



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.20.17.46-TDI

**ELETRODOS DE NANOTUBOS DE CARBONO  
VERTICALMENTE ALINHADOS ESFOLIADOS POR  
PLASMA DE OXIGÊNIO**

Eduardo Saito

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 02 de junho de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GBGECS>>

INPE  
São José dos Campos  
2014

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.20.17.46-TDI

**ELETRODOS DE NANOTUBOS DE CARBONO  
VERTICALMENTE ALINHADOS ESFOLIADOS POR  
PLASMA DE OXIGÊNIO**

Eduardo Saito

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 02 de junho de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP5W34M/3GBGECS>>

INPE  
São José dos Campos  
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Saito, Eduardo.

Sa27e      Eletrodos de nanotubos de carbono verticalmente alinhados  
esfoliados por plasma de oxigênio / Eduardo Saito. – São José dos  
Campos : INPE, 2014.

xxii + 128 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2014/05.20.17.46-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Nanotubos de carbono verticalmente alinhados. 2. Óxido de grafeno. 3. Sensores eletroquímicos. I.Título.

CDU 661.669

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



---

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



---

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

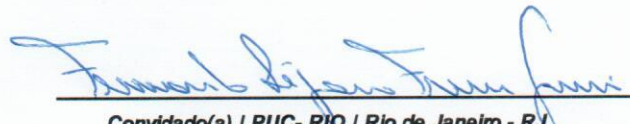
Dra. Erica Freire Antunes



---

Convidado(a) / IEAvICTA / São José dos Campos - SP


Dr. Fernando Lázaro Freire Junior



---

Convidado(a) / PUC- RIO / Rio de Janeiro - RJ

Dr. Fernando Henrique Cristovan



---

Convidado(a) / UNIFESP/ICT-SJC / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Eduardo Saïto**

São José dos Campos, 02 de Junho de 2014



The highest education is that which does not merely give us information but makes our life in harmony with all existence.

*Rabindranath Tagore*





## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Evaldo José Corat pela orientação e suporte durante esse período de aprendizagem e formação. Pela atitude profissional e da clareza da análise crítica com relação aos aspectos teóricos e práticos realizados durante esses anos, além do apoio e da paciência nas discussões, da amizade e do agradável convívio.

Agradeço ao Professor Dr. Vladimir J. Trava-Airoldi pela receptividade no grupo Dimare e por nos ensinar, pelo próprio exemplo, uma dedicação profissional e perseverança.

Agradeço aos Professores Drs. Anderson O. Lobo e Fernanda Roberta Marciano pela colaboração e disponibilidade do laboratório de Nanotecnologia Biomédica da Univap para a realização das medidas eletroquímicas apresentadas nessa tese.

Agradeço a todos do grupo Dimare pela amizade, cooperação, discussões profissionais e companheirismo no cotidiano desses anos: Raonei Alves, Erica F. Antunes, Ursula Mengui, André Contin, Hudson, Zanin, Vagner Eduardo Caetano, Renato Henrique, Gislene Martins, Divani Gavinier, Patricia Silva, Lania Auxiliadora, Daniel Gomes Duarte, Marco Antonio, Cintia Cambui e André Bastos.

Agradeço à minha família por entender minha escolha de realizar essa etapa e por compreender meus períodos de ausência durante esse processo.

Faço aqui um agradecimento especial à minha esposa, Flavia, pelo amor, dedicação, incentivo, compreensão e paciência durante esses anos.



## RESUMO

A presente tese trata da obtenção de filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados (NTCVA) funcionalizados e exfoliados à óxido de grafeno (GO) por plasma de oxigênio, formando um material híbrido NTCVA-GO, para aplicações eletroquímicas. Os filmes produzidos foram utilizados para diversas finalidades como eletrodos, armazenadores de energia e para a construção de uma célula eletroquímica microvolumétrica. Os eletrodos dos filmes de NTCVA-GO foram avaliados com uma sonda redox para verificação da reversibilidade e cinética pelas técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Conforme essas avaliações os filmes apresentaram ótima reversibilidade (59mV/n) e baixa resistência de transferência de carga ( $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) com relação ao processo redox. Além disso o processo de crescimento dos filmes foi ajustado para a obtenção de filmes mais ou menos capacitivos, dependendo do processo de crescimento. Foi confirmado, no processo A, que a interrupção do fornecimento do fluxo dos gases antes do desligamento do reator (condições de aquecimento e fonte de microondas) produz filmes menos capacitivos e mais apropriados para aplicações eletroquímicas. Paralelamente, no processo B, se a fonte de energia do reator for interrompida mantendo-se as condições de fluxo de gases é possível obter filmes com altíssima capacitância específica ( $\sim 330\text{ F/g}$ ). Além disso, os eletrodos de NTCVA-GO foram utilizados para a detecção do elemento chumbo em meio de acetato de sódio com a técnica de voltametria de pulso diferencial. Os testes indicaram uma alta sensibilidade de  $35.47\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ , limite de detecção de  $48.3\cdot 10^{-11}\text{M}$  e menor valor de detecção de  $1\cdot 10^{-9}\text{M}$ . Estes valores são melhores que os encontrados na literatura, igualado apenas pelos mais sensíveis eletrodos de mercúrio. Outro ensaio foi a detecção de glucose com nanotubos de carbono crescidos com solução alcoólica de nitrato de cobalto (3.5mM). Os filmes apresentaram a resposta no potencial de 0.4V (VS. Ag/AgCl(3M)), com sensibilidade suficiente para detectar os níveis encontrados no sangue. Por fim os eletrodos de NTCVA-GO foram utilizados para a construção de uma célula eletroquímica com capacidade de 30 $\mu\text{L}$ . A célula foi avaliada e comparada com a técnica de voltametria cíclica com a sonda redox Ferricianeto de potássio.



## ABSTRACT

In the present thesis it was studied the electrochemical applications of Vertically aligned carbon nanotubes (VACNT) exfoliated and functionalized by oxygen plasma producing graphene oxide (GO) at the tips. The process produces a hybrid VACNT-GO thin films with several applications as e.g. electrodes, energy storage and for microvolumetric electrochemical cells. The reversibility of VACNT-GO electrodes was evaluated by a known redox couple by Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. According to the results, the electrodes presented a reversible response ( $59\text{mV}/n$ ) and low charge transfer resistance ( $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) with the redox couple. Besides, the effects of growth condition were evaluated in respect of electrochemical double layer capacitance. In one process, turning off the gas feeding before the thermal and microwave sources produces thin films less capacitive and, consequently, more appropriated for electrochemical detection. In parallel, a second process consisting of turning off the microwave and thermal source firstly produces films with high specific capacitance ( $\sim 330\text{F}/\text{g}$ ). In addition to this study, the VACNT electrodes were applied to lead detection in acetate buffer media by differential pulse voltammetry. The electrodes presented good reversibility ( $35.47\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ ) and very low limit of detection ( $48.3\cdot 10^{-11}\text{M}$ ), comparable only by the most sensitive mercury electrodes. Another test was performed using CNT thin films grown using cobalt catalyst for electrochemical detection of Glucose by amperometry. At the end a microvolumetric electrochemical cell (with  $30\mu\text{L}$ ) were produced to evaluate the synergy of electrochemical reversibility (with a redox couple) of VACNT-GO films and its superhydrophobicity.



## LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 – Desenho esquemático com as partes específicas do HOPG e do NTC.....	7
Figura 2 - (a) Diagrama da Interpretação energética do modelo proposto por Marcus. Adaptado de Bard, 1980, 59).....	10
Figura 3 - Diagrama do modelo proposto por Gerischer.(Adaptado de Bard, 1980, 59) .....	11
Figura 4 – Densidade de estados eletrônicos do nanotubo de parede única [Heller, 2006].....	13
Figura 5 – Comparação da resposta voltamétrica do NTC com relação aos planos basais e planos de borda do HOPG. ....	15
Figura 6 – Resposta eletroquímica da região de borda (vermelho), plano basal (pontilhado) e plano basal do grafite pirolítico. [adaptado de Kampouris,2010,]. Solução : 1mM do para Ferri/ferrocianeto em 1M de KCL <sub>(aq.)</sub> . E(VS. Eletrodo padrão de calomelano). Voltamograma obtido com a velocidade de varredura de 100mV.s <sup>-1</sup> .....	17
Figura 7 – Resposta eletroquímica de regiões distintas de materiais grafiticos. Regiões com diferentes reatividade eletroquímica. (Adaptado de Davies ET AL.) .....	19
Figura 8 – Mecanismo de reação de oxidação da glucose em eletrodos de (a)primeira e (b)segunda geração. Adaptado de Park ET AL. [Park, 2006, ] ...	26
Figura 9 – Mecanismo de reação de um eletrodo de terceira geração. Adaptado de Zayats ET AL. [Zayats, 2002, ].....	27
Figura 10 – Função imposta pela técnica de voltametria cíclica. [Adaptado de Bard, 2003,].....	31
Figura 11 - Gráfico com o formato da perturbação de potencia de uma medida de voltametria cíclica e a resposta típica de um eletrodo reversível frente a um par redox. (a) Reversível, (b) quasi-reversível e (c) Irreversível. Adaptado de Browson [Browson, 2012, ] .....	32
Figura 12 -(a) Formato da perturbação de potencial de uma medida de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	35
Figura 13 – (a)Diagrama de Nyquist de uma resposta típica de um eletrodo ativo em relação a um par redox. (b) Desenho do circuito de Randles. ....	37
Figura 14 - Decaimento das correntes capacitivas e faradaica em função do tempo em um passo de potencial. Adaptado de Aleixo[Aleixo, 2003, ; Lowinsohn, 2005, ] .....	41
Figura 15 – Perfil da onda de voltametria de escada (“staircase”). ....	42
Figura 16 - Formato da onda da voltametria de onda quadrada. ....	44
Figura 17 – Formato da onda de pulso diferencial são: velocidade de varredura, tempo de modulação e amplitude. ....	45
Figura 18 – Gráfico da variação de potencial para a técnica de adsorção e <i>stripping</i> .....	47
Figura 19 – Reator de deposição química de vapor assistida por microondas	54

Figura 20 – Reator de plasma de oxigênio para funcionalização e esfoliação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. ....	55
Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de VACNT. ....	59
Figura 22 - imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução da amostra de VACNT após o tratamento de plasma de oxigênio. Detalhe do efeito do plasma .....	60
Figura 23 – Espectro de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de VACNT e VACNT-GO. ....	61
Figura 24 – Voltametria cíclica da resposta dos filmes de VACNT e VACNT-GO.....	63
Figura 25 – Gráfico com a corrente de pico de oxidação e redução dos eletrodos de VACNT-GO.....	64
Figura 26 – Gráfico com a corrente de pico de oxidação e redução dos eletrodos de VACNT-GO.....	66
Figura 27 - Gráfico do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura. ....	67
Figura 28 – Diagrama de Nyquist das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.....	68
Figura 29 - Diagramas de Bode das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.....	69
Figura 30 - Diagramas de Bode das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.....	70
Figura 31 - Varredura realizada com a técnica de pulso diferencial com a solução tampão (acetato pH 4.5) e com concentrações crescentes de $Pb^{2+}$ ...	72
Figura 32 – Gráfico das medidas de $Pb^{2+}$ em tampão acetato pH 4.5. (a) Gráfico com a sobreposição das varreduras com a adição de $Pb^{2+}$ (b) Gráfico da corrente de pico em função das adições de $Pb^{2+}$ .....	73
Figura 33 - Imagens do NTC crescido com o cobalto. ....	76
Figura 34 – Espectro de EDX da amostra de VACNT crescida com cobalto. ..	77
Figura 35 - Espectro Raman do filme de NTC crescidos com solução alcoólica de Cobalto.....	78
Figura 36 – Voltametria linear da amostra de Glucose em meio alcalino (0.1M NaOH). ....	79
Figura 37 – Amperometria da amostra de Glucose em meio alcalino. ....	80
Figura 38 – Curva analítica da resposta amperométrica do eletrodo de nanotubos crescidos com Cobalto. ....	80
Figura 39 – Gráficos de Carga e descarga galvanostática dos filmes de NTCVA-GO crescidos com os diferentes processos de desligamento do reator. ....	84
Figura 40 (a), (b), (c) imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de grafeno reduzido. ....	87
Figura 41 - (a)RGO como crescidos, (b)VACNT como crescidos (c)VACNT-GO -Imagens de ângulo de contato com a água obtidas em goniômetro.....	87
Figura 42 - (a) e (b) Voltamogramas obtidos das amostras de RGO(a) e VACNT-GO(b) com as velocidades de varredura de 10, 50 e 100mV.s <sup>-1</sup> . ....	88



Figura 43 - Gráfico de Ragone obtidos pela resposta dos filmes de GO e VACNT-GO com (0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) como eletrólito de suporte. ....	92
Figura 44- Gráfico das curvas de carga e descarga dos filmes de RGO e VACNT-GO. ....	93
Figura 45 - Dispositivo montado para verificar a aplicação dos filmes de VACNT-GO para acumuladores de energia. (PDMS- polidimetil siloxano) .....	95
Figura 46 - Gráfico com a curva de carga e descarga galvanostática do dispositivo acumulador de energia com o filme de VACNT-GO. ....	96
Figura 47 – (a)Projeto criado no software Eagle <sup>®</sup> para a fabricação das células microvolumétricas.(b) Desenho com a trilha de Cobre.....	97
Figura 48 – Imagem de MEV do perfil da camada de cobre e da camada de níquel eletrodepositada. ....	98
Figura 49 – Imagem de espectroscopia de dispersão de raios X da camada de níquel. ....	98
Figura 50 - Imagens de MEV da camada de ouro depositada sobre o níquel para a elaboração do contra eletrodo.....	99
Figura 51 - Espectro de dispersão de raios X da camada de ouro.....	99
Figura 52 – Construção da célula de microvolume. ....	100
Figura 53 – Fotografia da célula microvolumétrica.....	101
Figura 54 – Resposta voltamétrica da célula de microvolume. ....	102



## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo do circuito equivalente de Randles modificado.....	71
Tabela 2 – Valores obtidos para a detecção de Pb <sup>2+</sup> em meio de acetato. ....	74
Tabela 3 – Resultado da espectroscopia de dispersão de Raios X da região do topo do filme obtido pela solução alcoólica de Nitrato de Cobalto. ....	77
Tabela 4 - Calculo da capacitância específica dos films de RGO e NTCVA-GO. ....	89



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
SID	Serviço de Informação e Documentação
TDI	Teses e Dissertações Internas
SPG	Serviço de Pós-Graduação
NTC	Nanotubos de Carbono
GPO	Grafite pirolisado orientado
HOPG	<i>Highly oriented pirolised Graphite</i>
DEE	Densidade de estados eletrônicos
LDD	Limite de detecção
NTCVA	Nanotubos de carbono verticalmente alinhado
Rct	Resistência de transferência de carga
Cdl	Capacitância da dupla camada elétrica
Rs	Resistência equivalente em série
VC	Voltametria cíclica
CE	Circuito equivalente
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
GO	Grafeno oxidado
PBS	Tampão de fosfato
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron



## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área, $\text{cm}^2$
$k^0$	Constante heterogênea de carga elétrica
j	Densidade de corrente, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
$\Omega$	Resistência elétrica
Rct	Resistencia de transferência de carga, $\Omega\cdot\text{cm}^2$
Rs	Resistencia do eletrólito de suporte, $\Omega\cdot\text{cm}^2$
Q	Elemento de fase constante
W	Elemento de Warburg,





## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Eletroquímica de materiais carbonosos.....	3
2.2. Eletroquímica de nanotubos de carbono .....	3
2.3. Eletroquímica do grafeno .....	13
2.4. Métodos de obtenção do grafeno .....	19
2.5. Compósitos de nanotubos de carbono e grafeno .....	21
2.6. Aplicações como sensores ambientais.....	22
2.7. Aplicações biomédicas (glucose) .....	24
2.8. Técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas .....	29
2.8.1. Voltametria Cíclica .....	29
2.8.2. Espectroscopia de Impedancia eletroquímica.....	34
2.8.3. Carga e descarga ou Cronopotenciometria de corrente constante. ....	39
2.8.4. Técnicas eletroanalíticas.....	39
2.9. Discussão eletrodo/capacitor.....	47
2.10. Medidas eletroquímicas em célula microvolumétrica com eletrodos de VACNT-GO .....	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
3.1. Obtenção dos filmes de VACNT-GO .....	53
3.2. Caracterização dos filmes de VACNT-GO .....	55
3.3. Caracterização eletroquímica e aplicações do VACNT-GO .....	56
3.4. Detecção eletroquímica de Chumbo. ....	56
3.5. Detecção de Glucose. ....	57
3.6. Construção da célula delgada. ....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
4.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman .....	60
4.3. Caracterizações eletroquímicas .....	63
4.4. Detecção eletroquímica do Pb <sup>2+</sup> .....	72
4.5. Detecção da Glucose .....	75
4.6. Medidas dos filmes de VACNT-GO para aplicações para supercapacitor .....	82
4.7. Célula microvolumétrica com VACNT-GO.....	96

5	CONCLUSÕES.....	103
6	TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os nanotubos de carbono (NTC) (um dos alótropos do carbono) tem recebido intensa atenção acadêmica e comercial [Baughman, 2002,1; Endo, 2006, 2; Thayer, 2007, 3]. Mesmo que confirmado nos inicio dos anos 90[4],alguns trabalhos sugerem que esse material já teria sido obtido [Hillert, 1958,5; Boehm, 1973, 6;Baker, 1973, 7;Monthieux, 2006, 8] (mesmo que acidentalmente). Devido às suas singulares propriedades elétricas [Ebbesen, 1996, 9], térmicas [Berber, 2000, 10], mecânicas [Treacy,2006, 11], química [Tasis, 2006, 12], eletroquímica [Gooding, 2005, 13], etc. os nanotubos tem encontrado uma miríade de aplicações como sensores de gases [14], eletroquímicos [Zhao, 2002, 15], armazenamento de energia [Frackowiak, 2002,16], *scaffolds* biomiméticos e músculos artificiais [Harrison, 2007, 17], termoemissores[Zhu,1999, 18], etc. Assim sendo, nos últimos anos tem ocorrido e ainda ocorre uma expansão das aplicações desse material.

Dado o consenso e a proliferação da definição e descrição dos nanotubos de carbono, o presente trabalho se resumirá a descrevê-los como um tubo formado por folhas de grafeno (este definido como um arranjo de átomos de carbono com configuração  $sp^2$  e monoatômico em duas dimensões) enroladas [Paradise, 2007,19; Popov, 2004, 20].

Em paralelo à crescente produção científica e investimento econômico vinculado ao nanotubo de carbono, desde 2010, o grafeno tem recebido enorme atenção devido a suas propriedades particulares (alta condutividade, transparência ao espectro visível, alta condutividade térmica, etc.) As marcantes propriedades possibilitam um novo e amplo campo de aplicações tecnológicas.

A presente tese expõe o estudo de nanotubos de carbono verticalmente alinhados tratados por plasma de oxigênio com conseqüente esfoliação das suas pontas (gerando oxido de grafeno nas mesmas). Os filmes são testados para aplicações eletroquímicas como sensores ambientais e biológicos e como

armazenadores de energia. Em adição são testados em uma célula eletroquímica de micro volumes.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Em função do crescente número de publicações relacionadas à eletroquímica dos materiais carbonosos, o presente trabalho ficará restrito às respostas dos materiais carbonosos com configuração eletrônica tipo  $sp^2$  (especificamente os nanotubos de carbono e o grafeno).

### **2.1. Eletroquímica de materiais carbonosos**

Os materiais carbonosos têm sido objeto de estudo crescente ao longo do nosso século devido às suas características particulares e à possibilidade de obtenção de seus alótropos. São realizados com os materiais carbonosos (grafite, adamantano, fulereno, diamante, nanotubo, grafeno, etc.) desde estudos fundamentais como, por exemplo, a física do estado sólido e as propriedades supercondutoras, até aplicações espaciais ou cotidianas [Hirsch, 2010, 21; Castro neto, 2010, 22]. O presente estudo ficará restrito aos alótropos com hibridização  $sp^2$  do grafite, em especial nanotubo de carbono e o grafeno. Em específico algumas aplicações eletroquímicas desses materiais.

### **2.2. Eletroquímica de nanotubos de carbono**

Em específico as aplicações eletroquímicas de nanotubos de carbono têm aumentado muito nos últimos anos. Nesse contexto existem diversos modos de aplicações para nanotubos de carbono como, por exemplo, dispersos em outros substratos (polímeros [Primo, 2013, 23], carbono vítreo [Geto, 2013, 24], ou organizados (deposição eletroforética, etc) , misturados com polímeros ou cargas inertes como o nafion<sup>®</sup> ou resina poliuretana, etc. ou mesmo utilizados após crescendo no substrato como os NTC verticalmente alinhados. Os NTC apresentaram notáveis contribuições em aplicações eletroquímicas devido a propriedades como alta condutividade elétrica e alta constante heterogênea de

carga elétrica( $k^0$ ). Além disso, apresentam propriedades que potencializam sua aplicação, como baixa densidade e elevada área superficial específicas.

A utilização dos materiais carbonosos tem sido realizada há muito tempo para estudos eletroquímicos como pasta de carbono [Adams, 1858, 25 ;Jacobs, 1963, 26] como uma alternativa aos eletrodos de mercúrio. Na época em que não havia a restrição ambiental, a vantagem realçada pelo eletrodo carbonoso era a possibilidade de análise em potenciais onde ocorre a oxidação do mercúrio. Entretanto, a reatividade e resposta eletroquímica dos materiais carbonosos sofrem grande dependência da história dos mesmos até a utilização (cristalinidade, defeitos, estados de superfície, etc).

A possibilidade da utilização de nanotubos de carbono como eletrodos pode ser realizada de diversas formas como “drop casting” (onde o NTC é disperso em um solvente orgânico e evaporado) [Luo, 2006, 27], dispersão por spray [Kim, 2013, 28], deposição por eletroforese [Chartarrayawadee, 2013, 29], em compósitos com resinas [HE, 2014, 30] ou outra carga inerte como, por exemplo, óleo mineral [Hudari, 2014, 31]. De um modo geral nos estudos conduzidos com a adição dos NTC ocorreram melhoras nas respostas analíticas dos eletrodos.

A contribuição do NTC a eletroanalítica estimulou trabalhos para discriminar a contribuição de partes específicas deste material em relação à cinética de transferência de carga e de origem dos processos eletrocatalíticos a ele atribuídos. Nesse contexto, Banks et al., [Banks, 2008, 32; Banks, 2008, 33] realizou estudos comparativos dos NTC com o plano basal do grafite pirolítico organizado(GPO) utilizando o par redox Ferricianeto e Ferrocianeto de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]/ K_3[Fe(CN)_6]$ , respectivamente) e a técnica de voltametria cíclica. Segundo esses estudos os autores obtiveram entre os picos o valor de  $\Delta E_p$  de: 58mV para o eletrodo modificado com NTC, 78mV para o *edge* do eletrodo de carbono pirolítico altamente orientado e 350mV para o plano basal do mesmo

(todos os valores foram obtidos com a varredura de  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e 1M de KCl como eletrólito de suporte).

