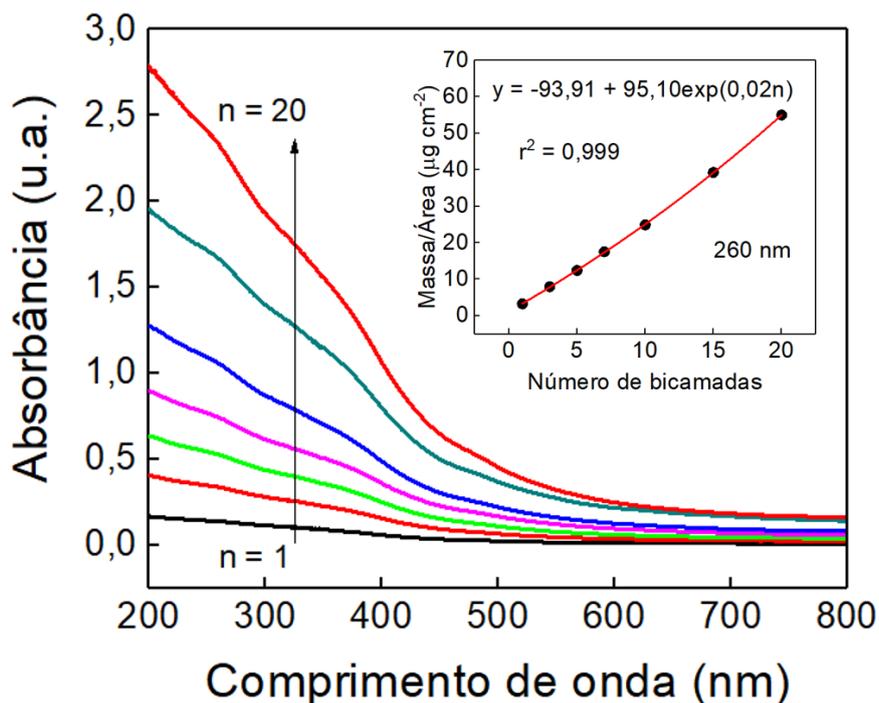


Figura 25. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de PDAC/ION-RGO5:1. O gráfico inserido mostra a massa/área dos filmes vs. número de bicamadas.

Apesar de o mecanismo responsável pelo crescimento exponencial da massa adsorvida não ser ainda totalmente compreendido, este já foi observado na literatura para filmes LbL formados por poli(L-lisina) e poli(ácido hialurônico) (PLL/HA), e outros pares de polieletrólitos^{98,99}. Para explicar esse comportamento, foi proposto um modelo baseado na difusão das cadeias de polieletrólito para “dentro e fora” do filme^{98,100}. Para um filme em formação e com camada terminal negativa (formada por ION-RGO), todas as cadeias de polycation (PDAC) encontram-se fortemente presas dentro do filme. Ao ser imerso na solução de PDAC, a grande diferença de potencial químico entre as cadeias de PDAC no filme e na solução provoca a difusão destas para dentro dos poros do filme, expelindo moléculas de água para a solução. Durante o enxágue desta nova camada, o fluxo é revertido, e parte das cadeias livres que entraram no filme pode agora difundir para fora com a entrada de água. Apesar disso, o saldo de PDAC livre que ficou no interior do filme ao término das etapas de deposição e lavagem é positivo e favorece a adsorção sequencial de mais ION-RGO. Com o aumento do número de bicamadas do filme, há também um aumento na quantidade deste PDAC e, conseqüentemente, o crescimento torna-se exponencial⁹⁸. Como uma contribuição adicional, é possível que haja a interação de dipolo magnético entre as ION, conforme observado para sistemas formados por PVA e Fe₃O₄-NP recobertas com

citrato⁸¹. No entanto, esta hipótese necessita de comprovação. Como será mostrado adiante, o regime de crescimento exponencial é corroborado pelos dados obtidos por MEV-EDS e espessura dos filmes por AFM.

5.2.2 Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A Figura 26 apresenta as imagens AFM (5 μm x 5 μm) da topografia dos filmes PDAC/RGO, ION/PSS, ION/RGO e PDAC/ION-RGO+ 1:1, 3:1 e 5:1, todos com 10 bicamadas, depositados sobre lâminas de vidro comum. Os valores de rugosidade são apresentados nas imagens. Ao lado de cada imagem é apresentada uma escala de cores, que indica a profundidade do relevo.

Na Figura 26a pode ser observado uma topografia formada de folhas achatadas, que é uma característica predominante das amostras de GO. Em (b) é observada a morfologia globular da ION, com um certo número de agregados. Estes tornam-se mais numerosos quando o PSS é substituído pelo RGO, como pode ser visto em (c), o que indica que este favorece a adsorção de mais ION. Para as amostras dos nanocompósitos (Figura 26 d-f), é observada uma superfície heterogênea com a formação de agregados, semelhante ao que é observado para filmes de $\text{TiO}_2\text{NP}/\text{GO}$ ⁷⁷. Dentre as amostras analisadas, é possível perceber que a 1:1 (d) é a que contém menor quantidade de material adsorvido podendo ser observada a superfície do vidro, a qual contém riscos provenientes do manuseio. Ao passar para a amostra 3:1, aparecem núcleos maiores, mas em menor quantidade. Em (f), os agregados parecem aumentar ainda mais de tamanho, havendo um maior preenchimento da superfície.

As micrografias de MEV dos filmes (PDAC/ION-RGO+5:1)-n (n = 1 a 20) depositados sobre lâminas de vidro comum são mostradas na Figura 27. As imagens foram obtidas com um aumento de 100.000x, com escala de 100 nm. Nas micrografias com uma, três e cinco imersões na suspensão das ION-RGO 5:1 (Figura 27 a-c), é claramente observada uma morfologia formada pelas ION, tal como já havia sido visto nas imagens de MET a partir da suspensão das ION-RGO 5:1 (Figura 15e). Também é possível perceber locais onde o nanocompósito forma núcleos maiores, da ordem de 100 nm. À medida em que o número de bicamadas (PDAC/ION-RGO) aumenta, fica claro que a superfície do substrato vai ficando extensamente preenchida com o material do filme. Também é nítida a presença de uma estrutura porosa, a qual desempenha importante papel nas propriedades eletroquímicas deste filme, a ser visto adiante.

5. Resultados e discussão

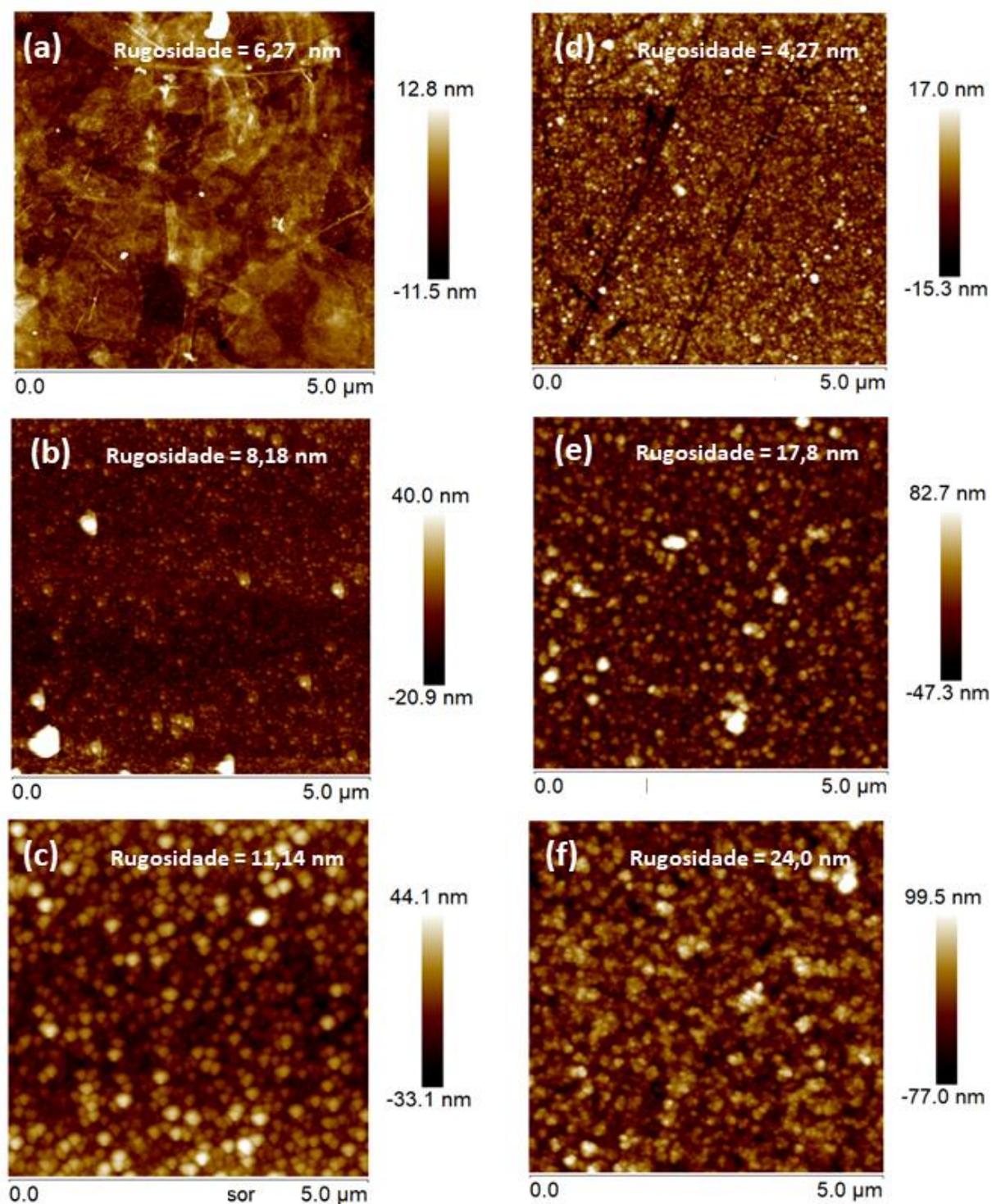


Figura 26. Imagens de topografia obtidas por AFM dos filmes (a) (PDAC/RGO)-10 (b) (ION/PSS)-10 (c) (ION/RGO)-10 e (PDAC/ION-RGOX:1+)-10 nas proporções (d) 1:1, (e) 3:1 e (f), 5:1.

5. Resultados e discussão

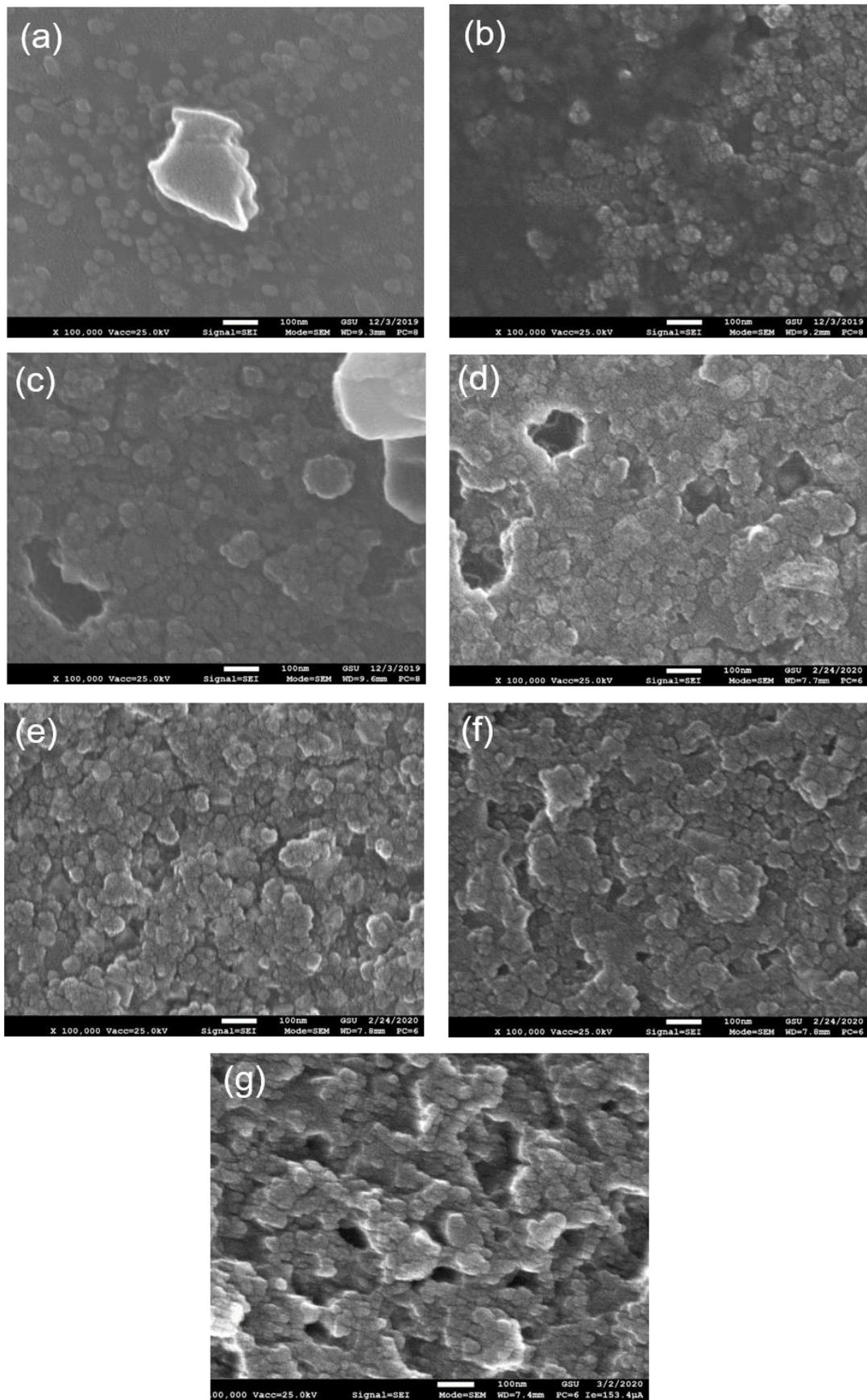
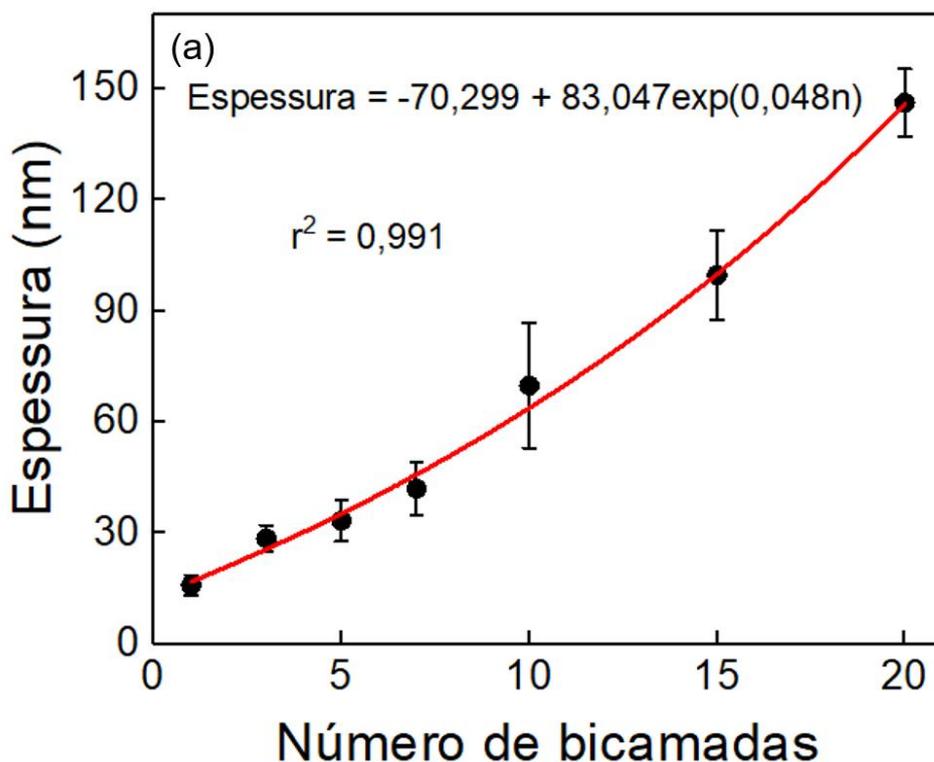


Figura 27. Micrografias de MEV dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1)-n com (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 10, (f) 15 e (g) 20 bicamadas.

5. Resultados e discussão

A espessura e rugosidade da superfície foram obtidas por AFM e a composição microestrutural determinada por EDS. A presença do elemento ferro é confirmada por meio da análise de EDS. Assumindo que o feixe eletrônico penetra a amostra e atravessa a lâmina de vidro, cuja composição é formada basicamente por unidades de SiO_2 , o teor de ferro é convenientemente expresso dividindo-se o percentual atômico de ferro pelo do silício (Fe/Si). A variação da espessura, rugosidade (nas resoluções $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) e razão atômicas Fe/Si com o número de bicamadas são mostradas na Figura 28. Os gráficos foram melhor ajustados com uma função exponencial, corroborando com os resultados de absorvância discutidos no tópico anterior, em que o crescimento de massa no filme é exponencial com o número de bicamadas depositadas. A espessura dos filmes é da ordem de dezenas de nanômetros, confirmando o objetivo de se produzir filmes com tais dimensões. As medidas de rugosidade, a qual relaciona-se com a porosidade, mostra que estes valores aumentam de forma assintótica e tendem a um valor mais ou menos constante.



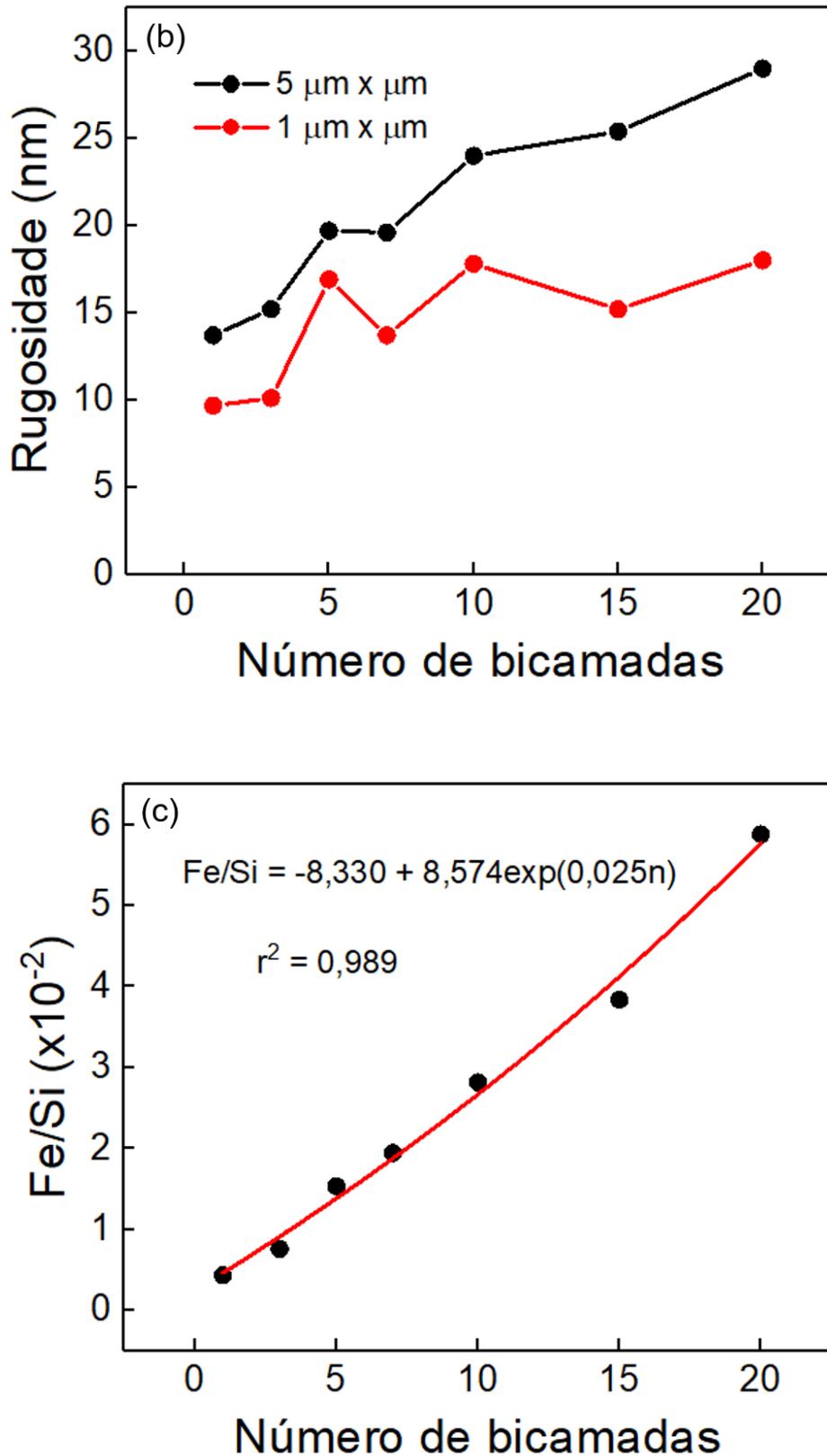


Figura 28. (a) Espessura, (b) rugosidade e (c) razão atômica Fe/Si dos filmes PDAC/ION-RGO+ vs. n (1 a 20). As linhas contínuas em (b) indicam a tendência dos valores de rugosidade com n.

5.2.3 Espectros Raman

Na Figura 29 são apresentados, de forma comparativa, os espectros Raman para o nanocompósito ION-RGO 5:1 na forma de pó e para o filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-10 depositado sobre lâmina de vidro, no intervalo de 150 a 3500 cm^{-1} . A presença da fase GO é confirmada no espectro do filme pelas bandas D e G em 1339 e 1596 cm^{-1} , bem como pelas demais bandas características da região de segunda ordem. Além disso, foram verificados 3 picos em 452, 571 e 1100 cm^{-1} presentes no espectro do filme e ausentes no pó, os quais se referem aos modos de vibração nas cadeias de PDAC. As atribuições de acordo com a literatura são, respectivamente, deformação das cadeias e das unidades anelares (452 cm^{-1}) do PDAC, deformação angular das ligações $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ (571 cm^{-1}) e estiramento C-C mais deformação C-H nas cadeias poliméricas de PDAC (1100 cm^{-1})¹⁰¹. Em virtude da superposição com os picos do PDAC, não foi possível realizar a análise dos picos característicos de óxido de ferro na janela entre 150 e 800 cm^{-1} . Foram também obtidos os espectros Raman dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n nas diferentes bicamadas, mostrados na Figura 30. A intensidade das bandas D e G individuais aumentam sucessivamente, como resultado da quantidade crescente de material, como mostra a Figura 31. No entanto, não foi observado deslocamento na posição das bandas tampouco variação na razão I_D/I_G entre as bicamadas.

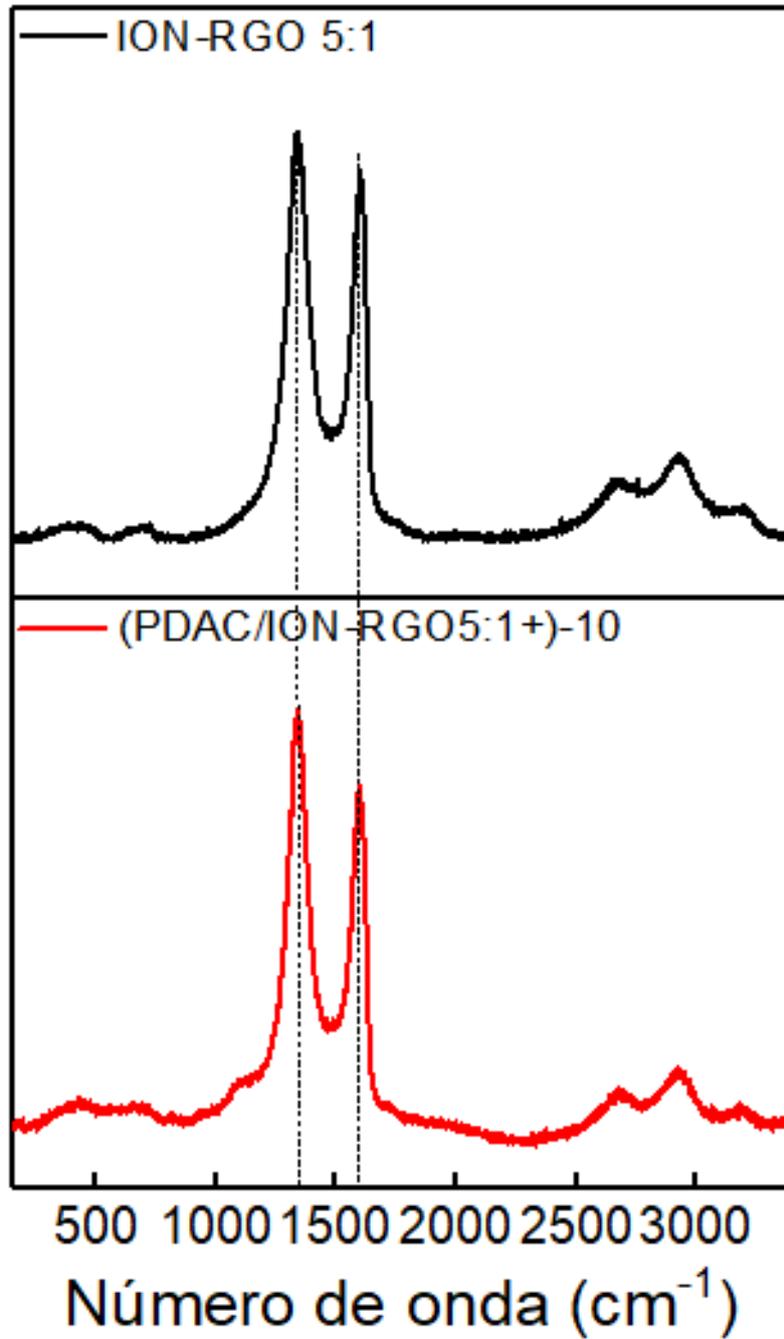


Figura 29. Espectros Raman das amostras de ION-RGO 5:1 na forma de pó e filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-10.