Além dos estudos iniciais dos aspectos eletrocatalíticos do NTC aos trabalhos conduzido por Streeter *et al.* [Streeter, 2008; 34] enfatizam a cautela na atribuição das respostas aparentemente catalíticas (como a aproximação dos picos de oxidação e redução) dos eletrodos modificados, devido à restrição da difusão promovida pela aproximação dos NTC (resultando em efeito de camada delgada).

Além disso, o mesmo grupo realizou estudos para avaliar o efeito das impurezas metálicas na resposta eletroquímica dos eletrodos [Banks, 2006, 35]. O interesse na contribuição eletrocatalítica do NTC advém da possibilidade de maior razão entre o sinal e o ruído, maior pico de corrente voltamétrica e maiores sensibilidade e sensibilidade dos eletrodos para as aplicações analíticas. Além desses efeitos, diversos trabalhos sugerem a contribuição da presença dos metais (catalisadores presentes nos NTC) na resposta eletroquímica dos eletrodos [Pumera, 2006, 36; Batchelor-Mcaouley, 2008, 37]. Ao conduzir estudos sobre a redução do grupo peróxido (Hidroperóxido de cumeno e terc butil hidroperóxido) com eletrodos com nanotubos em eletrodos impressos, Stuart *et al.* [Stuart, 2010,38 ] confirmou os estudos iniciais do grupo de Compton [Banks, 2006, 33] sobre resposta eletrocatalítica das partículas do catalisador residual nessa reação.

Motivado pela possibilidade da interferência dos catalisadores na resposta eletroquímica dos nanotubos, Jones *et al.* [Jones, 2008, 39] verificou a respostas dos eletrodos de HOPG modificado por NTC (obtidos sem o catalisador). O trabalho revelou que ao menos em relação ao Ferri ferrocianeto, os eletrodos eram reversíveis e a corrente de pico obtida era proporcional à quantidade de tubos. Segundo os autores essa resposta evidencia a não interferência do catalisador na resposta dos nanotubos frente à sonda ( $\Delta E_p=60\text{mV}$ ) e a contribuição da quantidade de NTC na corrente de pico do

eletrodo. Por fim vale a observação, nesse trabalho, de que o mesmo eletrodo modificado com nanotubos com a estrutura “Bamboo like” apresenta a separação de picos de 66mV.

Recentemente alguns trabalhos evidenciam a maior interferência dos catalisadores e impurezas na resposta eletroquímica dos eletrodos com nanotubos quando na detecção de moléculas orgânicas. A associação decorre naturalmente da participação histórica dos metais em reações eletrocatalíticas [Kircher, 1997, 40].

Em paralelo a essa análise das respostas dos NTC, há tempos se faz a comparação estrutural e morfológica entre o grafite pirolítico altamente orientado HOPG e os NTC para entender os efeitos em relação à resposta eletroquímica. A partir da figura 1 pode-se ver a analogia feita em justificar a resposta eletroquímica dos NTC [Banks, 2006, 27] e o HOPG e as regiões similares (Planos basais e plano da borda (*edge*)) entre os materiais. Ou seja, as laterais do plano basal da grafite são as bordas dos planos sobrepostos de grafeno. De modo similar, as terminações das pontas dos nanotubos correspondem às bordas de grafeno, com a diferença de que cada tubo corresponde a uma folha de grafeno. Sendo assim, os estudos desses grupos encontraram resultados que sugeriam respostas eletroquímicas similares para as regiões semelhantes entre esses materiais.

Nesse contexto, o estudo conduzido por Lai et al. [Lai, 2012,41] utilizando a microscopia eletroquímica de alta resolução do HOPG discriminou localmente a contribuição de partes do nanotubos (planos basais ou *edges*) em relação aos pares de “outer sphere” (ferri/ferrocianeto de potássio) e “inner sphere” cloreto de hexaminrutênio (III/IV)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  em 0.1M de KCl como eletrólito de suporte.

Em estudo similar com nanotubos de parede única [Bitri, 2014, 42] e com o par hexaaminorutênio, obteve valores de  $K^0 < 0.1 \text{cm/s}$ . No mesmo estudo os



autores sugerem a contribuição dos defeitos na reatividade eletroquímica desse material.

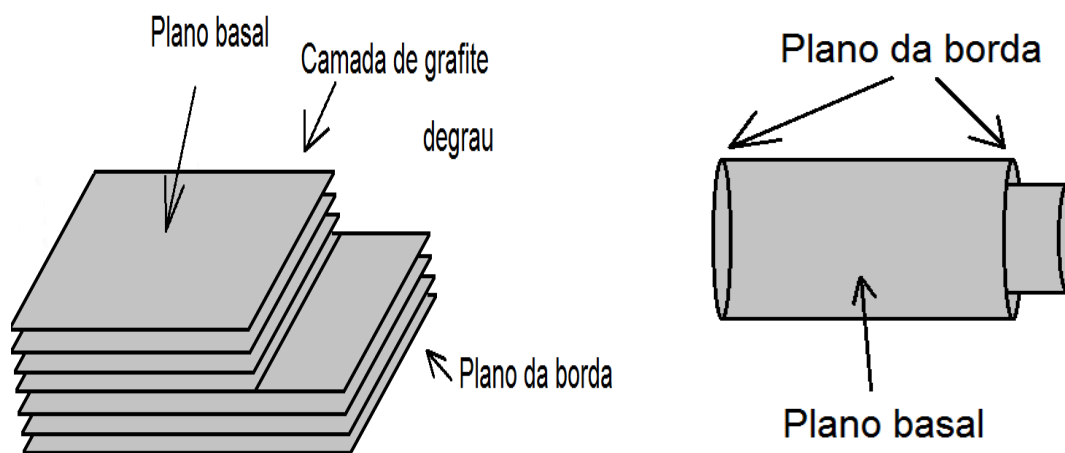


Figura 1 – Desenho esquemático com as partes específicas do HOPG e do NTC

Conforme citado, a história dos eletrodos de materiais carbonosos (quantidade de defeitos, funcionalização, grau de oxidação) interfere na sua respectiva resposta eletroquímica. Com relação à funcionalização dos NTC diversos estudos apontam consequências muito positivas na resposta eletroquímica dos eletrodos [Gao, 2012, 43, Zhang, 2010, 44]. As propriedades intrínsecas do NTC como estabilidade química, alta condutividade elétrica, elevada área superficial, entre outras, favorecem a troca de elétron entre o sólido e os reagentes em líquido.

Diversas modificações têm sido realizadas na superfície dos NTC como adição de moléculas de DNA [Daniels, 2007, 45; Wang, 2005, 46], Polímeros (como polipirrole [Hsueh, 1994, 47], Azul de polimetileno [Yogeswaran, 2008, 48], Poli urea formaldeído [Wei, 2010, 49], etc.), proteínas (Chen, 2001, 50; Aziz, 2007, Aziz, 2007, 51), enzimas (Feng, 2011, 52; Liang, 2010, 53), moléculas orgânicas (ácido borônico, etc.) [Lerner, 2007, 54], etc.

Em um estudo avaliando a mudança na resposta eletroquímica dos nanotubos após a funcionalização com grupos oxigenados Chou et al. [Chou, 2005, 55], confirmou a melhora na resposta dos nanotubos frente a sonda redox Ferri/ferrocianeto com o  $KCl_{(aq)}$  como eletrólito de suporte. Além disso, esse estudo revelou que os nanotubos dispersos em eletrodo de Au apresentam um  $\Delta E_p$  de 105mV e os NTCs alinhados (auto organizados) apresentam o  $\Delta E_p$  de 72mV(O eletrodo de Au sem os NTC apresenta o  $\Delta E_p$  de 92mV ).

Além da resposta com relação a sondas conhecidas, Crevillen et al. [Crevillen, 2009, 56] ao avaliar a resposta de NTC funcionalizados por tratamentos ácidos oxidativos obtiveram boa resposta com moléculas bioativas(Vanilina, piridoxina, maltol, (+)-catequina, ácido ascórbico, dopamina, etc). A resposta similar com o grafite funcionalizado excluiu, neste estudo, a possibilidade da interferência de metais catalisadores (decorrentes da síntese dos NTC). Nesse sentido os autores relacionaram a resposta eletroquímica com terminações dos grupos enendios. Por fim os autores especulam a explicação da reatividade desses grupos com as moléculas citadas a partir do mecanismo resultante da interação entre a terminação de hidrogênio das moléculas com a terminação oxigenada(ponte de hidrogênio).

O processo de transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução pode ser descrito pela teoria de Marcus-Gerischer [Marcus, 1964, 57, Gerischer, 1970,58, Bard, 1980, 59].

O modelo de Marcus parte de princípios básicos considerando o processo de transferência de cargas entre as espécies do par redox com a ausência de radiação (transferência de carga com energia constante). Outra abordagem fundamental do modelo parte do principio de Franck- Condon (sem a alteração do momento das espécies que reagem) e a configuração das espécies não serão alteradas durante o processo de troca de carga. O sucesso da teoria de Marcus foi consolidado a partir da possibilidade de prever e generalizar algumas respostas obtidas experimentalmente na relação de Butler-Volmer (como a relação entre a energia livre e fator de simetria  $\alpha$ ). Além disso, a teoria

de Marcus consegue prever alguns valores relacionados à constante heterogênea de troca de carga ( $k^0$ ) e a cinética para alguns sistemas.

O modelo de Gerischer está baseado na distribuição de estados energético na interface entre o eletrodo e o par redox e se ajusta muito bem ao caso de materiais semicondutores. Se o eletrodo for metálico, haverá uma grande densidade de estados distribuídos de modo contínuo. Entretanto se o material for semicondutor, haverá um intervalo de energia entre estado ocupado de menor energia e o estado desocupado de maior energia. Decorre dessa distribuição um intervalo (*gap*) de energia.

Nesse modelo, o processo de transferência de carga advém das funções de distribuição de estados em solução e no metal e ocorre entre os estados ocupados e não ocupado. Nesse sentido a constante heterogênea de troca dependerá do processo decorrente da sobreposição dos estados de energia entre o eletrodo e as espécies presentes em solução.

Nas figuras 2 e 3 pode-se visualizar a representação do processo idealizado no modelo de Marcus e o modelo de Gerischer [Bard, 1980, 59].

Inicialmente o modelo de Marcus foi desenvolvido considerando a transferência de elétron entre duas espécies (chamadas doadora e receptora) considerando o processo de transferência de carga de esfera externa. Nesse processo a transferência de elétrons promove a mudança na carga das espécies sem uma grande alteração na estrutura das mesmas. O modelo foi posteriormente estendido para transferência de carga de esfera interna e com mudanças estruturais. O interesse no desenvolvimento desses estudos foi estimulado considerando que o processo de transferência ocorre imerso em solvente em uma condição em que as espécies apresentam a mesma energia livre e entretanto as espécies assumem um estado fora do equilíbrio (complexo ativado). Nesse processo, ambas as espécies, doadora e receptora, assumem a condição do complexo ativado e o processo de transferência de carga ocorre seguida da relaxação das espécies. Considera-se que não há nenhuma modificação dos núcleos das espécies. O tratamento, então, considera a

constante de transferência de elétrons uma função da energia livre de Gibbs conforme a equação (1).

$$k_{te} = k' v e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{kt}} \quad (1)$$

Onde  $k_{te}$  é a constante de transferência de Elétron,  $v$  é a frequencia do movimento nuclear durante o estado de transição,  $k'$  é o coeficiente de transferencia de elétron,  $k$  é a constante de Boltzman e,  $\Delta G^\ddagger$  é a energia livre de Gibbs do estado de ativação.

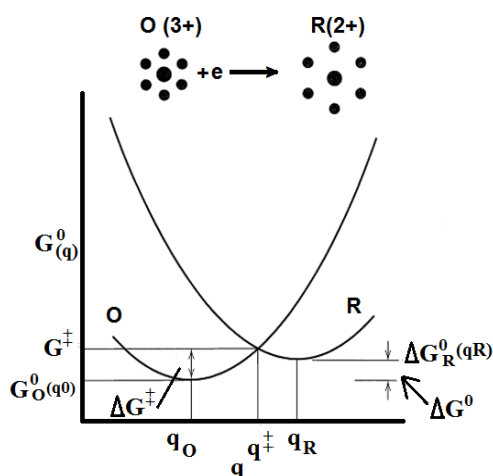


Figura 2 - (a) Diagrama da Interpretação energética do modelo proposto por Marcus. Adaptado de Bard, 1980, 59)

Diferentemente do modelo de Marcus, o modelo de Gerischer considera que o processo de transferência de elétrons na interface do eletrodo ocorre entre os estados eletrônicos no eletrodo e a distribuição de estados das espécies em solução (presente na Fig. 3). Inicialmente a abordagem de Gerischer apresenta maior complexidade com relação ao sólido devido à mobilidade dos íons e do solvente no interior da solução. Conforme a dedução termodinâmica, o potencial químico (da solução) tem o mesmo nível de energia que o nível de Fermi do eletrodo (considerando-se o potencial de equilíbrio em relação ao

mesmo potencial de referência). Ou seja, na parte do interior do eletrodo há uma distribuição de energia em que a sobreposição dos estados formam bandas. Com dependência da energia, haverá uma banda com estados ocupados e desocupados. O nível de Fermi corresponde a um estado de energia hipotético que, em equilíbrio termodinâmico, apresenta 50% de chance de estar ocupado em um dado momento. De acordo com a teoria de bandas em sólidos, a função de Fermi-Dirac ( $f(E)$ ) descreve a probabilidade de um elétron com uma dada energia ocupar um estado (Kittel, 1986, 60). Na parte da solução da interface, há uma complexidade adicional intrínseca da solução referente à mobilidade dos íons e da interferência do solvente no processo. Entretanto, inicialmente as espécies ( $M^{z+}/M^{(z+1)}$ ) apresentarão ao equivalente dos estados ocupados e não ocupados, respectivamente. Onde M representa a espécie e  $z+$  representa sua carga. Além disso, considera-se o efeito da solvatação do íon pelo solvente, o que faz com que haja uma distinção entre o nível de Fermi das espécies em solução em relação a do eletrodo sólido.

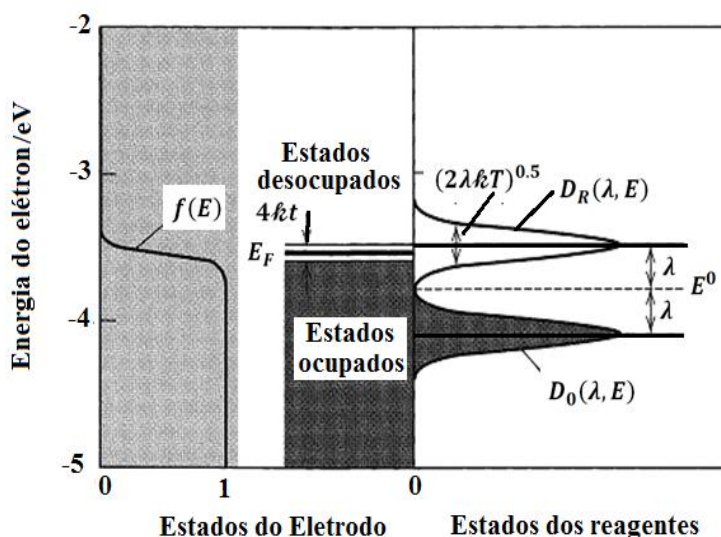


Figura 3 - Diagrama do modelo proposto por Gerischer. (Adaptado de Bard, 1980, 59)

Assim como no modelo de Marcus, o processo de transferência de elétrons no modelo de Gerischer exige uma energia correspondente à reorganização entre os estados oxidados e reduzidos, entretanto em solução essa etapa exige maior tempo que no estado sólido devido à reorganização da camada de solvatação. Nesse sentido, vale ressaltar que a posição do nível de Fermi no eletrodo depende do potencial imposto a ele e a transferência de elétrons ocorrerá quando o nível de Fermi das espécies em solução e do eletrodo estiverem na mesma posição. De conciliação entre os modelos de Marcus e de Gerischer é possível derivar as equações de reações do eletrodo e inclusive prever parte dos ensaios experimentais, como a função de resposta do eletrodo.

Apesar de algumas concepções suporem que a ausência de estados próximos ao nível de Fermi resultaria em menor transferência de carga, o estudo conduzido por Heller *et al.* [Heller, 2006, 61] revelou que em nanotubos semicondutores a corrente eletroquímica ocorreria mesmo com essa ausência. Em conformidade com essa teoria, nos nanotubos de paredes múltiplas, a proximidade das paredes resulta na sobreposição dos estados e com isso há uma maior facilidade na transferência de elétrons entre os íons em solução e o sólido [McCreary, 2007, 62].

A Fig. 4 mostra que há densidade de estados da interface nanotubo de parede simples em uma solução mostrando a transferência de carga entre os estados do par redox e os estados da espécie redox. Assim como na descrição feita na Fig. 2, do lado esquerdo da Fig. 4 estão os estados presentes nos nanotubos de carbono e no lado direito está a distribuição de estados das espécies redox em solução. Pode-se observar que a grande quantidade de estados nos nanotubos de carbono favorece o aumento na transferência de elétrons entre o nanotubo e a espécie Redox.

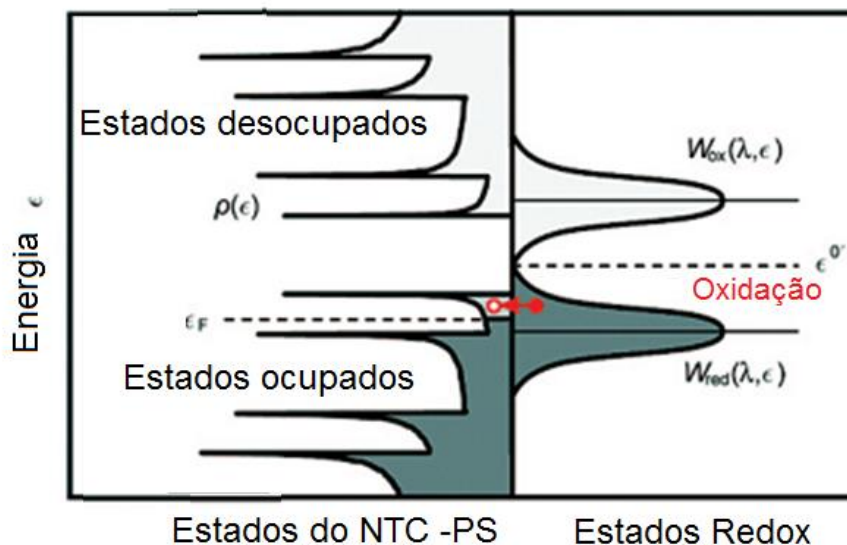


Figura 4 – Densidade de estados eletrônicos do nanotubo de parede única [Heller, 2006]

As respostas obtidas com os NTC e as novas possibilidades decorrentes da modificação dos mesmos à área de sensores expandiram as aplicações e os estudos em diversas áreas. Nessa tese, há uma discussão específica dessa aplicação.

### 2.3. Eletroquímica do grafeno

Em sequência ao laureamento do trabalho de Novoselov *et al.* [Novoselov, 2010, 63, 64] avaliando as propriedades elétricas do grafeno, diversos trabalhos despontaram acerca da resposta eletroquímica desse material. O Grafeno tem encontrado uma enorme variedade de aplicações ainda em intenso desenvolvimento tecnológico.

Os materiais grafiticos (com a sobreposição de planos de grafeno) são estudados há muito tempo para aplicações eletroquímicas. Os eletrodos de nanotubos modificados geralmente são confeccionados sobre grafite pirolítico altamente orientado. Recentemente uma série de trabalhos identificou diferentes comportamentos eletroquímicos dos planos basais das bordas desse eletrodo.

No tocante ao grafeno, os estudos iniciais sobre a resposta eletroquímica foram bastante motivadores desde as medidas iniciais nos anos 90. Entretanto em meio à enorme produção de trabalhos apenas com uma análise criteriosa poder-se-ia perceber que grande parte dos estudos continha respostas do óxido de grafeno em adição ao grafeno. Além disso, apenas com a evolução da discussão dos resultados foi possível discriminar as partes específicas (bordas e planos basais) e, por exemplo, diferenças quanto à quantidade de camadas.

Nos últimos anos, diversos estudos apontam diferentes aspectos das características estruturais do grafeno com o comportamento eletroquímico.

A presente tese utiliza o termo grafeno como o alótropo do carbono com hibridização  $sp^2$  sem (ou com a menor quantidade) de óxido. Ademais, especificará o óxido de grafeno (como o grafeno contendo uma quantidade de terminações de oxigênio em sua estrutura) nos trabalhos citados e até então produzidos. Há tempos os óxidos de carbono são estudados [BOEHM, 1994, 65].

A resposta eletroquímica dos eletrodos (quantificada pelo valor da constante heterogênea de troca de carga elétrica,  $k^0$ , tem grande dependência da densidade de estados eletrônico (DEE) do material. Os eletrodos metálicos com boa resposta eletroquímica (Au, por exemplo) apresentam DEE da ordem de  $0,28 \text{ estados.átomo}^{-1} \text{ eV}^{-1}$  [Kokko, 1889, 66]. Nesses metais a condutividade resulta da sobreposição dos orbitais e da alta densidade dos estados. A densidade de estados nos eletrodos favorece a transferência de carga (em função da mudança de potencial) entre o eletrodo e o par redox adsorvido em sua superfície, pois aumenta a possibilidade de existir um estado com mesma energia no eletrodo e em solução [Gosavi, 2001, 67].

Os materiais gráfiticos apresentam uma dependência maior com relação aos aspectos estruturais, diferentemente dos metais, que apresentam grande densidade de estados. Apesar dos alótropos do carbono (NTC, Grafeno, Grafite) apresentarem o carbono com a mesma configuração eletrônica ( $sp^2$ ), há uma grande diferença entre a densidade e a população de estados entre



esses materiais [McCerrey, 2008, 68] resultando em diferentes respostas eletroquímicas. Sendo a diferença entre o Grafeno e o Nanotubo de carbono relacionada essencialmente com a semelhança na morfologia, diversos trabalhos apontam semelhanças e diferenças entre os dois materiais.

Em relação a essa comparação e da correlação com as respectivas respostas eletroquímicas, Banks et al. [Banks, 2004,69] relaciona evidencias das bordas dos materiais gráficas como HOPG em comparação com os nanotubos de carbono. Na Fig. 5 pode-se ver suas respostas voltamétricas, obtida com a mesma sonda redox.

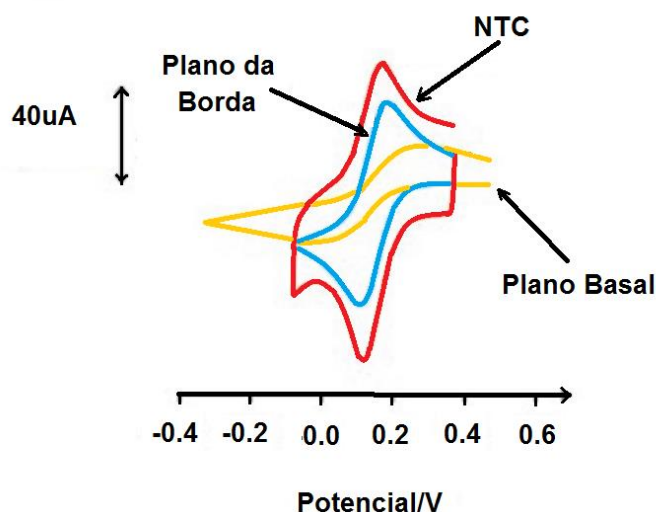


Figura 5 – Comparação da resposta voltamétrica do NTC com relação aos planos basais e planos de borda do HOPG.