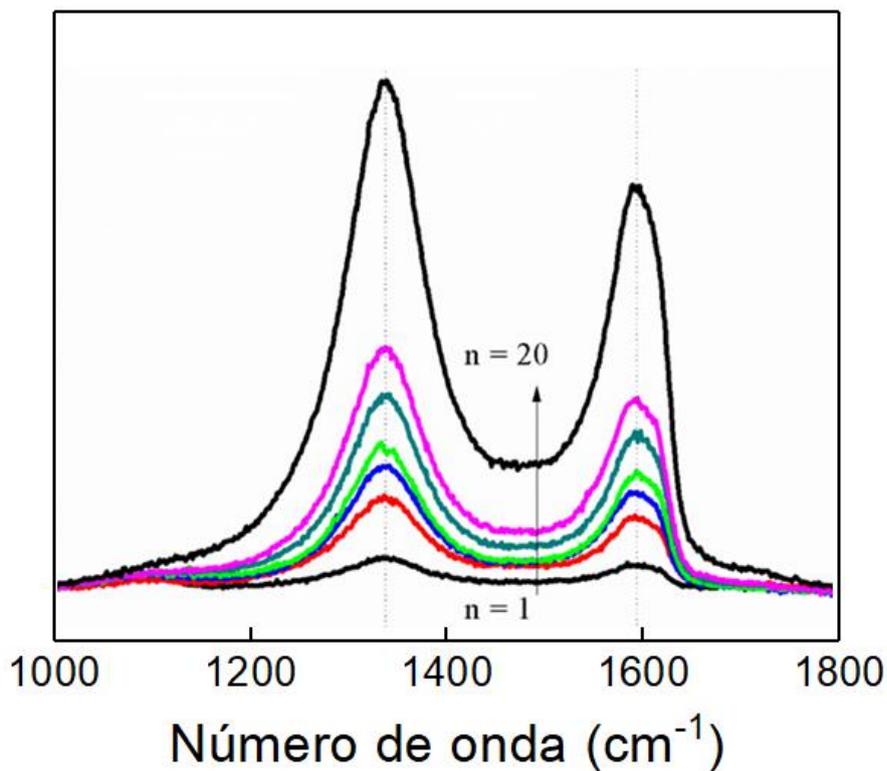


Figura 30. Espectros Raman dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n (n = 1 a 20).

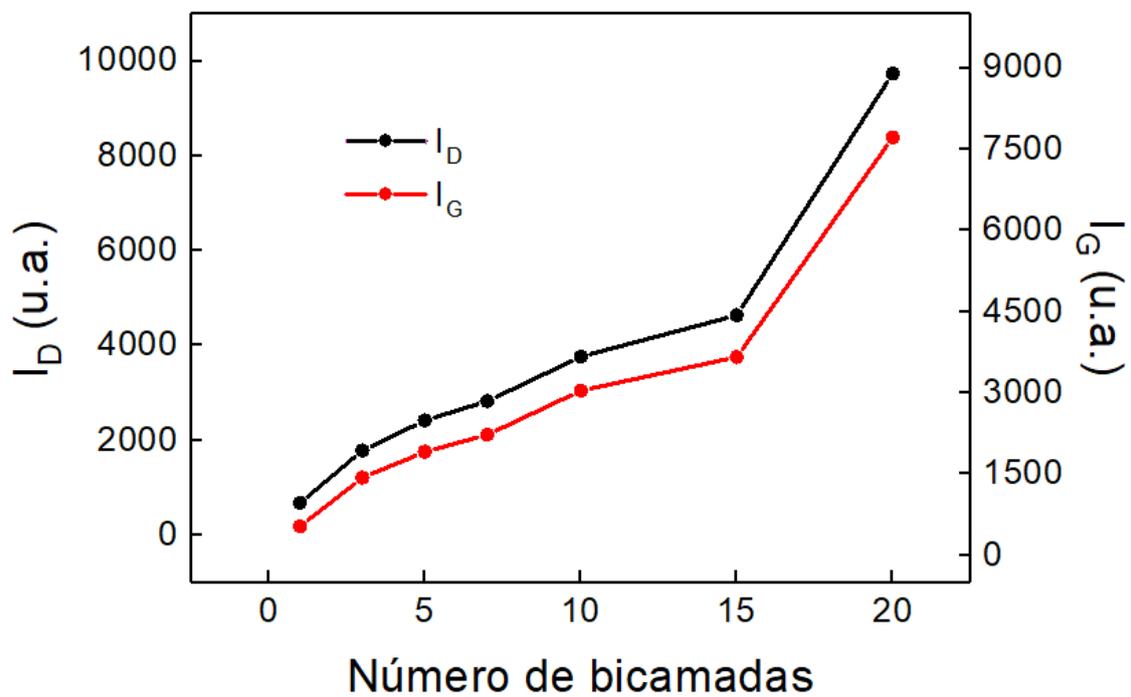


Figura 31. I_D e I_G para os filmes PDAC/ION-RGO5:1+ vs. n (n = 1 a 20). As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de I_D e I_G com n.

5.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização eletroquímica para o eletrodo ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n, uma vez que este foi o que apresentou o melhor desempenho na detecção de BPA por (VPD), a ser mostrado no capítulo adiante. O estudo foi realizado por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em tampão fosfato salino (PBS) 0,1 mol L⁻¹ pH 6. A escolha deste eletrólito e pH é justificada pelos resultados obtidos por VPD. Primeiro, será apresentada a identificação dos processos eletroquímicos, seguida do estudo do comportamento do eletrodo em par redox (cinética eletroquímica 1) e em BPA em uma concentração fixa de 10 µmol L⁻¹ (cinética eletroquímica 2). Para facilitar a visualização dos resultados, os voltamogramas são apresentados na forma de densidade de corrente (J) vs. potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (E vs. Ag/AgCl). Os valores de J (em µA cm⁻²) foram obtidos pela divisão da corrente (i) pela área geométrica do eletrodo (A_{geo}), medida com o auxílio de um paquímetro digital.

5.3.1 Identificação dos processos eletroquímicos

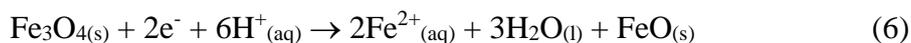
A voltametria é uma ferramenta conveniente que permite a identificação e caracterização de processos eletroquímicos na superfície de eletrodos modificados. A técnica é baseada na medida da corrente elétrica originada em uma célula eletroquímica como resultado da aplicação de um potencial controlado ao eletrodo de trabalho. A VC se caracteriza pela aplicação de um sinal de excitação do tipo onda triangular, no qual o potencial é varrido linearmente em uma direção e, em seguida, na outra. Os resultados das medidas são expressos na forma de gráficos de (I) vs. potencial aplicado (E), os quais permitem a obtenção de parâmetros eletroquímicos de grande importância no estudo dos processos redox.

Em um primeiro momento, as medidas VC foram realizadas em uma janela de -1,0 a 1,0 V na velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ na presença apenas do eletrólito de suporte (branco), com o objetivo de assinalar os processos redox na superfície do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10. A escolha pelos limites inferior e superior na janela selecionada se justifica por limitações experimentais. O eletrodo de ITO é reduzido a Sn⁰ em -1,0 V e abaixo deste, ao passo que próximo a 1,0 V a reação de evolução de oxigênio começa a interferir nas medidas. Este estudo foi conduzido de duas formas. Na primeira, a varredura foi iniciada no sentido catódico, a partir do potencial de 1,0 V. Em seguida, o sentido inicial de varredura foi invertido, começando

5. Resultados e discussão

em -1,0 V. Para fins de comparação, são apresentados os resultados obtidos para ambos os casos (Figura 32), juntamente com o voltamograma para o eletrodo de ITO sem filme, o qual não exibe nenhum pico redox evidente.

O voltamograma iniciando em sentido catódico (curva ii) apresenta picos bem definidos relacionados à oxidação/redução da fase óxido de ferro. As atribuições foram feitas de acordo com a literatura¹⁰²⁻¹⁰⁵. Os picos catódicos nos potenciais de -0,3 e -0,8 V referem-se, respectivamente, à redução da fase óxido de ferro para formar íons Fe^{2+} em meio aquoso e a redução de oxihidróxidos de ferroxidriita ($\delta\text{-FeOOH}$) presentes na superfície das ION, de acordo com as seguintes reações:



A presença de um par redox em -0,12/-0,4V é atribuída à formação/dissolução de fosfato de ferro (FePO_4) sólido na superfície das ION, conforme a seguinte reação:

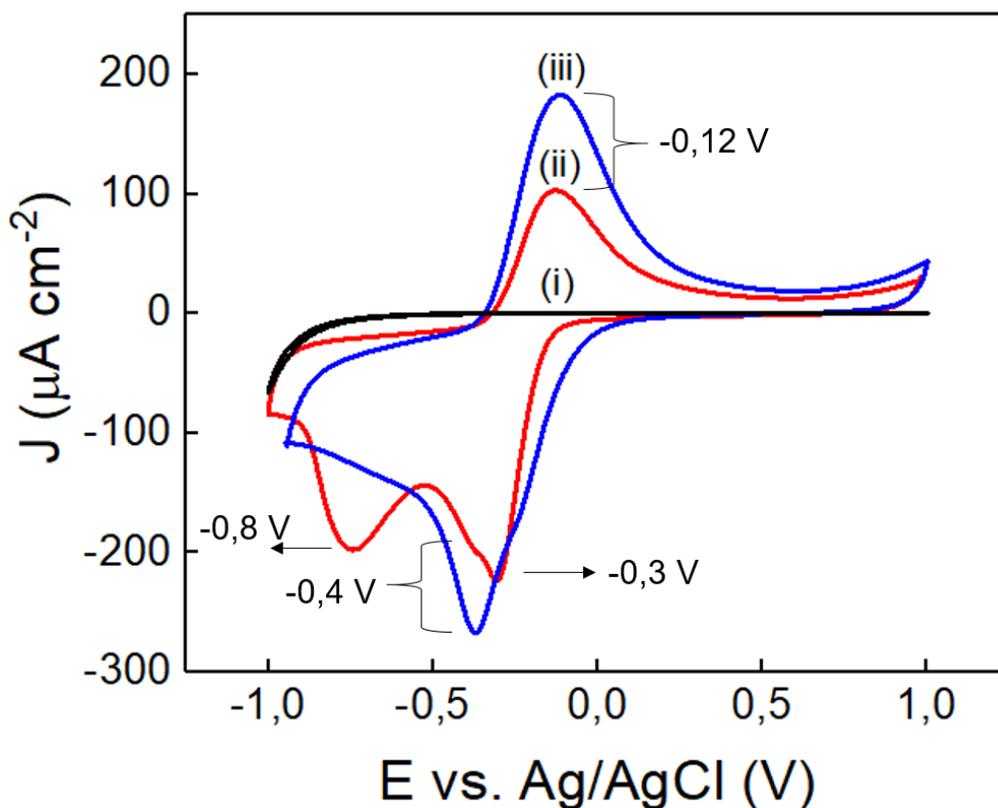


Figura 32. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 iniciando a varredura em sentido (ii) catódico e (iii) anódico.

5. Resultados e discussão

Quando o sentido inicial da varredura é invertido, percebem-se algumas diferenças importantes no voltamograma. O pico em torno de -0,8V praticamente desaparece e o pico em -0,3V fica encoberto pelo pico em -0,4V, o qual aumenta de intensidade. Estas observações sugerem que a formação de FePO₄ durante a varredura anódica produz uma camada protetora ao redor das ION que previne a redução dos grupos de superfície envolvidos nas reações¹⁰².

Na Figura 33 são mostrados os voltamogramas iniciados em sentido catódico para os eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com número variado de bicamadas. A carga (Q) correspondente aos picos de redução foi então determinada pelo cálculo da integral de J em relação ao potencial (V) no intervalo que compreende os picos catódicos, de acordo com a seguinte equação (Equação 9):

$$Q = \frac{\int J dV}{v} \quad (9)$$

Nesta equação, v é a velocidade de varredura de potencial (10 mV s⁻¹). O gráfico inserido na Figura 33 mostra, de forma comparativa, os valores de Q e de rugosidade (5µm x 5µm) com o número de bicamadas. É possível notar que ambas as quantidades variam mais ou menos da mesma forma com o aumento de n. Este comportamento se deve a morfologia porosa das bicamadas, conforme foi observado nas imagens de MEV dos filmes. Ao ser colocada em contato com o eletrodo, a solução do eletrólito penetra os poros do filme, o que aumenta o número de sítios disponíveis para as reações de redução (6), (7) e (8).

Em seguida, a estabilidade do eletrodo foi avaliada frente a realização de sucessivas ciclagens na faixa de -1,0 a 1,0 V. A Figura 34 apresenta os voltamogramas para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 obtidos para 7 ciclos sucessivos. O gráfico inserido apresenta a variação de J para os picos em -0,12 V e -0,4 V. É observado que, à medida em que o filme é polarizado, as correntes de oxidação/redução diminuem de intensidade de forma significativa. Isto indica que há perda de material no decorrer dos ciclos de varredura, devido à formação de íons Fe²⁺ em meio aquoso.

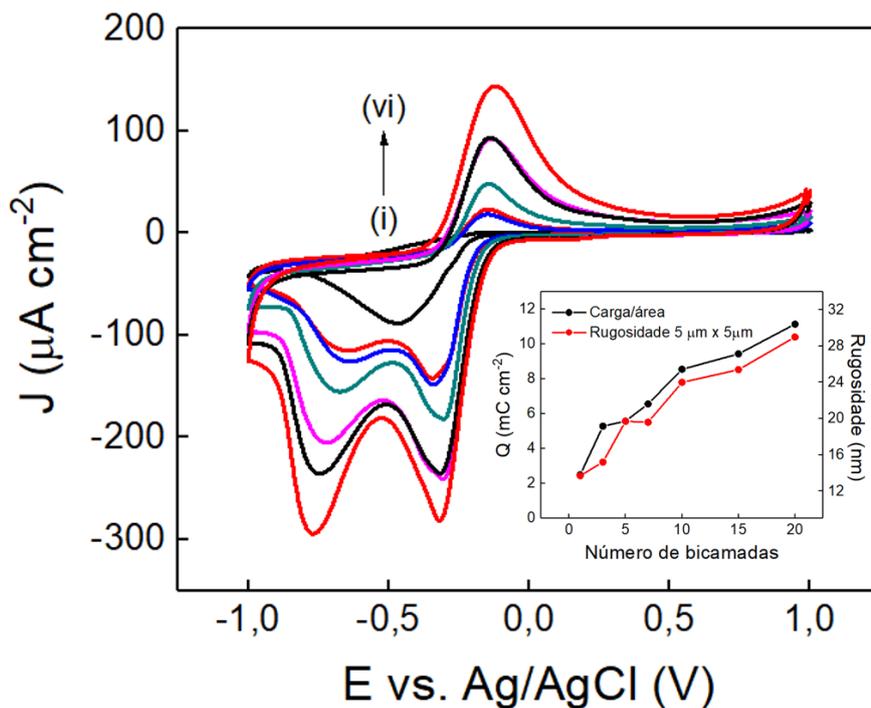


Figura 33. Voltamogramas dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com (i) 1, (ii) 3, (iii) 5, (iv) 7, (v) 10, (vi) 15 e (vii) 20 bicamadas. O gráfico inserido apresenta a variação de Q e rugosidade em função de n , com as linhas contínuas indicando a tendência destes valores.

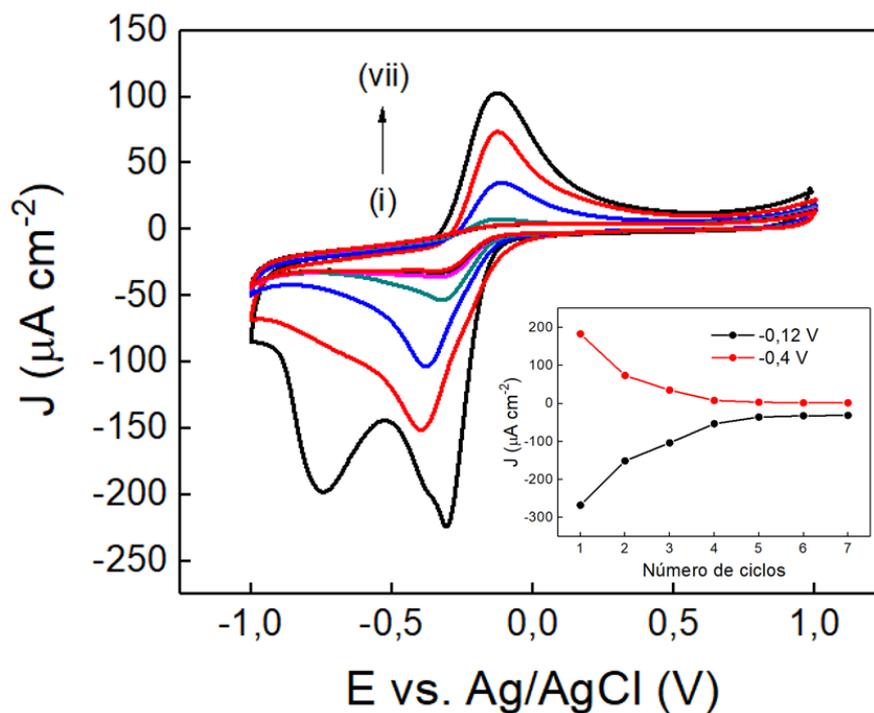


Figura 34. Voltamogramas do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 obtidos após 7 ciclos de varredura. O gráfico inserido apresenta a variação de J em $-0,12$ V e $0,4$ V em função do número de ciclos, com linhas contínuas indicando a tendência destes valores.

5.3.2 Caracterização eletroquímica dos eletrodos em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$

Os eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n foram caracterizados por VC e EIS utilizando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ a fim de estimar a área eletroativa e obter parâmetros cinéticos dos eletrodos quimicamente modificados. O referido par redox é considerado por muitos autores como um sistema redox de esfera externa. Para estes, a cinética de eletrodo não é afetada por interações químicas (p. ex adsorção) entre o analito e a superfície do eletrodo. O requisito para que ocorra a transferência eletrônica é a existência de estados de energia eletrônicos aceitadores no material eletrodo com energias compatíveis com os níveis doador e aceitador do sistema redox¹⁰⁶. Os elétrons oriundos do sistema redox são rapidamente transferidos para/a partir do eletrodo através de uma monocamada de solvente na interface eletrodo/solução¹⁰⁷.

Os voltamogramas foram registrados entre 0 e 0,6 V com os eletrodos de ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com diferentes bicamadas ($n = 1$ a 20), em diferentes velocidades de varredura de potencial (v) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol L^{-1} e iniciando a varredura em sentido catódico. A escolha pela referida janela de potencial é justificada pelo estudo preliminar do comportamento do eletrodo, quando foi observado que acima de 0,0 V não houve nenhum processo eletroquímico evidente e, portanto, o risco de degradação é minimizado. Além disso, o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ é conhecido por apresentar um par de picos redox nesta janela. Para fins de ilustração, são apresentados a seguir os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo modificado com 10 bicamadas (Figura 35).

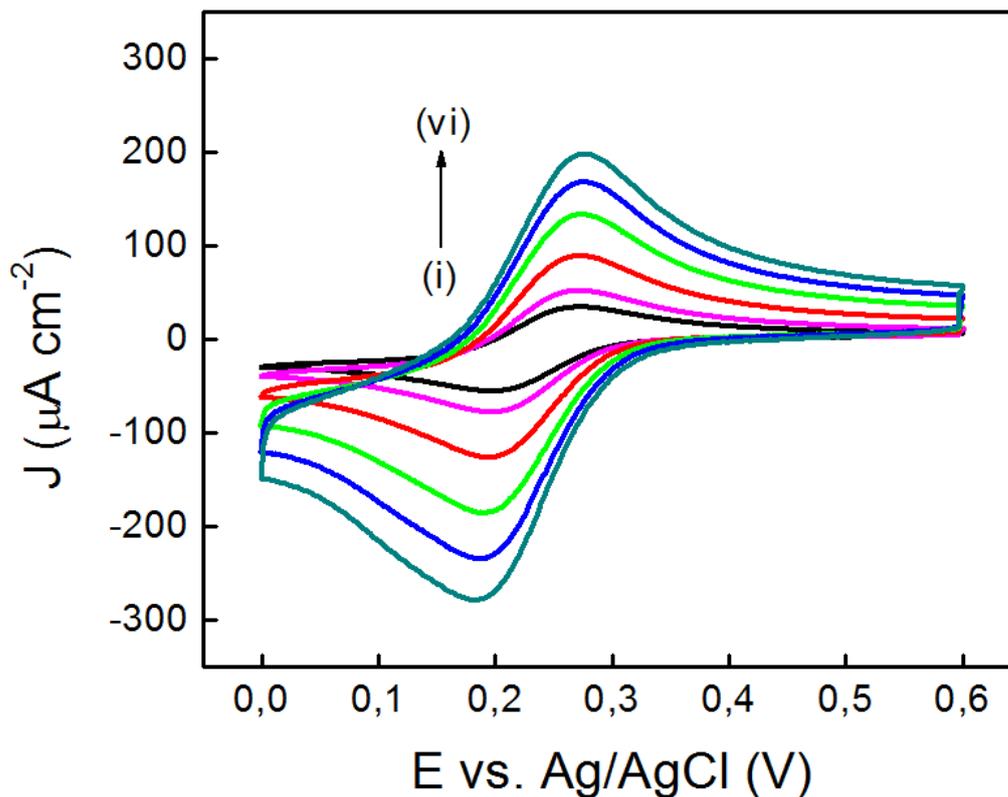
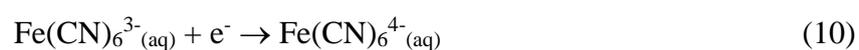


Figura 35. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 nas velocidades de varredura de (i) 5, (ii) 10, (iii) 25, (iv) 50, (v) 75 e (vi) 100 mV s^{-1} .

Nas curvas apresentadas na Figura 35, assim como para os demais eletrodos (não mostrados) são observados picos de redução e oxidação bem definidos em torno de 0,19 e 0,27 V. Dessa forma, todos os eletrodos são capazes de conduzir a seguinte reação redox:



5. Resultados e discussão

A diferença de potencial para o pico anódico e catódico (ΔE_p) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$) é apresentada na Figura 36 para os eletrodos de ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com $n = 1$ a 20. Também é mostrada, na sequência, a variação das densidades de corrente de pico anódico (J_{pa}) e catódico (J_{pc}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os mesmos eletrodos (Figura 37).

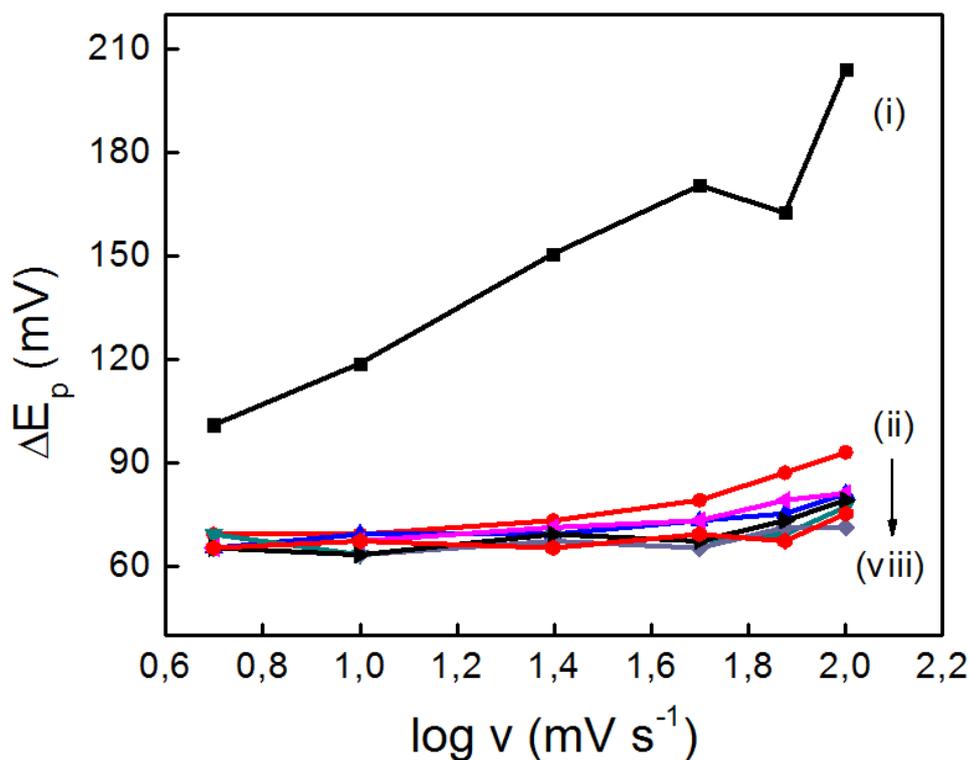


Figura 36. ΔE_p em função de $\log v$ para os eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO⁺)⁻ⁿ com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de ΔE_p .