Pode-se perceber pela figura a pouca reversibilidade do plano basal do eletrodo de HOPG devido à separação dos picos de redução e oxidação. No mesmo gráfico, percebe-se a reversibilidade próxima entre os eletrodos de nanotubos de carbono (NTC) e plano da borda dos eletrodos de HOPG. A mesma posição dos picos de oxidação e redução evidencia a similaridade na

resposta e favorece a comparação da melhor resposta eletroquímica entre esses dois materiais.

Assim como em nanotubos de carbono semicondutores, o trabalho de Heller *et al.* [ Heller, 2006, 53 ] aponta que a ausência de estados próximos ao nível de Fermi do grafeno não impossibilitaria o processo de transferência de carga. Os estudos realizados com a técnica de microscopia de varredura por tunelamento (*Scanning tunnelling microscopy*) e imageamento por espectroscopia da corrente de tunelamento (*Current imaging tunnelling spectroscopy*) conduzido por Klusek *et al.* [Klusek,2005,70] revelou a elevada densidade de estados na borda em relação à região central do grafeno. Além disso, os autores encontraram o estado de energia 0.025eV acima do nível de Fermi e atribuíram esse estado oriundo da topografia dos elétrons  $\pi$  da região de borda. A presença desses estados com energia tão próxima do nível de Fermi dá subsídio à excelente resposta eletroquímica do grafeno.

Kampouris *et al.* [Kampouris,2010,] confirma os estudos evidenciando a reatividade da borda ( $\Delta E_p = 67\text{mV}$ ) e do plano basal ( $\Delta E_p = 238\text{mV}$ .) do grafite pirolítico e, comparativamente, do eletrodo de grafite pirolítico modificado com  $2\mu\text{g}$  de grafeno. Na Fig. 6 pode-se ver o voltamograma comparativo obtido com a mesma velocidade de varredura utilizando-se eletrodos de grafeno e das diferentes regiões (plano basal e de borda) do eletrodo de HOPG.

Os valores de  $\Delta E_p$  obtidos todas as medidas foram realizadas com  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . No mesmo estudo os autores avaliam a maior separação dos picos como uma consequência do preparo da amostra (interferência do surfactante) do que a presença do óxido na amostra de grafeno (e sua consequência em afetar o par de esfera externa). Nesse contexto as características atribuídas aos pares de esfera externa revelam que essas sondas são mais dependentes das terminações dos materiais. Por consequência ressalta-se a importância do histórico da amostra nas respostas obtidas pelas técnicas eletroquímicas

citadas. Apesar dos detalhes associados a essas medidas, estudos como esse se guiaram para apresentar a reversibilidade do material.

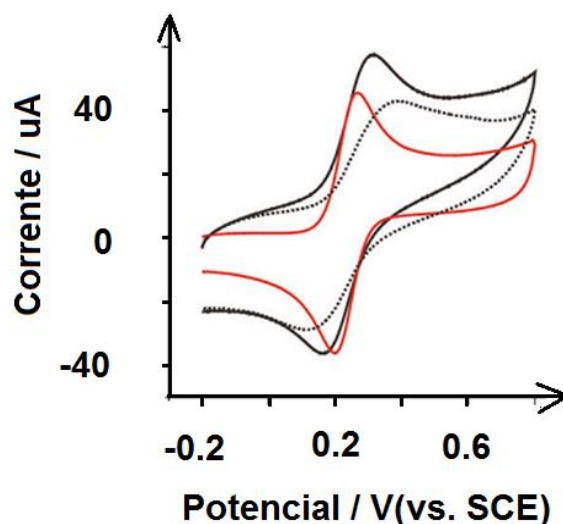


Figura 6 – Resposta eletroquímica da região de borda (vermelho), plano basal (pontilhado) e plano basal do grafite pirolítico. [adaptado de Kampouris,2010,]. Solução : 1mM do para Ferri/ferrocianeto em 1M de  $KCl_{(aq)}$ . E(VS. Eletrodo padrão de calomelano). Voltamograma obtido com a velocidade de varredura de  $100mV.s^{-1}$ .

Wang et al. [Wang, 2009, 71] realizaram estudos comparativos entre o óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente e o grafeno obtido originalmente (*Pristine*), utilizando os pares Ferri/Ferrocianeto de potássio, nicotinamida adenina dinucleotideo e ácido ascórbico. Segundo os autores e conforme a metodologia adotada, houve uma melhor resposta dos eletrodos modificados com nanotubos de parede simples e modificados com grafeno reduzidos eletroquimicamente (-1.0V VS. Ag/AgCl(3M) saturado com tampão de fosfato salino, pH 6.0). Uma menor reversibilidade foi medida para os eletrodos modificados com óxidos de grafeno pristine e reduzidos quimicamente com hidrazina. Segundo apontado pelos autores, há uma dependência sinérgica entre a funcionalização da superfície da amostra com a estrutura e com a sonda eletroquímica utilizada. Evidências como esse estudo estimularia ainda

mais as dificuldades em discriminar e definir as amostras utilizadas em cada estudo.

Em relação ao modelo de transferência de elétrons em grafeno, o elegante estudo conduzido por Sharma *et al.* [Sharma, 2010, 72] com relação à quantidade de camadas de grafeno revelaram que as bordas apresentam o valor da constante eletroquímica ao menos duas vezes maior que a monocamada de carbono. Segundo os autores, isso pode ser decorrente da densidade de estados alterada em função da quebra de simetria da estrutura nas bordas ou, da existência das ligações livres nas regiões da extremidade do plano.

O mesmo grupo atenta para a diferença entre a borda do tipo das estruturas em relação à transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução [Stranno, 2009, 73]. Esse estudo, mais fundamental, confirma a maior reatividade das bordas de grafeno e ressalta a possibilidade de diferentes reatividades conforme a organização do grafeno.

Considerando a heterogeneidade da superfície do eletrodo como regiões em que há maior ou menor reatividade e cinética de transferência de carga, o estudo conduzido por Davies ET AL. [Davies, 2004, 74] confirma, com evidências, baseado em simulações e experimentos de voltametria cíclica, que as regiões com elevada reatividade se sobrepõem à resposta das regiões com menor reatividade. Na Fig. 7 pode se ver a representação esquemática do perfil de um eletrodo heterogêneo (material 1 e material 2) com regiões de diferentes respostas eletroquímicas e, conseqüentemente, diferentes constantes de transferência de carga ( $k^0$ ). Esse estudo sugere que as respostas obtidas pelos eletrodos modificados com nanotubos de carbono poderia apresentar uma cinética dominada pelas extremidades abertas dos nanotubos.

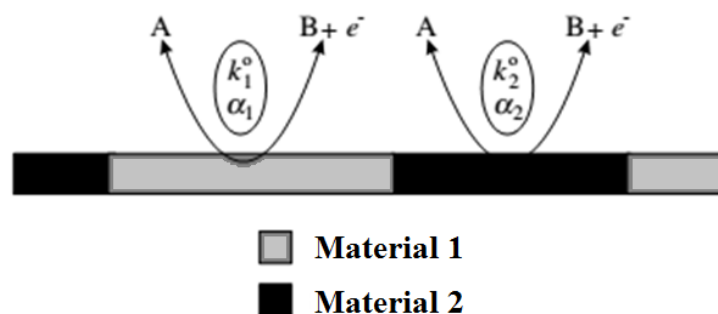


Figura 7 – Resposta eletroquímica de regiões distintas de materiais grafiticos. Regiões com diferentes reatividade eletroquímica. (Adaptado de Davies ET AL.)

Acerca dos efeitos eletrocatalíticos do grafeno, Figueiredo-filho ET AL. [Figueiredo-Filho, 2013] conduziu um interessante estudo com eletrodos modificados com esse material para a detecção do ácido de Kojic (5-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4H-pyran-4-one). Em função dos testes realizados em comparação com os eletrodos modificados com grafite, os autores sugerem cautela ao generalizar as propriedades catalíticas ao grafeno.

Na presente tese o oxido de grafeno é produzido nas extremidades dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados por ataque das espécies ativas geradas por plasma de oxigênio. Os filmes assim preparados são utilizados para aplicações eletroquímicas como sensores voltamétricos e acumuladores de energia.

#### 2.4. Métodos de obtenção do grafeno

Apesar dos estudos sobre a intercalação dos ânions dos ácidos nítrico e sulfúrico serem estudados há varias décadas por Schaufhaeutl *et al.* nos anos 40 [Schafhaeutl, 1940] e além disso, o termo “grafeno” ter sido escolhido em analogia a nomenclatura da função orgânica de alcenos Boehm *et al.* [Boehm, 1986,], apenas a partir de 2010 ( a partir da confirmação das suas

características inusitadas) houve um aumento significativo nos estudos relacionados ao grafeno.

Existem, atualmente, diversas rotas para obtenção de grafeno. Dentre eles estão: exfoliação mecânica do grafite pirolítico orientado [Geim, 2009, 75], intercalação de compostos seguido de ultrassom [Stankovich, 2007], deposição química de vapor térmico [Obraztsov, 2009, 76], deposição química de vapor por plasma [Dato, 2008, 77], grafitação de substratos (e.g. SiC) [Emtsev, 2009, 78], intercalação eletroquímica [Morale, 2011, 79], etc. A seguir serão revistos alguns métodos usuais de obtenção do grafeno com as respectivas vantagens e desvantagens para cada tipo de estudo e aplicação.

O processo de exfoliação mecânica realizado por Geim e Novoselov [Novoselov, 2010, 64] tornou-se, nos últimos anos, um dos mais divulgados modos de obtenção do grafeno. Nesse processo faz-se a exfoliação mecânica (com fita adesiva) a partir de um bloco de graphite pirolítico altamente organizado. Apesar da popularidade, da boa qualidade da amostra e baixo custo, esse processo não permite a produção em grande quantidade, demanda horas de trabalho pode gerar amostras com defeitos estruturais e com contaminação do adesivo. Sendo assim fica limitada a sua utilização para estudos eletroquímicos fundamentais.

No processo de deposição química de vapor [Reina, 2008, 80] o grafeno é produzido a partir da decomposição térmica de uma mistura gasosa para a deposição em substrato metálico (cobre, níquel, etc.) Nesse caso o filme apresenta as vantagens de produzir amostras com boa qualidade, com menor quantidade de defeitos e possibilita a transferência da amostra para outro substrato. Entretanto a técnica tem as desvantagens de ter um elevado custo de obtenção, aparatos específicos para o crescimento, Dificuldades experimentais para crescimento de uma camada de grafeno em toda a área do substrato e possibilidade de contaminação do filme como, por exemplo, o catalisador.

A possibilidade de gerar uma grande quantidade de grafeno é a técnica de intercalação e expansão térmica do grafite. Nesse processo o pó do grafite é misturado com substâncias (por exemplo,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) que entram entre os planos do grafite e após essa etapa a amostra é exposta a um gradiente de temperatura. Os anions dos ácidos intercalam-se entre os planos de grafeno que compõem o grafite e com a temperatura são decompostos nos gases dos óxidos de enxofre e nitrogênio que separam os planos. O óxido de grafeno é, em etapa posterior, reduzido ao grafeno. Essa técnica permite a escalabilidade de obtenção do grafeno, porém tem desvantagens de não uniformidade da espessura, tamanho das amostras, defeitos e reminiscência de frações não reduzidas e impurezas.

O grafeno também pode ser obtido a partir dos nanotubos de carbono a partir de reações químicas oxidativas fortes ( $\text{KMnO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Nesse método, os nanotubos de carbono são expostos, sob refluxo, ao permanganato de potássio em meio ácido para a abertura dos nanotubos em fitas de grafeno [Kosynkin, 2009, 81]. Esse processo resulta em fitas de grafeno com qualidade e quantidade proporcional ao material de partida. As desvantagens são o tamanho limitado das fitas e as mesmas dificuldades do método anterior.

Além dos métodos citados existem outros como a exfoliação eletroquímica (com líquidos iônicos e surfactantes) [Lu, 2009, 82; Su, 2011, 83], síntese orgânica total [Cai, 2010, 84]. Devido ao potencial de aplicação em diversas áreas, novos métodos de obtenção desse material são estudados e publicados.

## **2.5. Compósitos de nanotubos de carbono e grafeno**

Para aplicações eletroquímicas, ou seja, com a interação (mecânica e elétrica) com fluidos, busca-se a melhor interação desses materiais eletródicos com os líquidos.

Nesse sentido os filmes de nanotubos de carbono alinhados assim como crescidos apresentam grande desvantagem para essa aplicação em função da sua hidrofobicidade. Esse aspecto, por si, seria suficiente para restringir o

potencial desse material para aplicações eletroquímicas. Nesse sentido, diversos estudos correlacionam as mudanças de superfície com sua molhabilidade para seu uso como eletrodos.

No sentido de poder aproveitar sinergicamente as características do grafeno e do nanotubo de carbono alguns trabalhos estudam a exfoliação nos NTCs ou mesmo os sintetizam com as paredes esfoliadas. Entretanto na literatura poucos trabalhos versam sobre a síntese de CNT integrados com grafeno.

Recentemente Zhu *et al.* (Zhu, 2012, 85) produziu CNTs alinhados sobre substratos de grafeno utilizando o método de odako (Pint, 2009, 86). Entretanto essa técnica permite a obtenção de compósitos de grafenos/NTC a partir do crescimento de nanotubos a partir das folhas de grafenos. Até então, poucos trabalhos versam sobre a obtenção de materiais híbridos entre o grafeno e o nanotubo. Os estudos que obtiveram com sucesso esse tipo de material durante o crescimento buscaram a aplicação para capacitores de dupla camada. Esse tópico é discutido no item sobre a aplicação de supercapacitores.

## **2.6. Aplicações como sensores ambientais**

O tópico a seguir faz uma revisão dos recentes avanços relacionados aos materiais carbonosos em estudo para a aplicação de sensores eletroquímicos para analitos ambientais. Em específico a revisão refere-se ao estudo da aplicação dos filmes de nanotubos de carbono esfoliados para a detecção de metais pesados.

Apesar de a poluição ser associada com a idade moderna, diversas atividades realizadas pelo homem têm consequências que afetam o meio ambiente. Entretanto o crescimento da utilização de metais pesados (como por exemplo, chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, etc.) e a poluição por esses elementos acompanhou a revolução industrial [Nriagu, 1996, 87; Brännvall, 1999, 88].



Apesar da classificação dos poluentes ainda ser tema para discussão e classificação [Duffus, 2002, 89] a contaminação com o chumbo tem graves consequências fisiológicas e ambientais como: efeito carcinogênico e teratogênico, difícil biodegradação e se acumulam ao longo da cadeia alimentar [Jaruo, 2003, 90].

Em função da importância da detecção dos metais pesados, diversas técnicas foram desenvolvidas para a sua determinação e quantificação como técnicas espectroscópicas (Absorção e emissão atômica, plasma acoplado indutivamente, espectrometria de massa, resposta com relação ao ultra violeta visível, plasmônica de ressonância, métodos colorimétricos, etc.) [Li, 2013, 91].

Embora essas técnicas apresentem grande confiabilidade exigem grande cuidados no preparo da amostra, alta capacitação do operador e elevados custos de manutenção dos equipamentos. Sendo assim, outras técnicas de menor custo são demandadas para a rápida e confiável detecção. Nesse sentido as técnicas eletroquímicas apresentam uma opção para baixar o custo e aumentar a rapidez das medidas desse analitos de modo confiável e seguro.

Os eletrodos de mercúrio foram estudados desde os anos 30 com os trabalhos de Heyrovský [Heyrovský, 1925,92; Zutshi, 1966,93] e amplamente utilizados em função de características como grande reprodutibilidade e estabilidade em potencias de reações catódicas, possibilidade de detecção de diversos analitos e rapidez da medida.

Historicamente, grande parte do desenvolvimento das técnicas eletroanalíticas está diretamente relacionada com os eletrodos de mercúrio. Além disso, com esse eletrodo foi possível atingir níveis sub-nanomolares na detecção de metais pesados. Em relação a esses analitos, trabalhos reconhecidos foram realizados utilizando esse eletrodo em diferentes configurações como eletrodo gotejante [Ostapczuk, 1987, 94; Van der Berg, 1997, 95] ou mesmo sobre o eletrodo de carbono vítreo [Jangner, 1994, 96]. Em função da toxicidade o eletrodo de mercúrio torna-se restrito para utilização em campo, por exemplo.

Sem a toxicidade do mercúrio e com ótima resposta eletroquímica para a detecção de metais, o eletrodo de bismuto apresenta-se como uma boa alternativa [Wang, 2000, 97]. O eletrodo de bismuto apresenta grande versatilidade para detecção, como a deposição em diversos substratos, permite ser depositado *in* ou *ex situ*, renovado com facilidade e principalmente não é tóxico. Além de metais pesados, esses eletrodos encontram ampla aplicação para detecção de outros analitos de interesse ambiental como pesticidas, fármacos [Figueiredo-Filho, 2010, 98; Figueiredo-Filho, 2012, 99; Asbahr, 2013, 100], etc.

As vantagens intrínsecas dos eletrodos de carbono, como baixo custo, ampla janela de potencial, inércia química moderada e boa resposta eletroquímica favorecem a sua utilização para a detecção de muitos analitos ambientais. Uma variedade de eletrodos carbonosos foi empregada para a detecção de analitos de importância ambiental como os metais pesados. Dentre eles podemos citar os eletrodos de carbono vítreo, grafite pirolisado, Grafite pirolisado altamente orientado (HOPG), fibras de carbono, diamantes dopados (com Boro, Enxofre, etc.), negro de fumo, fulerenos, etc. Além dos tipos de materiais carbonosos há a possibilidade de modificação desses materiais (tornando-se substrato) com outros tipos de materiais (carbonosos ou não). Como exemplo há uma grande quantidade de estudos com carbono vítreo como substrato de nanotubos de carbono, fulerenos, etc. Atualmente o grande número de estruturas de carbono apresenta grandes potenciais para diversas aplicações e em específico para fins eletroquímicos.

## **2.7. Aplicações biomédicas (glucose)**

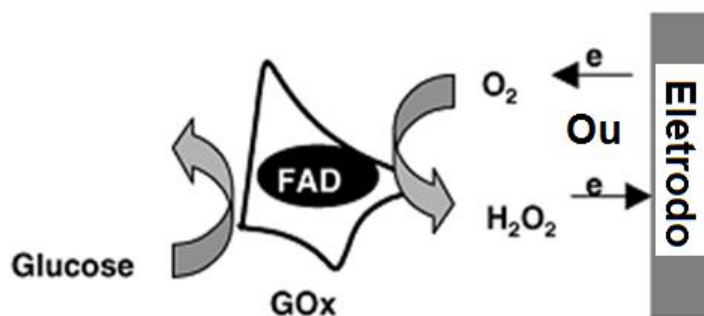
Nos últimos anos há uma crescente aplicação do desenvolvimento de sensores com aplicações biomédicas. As nanoestruturas de carbono se apresentam como um material promissor para a aplicação de detecção de moléculas de interesse biológico

Segundo Zimmet *et al.* [Zimmet, 2001, 101] a diabetes tipo 2 tem traços epidêmicos para os próximos anos devido principalmente ao modo de vida da população. Além disso, diversos problemas são associados à diabetes como problemas vasculares, retinopatia, problemas renais etc. . De acordo com Wild *et al.* [Wild, 2000, 102] a perspectiva do percentual da população mundial com diabetes será de 4.4% (enquanto que em 2000 era de 2.2%). Em termos absolutos a pesquisa tem a perspectiva de que a população de 366 milhões de habitantes em 2030. Nesse sentido a detecção de sacarídeos presentes no metabolismo humano é um tópico de suma importância. Dado a relevância da diabetes, a detecção de glucose é, nos últimos anos, um tópico de estudo acadêmico e aplicado (com cerca de  $10^{10}$  medidas por ano pela população com diabetes [Heller, 2010, 103]). Além da finalidade médica, a detecção da glucose tem grande relevância industrial (bioprocessadores e células a combustível).

Historicamente a detecção eletroquímica de glucose se inicia com os trabalhos de Clerk e Lyons [Clerk, 1962, 104] seguido de Updike e Hicks [Updike, 1967, 105] onde a oxidação catalítica da glucose pelo cofator flavina adenina dinucleotideo (FADH<sub>2</sub>) e é dependente da presença de oxigênio. Essa é a primeira geração de sensores para a detecção da glucose. A dependência com o oxigênio restringia a aplicação da detecção em eletrodos de primeira geração e os eletrodos de segunda geração faziam uso de mediadores para proporcionar a troca de carga entre o eletrodo e a enzima. Os mediadores frequentemente utilizados para esse tipo de detecção são os pares quinona [Loughran, 1996, 106], ferricianeto de potássio [Tsujimura, 2006, 107], ferroceno [Mulchandani, 1999, 108] e outros pares redox [Taylor, 1995, 109; ]

Na Fig. 8 pode-se ver o desenho esquemático das reações de oxidação da glucose na detecção de primeira e segunda geração. Na figura 8(a) a reação de oxidação da glucose ocorre pela reação com o grupo adenina (FAD) na enzima glucose oxidase (GOx) gerando a sua forma reduzida FADH<sub>2</sub>. A presença do oxigênio oxida o grupo FADH<sub>2</sub> com formação simultânea de peróxido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e a oxidação da glucose pode ser realizada novamente.

Apesar da simplicidade da detecção, o sinal produzido depende da quantidade de oxigênio disponível para a detecção. Na figura 8(b) pode-se ver o desenho esquemático da reação que ocorre no eletrodo de segunda geração. O processo ocorre de modo similar ao eletrodo de primeira geração, porém, com o intuito de se evitar a dependência com relação ao oxigênio, há a sua substituição por outro mediador ( $M_{ox}$  e  $M_{red}$ ).



(a)



(b)

Figura 8 – Mecanismo de reação de oxidação da glucose em eletrodos de (a)primeira e (b)segunda geração. Adaptado de Park ET AL. [Park, 2006, 110]

Apesar da melhora significativa com relação à independência da detecção da glucose em relação ao oxigênio, os eletrodos de segunda geração apresentam as desvantagens de não impossibilitar a interferência do oxigênio e haver dificuldades para evitar a difusão (que pode distanciar o mediador da enzima).