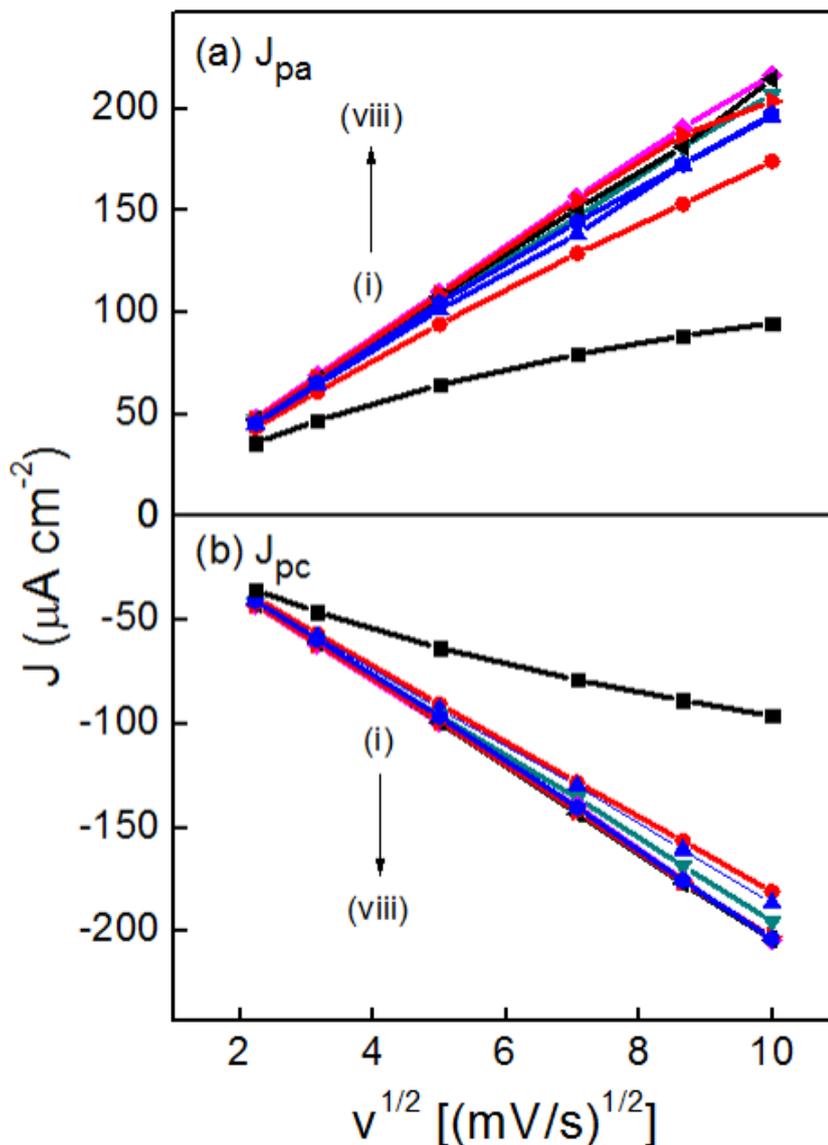


Figura 37. J_{pa} e (b) J_{pc} em função de $v^{1/2}$ dos eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO⁺)-n com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores de J.

Para processos eletroquimicamente reversíveis, espera-se que a separação de pico seja de $59/n$ mV (em que n é o número de elétrons transferidos) e independa de v . No entanto, os valores de ΔE_p obtidos são superiores a 59 mV e aumentam com v , indicando que o processo é quasi-reversível¹⁹. Percebe-se também que, comparativamente ao eletrodo de ITO sem filme, os eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1⁺)-n apresentam valores superiores de J_{pa} e J_{pc} e menor separação de pico, embora não tenha sido observada nenhuma tendência nos valores de ΔE_p entre as bicamadas. Este resultado sugere que a transferência eletrônica é facilitada com a modificação do eletrodo, o que pode ser atribuído à combinação de RGO, que apresenta

5. Resultados e discussão

elevada mobilidade eletrônica, com a ION que apresenta elevada área superficial. Os processos tornam-se cada vez menos irreversíveis à medida que o número de bicamadas aumenta. É observado que os valores de J_{pa} e J_{pc} variam linearmente com a $v^{1/2}$ para os eletrodos modificados com o filme, indicando que nestes eletrodos a reação em questão é controlada por difusão¹⁹. Em cada caso, os dados de corrente de pico catódico (I_p) vs. $v^{1/2}$ foram ajustados com a , conhecida como Equação de Randles-Sevick:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^{1/2} v^{1/2} \quad (11)$$

Nessa equação, I_p , n , D_0 , C_0 e v são, respectivamente, a corrente de pico catódico, o número de elétrons transferidos, o coeficiente de difusão de oxidação para o $Fe(CN)_6^{-3/4}$ em PBS ($4,24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁸, a concentração de ferrocianeto ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), velocidade de varredura (em $V \text{ s}^{-1}$) e A é a área eletroativa (cm^2).

A transferência eletrônica que origina a corrente ocorre através do contato entre a espécie quimicamente ativa e a superfície do material de eletrodo e, dessa forma, o valor de A reflete a área interfacial entre o eletrodo e a solução¹⁰⁷. Para ser expressa de forma adequada, deve-se dividi-la pela sua correspondente área geométrica determinada a partir das dimensões físicas do eletrodo¹⁰⁷. O resultado desta normalização fornece a porcentagem de área geométrica que é eletroativa ($\%Real = (A/A_{geo}) \times 100$). Na Figura 38, é observado que os valores de $\%Real$ são superiores a 100% e atingem um platô entre 5 e 7 bicamadas. Além disso, os resultados deste estudo corroboram com os dados de rugosidade discutidos anteriormente, os quais são novamente apresentados para fins de comparação. Como visto, os filmes (PDAC/ION-RGO5:1+) apresentam superfície rugosa/porosa e por esse motivo sua área microscópica é maior do que do ponto de vista macroscópico. Ao ser colocada em contato com o eletrodo, a solução do eletrólito penetra os poros do filme, o que aumenta o número de sítios efetivos para a oxidação/redução do $Fe(CN)_6^{-3/4}$.

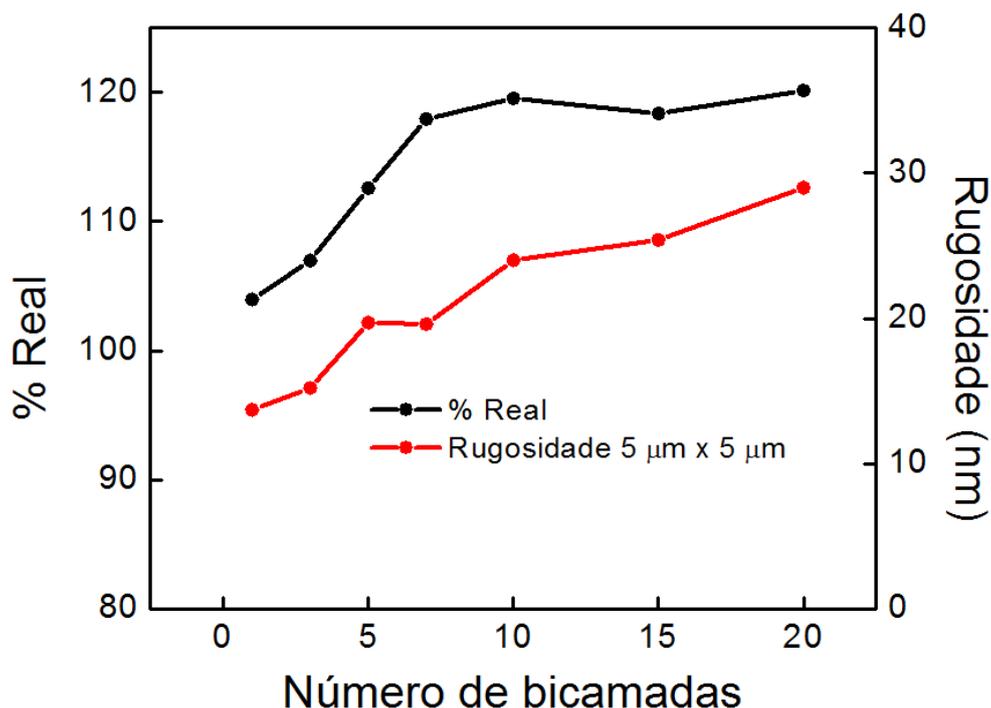


Figura 38. Variação de % Real e Rugosidade dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n em função do número de bicamadas. As linhas contínuas mostram a tendência dos valores em relação ao número de bicamadas.

O comportamento eletroquímico do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ na superfície do eletrodo foi também investigado pela técnica EIS com o objetivo de obter propriedades de superfície dos eletrodos. A EIS consiste na aplicação de um potencial de excitação alternado ao eletrodo de trabalho, do tipo $V = V_m \sin(\omega t)$, originando uma corrente da forma $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, em que V_m e I_m são as amplitudes de V e de I , ω é a frequência angular do campo elétrico e θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. O potencial deve oscilar em torno de um valor pré-fixado, cuja escolha depende do sistema sob investigação. A propriedade de maior interesse é a impedância (Z), que mede a resistência imposta pelo sistema à passagem de corrente. É representada por um número complexo, composto de uma parte real (Z') e outra imaginária (Z''), calculado pela divisão entre voltagem e corrente ($Z = I/V = Z' + jZ''$, $j = \sqrt{-1}$). Os resultados podem ser expressos por meio de gráficos de Z' vs. $-Z''$ em uma ampla faixa de frequência, conhecidos como curvas de Nyquist, que são então ajustadas com um circuito equivalente, a fim de modelar o comportamento eletroquímico na interface eletrodo/eletrólito. Uma das vantagens da técnica EIS em relação a VC é que atua no modo de corrente alternada e, por isso, consegue discriminar os diferentes fenômenos ocorrendo na superfície em escalas de tempo distintas. Estes, por sua vez, vão estar

5. Resultados e discussão

contribuindo mais ou menos para a corrente total resultante em função da frequência do potencial aplicado.

Na Figura 39 são apresentadas as curvas de Nyquist obtidas na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ 1 mmol L⁻¹, obtidas nas condições de $V_m = 50$ mV no intervalo de frequências de 100 kHz a 0,1 Hz e potencial fixado em 0,27 V (potencial de oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$). Os espectros apresentam uma linha reta com inclinação de aproximadamente 45° na região de baixas frequências, atribuída a difusão de íons do par redox até a superfície do eletrodo. Este resultado converge para o que foi observado por voltametria no $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, quando foi constatado que a transferência eletrônica é rápida e a corrente é limitada pela difusão das espécies eletroativas até o eletrodo. Por outro lado, as curvas EIS apresentam também um semicírculo na região de altas frequências, relacionado à taxa de transferência de carga entre o eletrodo e o sistema redox em solução e que em regime AC exerce um controle decisivo na corrente^{109,110}. Os dados foram melhor ajustados com o circuito de Randles, inserido na Figura 39. Neste circuito modelo, R_S representa a resistência do eletrólito, R_{CT} é a resistência de transferência de carga, que pode também ser estimada a partir do diâmetro do semicírculo, C_{DL} é a capacitância de dupla camada e W é a impedância de Warburg (descrita por $W = 1/j\omega Y_0^{0,5}$, $j = \sqrt{-1}$), que modela a difusão das espécies até o eletrodo¹¹¹.

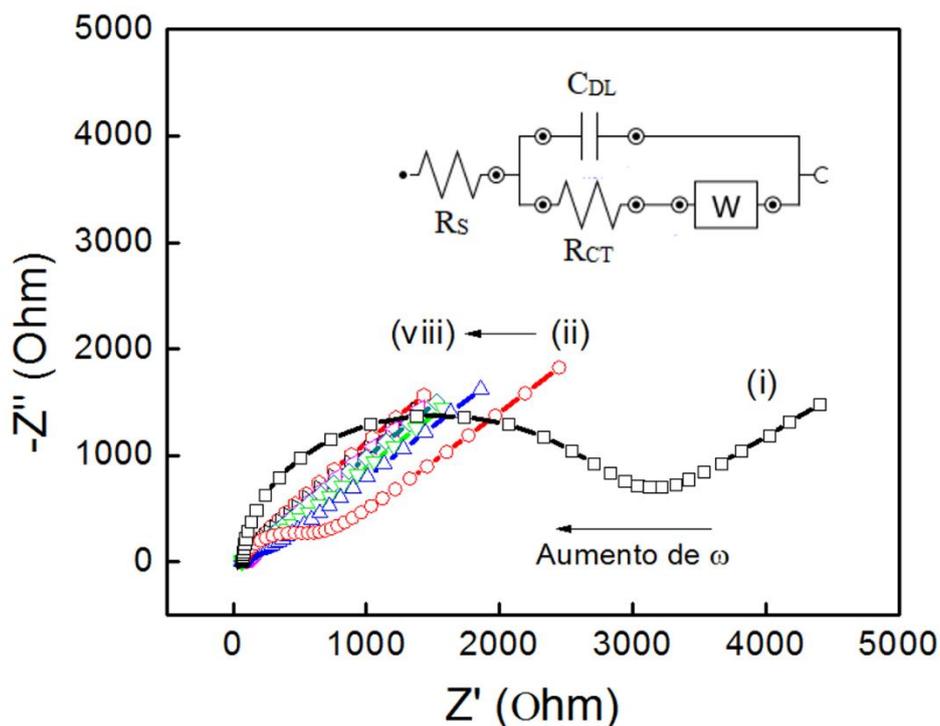


Figura 39. Gráficos de Nyquist para os eletrodos de (i) ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n com (ii) 1, (iii) 3, (iv) 5, (v) 7, (vi) 10, (vii) 15, e (viii) 20 bicamadas. As linhas contínuas indicam a tendência dos pontos. Circuito de Randles inserido.

A Tabela 5 apresenta os valores de cada elemento do circuito após o ajuste. Observa-se que o valor de R_s é praticamente constante para todos os eletrodos, com valores entre 65 e 75 k Ω . A partir dos valores de R_{CT} e de área eletroativa (A), é possível determinar a constante de taxa de transferência eletrônica (k^0), de acordo com a Equação 12¹¹²:

$$R_{CT} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^0 C} \quad (12)$$

Nesta Equação, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol L⁻¹), T é a temperatura absoluta (298,15 K), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), n é o número de elétrons transferidos (n = 1) e C é a concentração de K₃Fe(CN)₆ (1 mmol L⁻¹). Os valores de k^0 foram incluídos na Tabela 5. Observa-se que, de forma geral, há um aumento de k^0 com o número de bicamadas, com valor máximo em n = 15. Portanto, para o eletrodo modificado, o aumento da área superficial pelas ION e a presença de RGO condutor favoreceu a transferência de elétrons mais rápida. Os valores de C_{DL} aumentam sistematicamente com a quantidade de material adsorvido, o que é um reflexo do aumento na interface condutor isolante que acompanha o crescimento de massa do filme.

Tabela 5. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos de ITO sem filme e ITO/(PDAC/ION-RGO+)-n (n = 1 a 20) em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$.

N	R_s (Ohm)	R_{CT} (Ohm)	k^0 (cm s^{-1})	C_{DL} (μF)	W (μMho)	χ^2
ITO	66,66	2687,40	$3,3 \cdot 10^{-4}$	3,53	561,12	0,12
1	74,81	424,74	$1,96 \cdot 10^{-3}$	4,32	466,88	0,28
3	68,99	120,42	$6,12 \cdot 10^{-3}$	6,05	533,56	0,22
5	62,88	38,04	$1,71 \cdot 10^{-2}$	6,88	603,91	0,16
7	69,83	40,63	$1,64 \cdot 10^{-2}$	10,86	632,02	0,22
10	71,02	18,31	$3,53 \cdot 10^{-2}$	17,8	635,91	0,14
15	65,28	2,27	0,28	36,62	668,84	0,28
20	67,84	4,01	0,16	56,71	612,25	0,25

5.3.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos em BPA

Com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos da oxidação do BPA no eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10, foi investigado o efeito da velocidade de varredura de potencial na resposta de corrente. Na Figura 40a são apresentados os voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 na presença de BPA $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, adquiridos em diferentes velocidades de varredura e iniciando a varredura em sentido anódico a partir de $-0,2 \text{ V}$. Ocorre no voltamograma cíclico o aparecimento de um par redox em $0,07/0,29 \text{ V}$ (picos I e II) o qual refere-se à conversão $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ na superfície das ION, e vice-versa⁵⁴. Percebe-se a presença de um pico em $0,6 \text{ V}$ (pico III), atribuído à oxidação do BPA. Este é um processo irreversível, devido à ausência de um pico reverso quando o sentido de varredura é invertido e passa a ser catódico¹⁹. Além disso, a oxidação do BPA é controlada por difusão, como fica evidenciado pela dependência linear de J_{pa} com $v^{1/2}$, como mostrado na Figura 40b.

5. Resultados e discussão

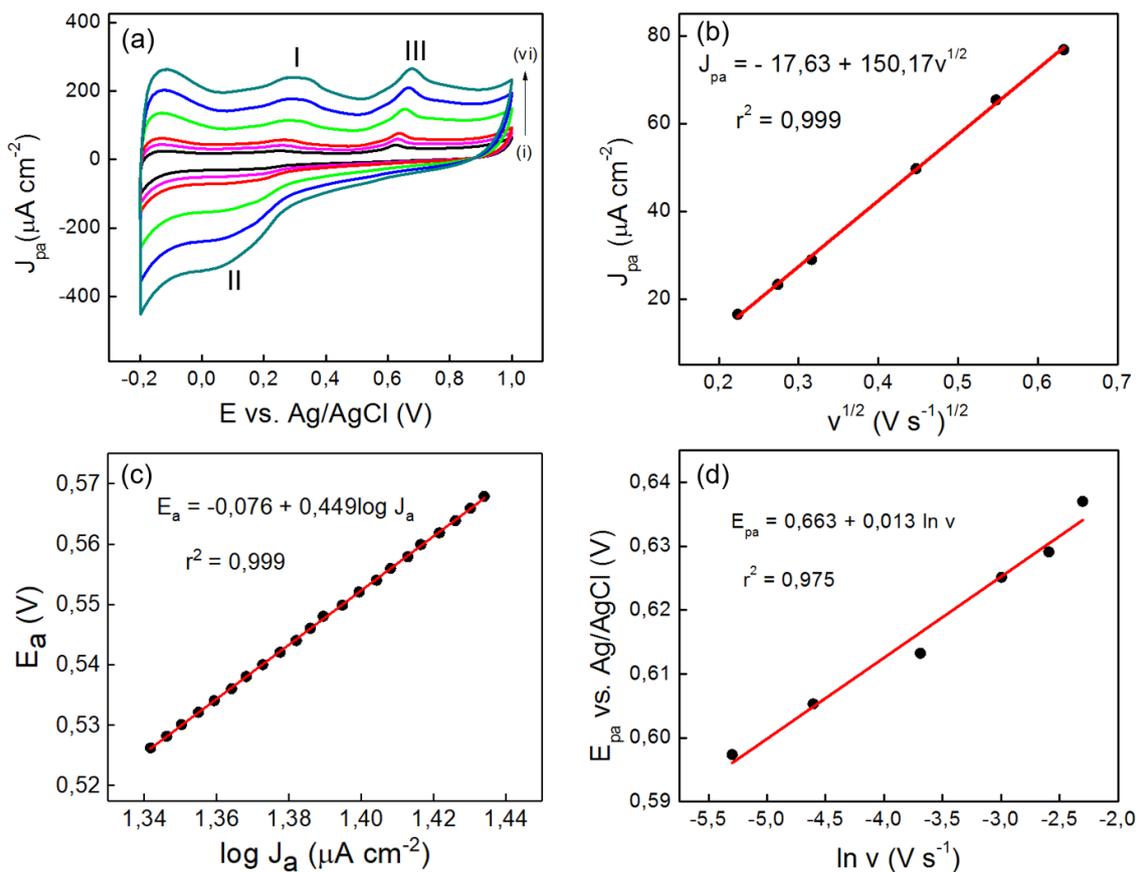


Figura 40. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO+)-10 nas velocidades de varredura de (i) 50, (ii) 75, (iii) 100, (iv) 200, (v) 300 e (vi) 400 mV s^{-1} . (b) Variação da J_{pa} em função de $v^{1/2}$. (c) Gráfico de Tafel na velocidade de 50 mV s^{-1} . (d) Dependência E_{pa} em relação a $\ln v$.

A fim de elucidar o mecanismo de oxidação do BPA, realizou-se o cálculo do coeficiente de transferência de carga (α), por meio do gráfico de Tafel apresentado na Figura 40c, o que depois permitiu determinar número total de elétrons transferidos. Para a construção deste gráfico, o chamado sobrepotencial (E_a) é avaliado em função do $\log J$ referente à parte inicial da curva de oxidação do pico em 0,6 V, realizado na velocidade de 50 mV s^{-1} . O valor de α é então calculado pela Equação 13⁸⁰:

$$b = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)F} \quad (13)$$

O termo b é a tangente da curva E_a em função do $\log J_a$, cujo valor foi de 0,449, enquanto R , T e F apresentam seus valores usuais. O valor de α varia de 0 a 1 e fornece um indicativo da simetria da curva de energia potencial vs. coordenada de reação para a reação de eletrodo. Para $\alpha = 0,5$, a barreira de ativação entre os estados oxidado e reduzido é totalmente simétrica, enquanto que para $\alpha \neq 0,5$, tal curva é distorcida para o

5. Resultados e discussão

lado da espécie em sua forma reduzida ($\alpha < 0,5$) ou oxidada ($\alpha > 0,5$). O valor de α encontrado é de 0,87 e desta forma infere-se que a geometria do complexo ativado se assemelha mais à da espécie oxidada^{18,19}. A Figura 40d fornece a dependência do potencial de pico anódico (E_{pa}) com $\ln v$. Observa-se uma linha reta com equação de ajuste inserida. Em um processo controlado por difusão totalmente irreversível, E_{pa} relaciona-se a $\ln v$ da forma como descrita pela Equação 14, conhecida como Equação de Laviron⁸⁰:

$$E_{pa} = \left(\frac{RT}{2\alpha n_{\alpha} F} \right) \ln v + const \quad (14)$$

Nesta equação, n_{α} é o número de elétrons transferidos na etapa determinante da velocidade. O valor de n_{α} estimado a partir desta equação é de 1,16 ($\cong 1$). O número total de elétrons envolvidos em todo o processo pode ser então estimado a partir da Equação 15, válida para processos irreversíveis⁸⁰:

$$i_p = 2,99 \times 10^5 \cdot n \cdot (\alpha n_{\alpha})^{1/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (15)$$

Nesta equação, A é a área geométrica do eletrodo ($0,402 \text{ cm}^2$), C_0 é a concentração ($10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$) e D_0 é o coeficiente de difusão do BPA em PBS ($5,08 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹¹³ e v é a velocidade de varredura de potencial (V s^{-1}). O número total de elétrons encontrado foi 1,85 ($n \cong 2$). Como será demonstrado no próximo capítulo, a oxidação do BPA envolve um número igual de prótons e elétrons e, desta forma, o processo total envolve 2 elétrons e 2 prótons. Esse é consistente com o mecanismo descrito na literatura (Figura 41), o qual envolve a formação de uma quinona via um intermediário fenoxônio instável. Também é relatada a formação de dímeros e polímeros, que se depositam na forma de filmes isolantes e passivam o eletrodo. Será mostrado mais adiante que há uma diminuição na corrente de oxidação medida após varreduras de potencial consecutivas, o que é atribuído à formação de um filme passivante sobre o eletrodo.

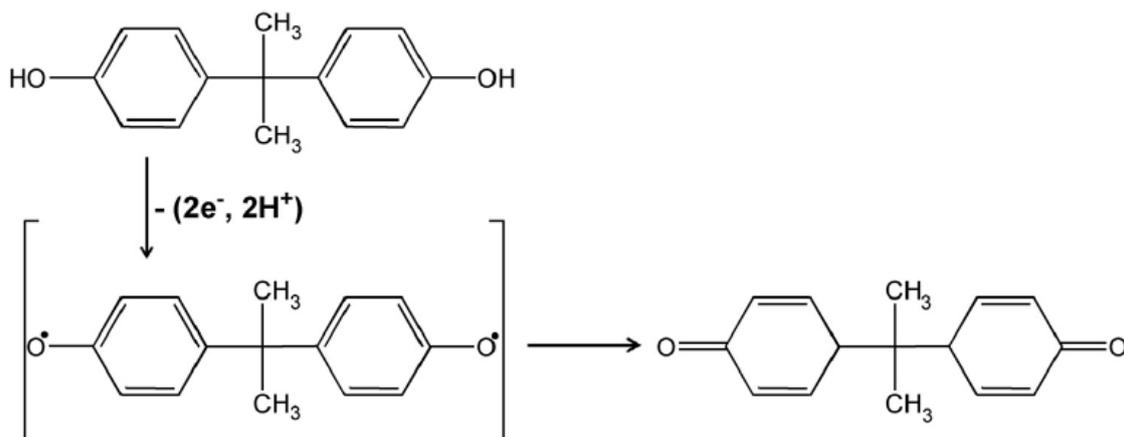


Figura 41. Mecanismo de reação de oxidação do BPA. Adaptado de ref²³.

A Figura 42 apresenta as curvas de Nyquist para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com diferentes bicamadas em tampão PBS pH 6 contendo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de BPA. O circuito que apresentou o melhor ajuste dos dados encontra-se inserido na mesma figura, com a introdução de um elemento de fase constante (Q) (descrito por $Q = 1/Y_0(j\omega)^N$, $j = \sqrt{-1}$) em substituição ao elemento W, incluído no circuito de Randles original. O elemento Q modela o comportamento de dielétricos imperfeitos¹¹⁰. O caso em que $n = 1$ descreve um capacitor ideal, enquanto que para um resistor $n = 0$. Os parâmetros de ajuste são apresentados na Tabela 6. Os valores de R_s e C_{DL} são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos na presença do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Os valores de k^0 foram calculados a partir de R_{CT} com a Equação 12 e aumentam com n assumindo valores entre 1 a 20, o que mostra que a oxidação do BPA é favorecida com a quantidade crescente de nanocompósito adsorvido no eletrodo. Finalmente, é observado que os valores de Q também aumentam com o número de bicamadas, com valores de N aproximando-se de 1. Isto pode estar relacionado à formação dos subprodutos do BPA isolantes, cuja quantidade sempre aumenta com n, o que é reflexo de k^0 e, dessa forma, como será mostrado no capítulo a seguir, ocorre a diminuição da corrente medida a partir de um determinado número de bicamadas.

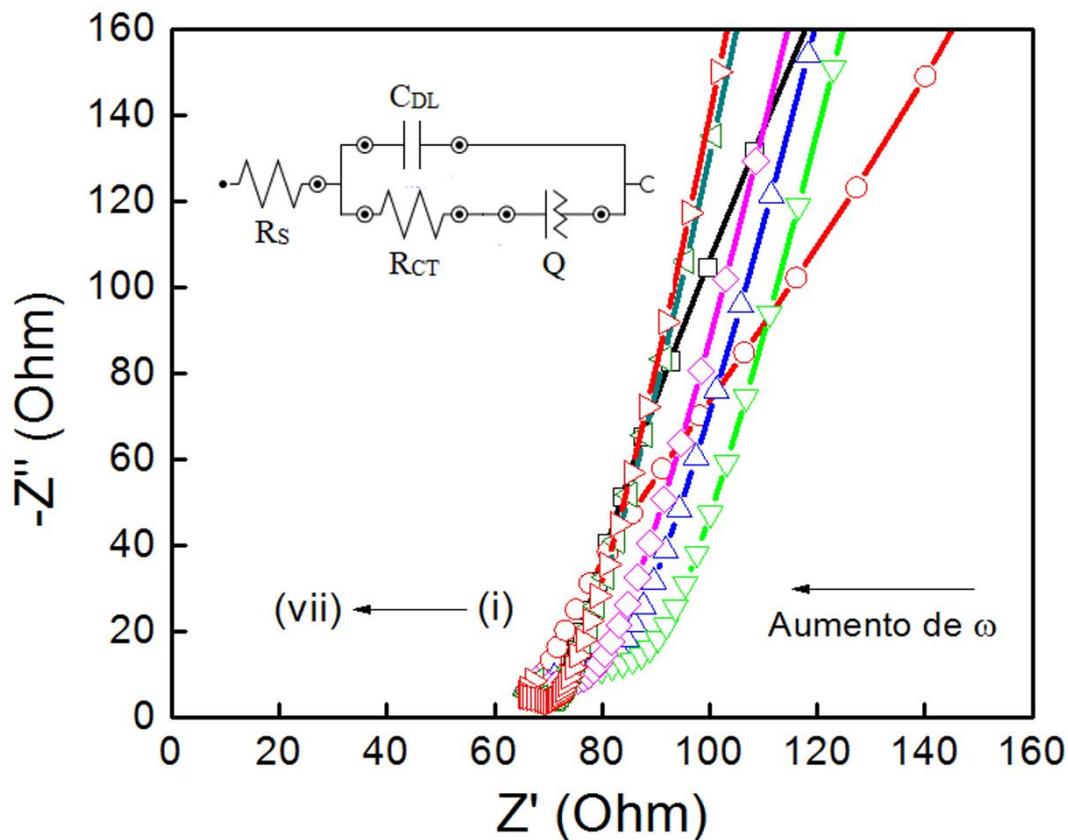


Figura 42. Gráficos de Nyquist para os eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com (i) 1, (ii) 3, (iii) 5, (iv) 7, (v) 10, (vi) 15, e (vii) 20 bicamadas. As linhas contínuas indicam a tendência dos pontos. Circuito equivalente inserido.

Tabela 6. Parâmetros de ajuste para a resposta de impedância dos eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n (n = 1 a 20) em BPA.

N	R_s (Ohm)	R_{CT} (Ohm)	k^0 (cm s ⁻¹)	C_{DL} (μF)	Q (μMho)	chi ²
1	73,85	305,11	0,08	3,79	7,055; N = 0,80	0,11
3	69,23	175,42	0,14	6,13	11,53; N = 0,84	0,12
5	69,01	24,48	0,92	13,95	22,15; N = 0,88	0,07
7	72,06	26,34	0,90	18,67	28,30; N = 0,89	0,07
10	65,75	19,07	1,11	26,21	42,07; N = 0,90	0,09
15	64,47	10,45	1,81	41,98	66,13; N = 0,90	0,07
20	63,78	9,89	1,93	68,90	98,72; N = 0,90	0,06

5.4 Otimização das condições experimentais para a determinação de BPA

A seguir serão apresentados os resultados para a otimização das condições experimentais para a determinação de BPA pela técnica de VPD. A técnica emprega um sinal de excitação pulsado, com pulsos de largura e amplitude fixadas, combinados a uma varredura em forma de rampa ascendente¹⁹. A VPD é consideravelmente mais sensível que a VC, pois permite dar ênfase às correntes faradáicas enquanto minimiza a interferência de correntes capacitivas. Isto é possível graças as diferentes taxas de decaimento destas correntes. A faradáica decai lentamente, com a raiz quadrada do tempo, ao passo que a capacitiva decai exponencialmente com o tempo. A cada pulso de potencial aplicado, a corrente é registrada duas vezes, antes $i(1)$ e após $i(2)$ a aplicação do pulso, permitindo a obtenção de uma corrente puramente faradáica. A diferença de corrente ($i(1) - i(2)$) é graficada contra o potencial aplicado e a altura dos picos no voltamograma é diretamente proporcional à concentração do analito¹⁹.

O estudo foi conduzido da seguinte forma: foi estabelecido um conjunto de condições iniciais e as variáveis que influenciam na detecção do BPA foram otimizadas separadamente. Para cada caso, buscou-se o valor da variável que maximizasse a corrente, visando à obtenção da maior sensibilidade. As condições inicialmente escolhidas foram: tampão fosfato salino (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, filme de (PDAC/ION-RGO5:1+)-10 para a arquitetura do eletrodo de trabalho, faixa de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 50 ms . As variáveis estudadas foram, na sequência: pH, arquitetura do eletrodo, parâmetros de pulso, número de bicamadas, potencial inicial de varredura, recondicionamento do eletrodo, potencial e tempo de acumulação. Tendo encontrado o melhor valor para a variável, este foi empregado no estudo subsequente. A concentração do BPA foi mantida fixa em $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os voltamogramas de pulso diferencial foram construídos com ênfase na região em torno do potencial em que se dá a oxidação do BPA e apresentam correção de linha de base.

5.4.1 Influência do pH

Inicialmente, foi investigada a influência do pH da solução tampão na resposta de corrente, na faixa de 5 a 9. A Figura 43 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes valores de pH. Os picos se referem ao processo de oxidação irreversível do BPA sobre o eletrodo. A variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) e da corrente de pico anódica (J_{pa}) para a oxidação do BPA em função do pH é mostrada na

5. Resultados e discussão

Figura 44. Pode ser observado que o valor de J_{pa} é máximo em pH 6. Desta forma, este foi o valor de pH escolhido para os estudos posteriores. Além disso, verifica-se que o valor de E_{pa} diminui linearmente com o pH. A inclinação, de 51 mV por unidade de pH, é próxima do valor teórico de 59 mV, indicando que a oxidação do BPA é acompanhada de um igual número de prótons e elétrons. Dessa forma, a oxidação do BPA envolve 2 prótons e 2 elétrons, o que está de acordo com outros estudos da literatura, como havia sido comentado no capítulo anterior²³.

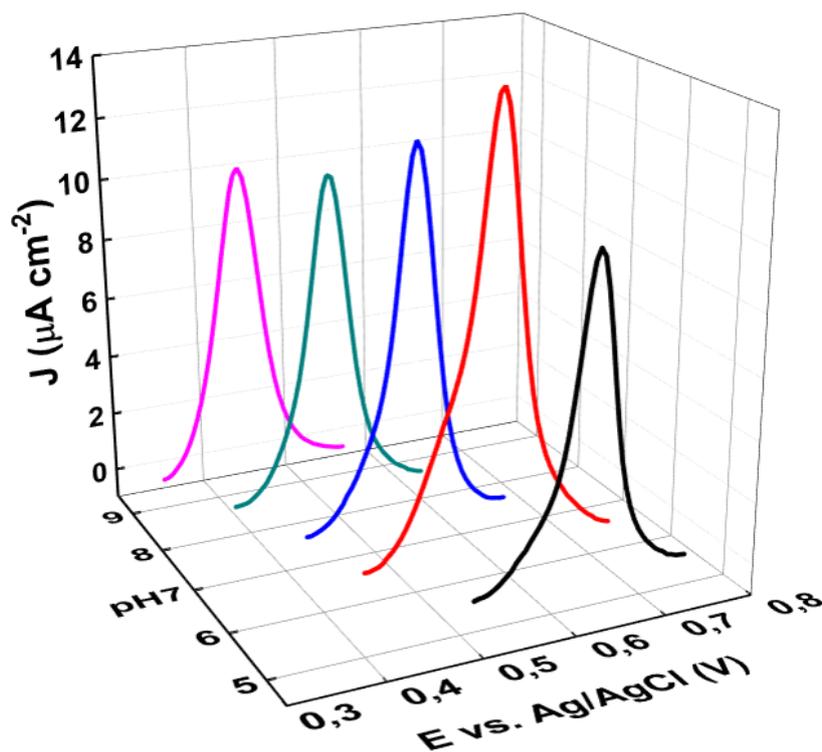


Figura 43. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em diferentes pH.

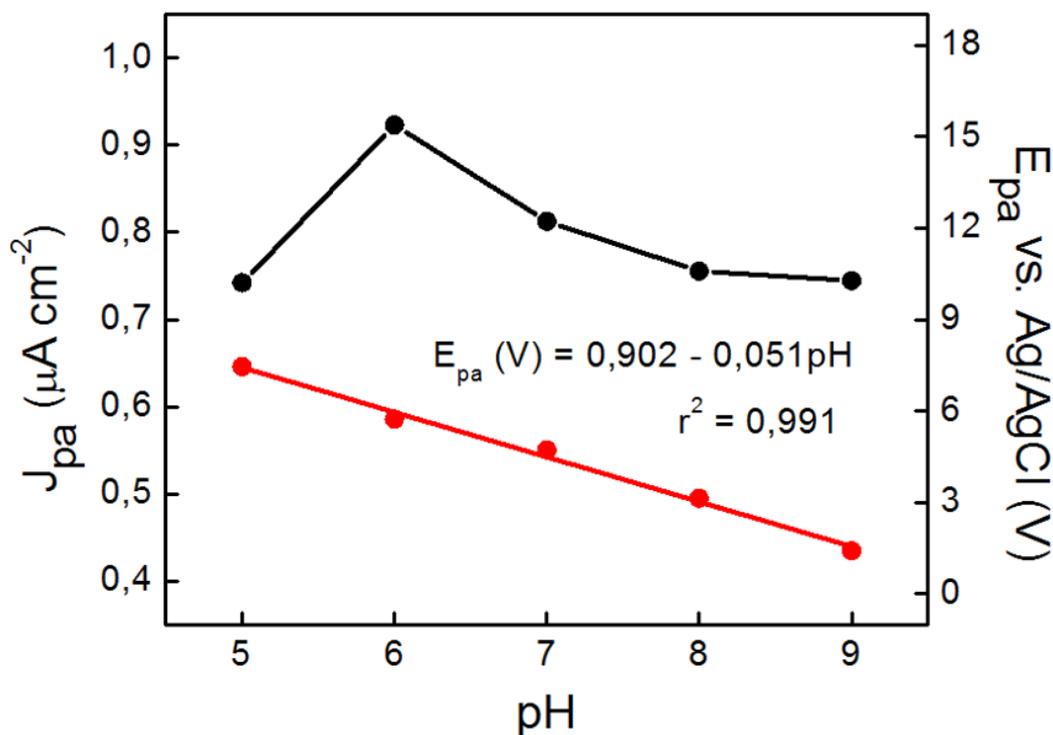


Figura 44. Variação de J_{pa} e E_{pa} do BPA com o pH.

5.4.2 Seleção do eletrodo de trabalho

Este estudo foi realizado com o intuito de determinar qual a arquitetura que produz o melhor desempenho como sensor para a detecção de BPA. Para tanto, foram testados eletrodos de ITO modificados com filmes formados pela combinação das fases ION e RGO de diferentes maneiras, todos com 10 bicamadas. A Figura 45 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial, adquiridos com os eletrodos de ITO sem filme e modificados com as seguintes arquiteturas: (a) (PDAC/RGO)-10, (b) (ION/RGO)-10, (c) (PDAC/ION-RGO 3:1)-10 e (d) (PDAC/ION-RGO5:1)-n. Em cada uma foi também avaliado o efeito da camada terminal do filme. Como pode ser visto, o pico de oxidação do BPA em torno de +0,6 V é detectado com todas as arquiteturas testadas. Por outro lado, nenhum pico é observado para o experimento realizado com o eletrodo de ITO sem filme, demonstrando que, para haver a oxidação do BPA de forma efetiva com esse eletrodo, é necessária a modificação. Os eletrodos modificados com (PSS/ION)-10 e (PDAC/ION-RGO1:1)-10 também não apresentaram resposta para BPA, o que é atribuído ao fato de as ION serem isolantes e as ION-RGO 1:1 terem a sua fase RGO pouco reduzida. Para que haja a detecção do BPA, é necessária a presença de uma fase condutora no filme, como será discutido adiante.

5. Resultados e discussão

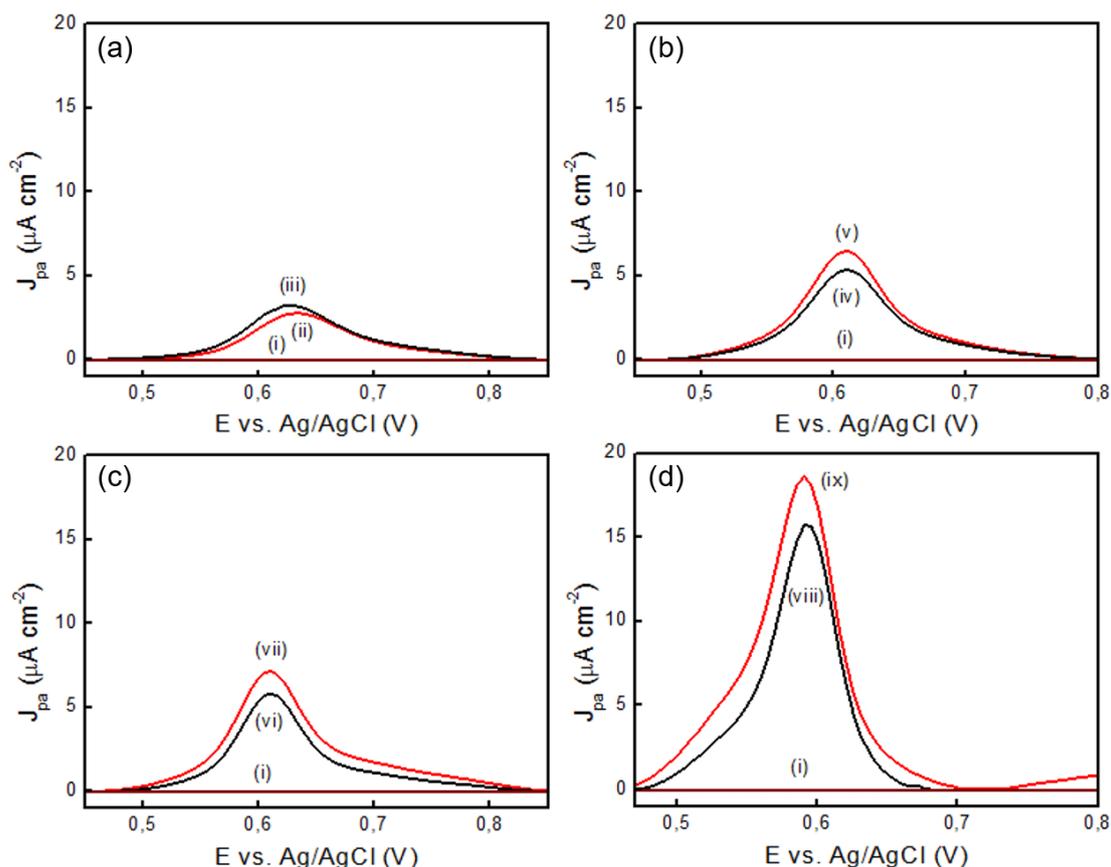


Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial dos eletrodos de (i) ITO e modificados com filmes de (a) (ii e iii) (PDAC/RGO)-10, (b) (iv e v) (ION/RGO)-10, (c) (vi e vii) (PDAC/ION-RGO3:1)-10 e (d) (viii e ix) (PDAC/ION-RGO5:1)-10. As curvas vermelhas representam os eletrodos com camada terminal positiva.

Na avaliação do desempenho de um eletrodo para uso como sensor, é importante a análise de J_{pa} e E_{pa} . A Figura 46 compara, na forma de gráfico de barras, ambos os parâmetros para as diferentes arquiteturas de eletrodos e em função da camada terminal. Nota-se que o eletrodo modificado com (PDAC/ION-RGO5:1+)-10 foi o que apresentou melhor desempenho. Isto porque com ele o valor de J_{pa} é superior e a oxidação do BPA ocorre em menor potencial, indicando um processo mais sensível e que demanda menos energia. O desempenho superior desta arquitetura comparada às de nanomateriais individuais, (PSS/ION)-10 e (PDAC/RGO)-10, é atribuído ao efeito sinérgico resultante da combinação das fases ION, com elevada área superficial, e RGO, condutora. Comparativamente ao (ION/RGO)-10, o melhor desempenho do eletrodo modificado com (PDAC/ION-RGO5:1+)-10 sugere que o contato eletrônico entre as fases ION e RGO é melhor no filme preparado a partir do nanocompósito do que pela deposição alternada dos materiais em separado. Além disso, houve uma melhora de

5. Resultados e discussão

cerca de 280% da resposta de corrente em relação à segunda melhor arquitetura, (PDAC/ION-RGO3:1+)-10, o que mostra que a proporção Fe:GO de 5:1 foi a mais adequada dentre as testadas, sugerindo que o maior teor de ferro nessa amostra seja responsável pelo melhor desempenho.

Em adição, foi verificado que a resposta de corrente do eletrodo é aumentada quando a camada terminal do filme é formada por PDAC (barras vermelhas). Como o pK_a para a primeira dissociação ácida do BPA é 9,73, suas moléculas encontram-se neutras na condição do experimento ($pH = 6,0$) e, dessa forma, a hipótese de interação eletrostática do BPA com as cargas positivas do PDAC é descartada. Por outro lado, acredita-se que o PDAC, devido a sua natureza mais hidrofóbica, favoreça a aproximação do BPA produzindo um incremento na corrente. Com base nesses resultados, o eletrodo (PDAC/ION-RGO5:1+)-10 foi o escolhido para as investigações posteriores.

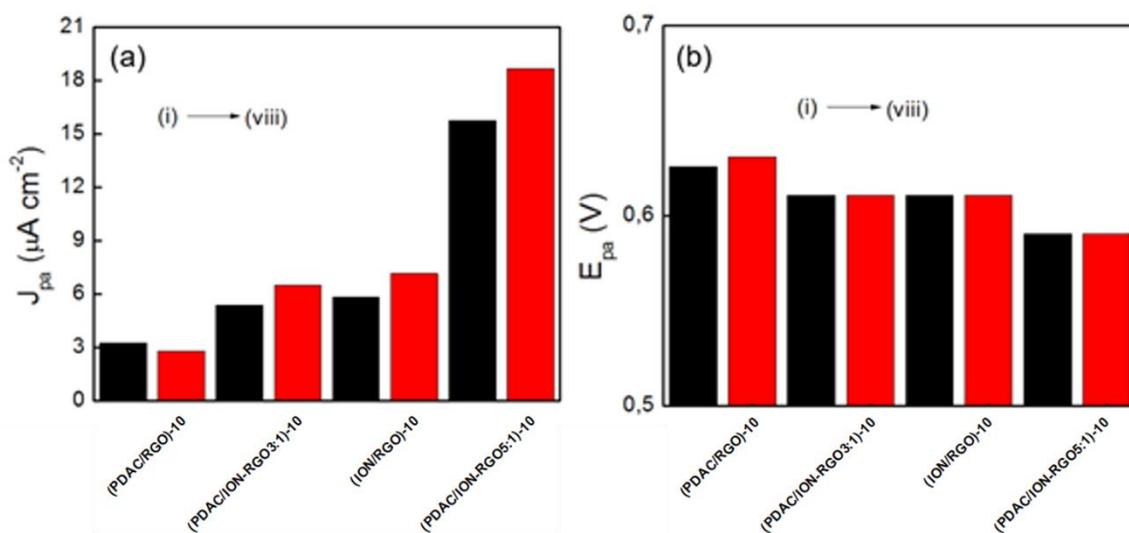


Figura 46. Comparação entre (a) J_{pa} e (b) E_{pa} para as arquiteturas de (i e ii) (PDAC/RGO)-10, (iii e iv) (PDAC/ION-RGO3:1)-10, (v e vi) (ION/RGO)-10 e (vii e viii) (PDAC/ION-RGO5:1)-10. As barras vermelhas representam as arquiteturas de filme com camada terminal positiva.

5.4.3 Influência das condições de pulso

A escolha dos parâmetros utilizados na VPD, como tempo de aplicação do pulso, amplitude de pulso e velocidade de varredura de potencial influenciam de forma considerável a corrente de pico, além da largura e resolução. A seguir, são apresentados

5. Resultados e discussão

os resultados para a influência destes parâmetros sobre o desempenho eletroquímico na determinação do BPA.

A Figura 47 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial para a oxidação do BPA utilizando diferentes tempos de pulso (Δt), juntamente com a variação de J_{pa} em função do tempo de pulso. O melhor desempenho em termos de corrente e melhor definição de pico foram obtidos com o tempo de 50 ms. Portanto, este foi o valor escolhido para as investigações posteriores.

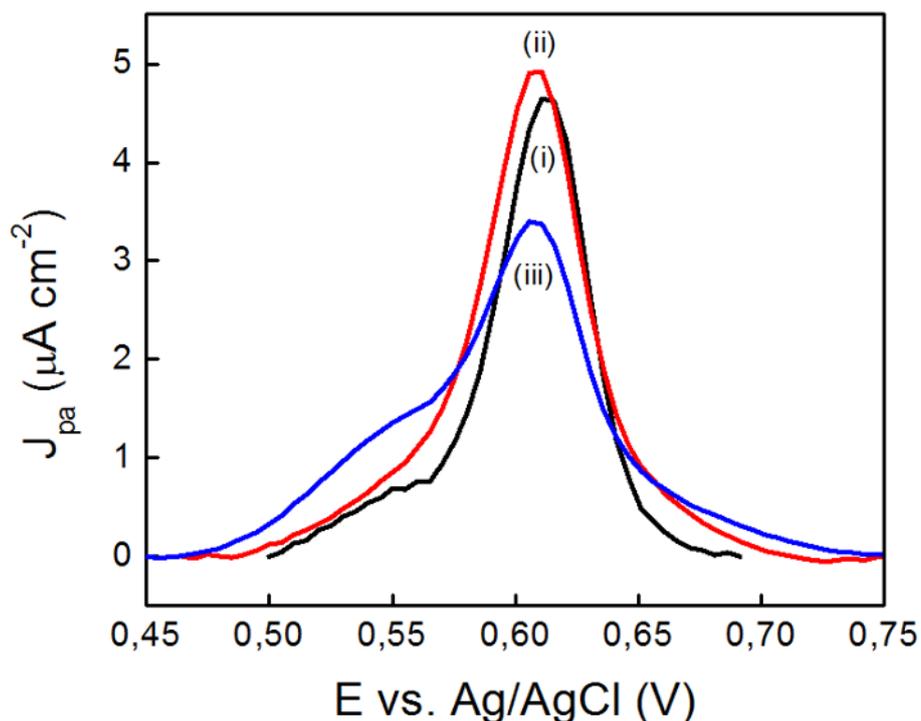


Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 com $\Delta t =$ (i) 25, (ii) 50 e (iii) 100 ms.

Na Figura 48, são apresentados os voltamogramas obtidos com diferentes amplitudes de pulso (ΔE), juntamente com a variação de J_{pa} e largura à meia altura do pico ($W_{1/2}$) em função de ΔE (Figura 49). Observa-se que tanto J_{pa} quanto $W_{1/2}$ aumentam sistematicamente com o aumento da amplitude, enquanto que E_{pa} foi deslocado para potenciais menores. Neste caso, para a escolha do melhor valor considerou-se buscar um compromisso entre maior valor de J_{pa} e menor valor de $W_{1/2}$, uma vez que picos muito largos podem prejudicar a quantificação de BPA, devido à dificuldade na separação de picos de possíveis interferentes. Dessa forma, o valor de ΔE considerado mais apropriado para as investigações posteriores foi o de 50 mV.

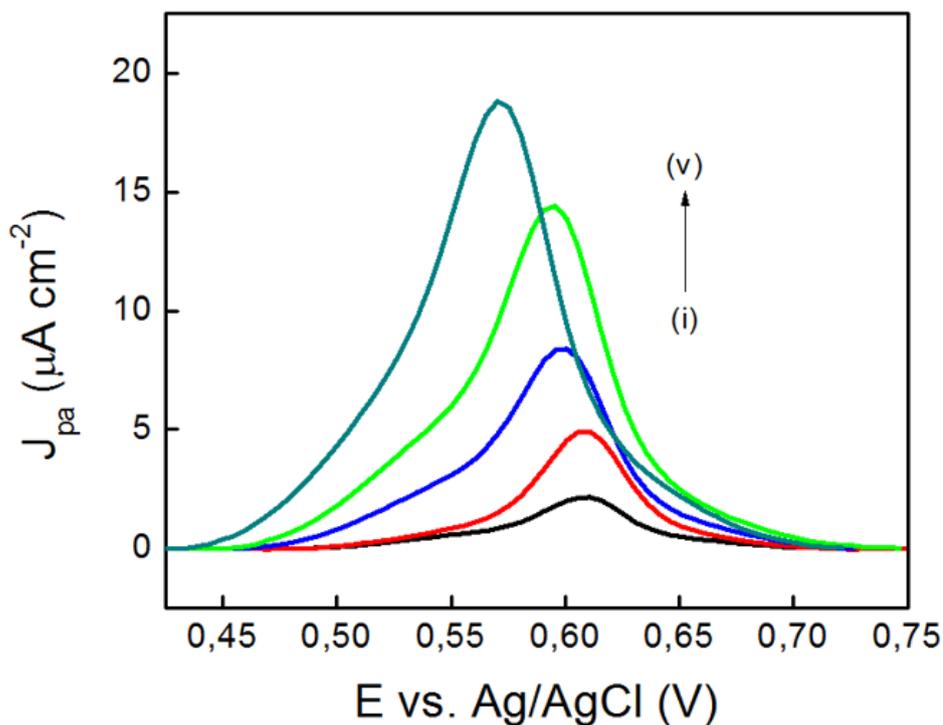


Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 com $\Delta E =$ (i) 10, (ii) 25, (iii) 40, (iv) 50 e (v) 75 mV.