Os eletrodos de terceira geração são independentes dos mediadores para a transferência de elétrons entre o eletrodo e enzima. Nesse caso a quantificação torna-se independente de outro reagente. Porém esses eletrodos têm a dificuldade intrínseca de posicionamento no eletrodo a fim de expor o sitio ativo da enzima. No caso da enzima se posicionar no substrato, tanto a sensibilidade quanto a quantificação ficam significativamente prejudicadas. Na Fig. 9 pode-se ver um exemplo da detecção com um eletrodo de terceira geração. Nesse tipo de sensor a enzima é responsável pela detecção, porém esse processo ocorre sem a interferência de um mediador (oxigênio ou outro par redox). A transferência de elétron decorrente da oxidação da glucose é transferida diretamente pela enzima até o eletrodo.

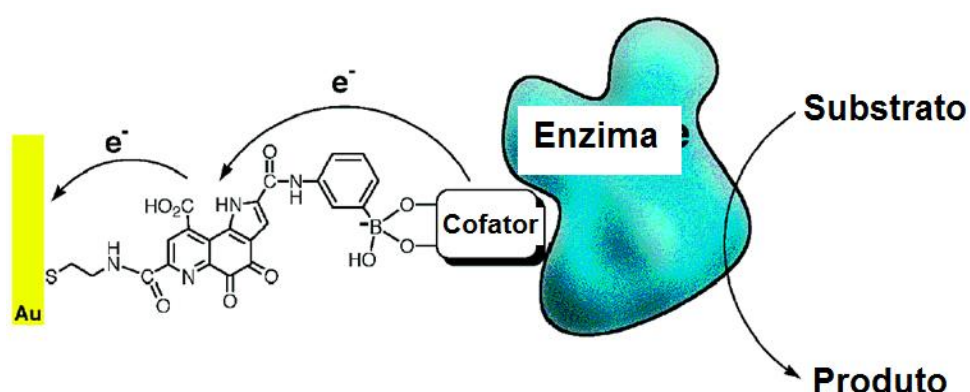


Figura 9 – Mecanismo de reação de um eletrodo de terceira geração. Adaptado de Zayats ET AL. [Zayats, 2002, 111]

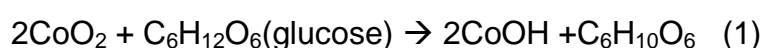
O ultimo tipo de eletrodo (chamados de quarta geração) é o que não utiliza enzimas para a detecção dos analitos. Esses eletrodos apresentam em sua composição alguns metais que realizam essa reação (cataliticamente ou não). O eletrodo de platina [Park, 2003, 112] é um dos mais estudados para determinação de aspectos reacionais da oxidação da glucose, porém outros materiais são objeto de estudos fundamentais e práticos como o Cu [Prabhu,

1989,113], CuO [Wang, 2010, 114], Ni [Salimi, 2005,115], ligas (Pt<sub>2</sub>Pb, PtNi, etc) [Bai, 2008, 116; Gao, 2011, 117], ftalocianinas [Wang, 2005, 118], riboflavina [Carvahal, 2007, 119], etc.

Além disso, nos últimos anos tem-se verificado que a morfologia e a estrutura dos materiais interferem na sensibilidade e sensibilidade. Como a detecção não depende de enzimas há grandes vantagens, como a estabilidade do sensor em longo prazo e a independência de fatores que podem afetar a atividade dos sensores enzimáticos (alta temperatura, pH, umidade, etc).

Na detecção não enzimática da glucose, em específico, diversos materiais são empregados para a modificação de substratos de nanotubos de carbono. Dentre eles estão os metais catalisadores e suas combinações. Nesse sentido, ressalta-se a diversidade de estudos utilizando metais, ligas e substancias modificadoras (Pt, Cu, óxidos, ligas, complexos, etc ) associadas com eletrodos com nanotubos de carbono para a detecção não enzimática de glucose [Zeng, 2010, 120; Nie, 2011, 121; Zhang ,2010, 122].

Diversos estudos [Casela, 2002, 123; Park, 2006, 124] sugerem, como mecanismo, que o óxido de cobalto oxida cataliticamente a glucose em glucolactona conforme a equação(1):



A respeito da modificação de nanotubos de carbono com cobalto para a detecção de glucose, Yang ET AL. [Yang, 2011, 125] realizou o estudo da deposição de oxido de cobalto em nanotubos de carbono crescidos sobre o substrato de tântalo para a detecção amperométrica. Além disso, o mesmo trabalho apontou a baixa interferência de substâncias presentes em meios biológicos como ácido úrico e ácido ascórbico. Com relação aos nanotubos crescidos com o cobalto, Ye ET AL. [Ye, 2004, 126] utilizou um filme de 10 nm evaporado sobre o substrato de tântalo para a formação do filme de VANTC para a detecção amperométrica de glucose (D+) a +0.2V (vs.Ag/AgCl(3M)). Os

autores encontraram a sensibilidade de  $4.36 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$  para a detecção de glucose em presença de íons cloreto.

Recentemente, Wang, ET AL. [Wang, 2012, 127] estudou a resposta do eletrodo com óxido de cobalto e grafeno na detecção eletroquímica da glucose em meio alcalino em uma amostra microvolumétrica (2 $\mu\text{L}$ ). Sabe-se que materiais utilizados para a detecção não enzimática da glucose são passíveis de sofrer envenenamento pelos íons cloreto [Reitz, 2008, 128] (inerente a amostras reais de sangue), nesse sentido, o óxido de cobalto tem pouca suscetibilidade com relação a esse aspecto [Ding, 2010, 129].

Na presente tese foi testado para a detecção de glucose, um filme de nanotubos de carbono obtido com uma solução de nitrato de cobalto hexahidratado. Os filmes foram expostos ao plasma de oxigênio e utilizados na detecção não enzimática de glucose em meio alcalino pela técnica de amperometria.

## **2.8. Técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas**

As técnicas eletroquímicas apresentadas nessa tese são a voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e a voltametria de pulso diferencial. Além disso, as técnicas analíticas foram utilizadas para a avaliação das respostas dos eletrodos. Todas as medidas para caracterização e detecção foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos sendo os NTCVA-GO como eletrodo de trabalho, um fio de platina pura como contra eletrodo e o Ag/AgCl(3M) como eletrodo de referencia.

A seguir será feita uma descrição das técnicas eletroquímicas utilizadas na presente tese, destacando os princípios, objetivos e aplicações das mesmas.

### **2.8.1. Voltametria Cíclica**

A técnica de voltametria cíclica (VC) consiste em verificar a resposta do eletrodo em função da variação de potencial imposta entre o eletrodo de

trabalho e o contra eletrodo. Os valores obtidos da diferença de potencial são comparados com relação a um terceiro eletrodo como referencia. A técnica consiste em impor degraus simétricos de potencial constantes em toda a varredura.

Além disso, a VC permite a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre os processos no eletrodo. É uma técnica relativamente simples, porém muito versátil para verificar o comportamento eletroquímico dos materiais em diversos aspectos e ramo de aplicações (mecanismos de reação, reações catalíticas, corrosão de materiais, etc.).

A voltametria cíclica (VC) é uma ferramenta versátil e frequentemente utilizada na caracterização de materiais com aplicações. eletroquímicas A técnica consiste em verificar a resposta em corrente em função da variação em potencial imposta externamente. Sendo assim, obtêm-se informações sobre a transferência de carga que cruza a interface do eletrodo de trabalho em função do potencial. A partir dessa técnica podem-se obter diversas informações (quantitativa e qualitativa) sobre a cinética, polarização, carregamento da dupla camada, reversibilidade, etc. do eletrodo de trabalho.

Na equação (1) e (2) pode-se ver a função que descreve a varredura de potencial da VC.

$$(0 < t \leq \lambda) E = E_i - vt \quad (1)$$

$$(t > \lambda) E = E_i - 2v\lambda + vt \quad (2)$$

Onde t corresponde ao tempo, E ao valor do potencial em relação à referência, v à velocidade de varredura e  $\lambda$  o tempo de inversão da varredura. Por fim vale fazer a ressalva de que a varredura de potencial ocorre em degraus constantes [Bard, 1980, 59]. Na figura 10 pode-se ver a curva de variação de potencial em função do tempo em uma varredura de voltametria cíclica. Os valores extremos de potencial são os pontos onde há a inversão da voltametria.



Geralmente realiza-se a técnica com diferentes velocidades de varredura o que equivale alterar o coeficiente angular da curva do potencial em função do tempo.

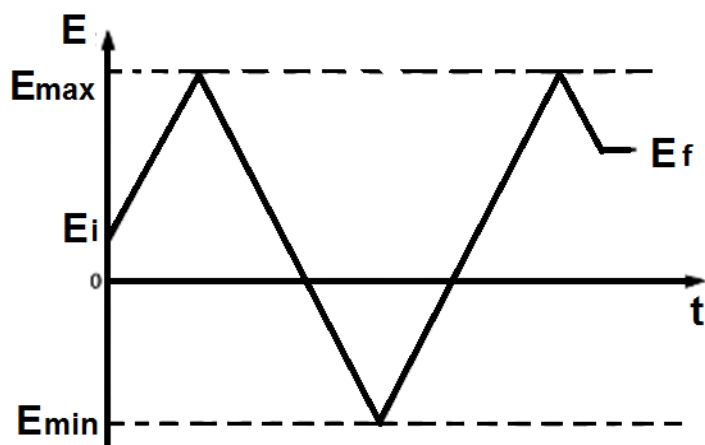


Figura 10 – Função imposta pela técnica de voltametria cíclica. [Adaptado de Bard, 2003,130].

A partir da resposta voltamétrica do eletrodo de trabalho é possível avaliar a reversibilidade de troca de carga que ocorre no mesmo. De acordo com Bard e Faulkner [Bard, 1980, 59] em sistemas eletroquímicos a reversibilidade pode ser compreendida como a facilidade em que o sistema (eletrodo e par redox) permite a reação direta de oxidação em uma varredura de potencial e, na varredura no sentido oposto do inicial, ocorre a reação de redução da espécie gerada na primeira etapa. Em eletrodos ou reações eletroquímicas em que esse processo é dificultado, ou não ocorre, frequentemente se classifica como quase-reversível ou irreversível [Brett, 1993, 131]

Os parâmetros associados à classificação do eletrodo são os que estão relacionados com as etapas de oxidação e redução das espécies em solução frente ao eletrodo. Dentre eles estão, por exemplo: a razão (unitária) entre a corrente de pico de oxidação e de redução, a diferença dos potenciais de redução e oxidação (próximos de 59mV/n) independentem da velocidade de

varredura e a corrente de pico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura (dado que o processo no eletrodo reversível obedece à equação de Randles-Sevcick). Na Fig. 11 pode-se ver as respostas voltamétricas de sistemas reversíveis (a), quasireversíveis(b) e irreversíveis (c). A resposta reversível do eletrodo pode ser rapidamente percebida a partir do voltamograma pois esse apresenta algumas características típicas como: diferença de potencial independente da velocidade de varredura e razão entre as intensidades dos picos próximos do valor unitário. Outros aspectos quantitativos podem ser obtidos do tratamento das correntes de pico em concordância com a equação de Randles-sevcick (Equação 3). Os voltamogramas indicados pela letra (b) e (c) apresentam irreversibilidade crescente por apresentarem desvios com relação aos indícios sugeridos como: maior separação dos picos com relação a  $59\text{mV}/n$  (onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos), separação dependente da velocidade de varredura e, razão entre as correntes anódicas e catódicas diferente de 1.

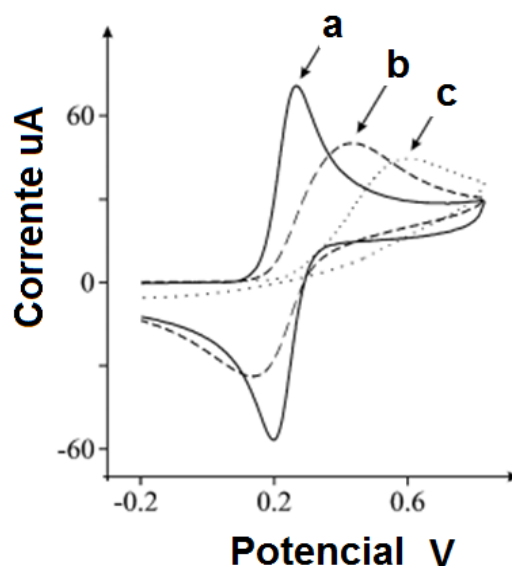


Figura 11 - Gráfico com o formato da perturbação de potencia de uma medida de voltametria cíclica e a resposta típica de um eletrodo reversível frente a um par redox. (a) Reversível, (b) quasi-reversível e (c) Irreversível. Adaptado de Browson [Browson, 2012, 132]

A resposta do eletrodo reversível obedece a equação de Randles-Sevcick:

$$i_p = \mp(2.686 \cdot 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (3)$$

Onde  $i_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o numero de eletrons envolvidos,  $A$  é a area ativa do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  é a difusividade das especies envolvidas ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração do par redox ( $\text{Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). A partir da equação pode-se obter diversas informações sobre o eletrodo e/ou sobre as espécies eo processo.

A técnica de voltametria cíclica permite a avaliação da reversibilidade do eletrodo a partir do tratamento de Nicholson para sistemas reversíveis ou quase-reversíveis [Nicholson, 1965, 133]. Na equação 4 pode-se ver a equação de Nicholson para a determinação da constante heterogênea de troca a partir dos parametros experimentais da voltametria cíclica.

$$\kappa^0 = \psi \left( \frac{k^0 \left[ \frac{\pi D n v F}{RT} \right]^{-0.5}}{\left( \frac{D_O}{D_R} \right)^{\alpha/2}} \right) \quad (4)$$

Onde  $\Psi$  é o parametro cinético que relaciona a constante heterogenea com os paramentos experimentais,  $D_O$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas ( $D_O = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $n$  é o numero de elétrons envolvido no processo,  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $v$  é a velocidade de varredura,  $R$  é a constante universal dos gases ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura ( $T = 298.15 \text{ K}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferencia de elétrons e  $D_R$  é a coeficiente de difusão das espécies reduzidas (sendo que os coeficientes das espécies oxidadas e reduzidas são considerados iguais).

A abordagem de Klinger e Kochi [Klinger, 1981, 134] propõe o método de avaliação em outro extremo de potencial para a resposta voltamétrica para sistemas irreversíveis. Nesse sentido a unificação de um método estendido para a abordagem dos valores extremos de separação de pico surgiu recentemente (em comparação com os outros métodos) com os trabalhos de Lavagnin et al. [Lavagnini, 2004, 135]. Em termos práticos a obtenção da constante heterogênea de carga a partir da técnica de voltametria cíclica pode ser relacionada com a seguinte equação:

$$\psi = \frac{(-0.06288 + 0.021X)}{(1 - 0.017X)} \quad (4)$$

Onde X é a diferença entre os potenciais catódicos e anódicos obtidos com o par redox com unidades de mV.

### **2.8.2. Espectroscopia de Impedância eletroquímica**

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em impor uma perturbação senoidal de pequena amplitude (5 a 10 mV) em um intervalo de frequência. A condição de pequena amplitude de perturbação é uma condição necessária para a realização da medida, pois garante que os dados serão obtidos de uma resposta (pseudo) linear com relação à perturbação. Dado o comportamento linear do sistema, o princípio da superposição esta presente em todo o intervalo da medida eletroquímica o sinal da perturbação (em potencial) e da resposta (em corrente) [Oppenheim, 1983, 136]. Na Fig. 12 pode-se ver o conceito da medida de impedância e uma resposta típica de um eletrodo ativo com relação a um par redox. Conforme se pode ver a resposta é não linear da corrente em função do potencial, entretanto ao aplicar uma perturbação senoidal de pequena amplitude da corrente em função do potencial pode-se aproximar à linearidade da resposta. As análises e caracterizações baseadas nas medidas de espectroscopia de impedância

eletroquímica são todas suportadas pela resposta linear da corrente em função do potencial.

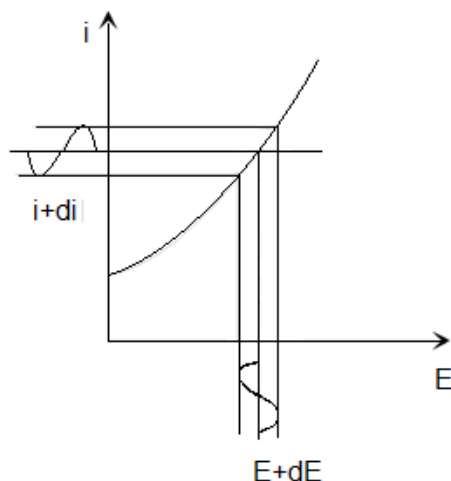


Figura 12 -(a) Formato da perturbação de potencial de uma medida de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os dados são obtidos a partir da razão entre o sinal de perturbação o sinal de resposta [Orazem, 2011, 137, Barsoukov, 2005, 138]. A razão assim obtida resulta em um numero complexo ( $Z = Z' + jZ''$ ) que corresponde à impedância da interface eletroquímica do eletrodo de trabalho. Frequentemente usa-se a representação gráfica para a caracterização do material. Os gráficos usuais são o gráfico de Nyquist e os gráficos de Bode. O primeiro é um gráfico isométrico em que o eixo das ordenadas corresponde à parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) e o eixo das abscissas à sua parte real ( $Z'$ ). Nesse caso, os dados não têm a indicação da frequência no gráfico e a representação gráfica exige que alguns pontos tenham a indicação da frequência. Nos gráficos de bode todos os pontos obtidos (numero complexo calculado em cada frequência) os sinais do módulo da impedância ( $Z'$  e  $Z''$ ) e sua fase ( $\theta$ ) são

representados nos eixos das ordenadas e as frequências (f) no eixo das abcissas.

O circuito equivalente corresponde ao sistema que modela a interface do eletrodo em solução. Considerando um eletrodo metálico há sempre um carregamento da interface com as cargas da solução e com avaliação do potencial poderá passar uma corrente pelo eletrodo. Os dois processos citados dependerão do tipo de eletrodo formado e das condições da solução (eletrólito de suporte, espécies, temperatura, etc). Com esses dois fatos iniciais de um metal em solução, o sistema pode ser representado por um circuito equivalente com uma resistência (resistência de transferência de carga) e um capacitor (dupla camada elétrica carregada) em série. Além disso, a concentração do eletrólito em solução pode ser modelada por uma resistência em série a esses dois. Havendo uma sonda redox no sistema, haverá um elemento no circuito correspondente a difusão dessas espécies em solução. No circuito equivalente, o elemento de Warburg representa a impedância decorrente do processo difusional das espécies redox [Warburg, 1899, 139; Taylor, 1995, 140]. Na figura 13 pode-se ver o gráfico de Nyquist da resposta típica de um eletrodo em relação a um par redox que podem ser modelados pelo circuito adaptado de Randles. Os dados foram simulados com do circuito de Randles [Randles, 1947, 141] onde R1 representa a resistência da solução, R2 a resistência de transferência de carga, Q o capacitor da dupla camada e W o elemento de Warburg. Nesse espectro em que as frequências mais altas se iniciam com os pontos da esquerda e as frequências menores em direção à direita. há o valor inicial da resistência da solução dado que nessa frequência a impedância do capacitor modificado que modela a dupla camada cai a zero. Com a redução da frequência, o semicírculo formado é a resposta típica em função da frequência do par RC em paralelo (formado pela resistência de transferência de carga e da capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo). Ao final do semicírculo, partindo-se da esquerda para a direita chega-se na resposta inclinada do elemento difusional. Essa resposta tem o coeficiente angular típico

de 0.5 e corresponde à difusão das espécies em solução. Sendo assim, a resposta do eletrodo em função da frequência apresenta, em cada região de frequência, uma resposta predominante de cada elemento do circuito equivalente. Vale ressaltar que a resposta do eletrodo por vezes apresenta elementos com constantes de tempo próximas, dificultando a discriminação da resposta de cada elemento.

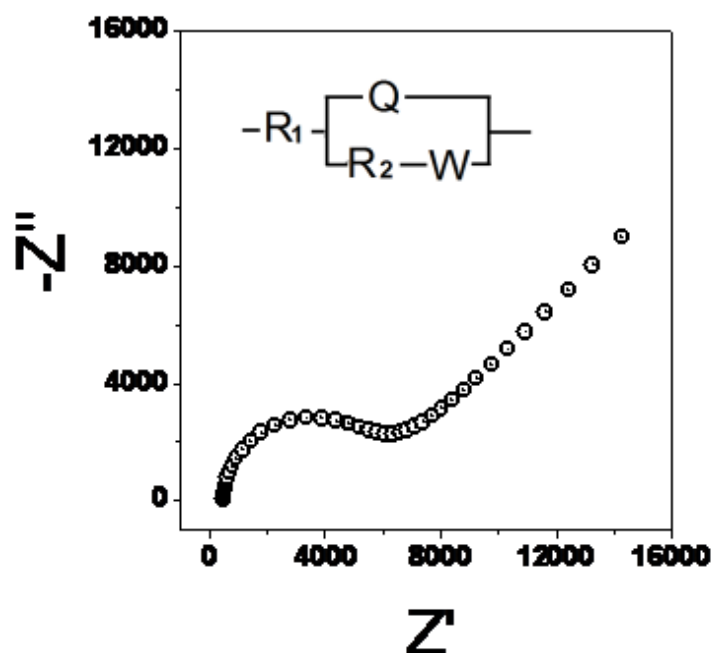


Figura 13 – (a) Diagrama de Nyquist de uma resposta típica de um eletrodo ativo em relação a um par redox. (b) Desenho do circuito de Randles.

Entretanto, o elemento que representa dupla camada elétrica sofre desvios em comparação com um capacitor ideal. Sendo assim é matematicamente corrigido por um elemento chamado CPE (Elemento de fase constante).

Devido a uma série de condições experimentais (rugosidade do eletrodo, heterogeneidade da superfície e da reatividade do eletrodo, porosidade, distribuições de corrente e de potencial no eletrodo, etc), em raras ocasiões a dupla camada elétrica se comporta idealmente. Sendo assim, os dados impunham que o elemento correspondente fosse matematicamente

reformulado para ajuste adequado da resposta de impedância. Diversos autores contribuíram para a evolução do elemento que corresponde ao CPE como Brug ET AL. [Brug, 1984, 142], Hsu e Mansfeld [Hsu, 2001, 143] e nos últimos anos os estudos de impedância têm mostrado que parte da origem físico-química do CPE pode ser causado também pela distribuição da resistência no material [Hischorn, 2010, 144].

Dado os ensaios utilizando a sonda redox ferro-ferri para a avaliação da reversibilidade do eletrodo, os dados de impedância foram ajustados com o circuito equivalente de Randles adaptado com o elemento CPE.

Ao fim de cada medida, sua validade é verificada por software com a transformada de Kramers-Kronig [Boukamp, 1995, 145]. A partir desse tratamento verifica-se a causalidade (cada sinal de resposta está relacionado com a respectiva perturbação), linearidade (assegurada com a pequena amplitude de perturbação) e estabilidade (o sistema não se altera com a realização da medida) do sistema durante a medida. Os dados obtidos podem ser ajustados por regressão complexa não linear [Boukamp, 1986, 146] para o modelamento da interface com um circuito equivalente. Vale ressaltar a não unicidade de um circuito equivalente para o ajuste aos dados experimentais. Isso faz com que a técnica seja complementada com outras para caracterização do material eletrodico.

A partir dos valores da resistência de transferência de carga foi possível obter a constante heterogênea do eletrodo com a seguinte equação [Bard, 1980, 130]:

$$k^0 = \frac{RT}{n^2 F^2 R_{ct} C} \quad (5)$$

Onde R é a constante heterogênea dos gases, T é a temperatura absoluta, n o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday, R<sub>ct</sub> é a resistência



de transferência de carga e  $C$  é a concentração das espécies das sondas redox.

### **2.8.3. Carga e descarga ou Cronopotenciometria de corrente constante.**

A técnica de carga e descarga pode ser definida, a rigor, como a medida do potencial em função do tempo sob corrente constante. Ou seja, ao eletrodo de trabalho será imposta uma corrente positiva e negativa entre um intervalo de tempo definido e, ao longo desse intervalo, será coletado o sinal de potencial em função do tempo. Considerando o reator um capacitor ideal, pode-se obter a capacitância específica do material que compõem o eletrodo. Em essência essa técnica foi utilizada na presente tese a fim caracterizar os efeitos do processo de produção dos nanotubos na capacitância dos mesmos.

Considerando a interface do eletrodo capacitivo imerso no eletrólito de suporte como um capacitor de placas paralelas pode-se calcular a capacitância do eletrodo conforme a seguinte equação:

$$C = \int_{t_0}^{t_f} i \frac{dt}{dE} \quad (4)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $i$  é a corrente,  $t$  é o tempo,  $E$  é o potencial e  $t_0$  e  $t_f$  é o tempo inicial e final, respectivamente. Ao dividirmos o valor encontrado com a massa obtém-se a capacitância específica do material.

### **2.8.4. Técnicas eletroanalíticas**

Considerando os processos no eletrodo para a finalidade de detecção eletroquímica é importante avaliar a interação entre o material eletródico e o analito. Os tipos de sensores eletroquímicos para a detecção podem ser classificados conforme o princípio que usa para quantificar a espécie em interesse (potenciométrico, voltamétrico, impedimétrico, condutométrico, etc). A presente tese descreve a aplicação dos filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados tratados a plasma para a detecção voltamétrica de

chumbo e amperométrica de glucose. Sendo assim será apresentada uma pequena revisão desses dois métodos.

Dado que a interface do eletrodo sempre apresenta o carregamento da dupla camada elétrica, a aplicação dos sensores eletroquímicos demanda de alguma técnica para redução ou atenuação do carregamento para limites de detecção cada vez menores. Ou seja, em baixas concentrações, o carregamento (capacitivo) pode se sobrepor ao sinal responsável pela detecção (Faradaico). Além disso, os processos faradaicos e capacitivos que ocorrem no eletrodo apresentam uma constante de tempo diferente da constante de tempo do sinal analítico. Enquanto o decaimento da corrente capacitiva tem o decaimento exponencial proporcional a  $e^{-t/RC}$  onde o  $t$  representa o tempo,  $R$  representa a resistência da solução e  $C$  o carregamento da dupla camada, a corrente faradaica é proporcional ao decaimento  $t^{-0.5}$ . Sendo assim o decaimento da corrente capacitiva em um eletrodo na presença de um analito é mais rápido que o decaimento da corrente faradaica. Na figura 14(a) pode-se ver o decaimento diferente das correntes em função do tempo em um passo de potencial. Pode-se perceber que o tempo de decaimento da corrente de carregamento da dupla camada é menor do que o tempo de decaimento da corrente faradaica. Além disso, o valor assintótico e o seu decaimento dependerá apenas do eletrólito de suporte, ao longo de uma varredura de potencial de um eletrodo. Sendo assim, enquanto o sinal faradaico varia em uma solução com a variação do analito, o sinal capacitivo mantém-se constante em uma solução com o eletrólito suporte inalterado. Pode-se ver na figura 14(b) o gráfico com o valor da corrente capacitiva e faradaica com a variação da concentração do analito. Pode-se perceber a variação linear da resposta da corrente em função da concentração do analito enquanto a corrente capacitiva se manterá constante (com o mesmo eletrólito de suporte). Nesse sentido à medida que se busca a detecção em concentrações cada vez menores, o valor da corrente capacitiva se sobrepõe ao valor da corrente faradaica. Com o intuito de se detectar em concentrações cada vez menores, as técnicas

eletroanalíticas surgiram em função das tentativas de eliminar outras influências intrínsecas dos materiais eletródios para limites cada vez menores de detecção. Assim, houve a necessidade do desenvolvimento da eletrônica para a aquisição de sinais, amostragem e tratamento dos dados que pudesse efetuar a subtração ou contornar a corrente de carregamento intrínsecas do eletrodo.

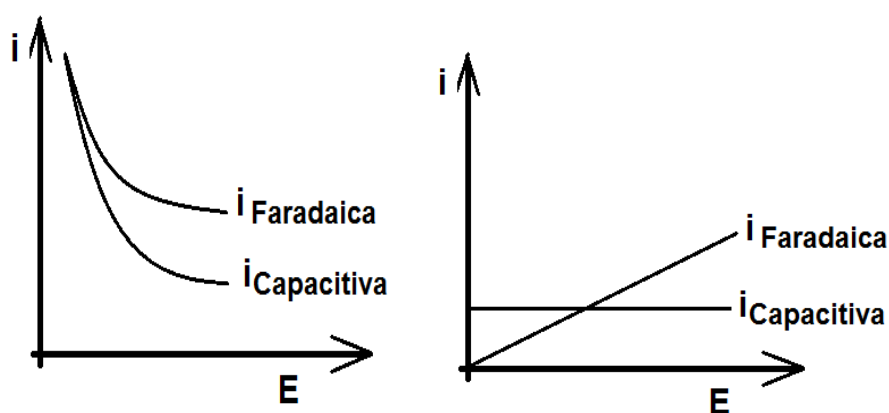


Figura 14 - Decaimento das correntes capacitivas e faradaica em função do tempo em um passo de potencial. Adaptado de Aleixo[Aleixo, 2003, 147; Lowinsohn, 2005, 148]

Originalmente, as técnicas eletroquímicas foram aprimoradas com eletrodos de mercúrio e sendo assim foi realizado o estudo de ajustar o formato da onda de perturbação de potencial para poder atenuar ou reduzir a corrente capacitiva. O nome de cada técnica advém do formato da onda e/ou do momento da coleta do sinal e mais recentemente outras técnicas voltametrias modernas estão em desenvolvimento para eletroanálise [Sher, 2004, 149; Keithley, 2011, 150].

Dentre algumas das técnicas clássicas estão: de escada ('Staircase'), onda quadrada, pulso diferencial e pulso diferencial normal.

Na figura 15 pode-se ver o formato da onda de escada no gráfico do potencial em função do tempo onde  $E$  corresponde ao potencial elétrico,  $t$  ao tempo,  $t_{medida}$  é o intervalo de tempo onde ocorre a amostragem e  $E_{inicial}$  e  $E_{final}$  correspondem aos potenciais inicial e final, respectivamente.

Conforme o nome, o potencial é aumentado em um passo e se mantém constante durante um intervalo de tempo até o próximo passo de potencial e esse passo se repetirá até o potencial final da medida. Nessa técnica, na parte final do passo é realizada a amostragem do sinal. Nessa região do passo de potencial o decaimento da corrente capacitiva já ocorreu e o sinal faradaico estará acima da corrente capacitiva. O sistema fará a amostragem em uma região com a minimização da contribuição do sinal capacitivo.

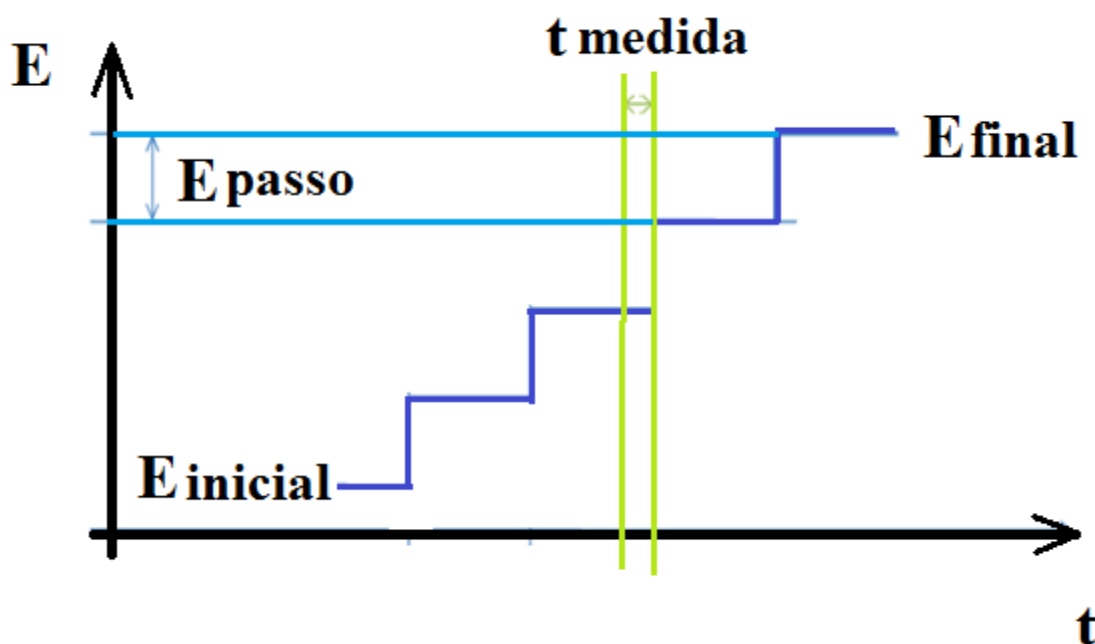


Figura 15 – Perfil da onda de voltametria de escada (“staircase”).

A técnica de onda quadrada é amplamente utilizada para detecção eletroquímica desde os anos 50 com o desenvolvimento do comutador de Kalousek e os estudos polarográficos de Barker [Kalou, 1946 , 151,

Barker,1952, 152] e desde então ela tem sido estudada para fins analíticos e até no estudo dos processos no eletrodo (mecanismos, adsorção, etc) [Osteryoung,1985 ,153; Mirceski ,2007 ,154].

No mesmo sentido da técnica anterior a grande contribuição da técnica é separar a corrente capacitiva da corrente faradaica ao longo da varredura de potencial. Além disso, tem a vantagem de impor passo de potencial menor do que o potencial inicial da varredura a fim de ampliar a distinção entre as correntes. A amostragem do sinal é coletada na parte final de cada passo (*lf* e *ir*) e são subtraídos um do outro. Esse passo a um potencial menor resulta em um menor tempo de detecção.

Na figura 16 pode-se ver o formato da onda de voltametria de onda quadrada e os parâmetros onde  $E$  corresponde ao potencial,  $t$  ao tempo,  $E_{passo}$  ao potencial do passo da varredura, *if* a amostragem no final superior da onda e *ir* a amostragem na parte inferior da onda. Os parâmetros importantes para o ajuste da onda são: frequência (Hz), a amplitude (mV) e passo do potencial (ou incremento de varredura). Nesse tipo de varredura há o processo acentuado do descarregamento capacitivo ao aplicar-se o potencial reverso da onda, dado que os processos do eletrodo se mantêm. A varredura final é obtida a partir da subtração da corrente no passo direto (no sentido da varredura) e no passo reverso (contrario ao sentido de varredura) resultando na subtração da contribuição capacitiva.

Nessa técnica há a complexidade adicional decorrente do ajuste do parâmetro da amplitude para otimizar o processo e assim obter a maior razão sinal-ruído ao longo da medida.

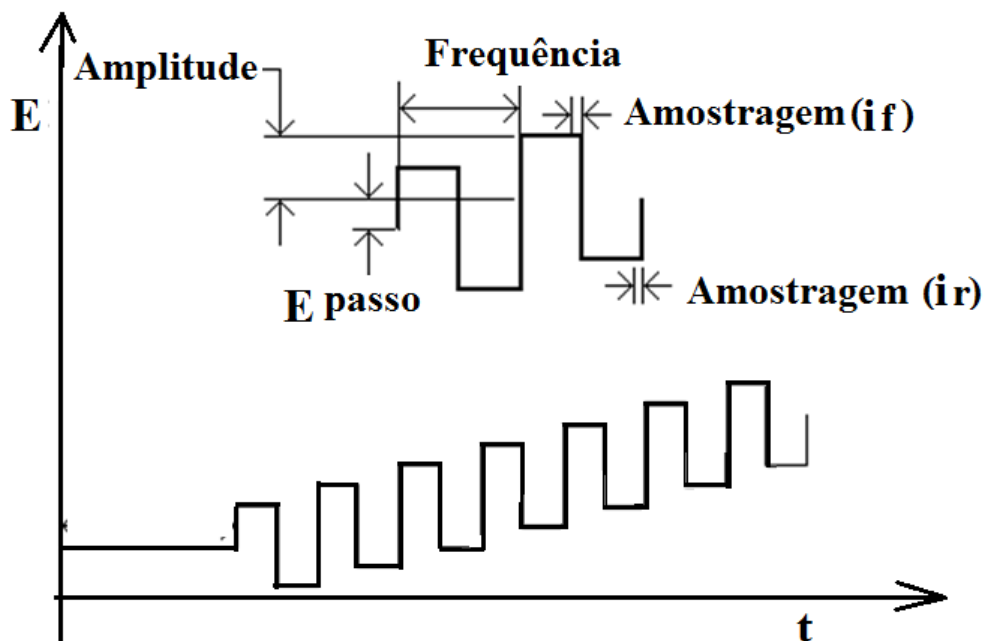


Figura 16 - Formato da onda da voltametria de onda quadrada.

Assim como as técnicas acima, a voltametria de Pulso diferencial é largamente utilizada em diversos tipos de eletrodos e analitos.

Na figura 17 há o desenho do formato da onda de potencial com os pontos de amostragem (denominados na figura como tempo de base e tempo de medida). Os parâmetros da onda de pulso diferencial são: velocidade de varredura, tempo de modulação e amplitude.

A técnica consiste em aplicar um passo com amplitude constante na varredura de potencial. A resposta final é produto da subtração da amostragem antes do passo (tempo de base) e no final do passo (tempo de medida). Sendo assim pode-se realizar o ajuste do tempo de modulação para que a contribuição capacitiva seja subtraída em cada etapa do passo de potencial resultando no aumento residual do sinal faradaico.

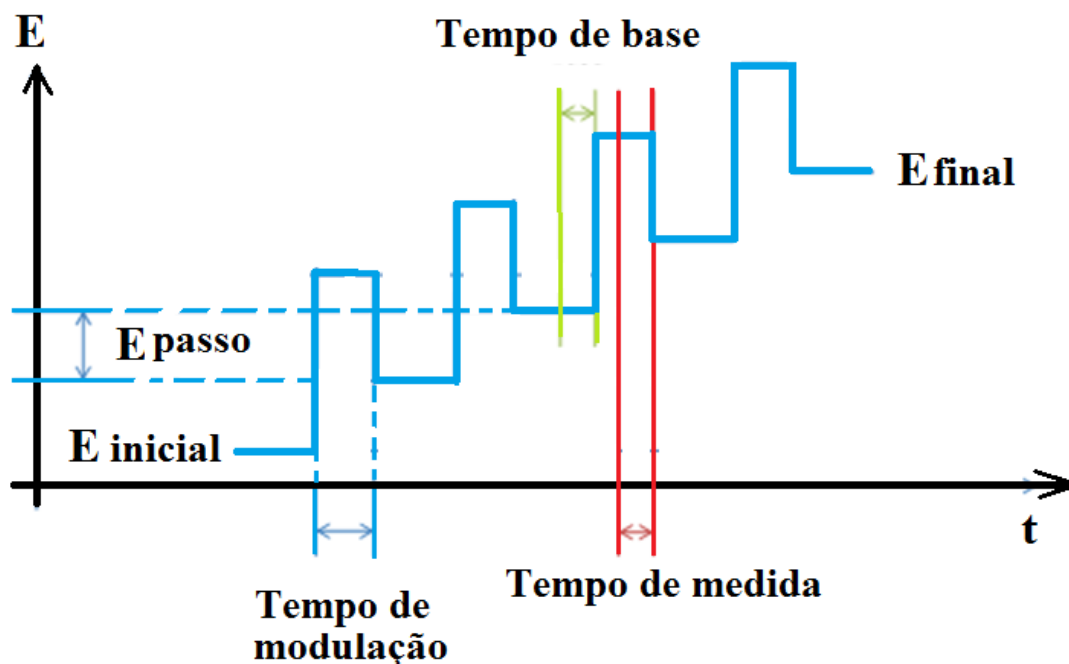


Figura 17 – Formato da onda de pulso diferencial são: velocidade de varredura, tempo de modulação e amplitude.

A técnica de pulso diferencial é uma técnica essencialmente analítica [Wang, 2006, 155] e foi utilizada nessa tese para verificar a detecção do eletrodo VACNT-GO na detecção de metais pesados (especificamente o chumbo). Sendo assim a técnica consiste em realizar a varredura de potencial com um formato de onda pulsada em degraus específicos e com a coleta do sinal em tempos onde já houve a queda da corrente capacitiva.

Em paralelo ao desenvolvimento das técnicas eletroanalíticas foi desenvolvida a metodologia do *stripping* para atingir níveis de detecção reduzidos. Nesse processo a estratégia consiste em, inicialmente, impor ao eletrodo de trabalho um potencial para reduzir o analito no eletrodo de trabalho. Em uma etapa posterior é realizada a varredura de potencial a partir do eletrodo de trabalho para potenciais onde ocorre a redissolução do analito para a solução. O sinal

obtido no domínio da corrente é (entre outros fatores) proporcional à concentração do analito.

Inicialmente aplicado para os métodos polarográficos (com os eletrodos de mercúrio), o processo de eletrodeposição forçada consiste em aplicar um potencial de redução do analito no eletrodo de trabalho a fim de, posteriormente, ampliar o sinal durante a redissolução do analito. Sendo assim, esse processo permite a detecção de limites com ordens de grandezas menores que sem ele. Parâmetros de fácil controle como a agitação da solução (para aumentar a chegada dos analitos ao eletrodo de trabalho) ou o aumento do tempo de deposição podem ser ajustados para otimização das melhores condições experimentais.

Na figura 18 pode-se ver a variação do potencial elétrico do eletrodo de trabalho em função do tempo com as seguintes etapas: entre o tempo inicial e o tempo T1 temos um período de condicionamento do eletrodo, entre T1 e T2 há o período de potencial negativo em que há a reação de redução do analito na superfície do eletrodo e a sua acumulação, um intervalo de equilíbrio entre os tempos T2 e T3 e por fim, a partir do tempo T3 a varredura de potencial para a oxidação do analito para sua quantificação. Na figura há as indicações das reações de oxidação e reação com os seguintes símbolos: M representando a espécie reduzida,  $M^{n+}$  como a espécie oxidada em solução,  $e^-$  representando o elétron e n a sua quantidade,

Dado a simplicidade das etapas necessárias para o stripping das amostras, com frequência essa estratégia é associada com as técnicas analíticas citadas anteriormente. A associação das técnicas amplia a sensibilidade das técnicas analíticas devido à quantidade de analito depositada durante a etapa de deposição poder gerar um elevado sinal em corrente, que é relacionado com a concentração das espécies presentes na solução, e a manutenção da corrente capacitiva ao longo da varredura de stripping.



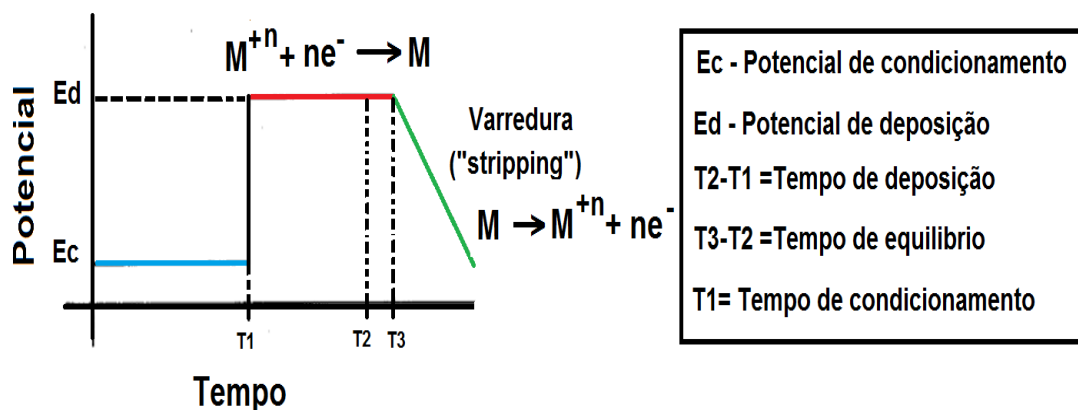


Figura 18 – Gráfico da variação de potencial para a técnica de adsorção e *stripping*.

Os eletrodos utilizados originalmente para os estudos iniciais para os efeitos do Stripping foram os eletrodos de mercúrio com diversos analitos como metais pesados Pb, Cd, As, etc. [Lingane, 1943, 156], fármacos como penicilina, streptomina, etc. [Page, 1948, 157; Levy, 1946, 158], moléculas com atividade biológica como DNA, Dopamina, etc. [Paleček, 1968, 159], etc.

Desde o seu desenvolvimento inicial, o processo de stripping associado com as técnicas eletroanalíticas foram mantidos para o estudo de detecção eletroquímica com diversos tipos de eletrodos [Figueiredo filho, 2010, 160, Marcolino Junior, 2010, 161]. Em específico, para os materiais carbonosos, temos uma grande variedade de exemplos como diamante dopado com boro [Batista, 2010, 162], microeletrodos de fibra [Baranski, 1986, 163], , eletrodos modificados com NTC [Janegitz, 2009, 164], grafeno [Wu, 2011, 165], etc.

## 2.9. Discussão eletrodo/capacitor

Nos últimos anos a demanda por energia estimula a pesquisa em todas as áreas relacionadas (geração, transmissão, conversão, armazenamento, etc). Nesse contexto, a demanda do setor energético tem favorecido o desenvolvimento e estudo de novas matérias como polímeros [Snook, 2011, 166], óxidos metálicos [Lokhande, 2011, 167], hidróxidos metálicos [Jiang, 2011, 168], baterias de alta temperatura [Hojong, 2012, 169], materiais

híbridos [Lang, 2011, 170], etc. Em relação à utilização dos materiais carbonosos nessa área, o armazenamento de energia com os capacitores de dupla camada elétrica (CDCE) estão em grande desenvolvimento desde sua concepção, com o início dos estudos eletroquímicos até a primeira patente com capacitores eletrolíticos de baixa voltagem [Becker, 1957,171].

Nesse sentido, os eletrodos capacitivos apresentam propriedades muito atrativas como: inércia e estabilidade química, elevada área superficial, alta condutividade elétrica e baixo custo [Conway, 1999, 172]. Sendo assim, diversos materiais carbonosos são estudados para os CDCE como: negro de fumo (“Carbon Black”) [Kossyrev, 2012, 173], fibra de carbono [Zhou, 2014, 174], fulerenos [Schon, 2013, 175], “Carbon anions” [Mcdonough, 2012, 176], e mais recentemente as respostas obtidas pelos nanotubos de carbono [Cheng, 2012, 177; Hahm, 2012, 178] e grafeno [Yoo, 2011,179]. A diversidade de trabalhos relacionados aos dispositivos de capacitores eletroquímicos se diversifica ainda mais se for combinada com os recentes avanços dos líquidos iônicos para essa finalidade [Lin, 2011, 180].