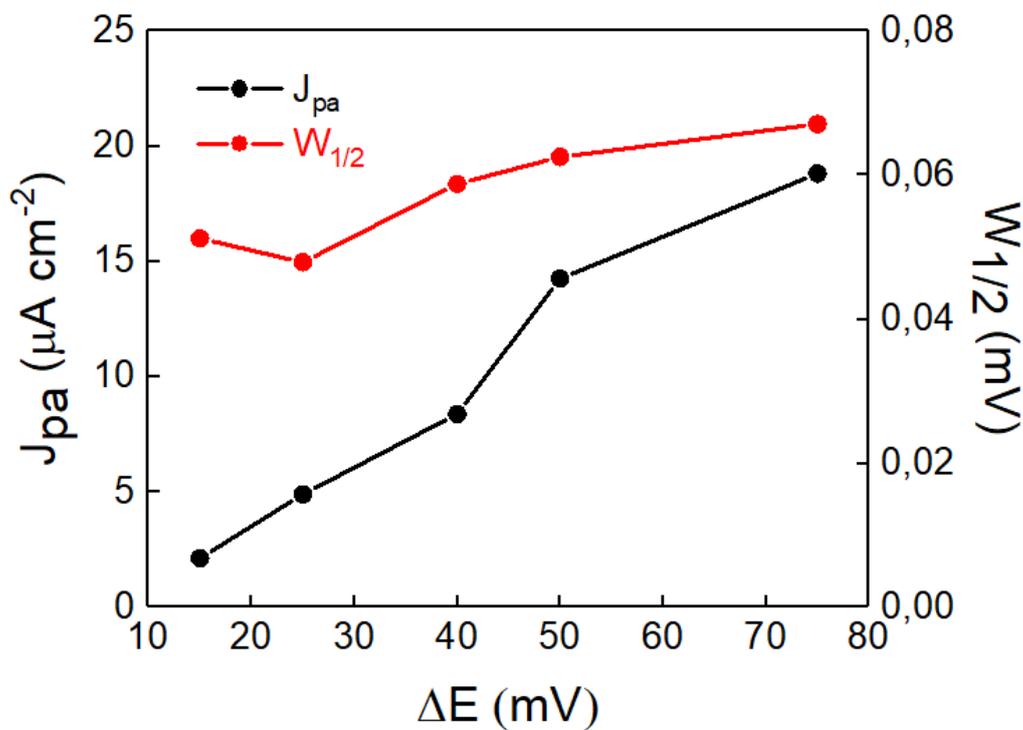


Figura 49. J_{pa} e $W_{1/2}$ para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em função de ΔE .

5. Resultados e discussão

Os voltamogramas de pulso em diferentes velocidades de varredura são apresentados na Figura 50, podendo ser constatado pouca variação do valor de J_{pa} . Por outro lado, o aumento de v acima de 10 mV s^{-1} resultou em picos pouco definidos. Desta forma, foi escolhido o valor de 10 mV s^{-1} já que este resultou em um pico com boa resolução, além de ter sido o que apresentou maior corrente.

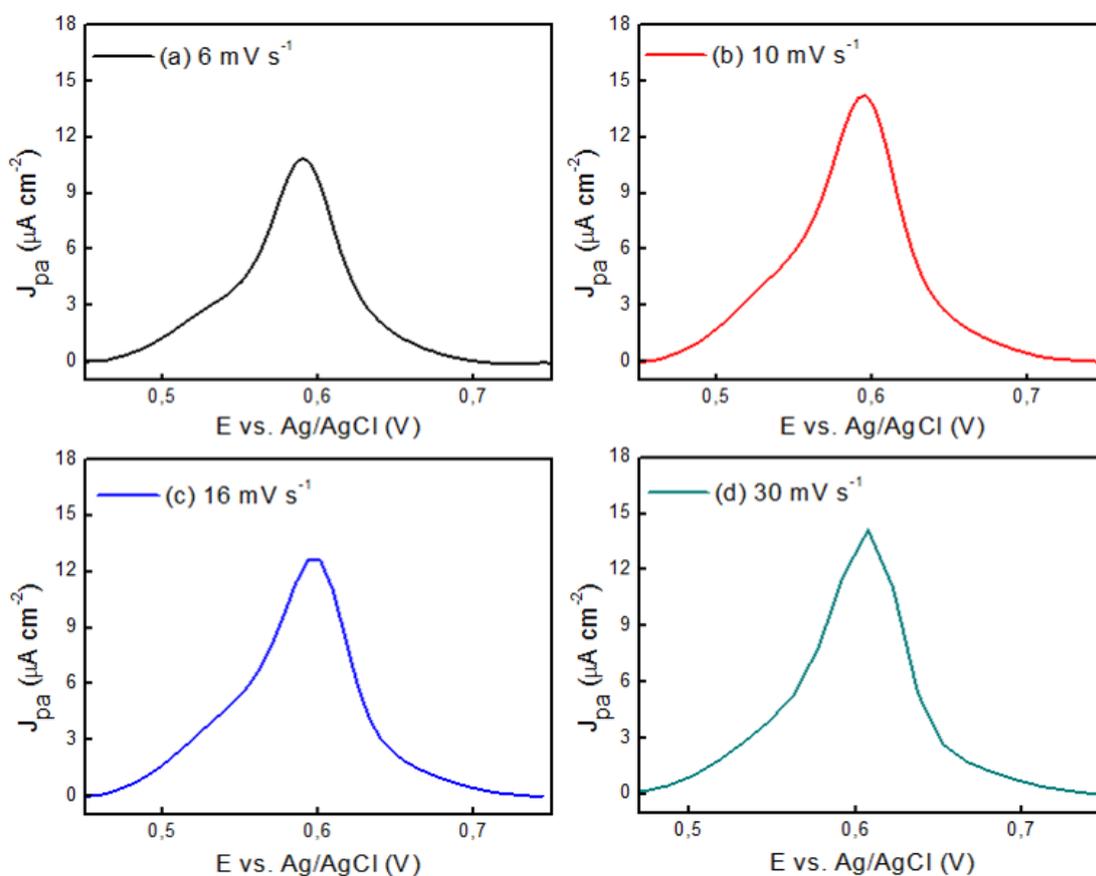


Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 utilizando diferentes velocidades de varredura.

5.4.4 Influência do número de bicamadas

Com a escolha da arquitetura do filme e das condições de VPD, eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-n com número de bicamadas variado ($n = 1$ a 20) foram testados por VPD com a finalidade de avaliar a influência da quantidade de material depositada na resposta de corrente. Na Figura 51 é mostrada uma fotografia digital dos filmes depositados sobre substratos de ITO, com n crescente. Como pode ser observado, os filmes tornam-se mais escuros à medida em que n aumenta, o que indica uma quantidade cada vez maior do nanocompósito.

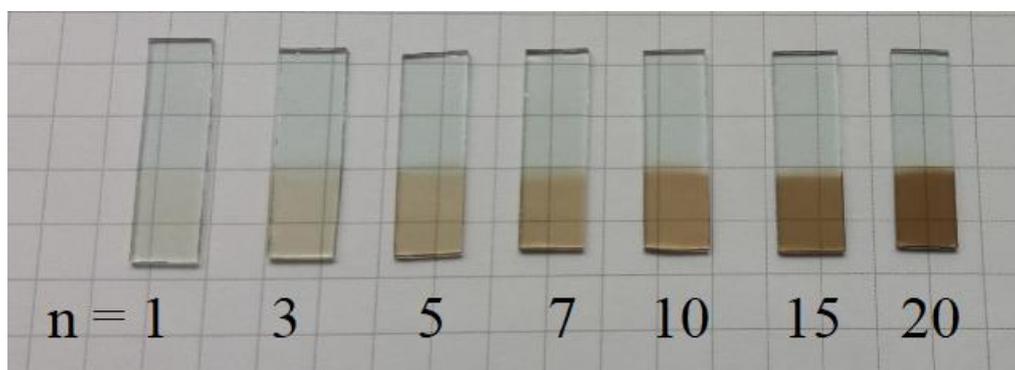


Figura 51. Fotografia digital dos filmes (PDAC/ION-RGO5:1+)-n ($n = 1$ a 20) depositados sobre substratos de ITO.

Para cada valor de n , foram feitas leituras em triplicata da corrente de oxidação do BPA e a média de J_{pa} foi graficada em função de n . Como pode ser observado pelo gráfico da Figura 52, os valores de J_{pa} aumentam na faixa de $n < 10$. Neste intervalo, o aumento da massa de material depositado contribui positivamente para a sensibilidade eletroanalítica, o que é refletido pelo aumento de k^0 com n . Com a continuação da deposição, no entanto, os valores de J_{pa} passam a diminuir. A deposição de mais material favorece não apenas a transferência eletrônica mais rápida, mas também a formação cada vez maior de subprodutos de oxidação do BPA, como foi visto pelos maiores valores de Q . O balanço destes fatores é que a sensibilidade analítica atinge um ponto ótimo em $n = 10$. Assim, para os estudos posteriores, foram utilizados eletrodos modificados com (PDAC/ION-RGO5:1+)-10.

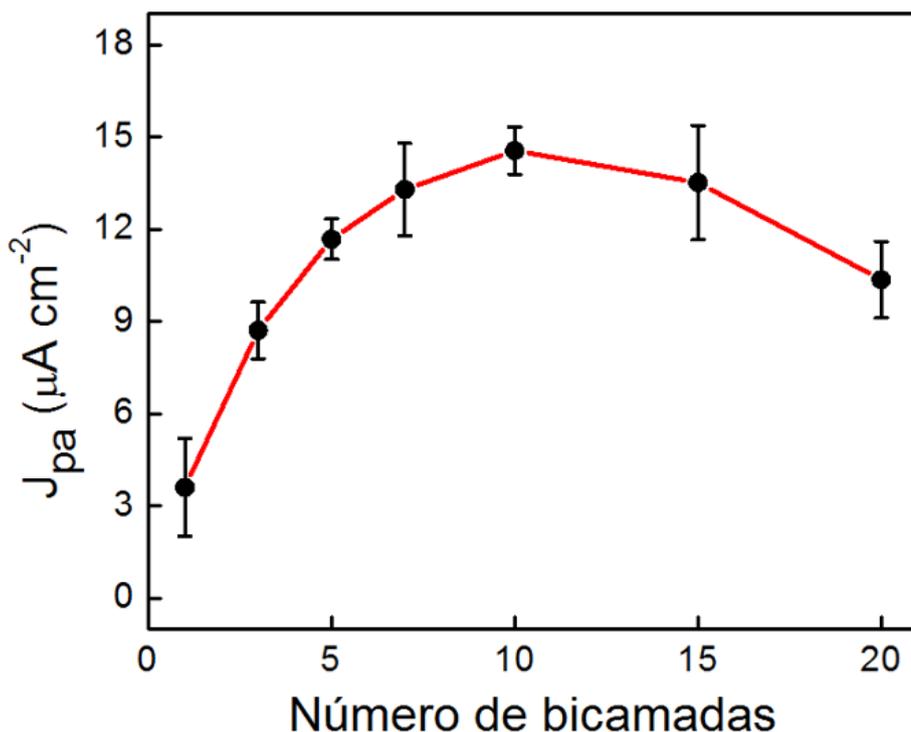


Figura 52. Variação de J_{pa} com o número de bicamadas para o eletrodo de ITO(PDAC/ION-RGO5:1+)-n.

5.4.5 Influência do potencial inicial de varredura

Os experimentos de VPD foram realizados com diferentes potenciais iniciais de varredura. Os voltamogramas para cada caso são apresentados na Figura 53. Ao se iniciar a varredura em 0,4 V, 0 V e -0,2 V os valores de J_{pa} foram, respectivamente 5,2, 12,0 e 16,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Para explicar este resultado, é proposto um mecanismo de duas etapas para a oxidação do BPA na superfície do eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO)-10: na primeira etapa, as ION são eletroquimicamente oxidadas em torno de 0 V, levando à conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} na superfície das ION; na segunda etapa, o BPA é oxidado em +0,6 V para formar o cátion-radical $\text{BPA}^{\bullet+}$, acoplando-se à redução do ferro previamente oxidado na superfície. É por esta razão que a varredura deve iniciar a partir do potencial de 0 V ou abaixo deste, para garantir que o Fe^{2+} da superfície seja oxidado para Fe^{3+} antes que a oxidação do BPA se inicie. Enquanto isso, o RGO é responsável por transportar a carga através do filme até chegar ao substrato ITO. Todo este processo é representado pelo esquema de reação descrito a seguir.



5. Resultados e discussão

Iniciando-se a varredura em 0 V e -0,2V, a superfície do eletrodo é ativada (o rendimento é maior em -0,2 V) mediante a conversão $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, resultando em correntes de oxidação consideravelmente maiores. Entretanto, o potencial inicial não pode ser muito negativo, pois nesse caso há também a redução parcial das ION, conforme foi verificado nos voltamogramas do eletrodo registrados no branco de -1,0 a 1,0 V. O valor de -0,2 V foi, portanto, mantido como potencial inicial de varredura.

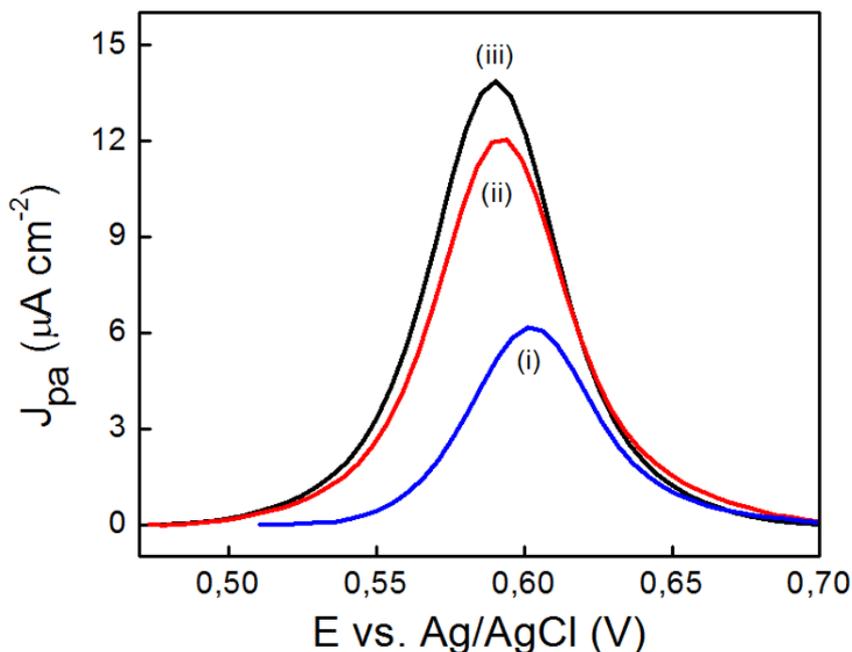


Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 iniciando a varredura em (i) -0,4, (ii) 0,0 e (iii) 0,2 V.

5.4.6 Avaliação do condicionamento do eletrodo

Como já mencionado, há uma diminuição na corrente de pico de oxidação entre a primeira e a segunda leitura, a qual é atribuída à adsorção dos subprodutos de oxidação do BPA. Portanto, para se obter a repetição do sinal, é necessário o condicionamento do eletrodo após cada leitura. Para tanto, duas abordagens foram testadas: condicionamento via enxágue na solução do eletrólito e via eletroquímica, mediante a polarização do eletrodo sob potencial fixo durante um tempo determinado. Os voltamogramas para a primeira abordagem são apresentados na Figura 54. Como pode ser observado, o valor de J_{pa} diminuiu na segunda varredura (curva ii) em relação à primeira (curva i), com perda de 43% do sinal. O enxágue foi então realizado na solução do eletrólito, mantido sob agitação magnética, durante 90 s. Após esta etapa, o valor de J_{pa} foi praticamente restaurado ao seu valor inicial (curva iii).

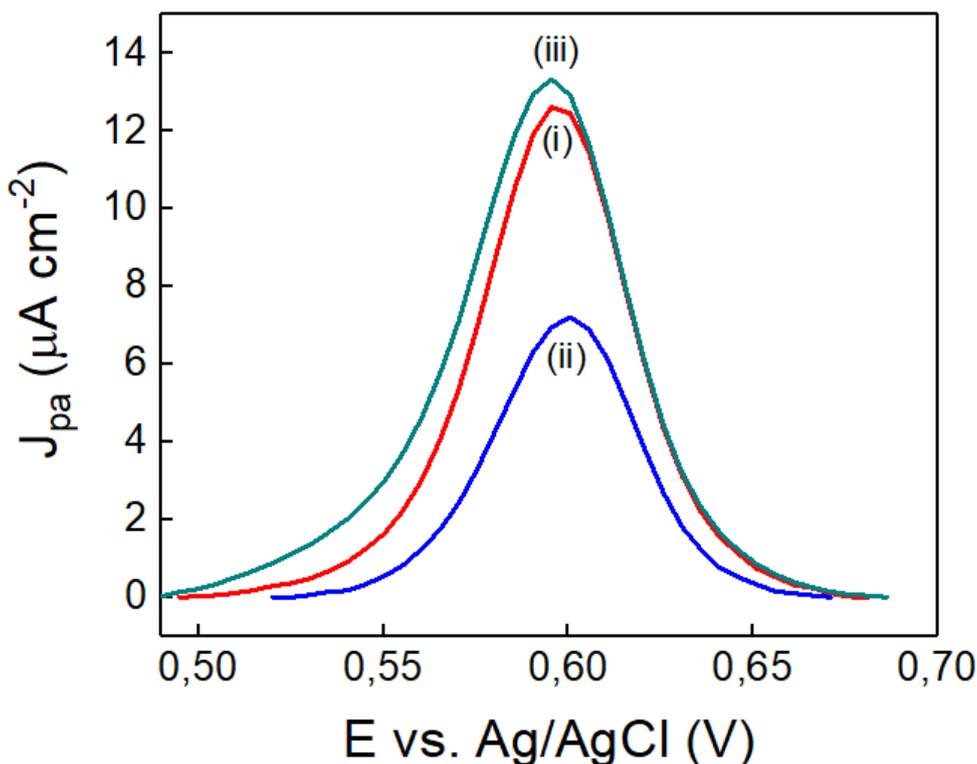


Figura 54. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 para a (i) primeira varredura, (ii) segunda varredura, sem etapa de condicionamento e (iii) após a etapa de condicionamento.

A tentativa de condicionamento via eletroquímica, por outro lado, não se mostrou satisfatória. Para que o eletrodo proposto possa ser validado, uma das condições a serem asseguradas é a de repetibilidade, como será mostrado no capítulo a seguir. Precisamente, o eletrodo deve atender a um número mínimo de repetições sem perder significativamente a sua sensibilidade. Embora o valor de J_{pa} tenha ficado próximo à primeira leitura após a etapa de condicionamento via eletroquímica, foi verificada, a partir da terceira varredura, uma queda de sinal com variação superior à 11%, que é o valor máximo aceitável para a concentração de analito utilizada (da ordem de 1 ppm)¹⁴. Neste caso, a polarização do eletrodo para a remoção dos compostos adsorvidos acarreta na degradação do filme. Por esta razão, foi adotada a metodologia de enxágue do eletrodo como etapa de condicionamento, a qual também é mais prática e econômica.

5.4.7 Potencial e tempo de acumulação

É relatado que a sensibilidade de métodos eletroanalíticos pode ser melhorada mediante a aplicação de um potencial de acumulação por um tempo determinado^{21,115}. Tendo encontrado o conjunto de condições que maximizam a corrente, foram obtidas as respostas com concentrações cada vez menores de BPA, a fim de determinar qual a menor concentração de BPA para a qual o pico de oxidação em 0,6 V poderia ser visualmente detectado. O pico pôde ser observado somente a partir de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de BPA. Numa tentativa de melhorar a sensibilidade do eletrodo, foram obtidos os voltamogramas de pulso com diferentes potenciais e tempos de acumulação, na concentração de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Em um primeiro momento, realizou-se medidas em diferentes potenciais (Figura 55a) com tempo fixo de 30 s, tendo sido obtida a maior corrente em 0,1 V. Em seguida, foi avaliada a influência do tempo de acumulação (Figura 55b), com corrente máxima para 45 s.

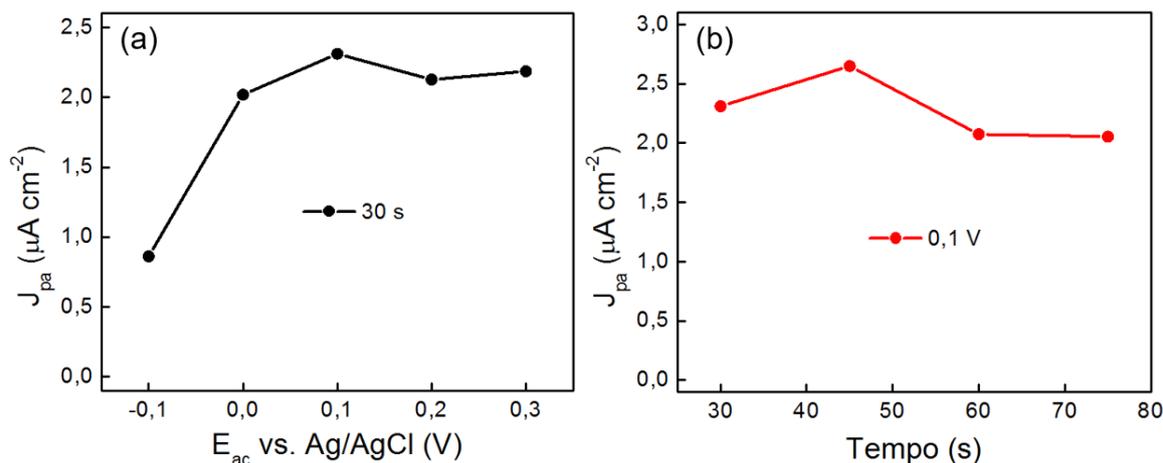


Figura 55. J_{pa} para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 em função de (a) E_{ac} aplicado por 30 s e de (b) tempo de acumulação com potencial aplicado de 0,1 V.

5. Resultados e discussão

A Tabela 7 apresenta as condições experimentais otimizadas, que foram usadas na validação do sensor para a determinação do BPA.

Tabela 7. Parâmetros experimentais de voltametria de pulso diferencial.

Parâmetros	Condições experimentais
pH	6
Arquitetura do eletrodo	(PDAC/ION-RGO5:1+)-10
Tempo de pulso	50 ms
Amplitude de pulso	50 mV
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹
Potencial inicial de varredura	-0,2 V
Etapas de recondicionamento	Enxágue no eletrólito, mantido em agitação magnética, por 90 s
Potencial de acumulação	0,1 V
Tempo de acumulação	45 s

5.5 Validação do sensor

A validação do sensor para a determinação de BPA foi realizada de acordo com o documento de orientação sobre validação de métodos analíticos do INMETRO¹¹⁴. Foram determinados os seguintes parâmetros: repetibilidade, reprodutibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), faixa linear de trabalho e seletividade. Além disso, a aplicação prática do sensor proposto foi validada pela determinação da concentração de BPA em amostras de recibo de papel térmico e água do lago.

5.5.1 Repetibilidade e reprodutibilidade

A fim de avaliar a repetibilidade do sensor proposto, foram realizadas medidas DPV sucessivas, com etapa de recondicionamento do eletrodo entre elas, e o desvio padrão relativo (RSD) foi calculado com o auxílio da Equação 18:

$$RSD = \frac{DP}{\bar{J}_{pa}} \quad (18)$$

Nessa equação, \bar{J}_{pa} é o valor médio de J_{pa} ao longo das medidas e DP é o seu desvio padrão. De acordo com a AOAC (do inglês *Association of Official Analytical Chemists*) considera-se aceitável o valor de RSD de 15% para a concentração de analito utilizada, que foi da ordem de 100 ppm ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1} = 114 \text{ ppb}$, neste caso). A Figura 56 mostra a variação nos valores de J_{pa} com a realização de 20 medições consecutivas,

5. Resultados e discussão

obtidas com 2 eletrodos fabricados em lotes distintos. Como pode ser observado, as correntes de oxidação diminuem com as medições e os valores de $\overline{J_{pa}}$ encontrados foram $1,48 \pm 0,21 \mu\text{A cm}^{-2}$, para o eletrodo A, e $1,13 \pm 0,13 \mu\text{A cm}^{-2}$, para o eletrodo B. Os valores de RSD correspondentes foram de 14,1 % e 11,3%, indicando que o eletrodo pode ser usado por pelo menos 20 medições consecutivas sem diminuir significativamente sua sensibilidade. Além disso, observa-se que a diferença nos valores de J_{pa} entre os eletrodos produzidos em diferentes lotes é de 19% (o máximo aceitável é de 22% neste caso), confirmando que o processo de fabricação pela técnica LbL é bastante reprodutível.

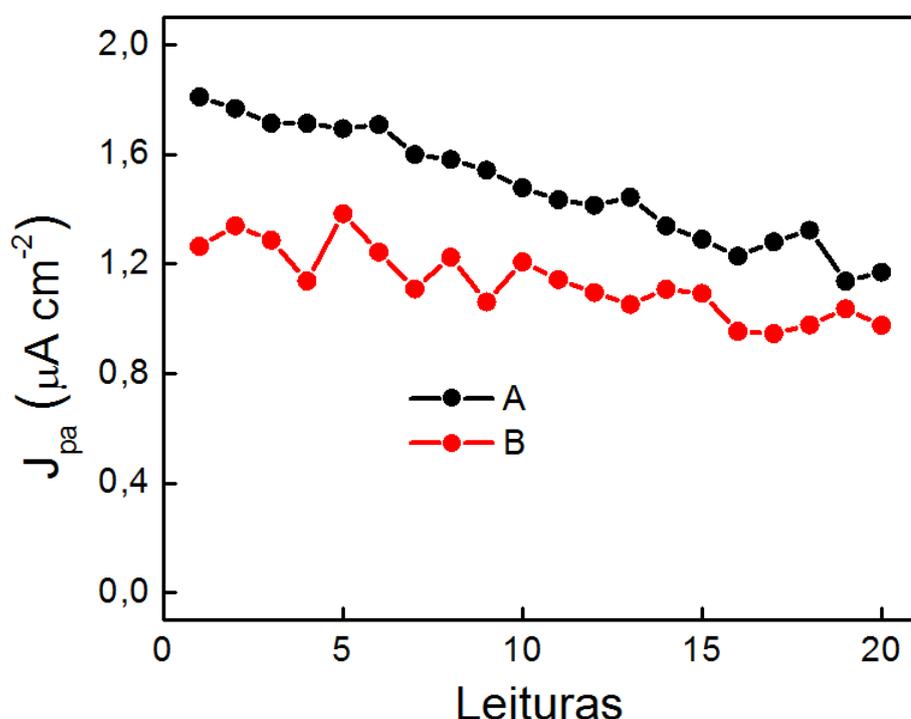


Figura 56. J_{pa} para dois eletrodos de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 fabricados em lotes distintos em função do número de leituras.

5.5.2 Faixa linear de trabalho, limite de detecção e quantificação

A determinação da faixa linear de trabalho do sensor foi realizada num intervalo de concentrações de BPA compreendido entre $0,09$ e $8,20 \mu\text{mol L}^{-1}$. A Figura 57 apresenta os voltamogramas obtidos para o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 com diferentes concentrações de BPA, e com etapa de condicionamento entre cada leitura, nas condições otimizadas. A respectiva curva analítica é mostrada na sequência (Figura 58). São observadas três faixas em que a resposta analítica é linear; a primeira

5. Resultados e discussão

entre 0,091 e 1,17 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com equação de regressão linear $J_{\text{pa}} (\mu\text{A cm}^{-2}) = 0,09 (\pm 0,02) + 7,76 (\pm 0,03) [\text{BPA} (\mu\text{mol L}^{-1})]$ e $r^2 = 0,999$, a segunda entre 1,17 e 3,81 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com equação de ajuste de $J_{\text{pa}} (\mu\text{A cm}^{-2}) = 4,54 (\pm 0,41) + 3,97 (\pm 0,17) [\text{BPA} (\mu\text{mol L}^{-1})]$ e $r^2 = 0,995$, e a terceira entre 3,81 e 8,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com equação de ajuste de $J_{\text{pa}} (\mu\text{A cm}^{-2}) = 13,27 (\pm 0,36) + 1,67 (\pm 0,06) [\text{BPA} (\mu\text{mol L}^{-1})]$ e $r^2 = 0,998$. Para concentrações de BPA superiores a 8,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o valor de J_{pa} atinge um valor constante de cerca de 30 $\mu\text{A cm}^{-2}$, o que indica que o processo de oxidação de BPA na superfície do eletrodo atinge a saturação. Dentre as regiões lineares, a primeira foi a que apresentou maior sensibilidade, de 7,76 $\mu\text{A cm}^{-2}/\mu\text{mol L}^{-1}$ (inclinação da curva analítica) e por esta razão foi utilizada para o cálculo do limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), com o auxílio das seguintes relações:

$$LD = \frac{3 S_{y/x}}{b} \quad (19)$$

$$LQ = \frac{10 S_{y/x}}{b} \quad (20)$$

Nas Equações 19 e 20, b é sensibilidade e $S_{Y/X}$ é o desvio padrão residual, calculado pela equação 21:

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (21)$$

Na Equação 21, y_i é o valor individual da resposta instrumental, \hat{y}_i é o valor da resposta predita pela equação da curva analítica e n é o número de medições. Os valores de LD e LQ encontrados foram, respectivamente, de 15 nmol L^{-1} e 50 nmol L^{-1} . Apesar da faixa linear ter sido estreita, o desempenho é comparável ao de outros eletrodos modificados descritos na literatura, conforme é apresentado na Tabela 8. Vale a pena ressaltar que, exceto para os sensores descritos nas referências^{15,21,25}, os quais apresentam valores de LD abaixo de 10 nmol L^{-1} e usam nanomateriais simples, todos os demais sensores mencionados na Tabela 8 empregam nanomateriais mais caros ou numerosos, com alguns deles atingindo LD maiores que o ITO/PDAC/ION-RGO. Além disso, a maioria dos artigos que tratam da determinação eletroanalítica de BPA raramente relatam a reprodutibilidade e estabilidade, as quais são altamente aprimoradas para o sensor proposto neste trabalho.

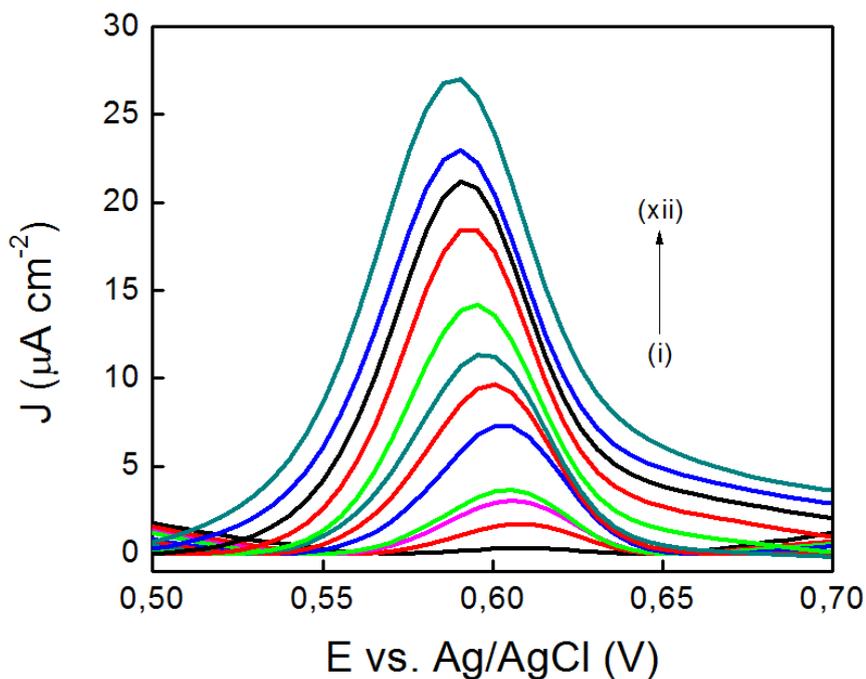


Figura 57. Voltamogramas de pulso diferencial do BPA nas concentrações de (i) 0,09; (ii) 0,28; (iii) 0,47; (iv) 0,56; (v) 1,03; (vi) 1,49; (vii) 1,95; (viii) 2,35; (ix) 3,53; (x) 4,70; (xi) 5,87 and (xii) 8,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ adquiridos com o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10.

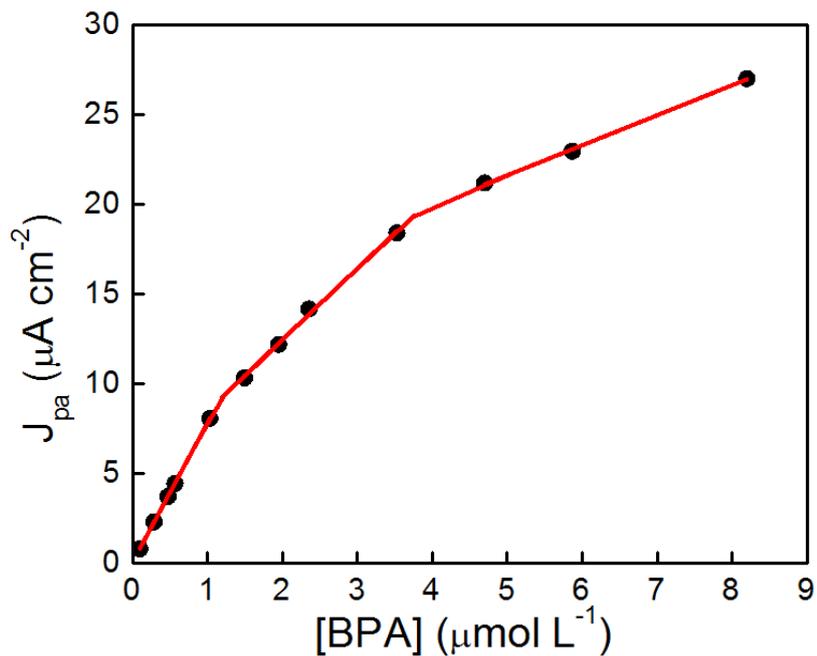


Figura 58. Curva analítica (J_{pa} vs. [BPA]).

Tabela 8. Comparação entre diferentes sensores para determinação de BPA.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear de trabalho ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD (nmol L^{-1})	Referência
IL-GN/GCPE	DPV	0,02-5	6,4	15
CuPc-MWCNT/PGE	DPV	0,01 - 27,5/27,5 – 100	18,9	20
CS-Fe ₃ O ₄ -NP/GCE	DPV	0,05 – 30	8	21
GO-MWCNT- β CD/SPE	LSV	0,05-5/5-30	6,0	22
Au-NP-MWCNT/GCE	DPV	0,01 – 0,7	4,3	23
Au-NP-GN/GCE	DPV	$5 \cdot 10^{-5}$ - 0,5/5 10^{-3} – 100	0,027	24
ZnO-NP-RGO/SPCE	CA	0,05 – 1332	2,1	25
DPtN/SPCE	CA	0,01 – 1/1-300	6,63	26
CS-Fe ₃ O ₄ -NP-RGO/GCE	DPV	0,06 – 11	17	27
CB/ μ PAD	SWV	0,1-0,9	30	28
N-GS/GCE	DPV	0,05 – 1	46,89	29
PDAC-ION-RGO/ITO	DPV	0,09-1,17/1,17-3,81/3,81-8,20	15	Este trabalho

5.5.3 Seletividade

A seletividade do sensor foi avaliada na presença de possíveis espécies interferentes, as quais incluem íons inorgânicos, compostos fenólicos e poluentes emergentes. Para tanto, foram obtidos os valores de J_{pa} para uma amostra contendo BPA $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, antes e após a adição da espécie interferente. A partir da diferença entre estes dois valores, a variação percentual de J_{pa} e o desvio padrão relativo (RSD) foram calculados. Os resultados são apresentados na Tabela 9. Observa-se variações inferiores a 10% quando utilizadas concentrações cinquenta vezes maiores ($25 \mu\text{mol L}^{-1}$) de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , F^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , catecol, hidroquinona, bisfenol S, acetaminofeno, cafeína e ibuprofeno, e quando utilizada a mesma concentração ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) de triclosan e I-. Apenas o etinilestradiol interferiu significativamente na resposta para BPA. Neste caso, foi verificado que, para ambas as espécies, os voltamogramas apresentaram picos de oxidação no potencial de +0,6 V, o que impossibilitou a sua separação. Em conjunto, estes resultados demonstram que o sensor proposto possui seletividade satisfatória para a detecção de BPA.

Tabela 9. Efeitos de interferência na detecção de BPA 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in PBS 0,1 mol L^{-1} pH

6.

Espécie interferente	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Varição de J_{pa} (%)	RSD (%)
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	25	+4,1	3,8
NH ₄ ⁺ , CO ₃ ²⁻	25	+1,7	0,9
F ⁻	25	+4,6	0,4
Br ⁻	25	+5,4	4,5
NO ₂ ⁻	25	+1,3	0,9
Acetaminofeno	25	+4,6	3,2
Bisfenol S	25	-9,1	6,7
Cafeína	25	-6,9	5,1
Catecol	25	-4,0	2,9
Hidroquinona	25	+2,8	2,7
Ibuprofeno	25	+6,7	1,8
I ⁻	0,5	-8,5	6,2
Triclosan	0,5	+8,3	5,6
Etinilestradiol	0,5	+310	-

5.5.4 Aplicação prática do sensor

A concentração de BPA na amostra de recibo de papel térmico foi determinada com o sensor proposto pela adição de 100 μL de extrato de papel à célula eletroquímica contendo 25 mL de PBS 0,1 mol L^{-1} pH 6, seguida da aquisição dos voltamogramas de pulso. As medições foram realizadas em triplicata, e a Figura 59a apresenta um voltamograma típico. O valor médio encontrado para o teor de BPA na amostra de papel foi de $1,32 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$ após converter para fração mássica. Esta mesma amostra foi analisada pelo método de referência, HPLC/UV. Neste caso, a solução do extrato foi diluída cinco vezes com acetonitrila antes de ser transferida para o sistema HPLC/UV, e as medições foram feitas em duplicata. Um típico cromatograma é apresentado na Figura 59b. Foram também obtidos os cromatogramas para as soluções padrão de BPA (Figura 59c), preparadas a partir de sucessivas diluições de uma solução estoque de BPA 1,18 mmol L^{-1} com acetonitrila. A respectiva curva analítica é mostrada na Figura 59d. Com estes dados, o valor para a fração mássica de BPA encontrado no papel foi de $1,41 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$.

5. Resultados e discussão

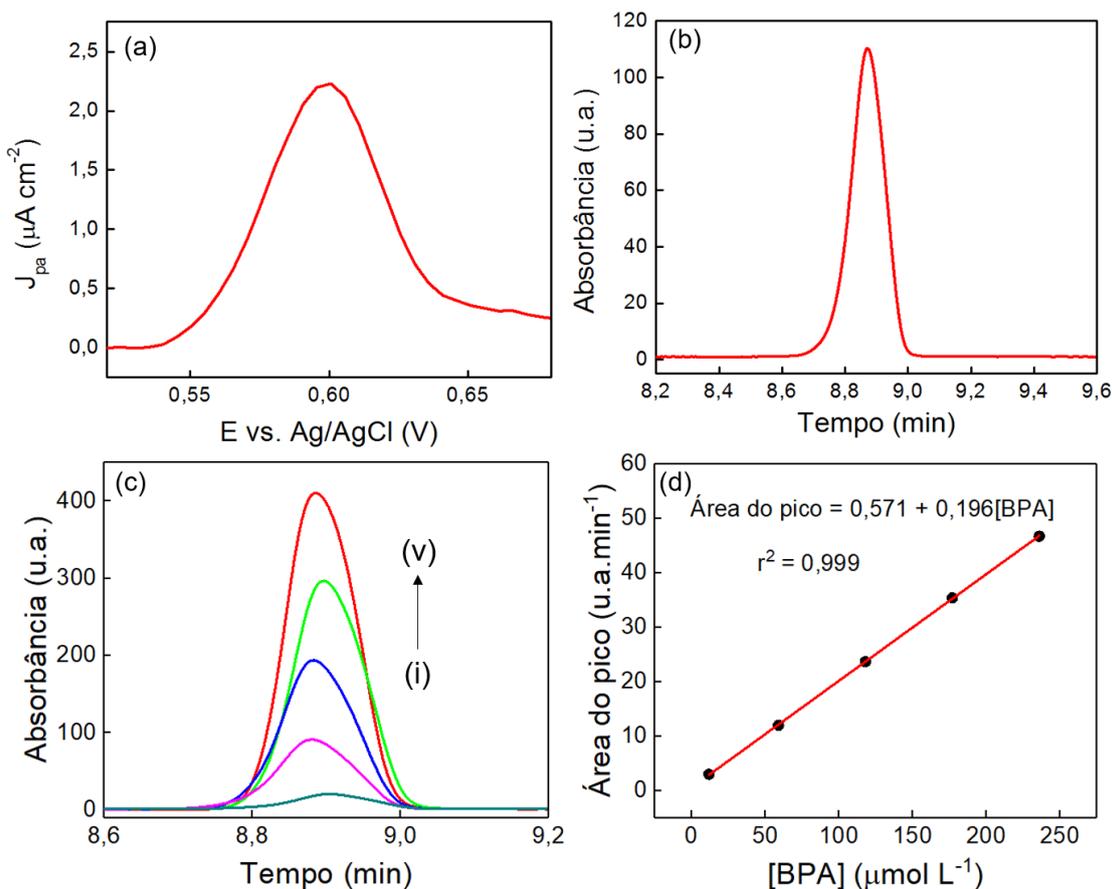


Figura 59. (a) Voltamograma de pulso diferencial adquirido com o eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 pela adição de 100 μL de extrato de papel à célula eletroquímica contendo 25 mL de PBS 0,1 mol L^{-1} pH 6. (b) Cromatograma HPLC do extrato de papel diluído cinco vezes com acetonitrila. (c) Cromatogramas HPLC do BPA nas concentrações de (i) 11,79, (ii) 58,97, (iii) 117,94, (iv) 176,91 e (v) 235,88 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (d) Curva analítica (Área do pico vs. [BPA]).

A fim de verificar se existe concordância entre os valores encontrados com o sensor proposto e pelo método de referência, foi realizado o teste estatístico t (Student), e a seguinte equação foi utilizada para o cálculo de t (Equação 20):

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}} \quad (22)$$

Nesta equação, \bar{x}_1 e \bar{x}_2 são os valores médios para a fração mássica de BPA na amostra de papel encontrados com o sensor proposto e por HPLC/UV. N_1 e N_2 representam o número de repetições de cada ensaio e s_1^2 e s_2^2 são as correspondentes variâncias. O valor de t encontrado foi de 2,370, enquanto que o valor tabelado é de 3,182. Portanto, os resultados obtidos na determinação de BPA na amostra de papel

5. Resultados e discussão

térmico com o sensor proposto e por HPLC/UV não apresentaram diferenças significativas, a um nível de confiança de 95%.

Para a análise da amostra de água do lago, 25 mL de solução PBS 0,1 mol L⁻¹ pH 6 preparada com a água do lago foram transferidos para a célula eletroquímica e o voltamograma foi adquirido com o sensor proposto. Não foi detectada a presença de BPA nesta amostra, devido à ausência do pico em +0,6 V. Em seguida, foram realizados ensaios de recuperação com o método de adição de padrão, analisando amostras de água do lago fortificadas (*spiked*) em três diferentes concentrações de BPA (0,5, 1 e 1,5 μmol L⁻¹). A recuperação foi calculada com o auxílio da

$$\text{Recuperação}(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (23)$$

Nesta equação, C₁ e C₂ são as concentrações de BPA na amostra fortificada e não fortificada, respectivamente, e C₃ é a concentração de BPA adicionada à amostra fortificada. Como pode ser visto na Tabela 10, os valores de recuperação ficaram entre 89,5% e 98,5% e, portanto, estão de acordo com a AOAC, a qual estabelece como critério de aceitação uma recuperação entre 80% e 110% para a faixa de concentração avaliada, que foi da ordem de 100 ppb¹¹⁴. Estes resultados demonstram que o sensor proposto exibe boa exatidão e não é influenciado por tal matriz complexa, podendo ser aplicado na detecção de BPA em amostras reais. Considerando a legislação da Anvisa, Resolução RDC 17/2008, a qual estabelece como Limite de Migração Específica (LME) aceitável o valor de até 0,6 mg de BPA por Kg de alimento ou simulante¹¹⁶, o sensor proposto é promissor para ser usado para detecção de BPA em amostras ambientais.

Tabela 10. Resultados para a detecção de BPA em amostras de recibo de papel térmico e água do lago.

Amostra	Fração mássica (mg g ⁻¹)		[BPA] adicionada (μmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
	Sensor proposto	HPLC/UV		
Papel térmico	1,32 ± 0,04	1,41 ± 0,04	-	-
			0,5	89,5
Água do lago	-	-	1	98,5
			1,5	92,0

6 Conclusões

Os nanocompósitos ION-RGO foram sintetizados com êxito por meio da abordagem *in situ*, via reação redox entre o GO e íons Fe^{2+} . Constatou-se que as ION são formadas na presença de GO, o qual é parcialmente reduzido para RGO. Foi confirmada a obtenção de ION com estrutura cristalina do tipo espinélio, com composição mista das fases Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e com tamanho médio que aumenta com o teor de ferro usado na síntese. As ION adsorvem em todas as partes das folhas de GO/RGO e o nanocompósito obtido apresenta propriedades coloidais intermediárias às dos nanomateriais em separado.

A adsorção das bicamadas PDAC/ION-RGO ocorre por interação eletrostática entre os nanomateriais e difusão de cadeias de PDAC livres para dentro e fora do filme, o que resultou no crescimento exponencial de massa do filme em função do número de bicamadas, permitindo ainda o controle do processo de deposição. A modificação dos substratos com filme é evidente pelas imagens de AFM, as quais revelam uma topologia de superfície heterogênea formada por agregados de material. Adicionalmente, as imagens de MEV revelam uma estrutura formada por poros, a qual influencia decisivamente as propriedades eletroquímicas, como carga e área eletroativa. O eletrodo modificado com o filme PDAC/ION-RGO5:1 é capaz de conduzir a oxidação irreversível do BPA por meio de um mecanismo de 2 elétrons e 2 prótons, cuja taxa de reação aumenta com o número de bicamadas.

A otimização das condições de VPD forneceu um conjunto de parâmetros que maximizam a sensibilidade do sensor proposto. A arquitetura de eletrodo de ITO/(PDAC/ION-RGO5:1+)-10 foi a que apresentou melhor desempenho para a oxidação do BPA em comparação às demais arquiteturas testadas, o que é atribuído ao efeito sinérgico entre as ION com elevada área superficial e condutividade elétrica elevada das folhas de RGO. Foi demonstrado que as espécies de Fe^{3+} produzidas na superfície das ION ao varrer o potencial de eletrodo iniciando abaixo de 0 V favorece a oxidação do BPA, enquanto que a fase RGO conduz os elétrons através do filme até atingirem o eletrodo de ITO. A oxidação do BPA foi acompanhada pela formação de seus subprodutos os quais contaminam o eletrodo, com diminuição da corrente após a segunda varredura, mas que podem ser removidos via enxágue com recuperação de sinal. A formação *in situ* das ION sobre as folhas de RGO resultou em filmes nanocompósitos mais estáveis, capazes de manter o seu desempenho eletroquímico por

6. Conclusões

pelo menos vinte medições consecutivas com perda de sensibilidade inferior a 15%. O sensor proposto apresentou faixa linear de trabalho e limite de detecção comparáveis aos de outros sensores reportados na literatura, apesar de exibir algumas vantagens adicionais, incluindo baixo custo, estabilidade elevada, além de ser insensível à composição da matriz e a outros poluentes emergentes. Finalmente, o sensor foi aplicado para a detecção de BPA em papel térmico. Em suma, os resultados alcançados com o sensor desenvolvido demonstraram o seu potencial para detecção de BPA em diferentes matrizes.

7 Perspectivas

- i) Avaliação das propriedades magnéticas dos filmes nanocompósitos visando possíveis aplicações, tais como dispositivos de magnetoresistência e válvulas de spin;
- ii) Desenvolver sensores voltamétricos baseados em ION-RGO para determinação simultânea de BPA e BPS em amostras reais, bem como para a detecção de outros poluentes emergentes.
- iii) Avaliar o potencial de aplicação das ION-RGO como material ativo de sensores elétricos, como língua e nariz eletrônico.
- iv) Investigar a influência de parâmetros de síntese de nanocompósitos a base de GO, ION e outros óxidos metálicos, a fim de controlar propriedades como tamanho das partículas, morfologia e composição, visando a otimização do desempenho destes materiais para uso em dispositivos eletroquímicos.
- v) Avaliar o potencial de aplicação das ION-RGO em dispositivos de armazenamento de energia, p.ex. como material eletrodo de supercapacitores.
- vi) Avaliar o potencial das ION-RGO para aplicações biológicas, como terapia do câncer induzida por rádio frequência.

8 Referências

- (1) Azzouz, A.; Kailasa, S. K.; Kumar, P.; Ballesteros, E.; Kim, K. H. Advances in Functional Nanomaterial-Based Electrochemical Techniques for Screening of Endocrine Disrupting Chemicals in Various Sample Matrices. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2019**, *113*, 256–279.
- (2) Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. A Preliminary Nationwide Survey of the Presence of Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. *Sci. Total Environ.* **2016**, *572*, 138–146.
- (3) Hu, J. Y.; Yuan, T.; Ong, S. L.; Song, L. F.; Ng, W. J. Identification and Quantification of Bisphenol A by Gas Chromatography and Mass Spectrometry in a Lab-Scale Dual Membrane System. *J. Environ. Monit.* **2003**, *5* (1), 141–144.
- (4) Sajiki, J.; Takahashi, K.; Yonekubo, J. Sensitive Method for the Determination of Bisphenol-A in Serum Using Two Systems of High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* **1999**, *736* (1–2), 255–261.
- (5) Lu, C.; Li, J.; Yang, Y.; Lin, J. M. Determination of Bisphenol A Based on Chemiluminescence from Gold(III)-Peroxymonocarbonate. *Talanta* **2010**, *82* (4), 1576–1580.
- (6) Ragavan, K. V.; Rastogi, N. K.; Thakur, M. S. Sensors and Biosensors for Analysis of Bisphenol-A. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2013**, *52*, 248–260.
- (7) https://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sct/documents/out37_en.pdf, acessado 10/09/2019.
- (8) Vilarinho, F.; Sendón, R.; van der Kellen, A.; Vaz, M. F.; Silva, A. S. Bisphenol A in Food as a Result of Its Migration from Food Packaging. *Trends Food Sci. Technol.* **2019**, *91*, 33–65.
- (9) Stoicescu, I.; Lupu, S.; Lupu, E. C.; Radu, M. D.; Popescu, A. Bisphenol A in Aquatic Environments. *Sci. Bull. Nav. Acad.* **2018**, *21* (2), 172–179.
- (10) Björnsdotter, M. K.; de Boer, J.; Ballesteros-Gómez, A. Bisphenol A and Replacements in Thermal Paper: A Review. *Chemosphere* **2017**, *182*, 691–706.
- (11) European-Parliament. Comission Directive 2011/8/EU. *Off. J. Eur. Communities* **2011**, No. 286, 29–32.