Dentre as técnicas para a avaliação da capacitância dos materiais as mais utilizadas são as técnicas de voltametria cíclica e carga e descarga sendo que a ultima é reconhecida como a técnica mais confiável, pois, nesse caso os eletrodos são avaliados em modo de operação similar à aplicação final.

Na técnica de carga e descarga é realizada a imposição de uma corrente constante (de carregamento e descarregamento) ao eletrodo enquanto o potencial é o sinal de resposta coletado pelo equipamento. A capacitância do material é obtida a partir do produto da corrente pelo tempo de carregamento e dividido pelo intervalo de potencial. O eletrodo pode ser modelado como um dos lados do capacitor que é carregado com os íons do eletrólito e sua capacitância é proporcional à área carregada. Nesse sentido os materiais carbonosos apresentam características que favorecem sua aplicação como a

elevada área superficial, baixa densidade específica, inércia química e baixo custo.

Com relação aos NTC e grafeno diversos trabalhos conseguiram produzir grafeno no momento do crescimento do nanotubo. Stoner *et al.* [Stoner, 2011, 181] conseguiu uma esfoliação parcial dos nanotubos durante o processo devido à inserção de amônia durante o crescimento. Posteriormente o mesmo autor [Stoner, 2012, 182] obteve uma correlação direta entre a densidade de bordas e a capacitância gravimétrica dos materiais carbonosos. Esse mesmo trabalho é suportado por outros estudos que avaliam o processo da esfoliação dos nanotubos e confirmam o aumento na capacitância específica [Wang, 2011, 183, Wang, 2012, 184].

Na presente tese foi estudada a resposta eletroquímica dos filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados e esfoliados por plasma para a aplicação de capacitores de dupla camada elétrica sendo que os fatores experimentais do crescimento foram relacionados com a capacitância específica do filme.

## **2.10. Medidas eletroquímicas em célula microvolumétrica com eletrodos de VACNT-GO**

Recentemente com os avanços da microeletrônica e desenvolvimento de novos materiais e técnicas de fabricação há uma tendência na construção de sistemas de detecção com menor consumo de energia, potência, possibilidade de análise *in locu*, com potencial para confiança e segurança de sistemas de bancada. Apesar de haverem estudos em micro volumes há mais de duas décadas [Wihigtan, 1988, 185; Kashyap, 1998, 186; Erhfeld, 2003, 187], nos últimos anos houve um crescente número de trabalhos relacionados a análises em sistemas miniaturizados, chamados uTas (*micro total analysis systems*) [Reyes, 2002, 188] e, sistemas de dimensões reduzidas buscando análises completas, chamados Lab-on-a-chip [Nyholm, 2005, 189 ], lab-on-a-paper [Dungchai, 2009, 190], etc.

Com a evolução das tecnologias de microfabricação com grande resolução espacial, atualmente é possível produzir sistemas inertes, por exemplo de polidimetil siloxano [Anderson, 2000, 191], com reduzido volume e principalmente de baixo custo.

Os estudos com a redução de volume em sistemas eletroquímicos é um aspecto estudado há muito tempo em diversos tipos de sistemas com princípios distintos como: análise em fluxo [Rocha, 2011, 192], Eletroforese capilar [Blanes, 2013, 193; Lopes, 2011, 194; Wang, 2009, 195], Cromatografia líquida de alto desempenho [Acworth, 1997, 196; Kissinger, 1978, 197], etc. Seguindo a tendência de desenvolvimento de sistemas de baixo custo, tem ocorrido o estudo de sistemas de baixo custo [Paixão, 2009, 198; Daniel, 2009, 199; Figueiredo filho, 2012, Coltro, 2010, 200], sistemas descartáveis [Carvahal, 2010, 201; paixão, Merkoçi, 2007, 202, Konrad, 2002, 203], eletrodos interdigitados [Daniel, 2003, 204; Niwa, 1990, 205; Morita, 1997, 206], língua eletrônicas [Winqvist, 1997, 207], nariz eletrônico [Stetter, 2001, 208], sistemas para “point-of-care” [Gubala, 2011, 209], etc

Como um exemplo do potencial de fabricação de sistemas eletroquímicos descartáveis, Figueiredo-Filho ET AL. [Figueiredo filho, 2013, 210] construiu um sistema de baixo custo para detecção de metais pesados (Cd e Pb) a partir de uma placa de circuito. Nesse estudo os autores utilizando o eletrodo de bismuto detectaram os metais pesados em amostras de efluentes com concentrações confirmadas por espectrometria de absorção atômica.

Diversos trabalhos estudaram a associação de sistemas eletroquímicos de pequenas dimensões utilizando materiais carbonosos como diamante dopado com boro [Hutton, 2011, 211], Nanotubos de carbono [Crevilen, 2009, 212; Pumera, 2006, 213] e Grafeno [Chua, 2011, 214]. Por fim vale ressaltar a promissora e estimulante área em desenvolvimento da integração de sistemas eletroquímicos de pequenas dimensões como uma parte do avanço da área de

microfluidica (com previsões de mercado de U\$3.5 bilhões para o ano de 2018 [Markets and Markets<sup>®</sup>,2013, 215 ].

Conforme visto em trabalhos anteriores do filme de VACNT-GO os efeitos do plasma tornam a superfície superhidrofílica com relação à água [Ramos, 2011, 216; Ramos, 2011, 217]. Sendo assim, o eletrodo é testado em uma condição em que uma pequena quantidade de líquido é necessária para cobrir uma grande área. Na presente tese foi montada uma célula eletroquímica microvolumétrica com os eletrodos de VACNT-GO.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Obtenção dos filmes de VACNT-GO

Os filmes de VACNT-GO foram obtidos sobre substratos de titânio grau 2 (titânio puro) ou de titânio grau 5 (liga Ti6Al4V), a partir da técnica de deposição química da fase vapor em um reator de plasma de micro-ondas.

Inicialmente o substrato de titânio é lixado (lixa 600) e colocado em um forno a 723K por 10 minutos, ao ar, para a formação de uma camada de oxi-nitreto de titânio que funciona como barreira de difusão do metal catalisador (Fe, Ni, Co, etc). Posterior a essa etapa, foi depositado por evaporação um filme de 12 nm do metal catalisador (Fe ou de Ni) [Auto 306 EB3 Multihearth Electron Beam Source – laboratório de Células Solares do LAS/INPE].

Os substratos posicionados no interior do reator em mais de uma amostra por vez. O reator é aquecido externamente por uma resistência de tungstênio até 573K. Na figura 19(a) pode-se ver a fotografia do reator de microondas utilizado para a obtenção das amostras de nanotubos de carbono e na figura 19(b) pode-se ver o desenho esquemático da câmara do reator.

A partir dessa temperatura liga-se o magnetron para a geração do plasma e faz-se a inserção, por 5 minutos, de  $N_2$  e  $H_2$  com os fluxos de 10 sccm e 90 sccm, respectivamente. Essa etapa permite a formação das partículas catalisadoras que permite a formação dos nanotubos de carbono. Depois dos 5 minutos iniciais há adição da fonte de carbono para crescimento dos nanotubos (14 sccm de  $CH_4$  até 1023 K a pressão de 4kPa). O crescimento dos nanotubos é realizado por 1 minuto [Antunes, 2006, 218].

Após o crescimento dos filmes o reator é desligado e os gases são interrompidos para o resfriamento em vácuo. Ao atingir a temperatura ambiente as amostras são retiradas do reator para o tratamento a plasma de oxigênio.

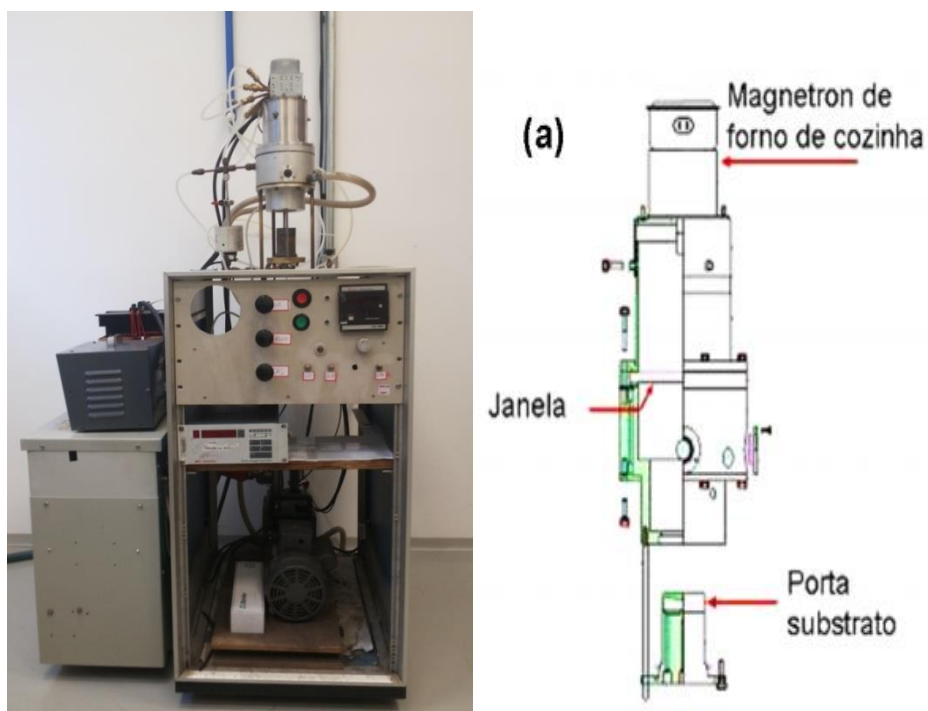


Figura 19 – Reator de deposição química de vapor assistida por microondas

Para o tratamento a plasma de oxigênio, as amostras são colocadas no reator de plasma de oxigênio para o processo de funcionalização e esfoliação dos nanotubos de carbono. Na figura 20 pode-se ver os reator de plasma de oxigênio mostrando a bomba de vácuo mecânica e a câmara onde são posicionadas as amostras.

Depois de preparadas as amostras são tratadas por plasma DC pulsado com pico de 700V à frequência de 20kHz e uma duração de pulsos de 45% do período total. A câmara foi preenchida com oxigênio com fluxo de oxigênio de 1sccm mantendo-se a pressão da câmara em  $1,1 \times 10^{-1}$  Torr. O tratamento teve a duração de 2 minutos.





Figura 20 – Reator de plasma de oxigênio para funcionalização e esfoliação de nanotubos de carbono verticalmente alinhados.

### **3.2. Caracterização dos filmes de VACNT-GO**

Os filmes de VACNT – GO foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM 5310 VPI). As imagens de alta resolução foram realizadas por microscópio de alta resolução (FEI Inspect F50) instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). As medidas de energia dispersiva de raios-X foi realizada com o sistema Brucker 129 EV.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman (Modelo Renishaw 2000) com laser de argônio como fonte de excitação e comprimento de onda de 514,5 nm.

### **3.3. Caracterização eletroquímica e aplicações do VACNT-GO**

Os filmes produzidos conforme descrito na seção anterior foram caracterizados por técnicas eletroquímicas convencionais como voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica, carga e descarga e, para a detecção eletroquímica, técnicas analíticas como voltametria de pulso diferencial. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: o eletrodo de referência comercial (Metrohm) de Ag/AgCl (3M), um fio de platina pura com o papel de contra eletrodo e o filme de VACNT-GO como eletrodo de trabalho. Todas as medidas foram realizadas com o potenciostato comercial (Autolab). Antes de todas as medidas de detecção, a célula eletroquímica e as vidrarias foram submersas em solução de ácido nítrico (2M) a fim de evitar possíveis contaminações.

As técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica com o par redox conhecido (Ferri/ferrocianeto de potássio) foram utilizadas para a caracterização inicial da reversibilidade do eletrodo. A técnica de carga e descarga foi realizada para a caracterização do eletrodo como material capacitivo de acordo com o processo de crescimento do filme. A técnica de amperometria foi utilizada para o teste de detecção da glucose em meio alcalino e, a técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada para a detecção do chumbo com os eletrodos de VACNT-GO. Todas as medidas foram realizadas em um suporte de teflon com O-ring, expondo o eletrodo à área de  $0.27\text{cm}^2$ .

### **3.4. Detecção eletroquímica de Chumbo.**

Os eletrodos de VACNT-GO foram utilizados para a detecção de chumbo em meio de acetato (pH 4.5) com a técnica de “stripping” por pulso diferencial. Foi utilizado o potencial de deposição de  $-1.2\text{V}$  (VS. Ag/AgCl(3M)) por 300 segundos em uma célula sob agitação de 900 rotações por minuto. As medidas foram coletadas entre o intervalo de potencial entre  $-1.2\text{V}$  a  $-0.2\text{V}$ .

com amplitude de modulação de 0.4V, tempo de modulação de 2 s e intervalo de tempo de 0.2 segundos. O potencial de dessorção de +0.7V foi aplicado durante 360s sob agitação para remover o analito residual.

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e foram utilizados sem purificação anterior.

As soluções utilizadas eram preparadas no mesmo dia com água tratada em sistema mili-Q (18MΩ/cm). Todos os frascos e recipientes foram lavados com ácido nítrico 2M para evitar a contaminação.

Um pHmetro independente (703 pH meter, Autolab) foi utilizado para o monitoramento das condições das soluções. As soluções tampão foram utilizadas com acetato de sódio e ácido acético. A solução de  $Pb^{2+}$  foi preparada a partir da solução estoque  $1000\text{ mg.L}^{-1}$  calibrado por ICPMS (quimlab).

Para a curva de calibração foi utilizado o método da adição padrão para a determinação da corrente de pico e a correção do Background [Sonthalia, 2004, 219, Bond, 1979, 220]. O limite de detecção foi obtido com 10 medidas da solução padrão [Currie, 1999, 221; Long, 1983, 222] para obtenção da corrente de fundo.

### **3.5. Detecção de Glucose.**

As medidas de detecção da glucose foram realizadas com os nanotubos de carbono crescidos a partir de outro catalisador. Foi utilizada uma solução alcoólica de nitrato de cobalto hexahidratado (3.5mM) gotejada sobre o substrato de titânio previamente oxidado em mufla. Nesse processo a evaporação do álcool deixa um resíduo do sal de cobalto na superfície do substrato. As amostras são então posicionadas no interior do reator para o mesmo processo de crescimento e posterior tratamento a plasma. Os filmes assim crescidos foram utilizados para a detecção de D(+)-glucose em meio

alcalino (0.1M de NaOH) por amperometria. Foram realizadas adições de 1mM a cada 60 segundos.

### **3.6. Construção da célula delgada.**

Para a construção de uma célula volumétrica com volumes reduzidos foi realizado o projeto do contra eletrodo da célula em um software para confecção de circuitos elétricos [Cad soft Eagle PCB, 223]. Sendo assim foi possível a produção de 8 peças com as trilhas de cobre para posterior niquelação e recobrimento com ouro.

Em seguida a placa foi submersa em uma solução detergente e desengraxante (NaOH 3%) para limpeza da trilha de cobre por 15 minutos seguido de enxague intenso. Em seguida a placa foi submersa alguns segundos em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10%) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1%) para a desoxidação da trilha de cobre. Por fim o níquel foi eletrodepositado a partir da solução de Watts (NiSO<sub>4</sub> -200g/L ; NiCl<sub>2</sub> 40g/L e Acido bórico 40g/L) por 15 minutos com a tensão de 2V e 0.36A).

Na etapa posterior o filme de ouro foi depositado a partir de uma solução de KAu(CN)<sub>2</sub> (68,2 %); fornecido pela Degussa<sup>®</sup>. O processo de deposição foi realizado por 4 minutos com o contra eletrodo de titânio platinado e após esse período a peça foi exposta por 1 minuto em água a 70° C.

O contra eletrodo de ouro foi utilizado para a construção da célula com o eletrodo de VACNT-GO para avaliação com uma sonda redox conhecida (Ferri/ferrocianeto).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente os filmes de VACNT crescidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura [JSM 5310 VPI] e o microscópio de alta resolução (FEI Inspect F50) para identificar o processo de esfoliação promovido pelo plasma de oxigênio.

Na figura 20 pode-se ver a imagem dos VACNT assim como crescidos e na Figura 21 a imagem após o ataque pelo plasma de oxigênio. A imagem de alta resolução mostra um dos nanotubos esfoliados.

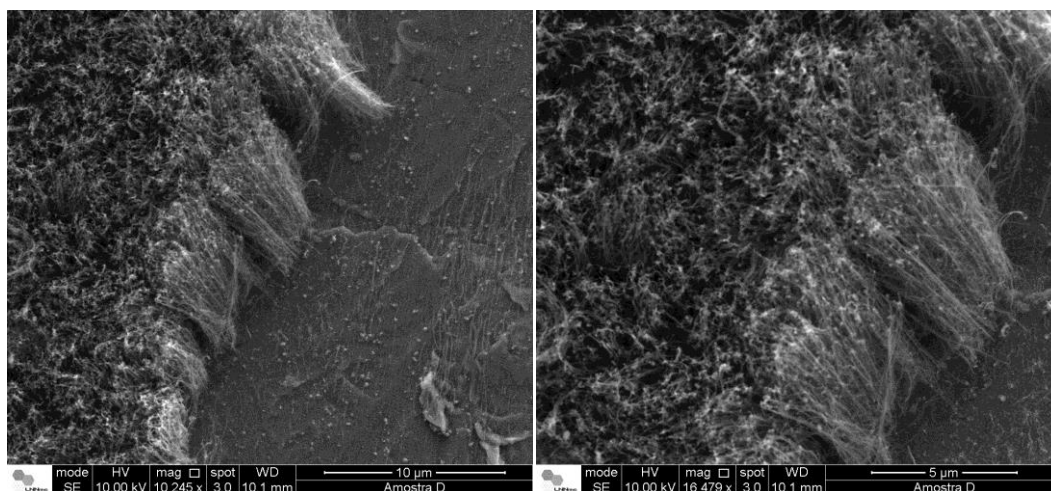


Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de VACNT.

A formação do óxido de grafeno nas extremidades dos tubos, após o tratamento a plasma de oxigênio, sugerem um efeito de concentração de campo nessas regiões, em meio ao plasma, provocando assim maior ataque das espécies reativas do gás nestas extremidades.

Pelas imagens da Fig. 21 pode-se perceber o carregamento da superfície devido ao fato do óxido de grafeno formado na superfície ser menos condutor que o nanotubo.

Em maior resolução (Figura 21(b)) pode-se ver a transparência das folhas de grafeno formadas a partir do nanotubo de carbono.

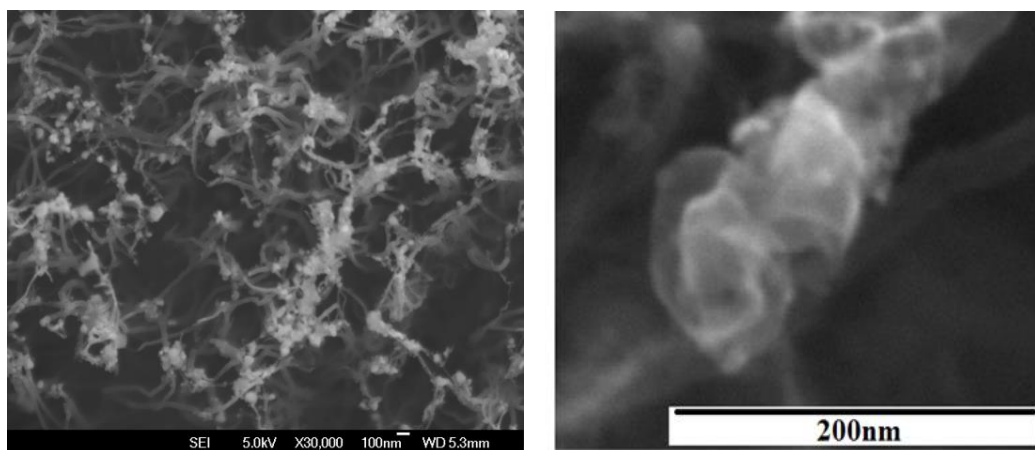


Figura 22 - imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução da amostra de VACNT após o tratamento de plasma de oxigênio. Detalhe do efeito do plasma

#### 4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

Posterior à caracterização por microscopia eletrônica de varredura, os filmes de VACNT e VACNT-GO foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman com laser de excitação com comprimento de onda de 514,5nm. Na figura 22 é possível ver o espectro de espalhamento Raman de primeira e segunda ordem dos filmes antes e depois do tratamento de plasma de oxigênio.

Nos espectros obtidos são encontradas as assinaturas referentes aos materiais gráfiticos com as bandas de primeira ordem (Bandas G em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , D em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , D' em  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) e de segunda ordem (Bandas G' em  $2705\text{ cm}^{-1}$ , D+G em  $2945\text{ cm}^{-1}$ , 2G em  $3176\text{ cm}^{-1}$  e 2D'  $3244\text{ cm}^{-1}$ ).

O sinal de primeira ordem em  $1350\text{cm}^{-1}$  (Banda D) é relacionado ao modo de respiração dos átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^3$  e com a distorção da rede ou desordem devido aos defeitos. O sinal de origem da banda G é proveniente do estiramento tangencial ao plano das ligações carbono-carbono (no plano do grafeno). Nesse sentido a razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) possibilitam quantificar relativamente o grau da desordem presente nos nanotubos de carbono.

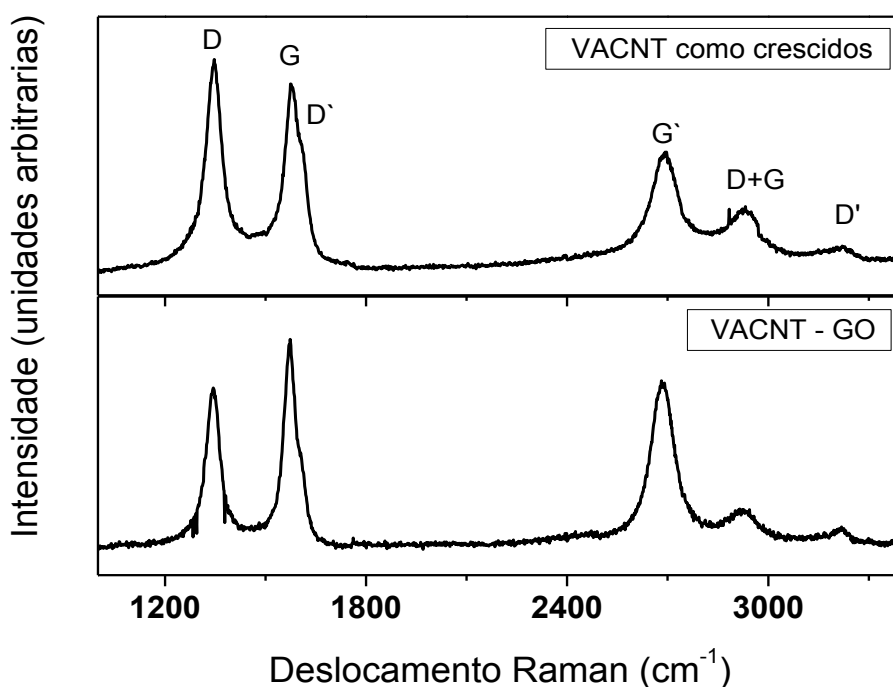


Figura 23 – Espectro de espectroscopia de espalhamento Raman das amostras de VACNT e VACNT-GO.