8. Referências

- (12) Ma, Y.; Liu, H.; Wu, J.; Yuan, L.; Wang, Y.; Du, X.; Wang, R.; Marwa, P. W.; Petlulu, P.; Chen, X.; Zhang, H. The Adverse Health Effects of Bisphenol A and Related Toxicity Mechanisms. *Environ. Res.* **2019**, *176*, 108575.
- (13) Lu, Y.; Peterson, J. R.; Gooding, J. J.; Lee, N. A. Development of Sensitive Direct and Indirect Enzyme-Linked Immunosorbent Assays (ELISAs) for Monitoring Bisphenol-A in Canned Foods and Beverages. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403* (6), 1607–1618.
- (14) Gugoasa, L. A. D. Review—Electrochemical Sensors for Determination of the Endocrine Disruptor, Bisphenol A. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (3), 037506.
- (15) Butmee, P.; Tumcharern, G.; Saejueng, P.; Stankovic, D.; Ortner, A.; Jitcharoen, J.; Kalcher, K.; Samphao, A. A Direct and Sensitive Electrochemical Sensing Platform Based on Ionic Liquid Functionalized Graphene Nanoplatelets for the Detection of Bisphenol A. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *833* (2018), 370–379.
- (16) Su, B.; Shao, H.; Li, N.; Chen, X.; Cai, Z.; Chen, X. A Sensitive Bisphenol A Voltammetric Sensor Relying on AuPd Nanoparticles/Graphene Composites Modified Glassy Carbon Electrode. *Talanta* **2017**, *166* (2016), 126–132.
- (17) Castiglioni, S.; Zuccato, E.; Turnes-carou, I. Recent Advances in Analytical Methods for the Determination of 4-Alkylphenols and Bisphenol A in Solid Environmental Matrices: A Critical Review. *Anal. Chim. Acta* **2018**, 1024.
- (18) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd Ed; 2006.
- (19) Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Analytical Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd Ed. *Russ. J. Electrochem.* **2002**.
- (20) Koyun, O.; Gorduk, S.; Gencten, M.; Sahin, Y. A Novel Copper(II) Phthalocyanine-Modified Multiwalled Carbon Nanotube-Based Electrode for Sensitive Electrochemical Detection of Bisphenol A. *New J. Chem.* **2019**, *43* (1), 85–92.
- (21) Yu, C.; Gou, L.; Zhou, X.; Bao, N.; Gu, H. Chitosan-Fe₃O₄ Nanocomposite Based Electrochemical Sensors for the Determination of Bisphenol A. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (25), 9056–9063.
- (22) Alam, A. U.; Deen, M. J. Bisphenol A Electrochemical Sensor Using Graphene Oxide and β -Cyclodextrin-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.* **2020**, *92* (7), 5532–5539.
- (23) Ben Messaoud, N.; Ghica, M. E.; Dridi, C.; Ben Ali, M.; Brett, C. M. A. Electrochemical Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube and Gold

8. Referências

- Nanoparticle Modified Electrode for the Sensitive Detection of Bisphenol A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *253*, 513–522.
- (24) Zou, J.; Zhao, G. Q.; Teng, J.; Liu, Q.; Jiang, X. Y.; Jiao, F. P.; Yu, J. G. Highly Sensitive Detection of Bisphenol A in Real Water Samples Based on In-Situ Assembled Graphene Nanoplatelets and Gold Nanoparticles Composite. *Microchem. J.* **2019**, *145*, 693–702.
- (25) Akilarasan, M.; Kogularasu, S.; Chen, S. M.; Chen, T. W.; Lin, S. H. One-Step Synthesis of Reduced Graphene Oxide Sheathed Zinc Oxide Nanoclusters for the Trace Level Detection of Bisphenol A in Tissue Papers. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *161*, 699–705.
- (26) Shim, K.; Kim, J.; Shahabuddin, M.; Yamauchi, Y.; Hossain, M. S. A.; Kim, J. H. Efficient Wide Range Electrochemical Bisphenol-A Sensor by Self-Supported Dendritic Platinum Nanoparticles on Screen-Printed Carbon Electrode. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 2800–2808.
- (27) Zhang, Y.; Cheng, Y.; Zhou, Y.; Li, B.; Gu, W.; Shi, X.; Xian, Y. Electrochemical Sensor for Bisphenol A Based on Magnetic Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide. *Talanta* **2013**, *107*, 211–218.
- (28) Jemmeli, D.; Marcoccio, E.; Moscone, D.; Dridi, C.; Arduini, F. Highly Sensitive Paper-Based Electrochemical Sensor for Reagent Free Detection of Bisphenol A. *Talanta* **2020**, *216*, 120924.
- (29) Ntsendwana, B.; Mamba, B. B.; Sampath, S.; Arotiba, O. A. Electrochemical Detection of Bisphenol a Using Graphene-Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7* (4), 3501–3512.
- (30) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Supplementary. *Science* **2004**, *5* (1), 1–12.
- (31) Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. Graphene-Based Semiconductor Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 782–796.
- (32) Pumera, M. Graphene-Based Nanomaterials and Their Electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4146.
- (33) Kampouris, D. K.; Banks, C. E. Exploring the Physicoelectrochemical Properties of Graphene. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (47), 8986.
- (34) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240.

8. Referências

- (35) Jaber-Ansari, L.; Hersam, M. C. Solution-Processed Graphene Materials and Composites. *MRS Bull.* **2012**, *37* (12), 1167–1175.
- (36) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. Graphene Based Materials: Past, Present and Future. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56* (8), 1178–1271.
- (37) Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259.
- (38) William S. Hummers, J.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (1937), 1339.
- (39) Dong, L.; Yang, J.; Chhowalla, M.; Loh, K. P. Synthesis and Reduction of Large Sized Graphene Oxide Sheets. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (23), 7306–7316.
- (40) Pei, S.; Cheng, H. M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (9), 3210–3228.
- (41) López, V.; Sundaram, R. S.; Gómez-Navarro, C.; Olea, D.; Burghard, M.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F.; Kern, K. Chemical Vapor Deposition Repair of Graphene Oxide: A Route to Highly Conductive Graphene Monolayers. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (46), 4683–4686.
- (42) Lee, D. W.; Hong, T.-K.; Kang, D.; Lee, J.; Heo, M.; Kim, J. Y.; Kim, B.-S.; Shin, H. S. Highly Controllable Transparent and Conducting Thin Films Using Layer-by-Layer Assembly of Oppositely Charged Reduced Graphene Oxides. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3438.
- (43) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (2), 101–105.
- (44) Peregrino, P. P.; Sales, M. J. A.; Da Silva, M. F. P.; Soler, M. A. G.; Da Silva, L. F. L.; Moreira, S. G. C.; Paterno, L. G. Thermal and Electrical Properties of Starch-Graphene Oxide Nanocomposites Improved by Photochemical Treatment. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *106* (1), 305–311.
- (45) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (7), 1558–1565.
- (46) *Iron Oxides in the Laboratory*; 2000.
- (47) Tartaj, P.; Morales, P.; Veintemillas-verdaguer, S.; Gonz, T. The Preparation of

8. Referências

- Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 182-197.
- (48) Arras, R.; Warot-Fonrose, B.; Calmels, L. Electronic Structure near Cationic Defects in Magnetite. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25* (25), 256002.
- (49) Noh, J.; Osman, O. I.; Aziz, S. G.; Winget, P.; Brédas, J. L. A Density Functional Theory Investigation of the Electronic Structure and Spin Moments of Magnetite. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15* (4), 044202.
- (50) Wu, W.; Wu, Z.; Yu, T.; Jiang, C. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 023501.
- (51) Liu, H.; Di Valentin, C. Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (46), 25736–25742.
- (52) Soler, M. A. G.; Paterno, L. G. *6 - Magnetic Nanomaterials*; Elsevier Inc., **2017**, 147-186.
- (53) Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ particles. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (9), 2209–2211.
- (54) Santos, J. G. M.; Souza, J. R.; Letti, C. J.; Soler, M. A. G.; Morais, P. C.; Pereira-Da-Silva, M. A.; Paterno, L. G. Iron Oxide Nanostructured Electrodes for Detection of Copper(II) Ions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (9), 6614–6623.
- (55) Jolivet, J. P.; Chanéac, C.; Tronc, E. Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks. *Chem. Commun.* **2004**, *4* (5), 477–483.
- (56) De Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. Metodologias de Síntese Em Fase Líquida Para a Obtenção de Nanomateriais Inorgânicos à Base de Terras Raras. *Quim. Nova* **2015**, *38* (5), 679–696.
- (57) Schwaminger, S. P.; Bauer, D.; Fraga-García, P.; Wagner, F. E.; Berensmeier, S. Oxidation of Magnetite Nanoparticles: Impact on Surface and Crystal Properties. *CrystEngComm* **2017**, *19* (2), 246–255.
- (58) Wang, Y.; He, Q.; Qu, H.; Zhang, X.; Guo, J.; Zhu, J.; Zhao, G.; Colorado, H. A.; Yu, J.; Sun, L.; Bhana, S.; Khan, M. A.; Huang, X.; Young, D. P.; Wang, H.; Wang, X.; Wei, S.; Guo, Z. Magnetic Graphene Oxide Nanocomposites: Nanoparticles Growth Mechanism and Property Analysis. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (44), 9478–9488.
- (59) Shi, W.; Zhu, J.; Sim, D. H.; Tay, Y. Y.; Lu, Z.; Zhang, X.; Sharma, Y.;

8. Referências

- Srinivasan, M.; Zhang, H.; Hng, H. H.; Yan, Q. Achieving High Specific Charge Capacitances in Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3422.
- (60) Khoh, W. H.; Hong, J. D. Layer-by-Layer Self-Assembly of Ultrathin Multilayer Films Composed of Magnetite/Reduced Graphene Oxide Bilayers for Supercapacitor Application. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *436*, 104–112.
- (61) Thu, N. T. A.; Cuong, N. D.; Nguyen, L. C.; Khieu, D. Q.; Nam, P. C.; Toan, N. Van; Hung, C. M.; Hieu, N. Van. Fe₂O₃ Nanoporous Network Fabricated from Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide for High-Performance Ethanol Gas Sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *255*, 3275–3283.
- (62) Sun, H.; Cao, L.; Lu, L. Magnetite/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: One Step Solvothermal Synthesis and Use as a Novel Platform for Removal of Dye Pollutants. *Nano Res.* **2011**, *4* (6), 550–562.
- (63) Ma, X.; Tao, H.; Yang, K.; Feng, L.; Cheng, L.; Shi, X.; Li, Y.; Guo, L.; Liu, Z. A Functionalized Graphene Oxide-Iron Oxide Nanocomposite for Magnetically Targeted Drug Delivery, Photothermal Therapy, and Magnetic Resonance Imaging. *Nano Res.* **2012**, *5* (3), 199–212.
- (64) Teymourian, H.; Salimi, A.; Khezrian, S. Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Nanosheets as a Novel Electrochemical and Bioelectrochemical Sensing Platform. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *49*, 1–8.
- (65) Radhakrishnan, S.; Krishnamoorthy, K.; Sekar, C.; Wilson, J.; Kim, S. J. A Highly Sensitive Electrochemical Sensor for Nitrite Detection Based on Fe₂O₃ Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide Nanosheets. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *148–149*, 22–28.
- (66) Xue, Y.; Chen, H.; Yu, D.; Wang, S.; Yardeni, M.; Dai, Q.; Guo, M.; Liu, Y.; Lu, F.; Qu, J.; Dai, L. Oxidizing Metal Ions with Graphene Oxide: The in Situ Formation of Magnetic Nanoparticles on Self-Reduced Graphene Sheets for Multifunctional Applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11689–11691.
- (67) Teo, P. S.; Lim, H. N.; Huang, N. M.; Chia, C. H.; Harrison, I. Room Temperature in Situ Chemical Synthesis of Fe₃O₄/Graphene. *Ceram. Int.* **2012**, *38* (8), 6411–6416.
- (68) Da Silva, M. F. P.; De Jesus Fraga Da Costa, H. C.; Triboni, E. R.; Politi, M. J.; Isolani, P. C. Synthesis and Characterization of CeO₂-Graphene Composite. *J.*

8. Referências

- Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *107* (1), 257–263.
- (69) Ding, J.; Zhu, S.; Zhu, T.; Sun, W.; Li, Q.; Wei, G.; Su, Z. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for an Electrochemical Hydrazine Sensor. *RSC Adv.* **2015**, *5* (29), 22935–22942.
- (70) Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Rydzek, G.; Ji, Q.; Yonamine, Y.; Wu, K. C.-W.; Hill, J. P. Layer-by-Layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (1), 36–68.
- (71) Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277* (5330), 1232–1237.
- (72) Decher, G.; Hong, J. D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process, 1 Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chem. Chem. Phys.* **1991**, *95* (11), 1430–1434.
- (73) Paterno, L. G.; Soler, M. A. G. Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. *Jom* **2013**, *65* (6), 709–719.
- (74) Kovtyukhova, N. I.; Ollivier, P. J.; Martin, B. R.; Mallouk, T. E.; Chizhik, S. a.; Buzaneva, E. V.; Gorchinskiy, A. D. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 771–778.
- (75) Gross, M. A.; Sales, M. J. A.; Soler, M. A. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; da Silva, M. F. P.; Paterno, L. G. Reduced Graphene Oxide Multilayers for Gas and Liquid Phases Chemical Sensing. *RSC Adv.* **2014**, *4* (34), 17917.
- (76) Gross, M. A.; Mello, A.; Paterno, L. G. ZnO Nanoparticles-Graphene Oxide-Reduced Graphene Oxide Thin Films Assembled Layer-by-Layer through Non-Electrostatic Interactions. *Mater. Res. Express* **2019**, *6* (9), 096438.
- (77) Costa, Í. A.; Maciel, A. P.; Sales, M. J. A.; Rivera, L. M. R.; Soler, M. A. G.; Pereira-Da-Silva, M. A.; Moreira, S. G. C.; Paterno, L. G. Photocatalytic Method for the Simultaneous Synthesis and Immobilization of Ag Nanoparticles onto Solid Substrates. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (42), 24110–24119.
- (78) Letti, C. J.; Paterno, L. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G. The Role of Polymer Films on the Oxidation of Magnetite Nanoparticles. *J. Solid State Chem.* **2017**, *246* (2016), 57–64.
- (79) Letti, C. J.; Costa, K. A. G.; Gross, M. A.; Paterno, L. G.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G. Synthesis, Morphology and Electrochemical

8. Referências

- Applications of Iron Oxide Based Nanocomposites. *Adv. Nano Res.* **2017**, 5 (3), 215–230.
- (80) Ribeiro, C. de L.; Santos, J. G. M.; de Souza, J. R.; Pereira-da-Silva, M. A.; Paterno, L. G. Electrochemical Oxidation of Salicylic Acid at ITO Substrates Modified with Layer-by-Layer Films of Carbon Nanotubes and Iron Oxide Nanoparticles. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, 805, 53–59.
- (81) Mosiniewicz-Szablewska, E.; Clavijo, A. R.; Castilho, A. P. O. R.; Paterno, L. G.; Pereira-Da-Silva, M. A.; Więckowski, J.; Soler, M. A. G.; Morais, P. C. Magnetic Studies of Layer-by-Layer Assembled Polyvinyl Alcohol/Iron Oxide Nanofilms. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20 (41), 26696–26709.
- (82) Molina-Molina, J. M.; Jiménez-Díaz, I.; Fernández, M. F.; Rodríguez-Carrillo, A.; Peinado, F. M.; Mustieles, V.; Barouki, R.; Piccoli, C.; Olea, N.; Freire, C. Determination of Bisphenol A and Bisphenol S Concentrations and Assessment of Estrogen- and Anti-Androgen-like Activities in Thermal Paper Receipts from Brazil, France, and Spain. *Environ. Res.* **2019**, 170, 406–415.
- (83) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon N. Y.* **2013**, 53, 38–49.
- (84) He, H.; Gao, C. Supraparamagnetic, Conductive, and Processable Multifunctional Graphene Nanosheets Coated with High-Density Fe₃O₄ Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (11), 3201–3210.
- (85) Beal, J. H. L.; Prabakar, S.; Gaston, N.; Teh, G. B.; Etchegoin, P. G.; Williams, G.; Tilley, R. D. Synthesis and Comparison of the Magnetic Properties of Iron Sulfide Spinel and Iron Oxide Spinel Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2514–2517.
- (86) Alam, S. N.; Sharma, N.; Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. *Graphene* **2017**, 06 (01), 1–18.
- (87) Silva S, P. da; Moraes D, C. de. Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polymer Derived from Epoxidized Oleic Acid and Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Sci. Eng.* **2016**, 05 (03), 1–7.
- (88) Konkana, B.; Vasudevan, S. Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pKa Measurements. *J. Phys. Chem.*

8. Referências

- Lett.* **2012**, 3 (7), 867–872.
- (89) <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5829>, acessado em 19/12/2019.
- (90) López-Díaz, D.; López Holgado, M.; García-Fierro, J. L.; Velázquez, M. M. Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (37), 20489–20497.
- (91) Kumar, C. S. S. R. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. **2012**, 1–645.
- (92) Beams, R.; Gustavo Caçado, L.; Novotny, L. Raman Characterization of Defects and Dopants in Graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, 27 (8), 083002.
- (93) Lyubutin, I. S.; Baskakov, A. O.; Starchikov, S. S.; Shih, K. Y.; Lin, C. R.; Tseng, Y. T.; Yang, S. S.; Han, Z. Y.; Ogarkova, Y. L.; Nikolaichik, V. I.; Avilov, A. S. Synthesis and Characterization of Graphene Modified by Iron Oxide Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, 219, 411–420.
- (94) Huang, M.; Yan, H.; Chen, C.; Song, D.; Heinz, T. F.; Hone, J. Phonon Softening and Crystallographic Orientation of Strained Graphene Studied by Raman Spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, 106 (18), 7304–7308.
- (95) Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53 (3), 1126–1130.
- (96) Caçado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. General Equation for the Determination of the Crystallite Size L_a of Nanographite by Raman Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88 (16), 1–4.
- (97) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of Ultrathin Multilayer Films By a Self-Assembly Process .3. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, 210 (1–2), 831–835.
- (98) Picart, C.; Lavalle, P.; Hubert, P.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J. C. Buildup Mechanism for Poly(L-Lysine)/Hyaluronic Acid Films onto a Solid Surface. *Langmuir* **2001**, 17 (23), 7414–7424.
- (99) Borges, J.; Mano, J. F. Molecular Interactions Driving the Layer-by-Layer Assembly of Multilayers. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (18), 8883–8942.
- (100) Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Lavalle, P. Molecular Basis for the Explanation of the Exponential Growth

8. Referências

- of Polyelectrolyte Multilayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, *99* (20), 12531–12535.
- (101) Francius, G.; Razafitianamaharavo, A.; Moussa, M.; Dossot, M.; André, E.; Bacharouche, J.; Senger, B.; Ball, V.; Duval, J. F. L. Remarkable Structure and Elasticity Relaxation Dynamics of Poly(Diallyldimethylammonium Chloride)-Poly(Acrylic Acid) Multilayer Films. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (10), 5599–5612.
- (102) McKenzie, K. J.; Marken, F. Direct Electrochemistry of Nanoparticulate Fe₂O₃ in Aqueous Solution and Adsorbed onto Tin-Doped Indium Oxide. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (12), 1885–1894.
- (103) Teymourian, H.; Salimi, A.; Hallaj, R. Low Potential Detection of NADH Based on Fe₃O₄ Nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite: Fabrication of Integrated Dehydrogenase-Based Lactate Biosensor. *Biosens. Bioelectron.* **2012**, *33* (1), 60–68.
- (104) Zhang, L.; Zhai, Y.; Gao, N.; Wen, D.; Dong, S. Sensing H₂O₂ with Layer-by-Layer Assembled Fe₃O₄-PDDA Nanocomposite Film. *Electrochem. commun.* **2008**, *10* (10), 1524–1526.
- (105) Jacintho, G. V. M.; Corio, P.; Rubim, J. C. Surface-Enhanced Raman Spectra of Magnetic Nanoparticles Adsorbed on a Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603* (1), 27–34.
- (106) R.L. McCreery. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (7), 2646–2687.
- (107) García-Miranda Ferrari, A.; Foster, C. W.; Kelly, P. J.; Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. Determination of the Electrochemical Area of Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms. *Biosensors* **2018**, *8* (2), 1–10.
- (108) Lavagnini, I.; Antiochia, R.; Magno, F. An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis* **2004**, *16* (6), 505–506.
- (109) Costa Santos, A.; Sales, M. J. A.; Paterno, L. G. Electrochemical Behaviour of Some Redox Couples at Layer-by-Layer Assembled Poly(Diallyl Dimethylammonium)/Reduced Graphene Oxide Electrodes. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2017**, *214* (9), 1700096.
- (110) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; 2005.
- (111) Sluyters, J. H. On The Impedance Of Galvanic Cells. *Recl. des Trav. Chim. des*

8. Referências

- Pays-Bas* **1960**, *11*, 1092–1100.
- (112) Randviir, E. P. A Cross Examination of Electron Transfer Rate Constants for Carbon Screen-Printed Electrodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry. *Electrochim. Acta* **2018**, *286*, 179–186.
- (113) Niesner, R.; Heintz, A. Diffusion Coefficients of Aromatics in Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (6), 1121–1124.
- (114) http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_nmeracao=00581&num_documento=008, acessado em 29/10/2019.
- (115) Mahmoudi, E.; Hajian, A.; Rezaei, M.; Afkhami, A.; Amine, A.; Bagheri, H. A Novel Platform Based on Graphene Nanoribbons/Protein Capped Au-Cu Bimetallic Nanoclusters: Application to the Sensitive Electrochemical Determination of Bisphenol A. *Microchem. J.* **2019**, *145* (2018), 242–251.
- (116) http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17_17marco2008.pdf, acessado em 17/12/2020.

9 Anexos

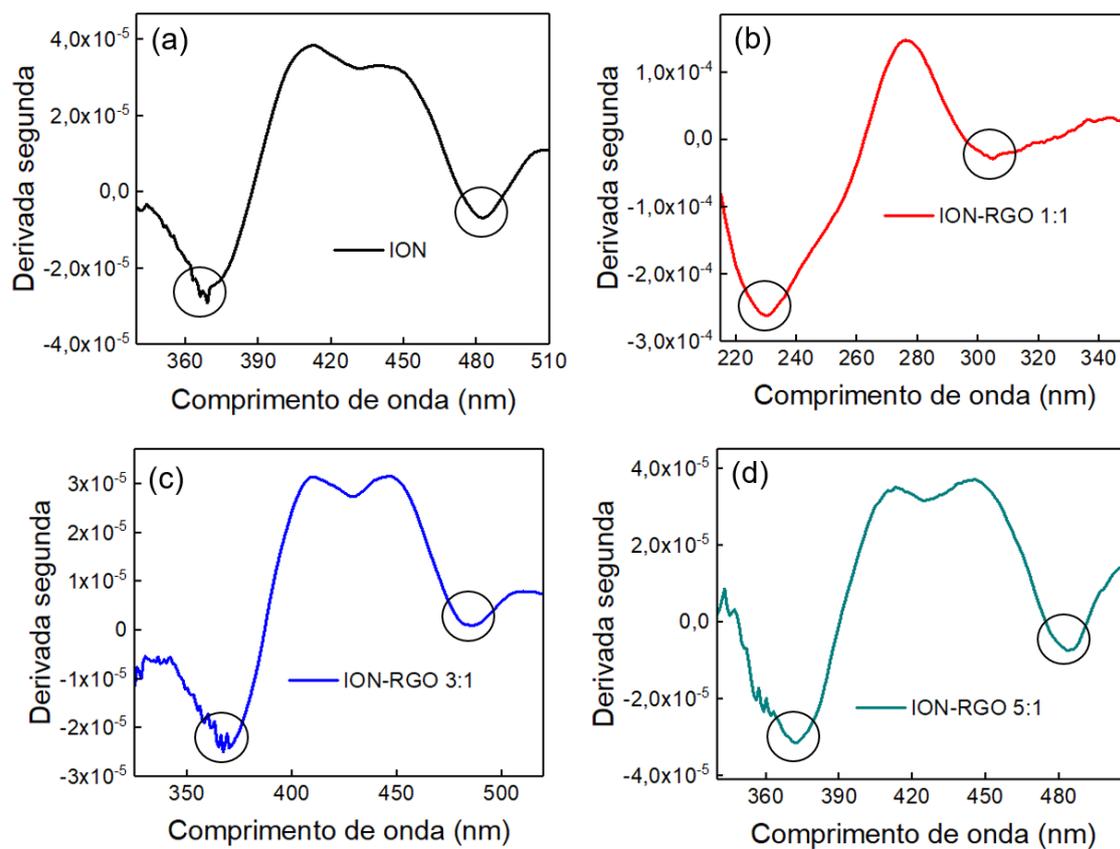


Figura A1. Derivada segunda dos espectros das suspensões de (a) ION, (b) ION-RGO 1:1, (c) ION-RGO 3:1 e (d) ION-RGO 5:1. Os pontos de mínimo local (circulados) identificam a localização das bandas de absorção.

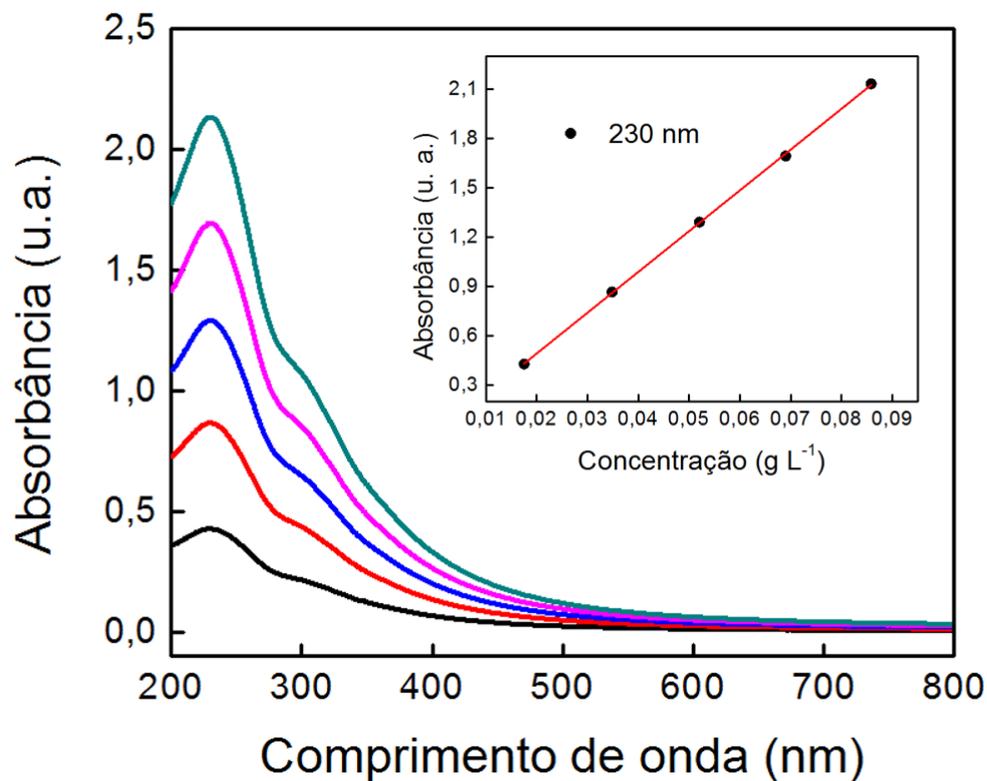


Figura A2. Espectros de absorção no UV-Vis e curva analítica do GO.

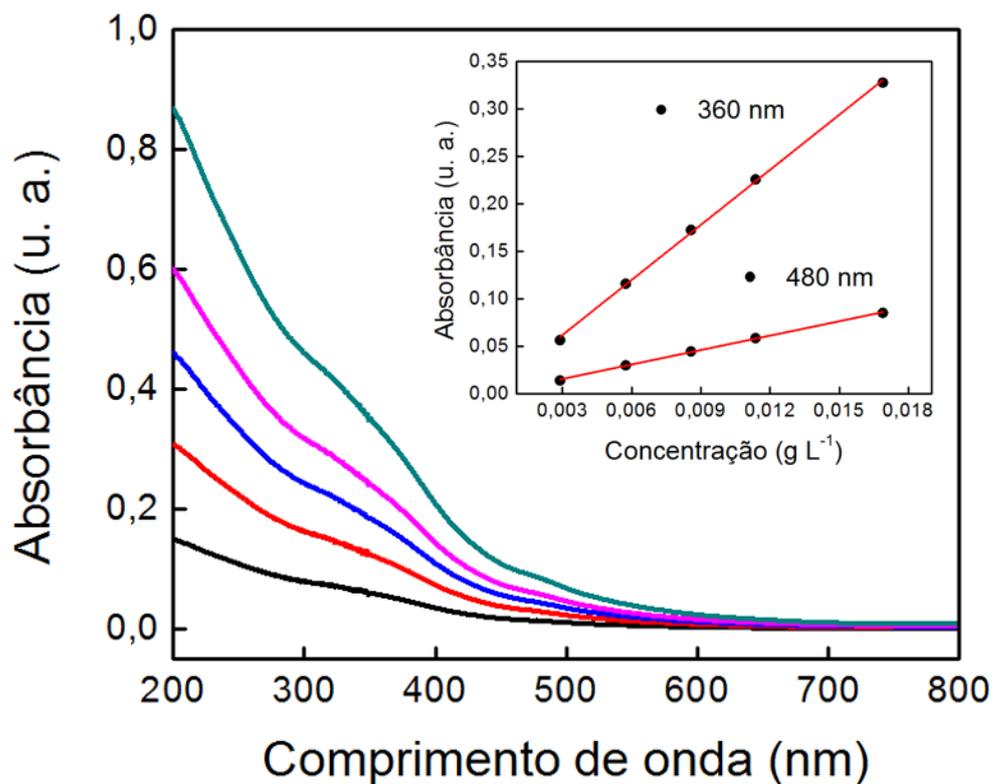


Figura A3. Espectros de absorção no UV-Vis e curvas de calibração das ION.

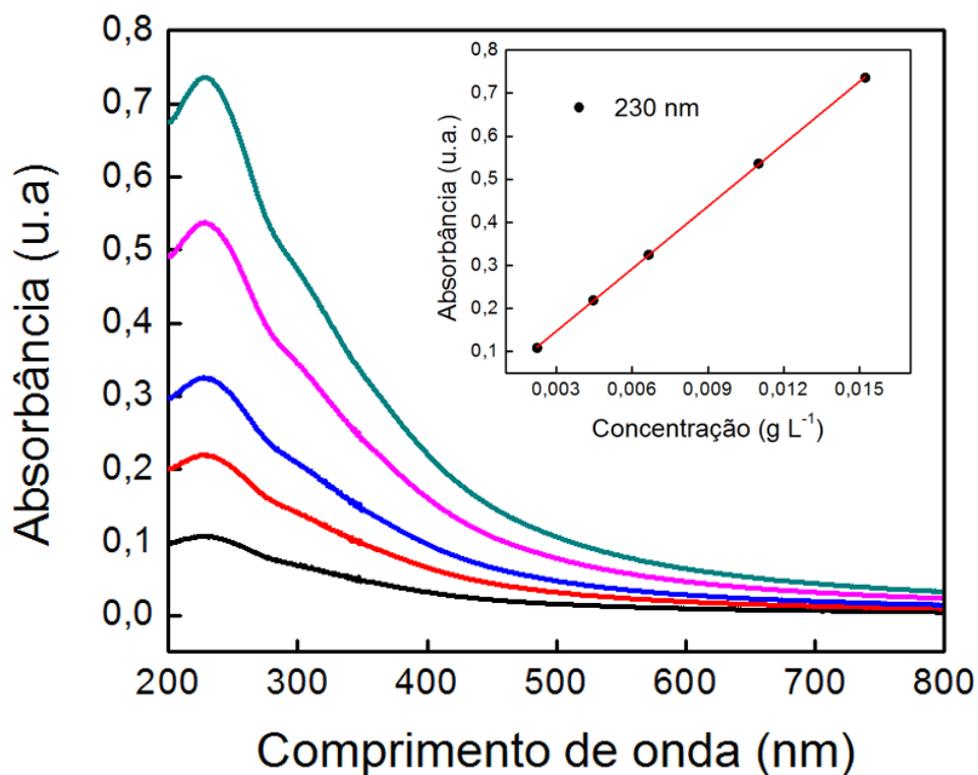


Figura A4. Espectros de absorção no UV-Vis e curva analítica do ION-RGO 1:1.

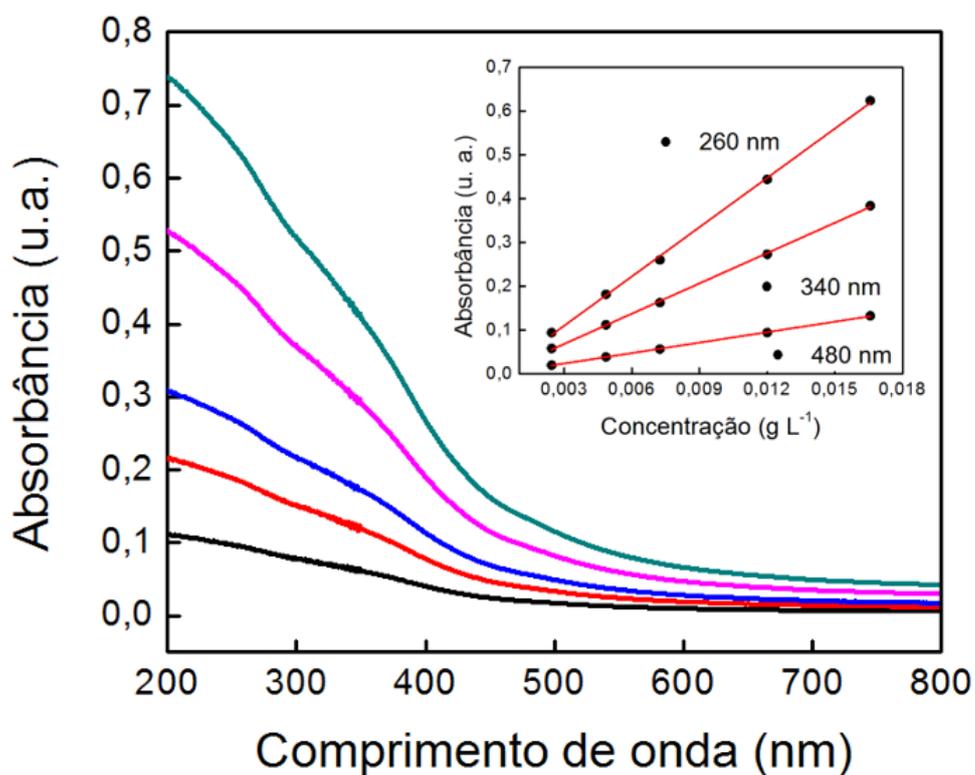


Figura A5. Espectros de absorção no UV-Vis e curvas analíticas do ION-RGO 3:1.

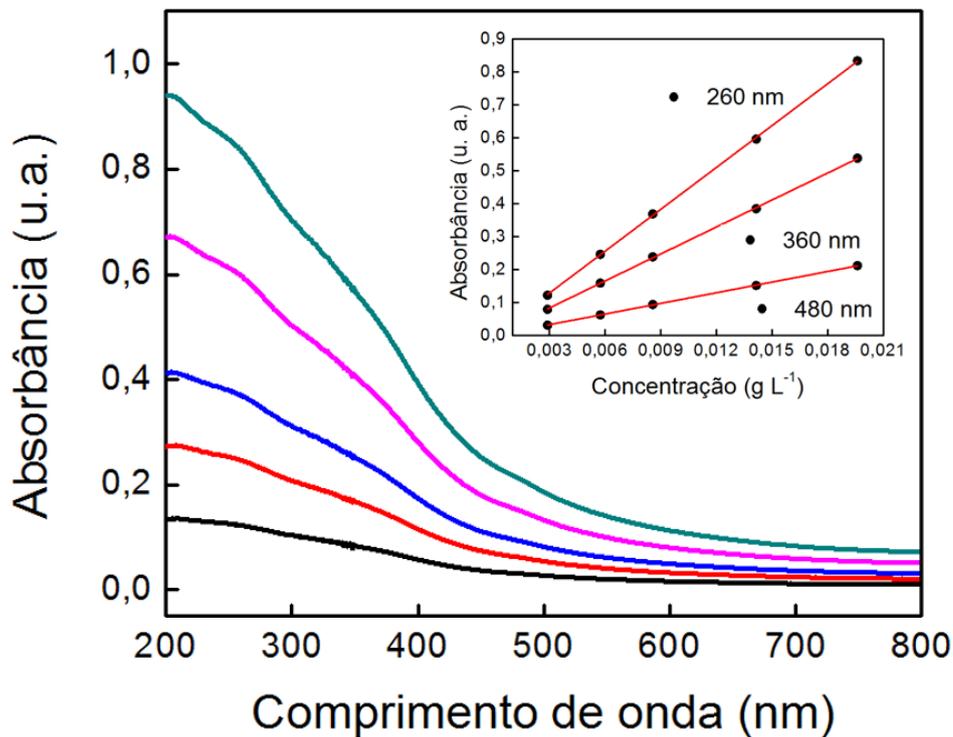


Figura A6. Espectros de absorção no UV-Vis e curvas de calibração do ION-RGO 5:1.

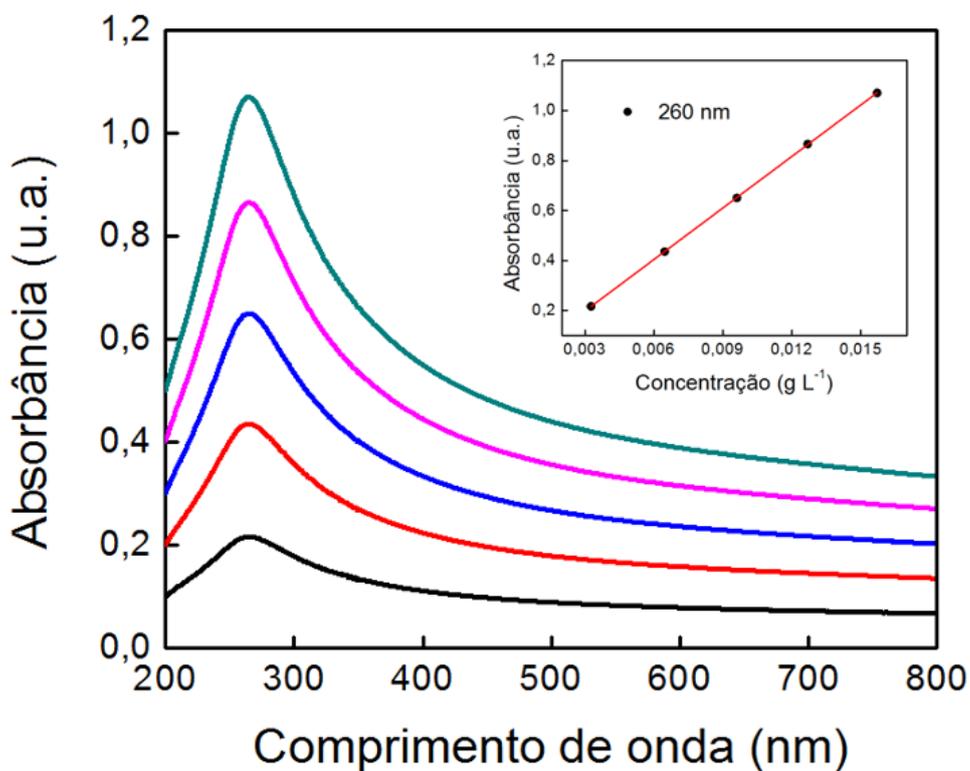


Figura A7. Espectros de absorção no UV-Vis e curva analítica do RGO.

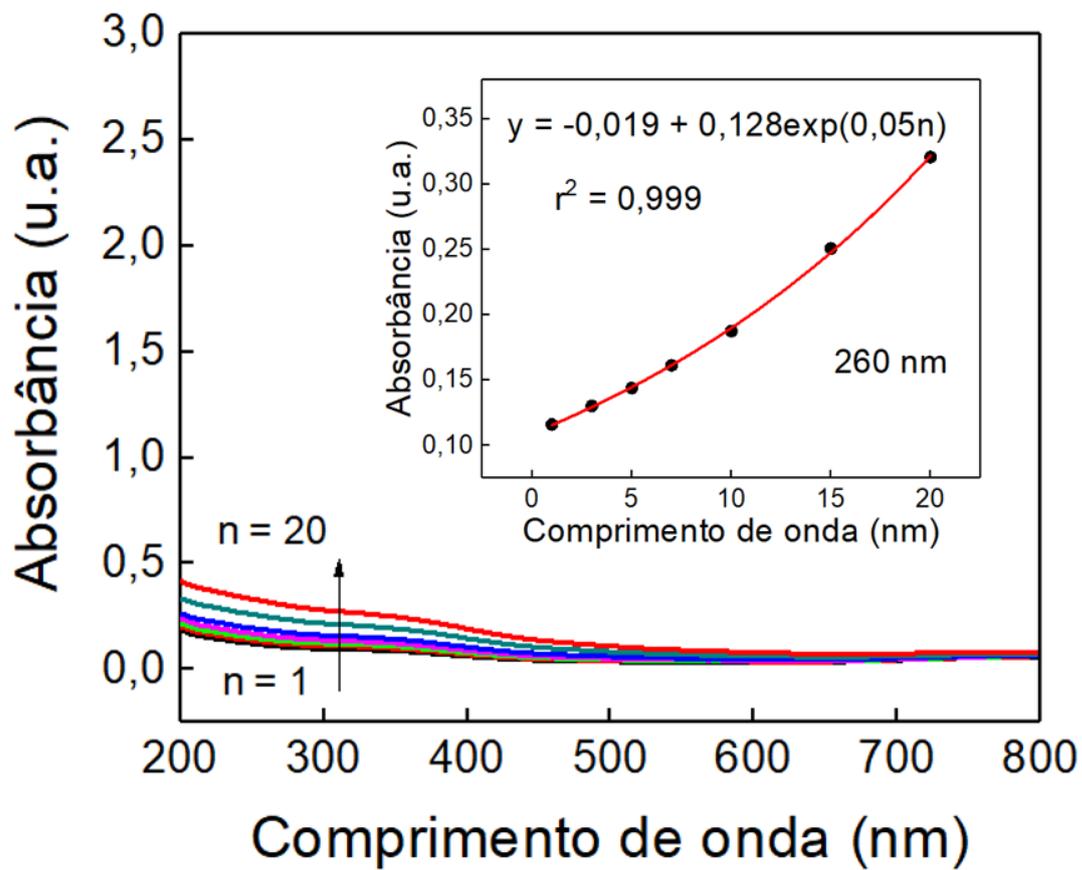


Figura A8. Espectros de absorção UV-Vis das bicamadas de PSS/ION-RGO5:1. O gráfico inserido mostra a variação da absorbância dos filmes em 260 nm em função do número de bicamadas.

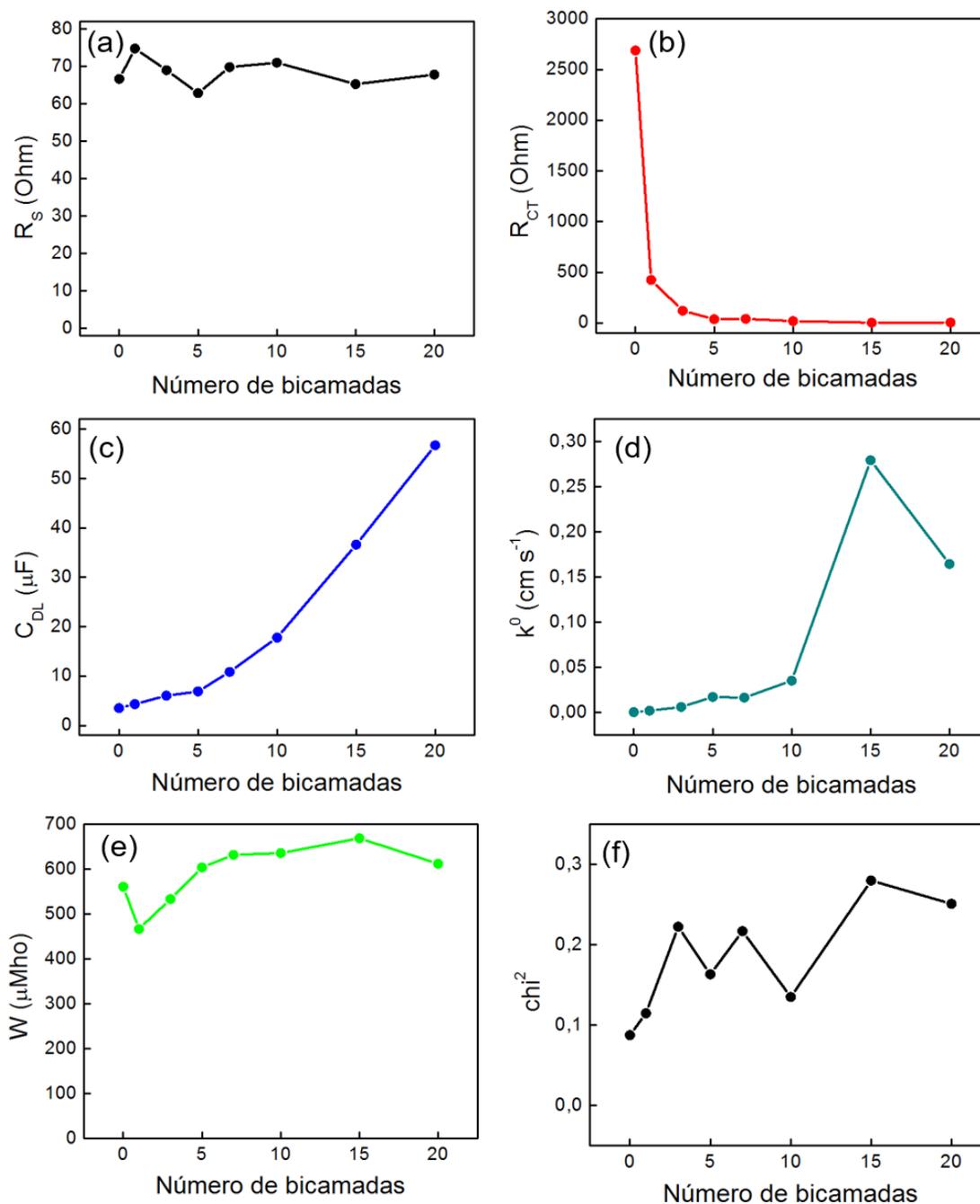


Figura A9. Dependência dos elementos do circuito com o número de bicamadas do filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-n: (a) R_s , (b) R_{CT} , (c) C_{DL} , (d) k^0 , (e) W e (f) χ^2 . O valor de cada elemento foi determinado a partir do ajuste dos dados de EIS em $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol. L^{-1} .

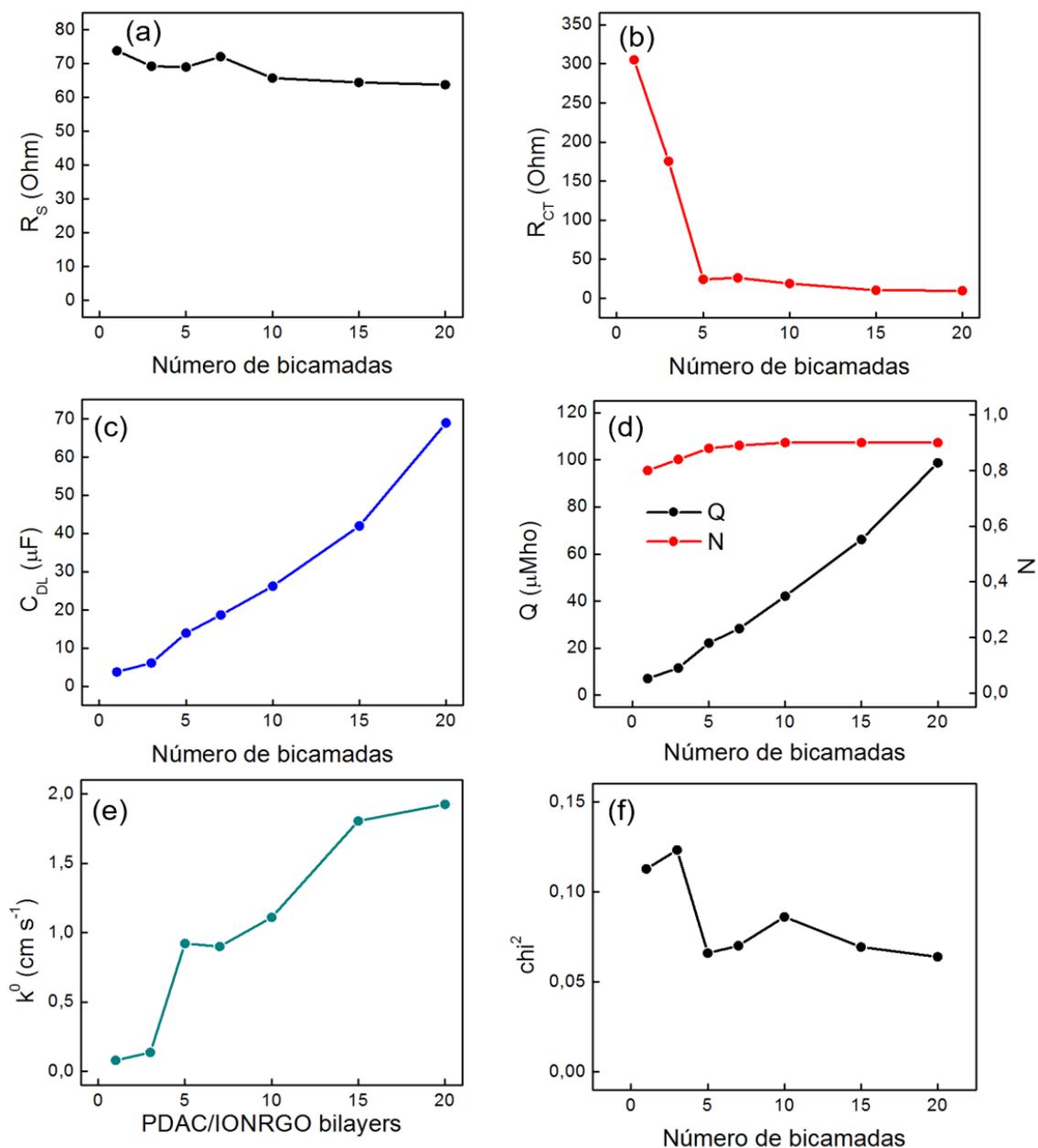


Figura A10. Dependência dos elementos do circuito com o número de bicamadas do filme (PDAC/ION-RGO5:1+)-n: (a) R_s , (b) R_{CT} , (c) C_{DL} , (d) Q e N , (e) k^0 e (f) χ^2 . O valor de cada elemento foi determinado a partir do ajuste dos dados de EIS em BPA $10 \mu mol. L^{-1}$.

10 Artigo publicado da tese



Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of bisphenol-A in lake water and thermal paper samples

Marcos A. Gross^a, Sanclayton G.C. Moreira^b, Marcelo A. Pereira-da-Silva^{c,d},
Fernando F. Sodré^e, Leonardo G. Paterno^{a,*}

^a Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

^b Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN), Universidade Federal do Pará, 66075-900 Belém, Pará, Brazil

^c Instituto de Física de São Carlos, IFSC, Universidade de São Paulo, 13560-9700 São Carlos, São Paulo, Brazil

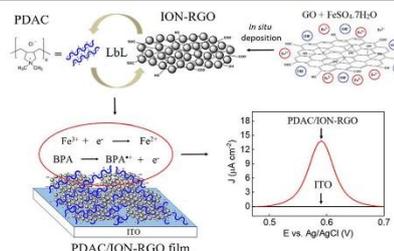
^d Centro Universitário Central Paulista – UNICEP, 13563-470 São Carlos, SP, Brazil

^e Laboratório de Automação, Quimiometria e Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900 Brasília, DF, Brazil

HIGHLIGHTS

- ION-RGO electrode exhibiting electrocatalytic effect toward BPA oxidation
- Detection is insensitive to the matrix composition and other emerging contaminants.
- Electrode can be used for twenty consecutive runs without losing sensitivity.
- Low-cost and reproducible electrode fabrication process
- Analytical performance comparable to HPLC/UV

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2020

Received in revised form 4 October 2020

Accepted 5 October 2020

Available online xxxxx

Editor: Damia Barcelo

Keywords:

Bisphenol-A
Iron oxide nanoparticles
Reduced graphene oxide
Voltammetric sensor
Thermal paper

ABSTRACT

A multilayered iron oxide/reduced graphene oxide (ION-RGO) nanocomposite electrode is reported for the voltammetric sensing of bisphenol-A (BPA). Structural characterizations reveal the nanocomposite features RGO sheets decorated with nanometric spherical ION in a mixture of maghemite and magnetite phases. ITO substrate modified with the ION-RGO multilayered film exhibits strong electrocatalytic effect toward BPA oxidation, which is made possible by Fe(III) catalysts generated at the ION's surface after scanning the electrode potential from below 0 V (vs Ag/AgCl) and followed by the RGO phase conducting the transferred electrons. Under optimized differential pulse voltammetry conditions, the proposed sensor shows three linear working ranges 0.09–1.17 ($r^2 = 0.999$), 1.17–3.81 ($r^2 = 0.995$) and 3.81–8.20 ($r^2 = 0.998$), with the highest sensitivity equaling $7.76 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ and the lowest limit of detection of 15 nmol L^{-1} . A single electrode can be used for at least twenty consecutive runs losing less than 15% of sensitivity, whereas electrodes fabricated in different batches exhibit almost identical performances. Determination of BPA in a thermal paper sample shows no difference (at 95% confidence level) between the proposed sensor and HPLC/UV. The sensor is neither influenced by the matrix composition nor by other emerging contaminants.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Bisphenol-A (BPA, 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane) is a well-known endocrine-disruptor chemical that has the ability of mimicking

* Corresponding author.
E-mail address: lpatermo@unb.br (L.G. Paterno).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142985>
0048-9697/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: M.A. Gross, S.G.C. Moreira, M.A. Pereira-da-Silva, et al., Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of b..., Science of the Total Environment, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142985>