Assim como a banda D, a Banda D' decorre do fenômeno de dupla ressonância, onde dois eventos de espalhamento consecutivos (um elástico decorrente da resposta de um defeito e outro inelástico decorrente da emissão

ou absorção) resultam no aumento da intensidade ressoante [Reich, 2000, 224].

A origem das bandas G em  $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ), D em  $1350\text{ cm}^{-1}$ , D' em  $1620\text{ cm}^{-1}$  e G' em  $2705\text{ cm}^{-1}$  são interpretadas de acordo com os trabalhos anteriores [Brar, 2002, 225, Ramos, 2011, 226, Dresselhaus, 2005, 227; Antunes, 2006, 228; Antunes, 2007, 229].

A deconvolução dos espalhamentos de primeira ordem onde as bandas D e G são ajustadas em funções Lorentzianas e as bandas D', as bandas em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$  e em  $1510\text{ cm}^{-1}$  são ajustadas por funções gaussianas para o cálculo das razões das bandas ID e IG.

Conforme explicado por Ramos ET AL. [Ramos, 2011, 230] o tratamento a plasma de oxigênio reduzem a razão Id/Ig e aumentam as bandas em  $1250$  and  $1510\text{ cm}^{-1}$ . Conforme crescidos, os filmes de VACNT apresentam a razão ID/IG maior do que 1 relacionado à estrutura defeituosa nas pontas fechadas nos nanotubos. A redução da razão ID/IG pode ser relacionada com a abertura das pontas identificadas na microscopia eletrônica de alta resolução (Figura 21(b)).

Em diversos trabalhos há a associação da banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  aos modos isolados ou deconvoluidos iTA, LA or LO próximos ao ponto K. O sinal em  $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a funcionalização da terminação de oxigênio na superfície do eletrodo [Hou, 2008, 231]. Além disso, no tratamento a plasma, há a funcionalização das partes esfoliadas. Na segunda ordem há um aumento da banda G' depois do tratamento a plasma, sugerindo maior ordenamento em menor escala o que evidencia a esfoliação dos nanotubos em folhas de grafeno.



### 4.3. Caracterizações eletroquímicas

Após a caracterização inicial dos filmes de VACNT-GO os eletrodos foram avaliados pela técnica de voltametria cíclica, para avaliar a reversibilidade dos filmes de VACNT-GO em 5mM de ferricianeto de potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) em 1M de  $KCl_{(aq)}$ , como eletrólito de suporte.

Os potenciais de oxidação e de redução das espécies foram de +0.3V e +0.24V (VS.  $Ag/AgCl(3M)$ ), respectivamente.

Na figura 23 pode-se ver o voltamograma obtido nas condições citadas. Foram realizadas medidas com velocidades crescentes de varredura a partir de  $10mV.s^{-1}$  a  $200mV.s^{-1}$ . A figura não passou por nenhuma correção após as medidas.

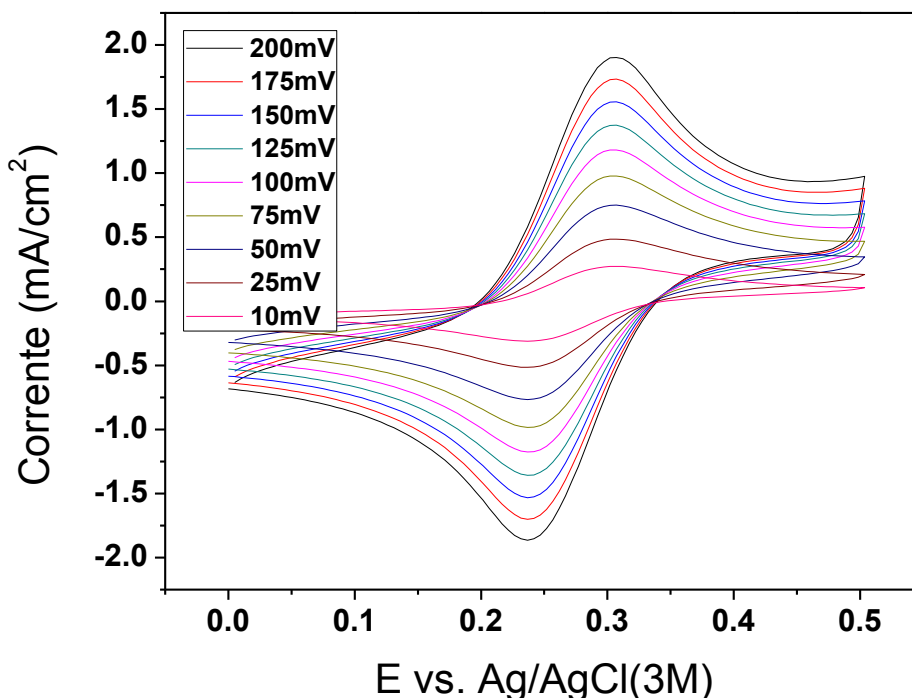


Figura 24 – Voltametria cíclica da resposta dos filmes de VACNT e VACNT-GO.

Conforme pode-se ver na figura 23 os potenciais de pico tiveram pouca variação em função da velocidade de varredura. As correntes de pico anódico e catódico foram selecionados para avaliar a sua linearidade com relação à variação da velocidade de varredura.

Na figura 24 pode-se ver o gráfico dos picos dos potenciais anódicos e catódicos obtidos a partir da voltametria cíclica dos eletrodos de NTCVA-GO. Percebe-se a linearidade das respostas em função da raiz da velocidade de varredura. Isso confirma o controle difusional na respostas do eletrodos, ou seja, revela a mínima limitação na troca de carga dos eletrodos.

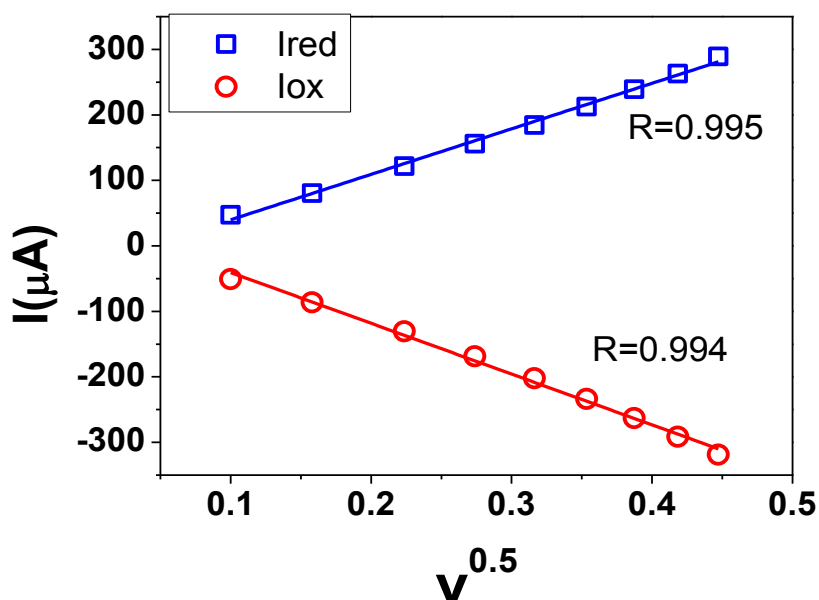


Figura 25 – Gráfico com a corrente de pico de oxidação e redução dos eletrodos de VACNT-GO.

As condições obtidas mostram a reversibilidade do eletrodo de VACNT-GO com relação ao par redox citado. O coeficiente angular das curvas anódica e catódica são de  $6.95 \cdot 10^{-4} \text{ A}(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{0.5}$  e  $7.75 \cdot 10^{-4} \text{ A}(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{0.5}$ , respectivamente. A área determinada a partir do coeficiente angular das curvas corresponde a 85% da área total. Esse valor obtido revela a grande área ativa dos eletrodos de

NTCVA-GO. A relação da área ativa do eletrodo tem consequências diretas na relação entre o sinal e o ruído em medidas eletroanalíticas. A fim de comparação, pois, conforme sabe-se, outros eletrodos reconhecidos apresentam valores muito menores como: diamante dopado nanocristalino (27%) [Hernando, 2009, 232] ou grafite (20%) [Ryu, 2014, 233]. Os valores de área eletroquimicamente ativa tem dependência de fatores intrínsecos a todos os eletrodos como defeitos, contornos, heterogeneidade, rugosidade, penetração ou não do líquido etc. sendo que a determinação exata é um assunto aberto e discutível em todos os trabalhos, sendo inclusive dependente da técnica utilizada (voltametria, cronoamperometria, capacitância diferencial, etc) [Trasatti, 1992, 234]. Além da área ativa ser um aspecto importante por potencializar a resposta e sensibilidade do eletrodo deve-se observar que o valor não é necessariamente associado à alta cinética do eletrodo. Ou seja, o eletrodo pode apresentar uma área ativa maior que a área geométrica e apresentar um baixo valor de constante heterogênea de troca de carga.

Em um estudo específico com relação a eletrodos de nanotubos de carbono alinhados e aleatoriamente distribuídos (na posição horizontal) oxidados por via úmida e avaliados com o mesmo par redox revelaram uma razão com relação à área geométrica da ordem de  $10^{-4}$  [Taurino, 2012, 235] e uma separação de picos anódicos e catódicos maior que 300mV. Nesse sentido o efeito do tratamento do plasma de oxigênio feito neste trabalho resulta em eletrodos com desempenho significativamente bom.

A figura 25 apresenta os valores da separação dos picos anódicos e catódicos com relação à velocidade de varredura confirmando a reversibilidade da resposta do eletrodo em relação à sonda redox. Percebe-se que a variação dos potenciais de oxidação e redução se mantém constante com o aumento da velocidade de varredura.

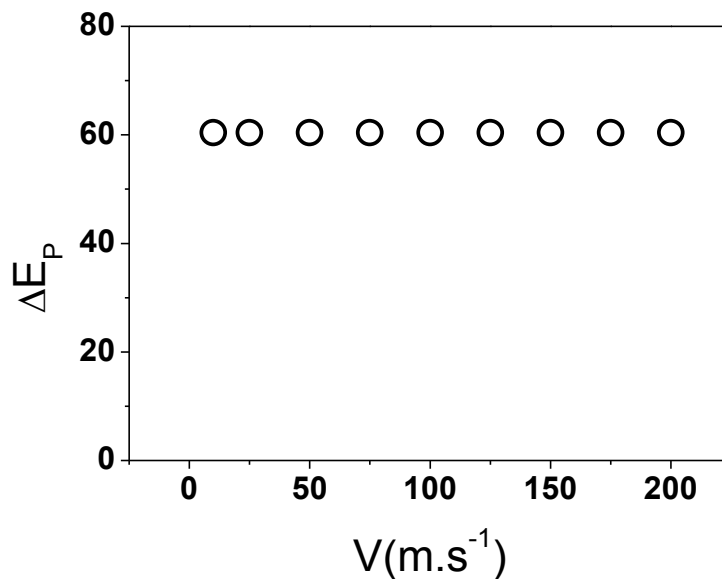


Figura 26 – Gráfico com a corrente de pico de oxidação e redução dos eletrodos de VACNT-GO.

O valor obtido do  $\Delta E_p$  permaneceu constante em 59mV conforme o esperado para um sistema nerstiano sugerindo baixa resistência de transferência de carga conforme apresentado por Silva ET AL. [Silva, 2014, 236] para os eletrodos produzidos nas mesmas condições.

A fim de avaliar a possibilidade de interpenetração do líquido e das espécies reativas entre os nanotubos de carbono foi realizada a operação de logaritmo na resposta obtida de corrente de pico e do logaritmo da velocidade de varredura. Sendo assim, o coeficiente linear de 0.5 será obtido se a resposta eletroquímica encontrada obedecer a equação de Randles-Sevcick.

O coeficiente linear do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura foi utilizado para avaliar se há desvios na voltametria cíclica como o efeito de “thin layer” ou adsorção das espécies no eletrodo [Streeter, 2008, 34; Gosser, 1993, 237,]. Os desvios decorrentes da equação de Randles-Sevcick podem ser gerados por processos paralelos aos que ocorrem no eletrodo como adsorção, efeito de confinamento do eletrólito e das

espécies reativas, etc. No caso da interpenetração do líquido entre os nanotubos de carbono há a possibilidade de aparente resposta rápida do eletrodo em função da proximidade das espécies reativas à superfície dos tubos. Essa configuração da interpenetração do líquido não permite o tratamento da resposta do eletrodo como um modelo planar de difusão semi infinita e sim conforme o modelo de camada delgada.

A figura 26 apresenta o gráfico obtido a partir dessa operação. O valor do coeficiente angular de 0.6 revela a pouca interferência das espécies entre os nanotubos de carbono, pouca influencia do efeito de “thin layer” no eletrodo. A resposta revela maior contribuição do controle difusional na cinética do eletrodo. Nesse sentido pode-se inferir que a separação dos picos encontrada no eletrodo de VACNT-GO tem pouca interferência do efeito de camada delgada.

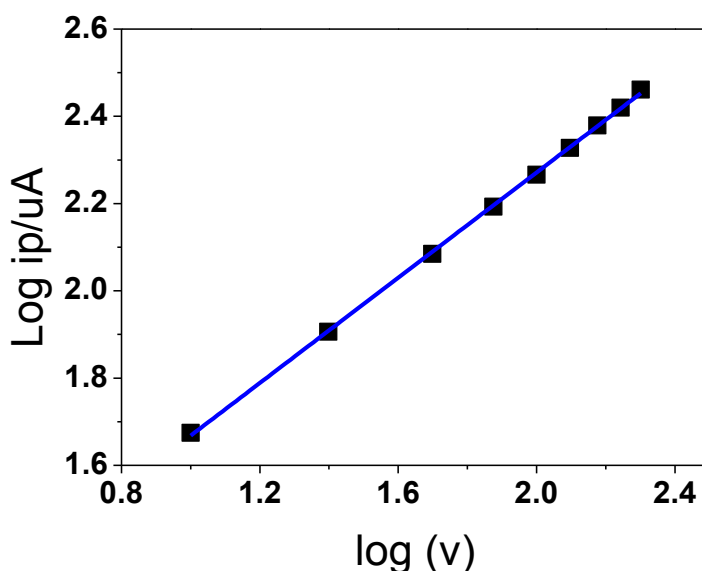


Figura 27 - Gráfico do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura.

Além das medidas de voltametria cíclica foram realizadas as medidas de impedância eletroquímica com os eletrodos de VACNT - GO utilizando o par redox Ferri-ferrocianeto de potássio no potencial de equilíbrio com relação ao eletrodo de referência.

Ao fim da medida foi realizado o teste de Kramers-Kronig para avaliar as condições de estabilidade, causalidade e linearidade do sistema. Os valores encontrados de  $1 \cdot 10^{-5}$  a  $1 \cdot 10^{-6}$  confirmam a obtenção dessas condições. Na figura 27 pode-se ver o gráfico de Nyquist da medida realizada com os dados ajustados para obtenção dos parâmetros do circuito equivalente de Randles modificado (presente no inserto da figura).

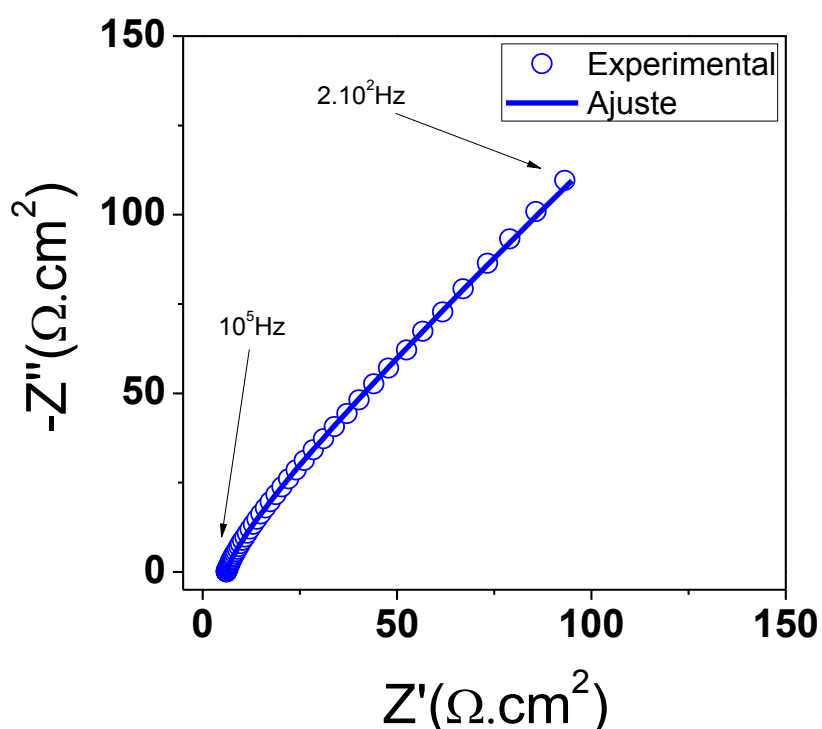


Figura 28 – Diagrama de Nyquist das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.

Pode-se perceber o ótimo ajuste obtido a partir dos dados experimentais. Os elementos selecionados apresentam a seguinte correspondência físico-

química: R1 equivale a resistência da solução [Orazem, 2011, 137], R2 corresponde a resistência de transferência de carga, Q corresponde ao elemento de fase constante correspondente ao capacitor ajustado para a dupla camada elétrica e W corresponde ao elemento difusional de Warburg. Os valores da capacitância efetiva foram calculados com o modelo de Mansfeld [Mansfeld, 2000,143].

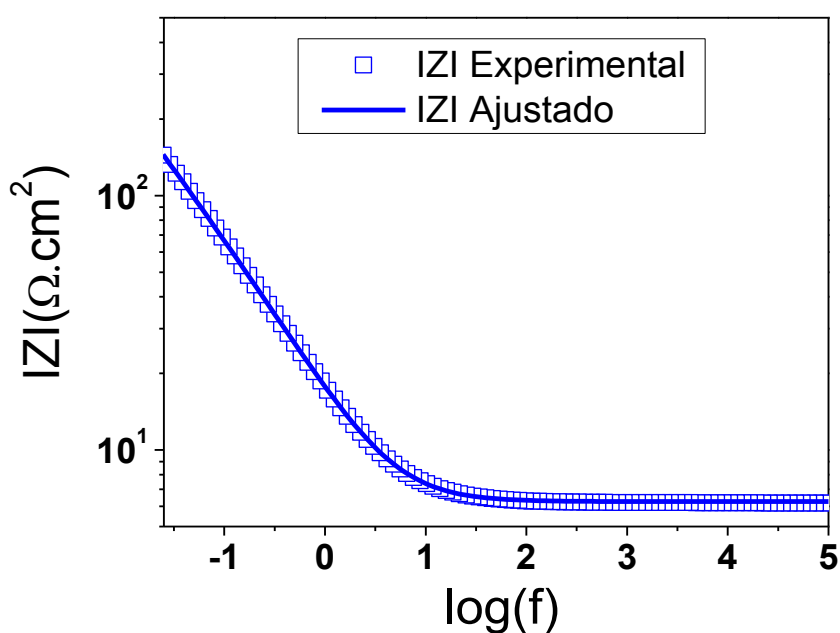


Figura 29 - Diagramas de Bode das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.

Em uma analogia com o circuito de Randles-Sevcick apresentado na figura 27 pode-se ver a contribuição difusional das espécies reativas utilizadas nas medidas de impedância, desde intermediárias até baixas frequências. O pequeno semicírculo correspondente ao par RC paralelo tem pouca contribuição no espectro no gráfico de Nyquist. Os gráficos de Bode com os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica com o par Redox são apresentados na figura 28. Pelo gráfico pode-se ver a contribuição

difusional a partir da frequência intermediária e da pequena variação da impedância em alta frequência.

O comportamento da fase no diagrama de Bode revela valores próximos de zero em alta frequência revelando apenas o comportamento resistivo da interface e, em frequências intermediárias percebe-se o aumento da fase, revelando a contribuição capacitiva do elemento difusional. Conforme esperado a fase apresenta a resposta antecipada e mais sensível com relação a variação da frequência.

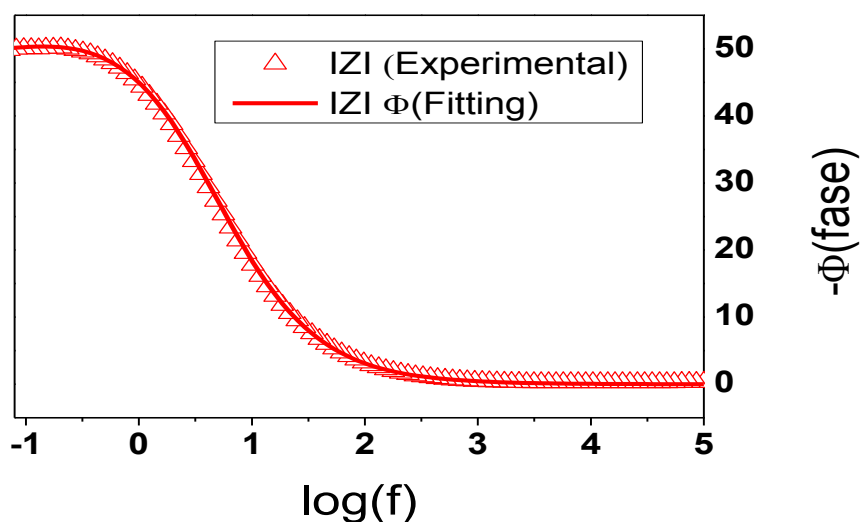


Figura 30 - Diagramas de Bode das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes de VACNT-GO.

Os dados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados por software comercial com o circuito equivalente de Randles com a substituição do elemento capacitor, correspondente à dupla camada elétrica, pelo elemento capacitor de fase constante (CPE). Os valores obtidos foram assegurados pelo mínimo valor de chi-quadrado obtido pelo ajuste de curvas. Os valores obtidos são apresentados na tabela 1.



Tabela 1 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo do circuito equivalente de Randles modificado.

<b>Elemento</b>	<b>Significado físico químico</b>	<b>Valor obtido</b>
R1	Resistência da solução	$6.21\Omega.cm^2$
R2	Resistência de transferência de carga	$6m\Omega.cm^2$
Q	Dupla camada elétrica	$0.65mF.cm^2$
n	Fator exponencial do CPE	0.91
W	Elemento difusional (Warburg)	$W=0.27m\Omega.cm^{-0.5}$

O baixo valor da resistência da solução é coerente com o valor obtido dado que a concentração do eletrólito de suporte é bastante elevada. Os valores da dupla camada elétrica e do elemento difusional é coerente com os valores encontrados na literatura. O valor do expoente do elemento de fase constante diferente de 1 tem respaldo na literatura dado que o eletrodo apresenta características de rugosidade e irregularidades. Faz-se a observação de que a resistência de transferência de carga apresenta um valor bastante reduzido em comparação com os eletrodos presentes na literatura: como o HOPG ( $10^6.cm.s^{-1}$ ) [Kneten, 1992, 238]. Além disso o valor calculado fica muito mais próximo dos valores encontrados para o plano de borda do grafite pirolisado simulado com o mesmo para redox ( $10^{-2} cm.s^{-1}$ ) [Banks, 2004, 239]. A partir dos valores da resistência de transferência de carga foi possível obter a constante heterogênea do eletrodo com a equação (4). O valor da constante heterogênea calculado foi de  $1.06 \times 10^{-2} cm.s^{-1}$ . Compatível com o valor de próximo de zero, obtido pela voltametria cíclica e apresentado por da Silva ET AL. [Silva, 2014]. Entretanto vale destacar que a técnica espectroscópica

apresenta maior sensibilidade com relação à determinação da constante em relação aos valores obtidos por potenciometria.

#### 4.4. Detecção eletroquímica do $Pb^{2+}$

Os eletrodos de VACNT-GO foram utilizados para a detecção eletroquímica de chumbo em meio de acetato de sódio (pH 4.5). Na figura 30 pode-se ver a corrente obtida em uma varredura linear das adições da solução de  $Pb^{2+}$  no meio de acetato. Pode-se ver a variação da varredura do pico com diferentes concentrações do analito. Percebe-se pouca variação do formato de varredura da onda em função da adição de chumbo. As medidas sequenciais revelam a posição do pico e o alargamento da sua base com o aumento da concentração.

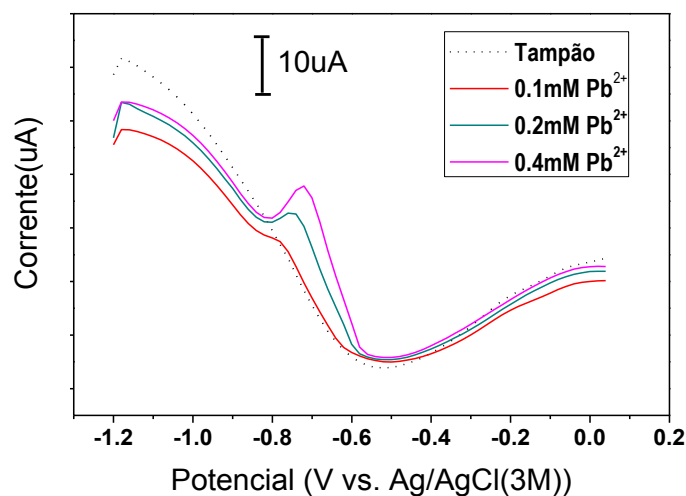


Figura 31 - Varredura realizada com a técnica de pulso diferencial com a solução tampão (acetato pH 4.5) e com concentrações crescentes de  $Pb^{2+}$ .

Na figura 31(a) pode-se ver a varredura de pulso diferencial com a correção da corrente de fundo com as concentrações de 1.0nM a 1.8uM. As correntes de pico obtidas e determinadas com adição do analito foi plotada em função da concentração, conforme pode-se ver na figura 31(b). Pode-se ver a resposta

linear obtida na faixa de concentração citada. A partir da curva foi obtida a equação  $i_p = -0.26 + 35.47 \mu A$ . A sensibilidade  $35.47 \mu A \cdot \mu M^{-1}$  e o limite de detecção calculado a partir da equação foram de e de  $48.3 \text{ pM}$ .

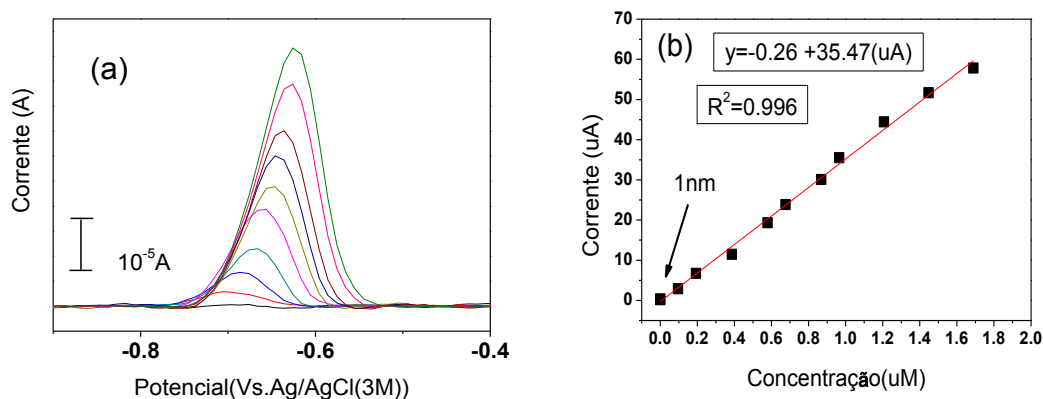


Figura 32 – Gráfico das medidas de  $\text{Pb}^{2+}$  em tampão acetato pH 4.5. (a) Gráfico com a sobreposição das varreduras com a adição de  $\text{Pb}^{2+}$  (b) Gráfico da corrente de pico em função das adições de  $\text{Pb}^{2+}$ .

A título comparativo, na tabela 1 estão agrupados alguns trabalhos relativos à detecção voltamétrica de chumbo no mesmo eletrólito de suporte. Os trabalhos selecionados utilizam diferentes técnicas eletroanalíticas como onda quadrada, pulso diferencial, varredura linear, etc. Os trabalhos foram selecionados utilizando-se os critérios de similaridade do eletrólito de suporte (concentração e pH) e número de citações. Além disso, a tabela apresenta o menor valor detectado apresentado no respectivo trabalho. Abaixo da tabela estão as siglas e o nome estendido das mesmas em português e em inglês.

Tabela 2 – Valores obtidos para a detecção de Pb<sup>2+</sup> em meio de acetato.

<b>Eletrodo</b>	<b>Método</b>	<b>Limite de detecção nM (µg.L<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Menor valor medido nM</b>	<b>Referência</b>
<b>Pasta NTC</b>	PSA	31.9 (6.6)	282	240
<b>Grafeno</b>	SWASV	-	<b>7.00**</b>	241
<b>NTC/Nafion</b>	DPAS	<b>5.09</b> (0.2)	80	242
<b>EPPG</b>	LSASV	1.01 ( <b>0.21</b> )	9.7	243
<b>NTC modificado</b>	SWASV	-	<b>1.00**</b>	244
<b>Eletrodo de filme de mercúrio (TMFE)</b>	SWASV	<b>0.05</b> (0.01)	0.97	245
<b>Bismuto</b>	SWASV	0.97 ( <b>0.2</b> )	4.84	246
<b>Nafion - RGO/Bi</b>	DPSAV	0.097 ( <b>0.02</b> )	2,42	247
<b>NTC tratado por plasma</b>	SWASV	<b>0.057</b> (0.012)	500	248
<b>VACNT-GO</b>	DPAS	0.048 (0.01)	1.00	Presente trabalho

PSA- Análise por stripping potenciométrico – (*potentiometric stripping analysis*), DPAS- Voltametria anódica de pulso diferencial (*Differential pulse anodic Stripping Voltammetry*), LSASV – (Voltametria de stripping anódico linear) *Linear sweep anodic stripping voltammetry*) e SWASV – Voltametria anódica de onda quadrada (*Square wave anodic stripping voltammetry*). TMFE – Eletrodo de filme fino de mercúrio (*Thin mercury film electrode*).

Sobre a coletânea de trabalhos apresentados na tabela 1 é necessária a ressalva de que alguns trabalhos apresentam os resultados em unidades de concentração de µg.L<sup>-1</sup> e outros em nM. Para a comparação com os resultados presentes nesse estudo apresentamos os valores em ambas as unidades e indicamos os valores presente no trabalho em negrito. Os trabalhos com a referência 241 e 245 apresentam o menor valor medido como o limite de detecção. Percebe-se, a partir da tabela, que dentre os eletrodos utilizados

para a detecção do chumbo o eletrodo de VACNT-GO apresenta menor valor de detecção e de limite calculado. A título de comparação, o valor do limite de detecção obtido no trabalho utilizando os nanotubos de carbono tratados a plasma é próximo ao valor obtido na presente tese. Entretanto há uma significativa diferença no valor mínimo de detecção do citado trabalho e do obtido na presente tese.

No tocante a essa aplicação pode-se inferir que a aplicação dos eletrodos de VACNT-GO para a detecção de chumbo pode ser uma opção vantajosa para a substituição de outros eletrodos para essa aplicação. Além disso, a utilização desse eletrodo pode ser expandida para a detecção de outros metais pesados.

#### **4.5. Detecção da Glucose**

Os filmes crescidos com a solução de alcoólica de cobalto foram inicialmente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 27 pode-se ver os filmes obtidos de nanotubos de carbono. Pelas imagens nota-se que os filmes apresentaram certa desorganização na superfície. Além disso, há a uma distribuição dos diâmetros dos tubos de carbono.

A distribuição do diâmetro do nanotubo de carbono pode ser relacionada com a distribuição heterogênea da espessura do catalisador na superfície do substrato durante o processo de secagem da solução. Após a etapa de crescimento o Co-NTC foi submetido ao tratamento de plasma de oxigênio para funcionalização e esfoliação.

Na Figura 27 (a) percebe-se o desalinhamento dos tubos na parte superior do filme. Percebe-se pela imagem que existem pontos de menor contraste provavelmente decorrente do carregamento do óxido de grafeno pelo feixe de elétrons. Além disso, pode-se notar a presença de alguns pontos nas extremidades dos nanotubos de carbono sugerindo a possibilidade da presença da partícula de cobalto.

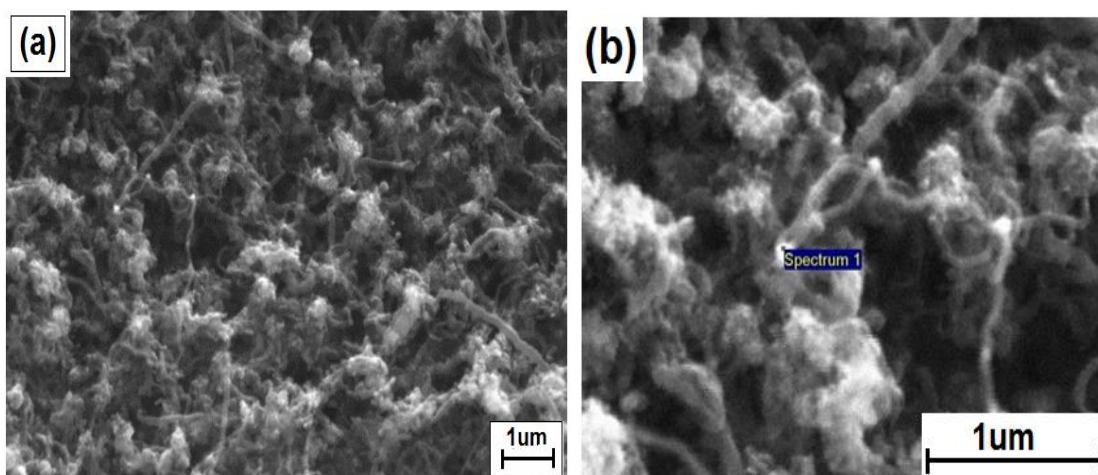


Figura 33 - Imagens do NTC crescido com o cobalto.

Na figura 27(b) no ponto indicado (por spectrum) foi realizada a espectroscopia de emissão de raios X para avaliar a composição dessa região. Na figura 28 pode-se ver o espectro obtido pontualmente e a tabela 2 apresenta a resposta obtida.

Apesar da energia do feixe de elétrons fazer com que atravessassem o filme de nanotubo de carbono, detectando-se o sinal proveniente do substrato e da variação experimental associada à composição de elementos leves (como o carbono) detecta-se a presença o cobalto no filme. Os elementos vanádio e alumínio são, também, do substrato de Ti6Al4V utilizado nesse estudo.

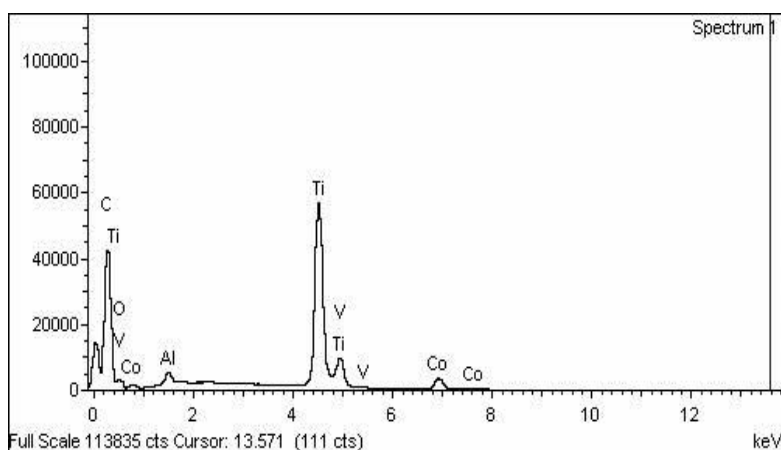


Figura 34 – Espectro de EDX da amostra de VACNT crescida com cobalto.

Tabela 3 – Resultado da espectroscopia de dispersão de Raios X da região do topo do filme obtido pela solução alcoólica de Nitrato de Cobalto.

<b>Elemento</b>	<b>Peso%</b>	<b>Atômico%</b>
C	133.33	68.17
O	53.93	20.7
Al	2.41	0.55
Ti	74.45	9.54
V	0.28	0.03
Co	9.68	1.01

Os filmes de Nanotubos de carbono crescidos com a solução de Cobalto foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman. No espectro pode se ver a assinatura dos materiais gráficos conforme explicitado anteriormente.

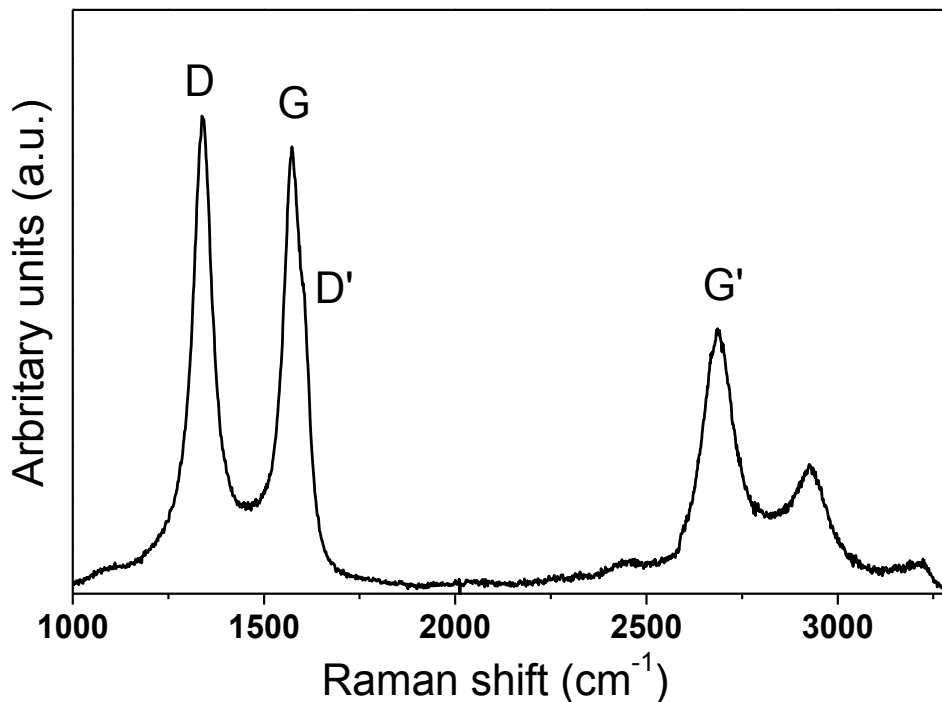


Figura 35 - Espectro Raman do filme de NTC crescidos com solução alcoólica de Cobalto.

As medidas de detecção de glucose foram realizadas em meio alcalino a fim de fazer a comparação com as informações presentes na literatura. Inicialmente foi realizada a varredura com a técnica de voltametria cíclica com o eletrodo de VACNT-GO crescidos com o Cobalto (Co) como catalisador.

Pode ser visto na figura 29 o voltamograma obtido com o mesmo eletrodo no eletrólito de suporte (0.1 M de NaOH) e com a adição de 30mM de D-(+)-Glucose (Synth). A partir da figura pode-se perceber evolução em corrente a partir do potencial de +0.4V VS. Ag/AgCl(3M) em relação ao eletrólito suporte.



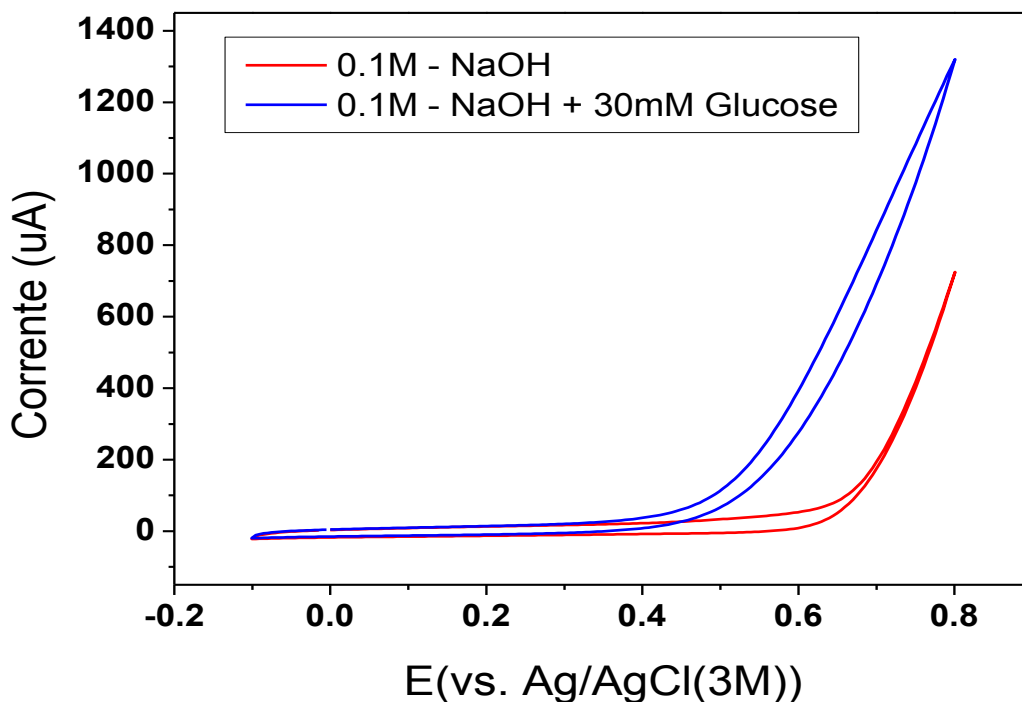


Figura 36 – Voltametria linear da amostra de Glucose em meio alcalino (0.1M NaOH).

Em função da evidência na voltametria cíclica foi realizada a medida amperométrica da detecção de glucose. Nessa técnica foi medida a corrente do eletrodo de trabalho com o potencial constante de +0.4V VS. Ag/AgCl(3M) . Foram realizadas as adições de 1mM de D-(+)-Glucose em intervalos de 60 segundos.

A figura 31 apresenta a resposta amperométrica obtida com o eletrodo de nanotubos de carbono crescidos com Cobalto. Percebe-se pelo gráfico obtido que há uma redução da sensibilidade do eletrodo com relação ao aumento da concentração da glucose sugerindo a saturação do eletrodo.

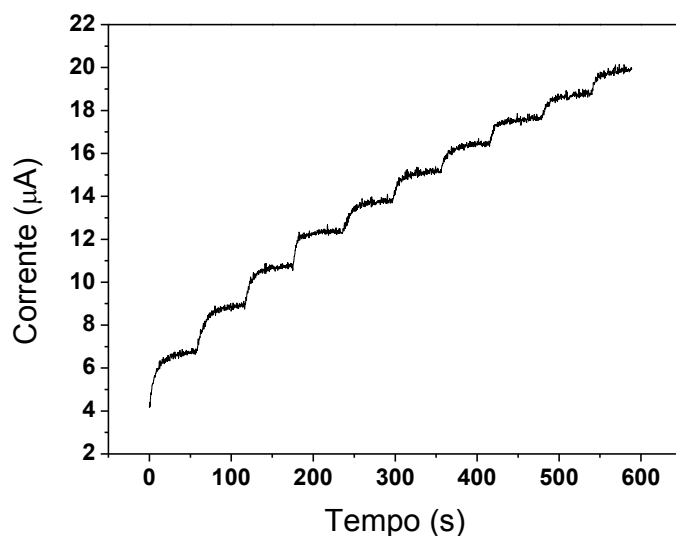


Figura 37 – Amperometria da amostra de Glucose em meio alcalino.

Os valores encontrados para cada passo de adição do analito foi selecionado para a composição da curva analítica. Na figura 32 a curva analítica pode ser vista.

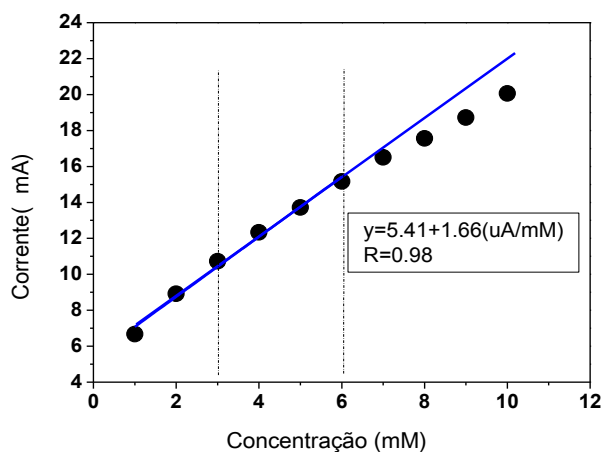


Figura 38 – Curva analítica da resposta amperométrica do eletrodo de nanotubos crescidos com Cobalto.

A equação da resposta amperométrica calculada foi  $\Delta i = 5.41 + 9.22 \mu A \cdot cm^{-2} \cdot mM^{-1}$ . Os valores normais encontrados no sangue variam de 3 a 6

mM/l [Park, 2006, 112] e as medidas revelam que os filmes de NTCVA-GO assim obtidos podem atender a aplicação de detectar valores de glucose abaixo ou acima do normal.

O valor obtido é quase o dobro dos valores obtidos nos trabalhos citados anteriormente de Ye ( $4.36 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{mM}$ ) [Ye, , 126] e Casela ( $4 \mu\text{A}\cdot\text{mM}$ ) [Casela, 123]. Conforme apontado por esses estudos a seleção do cobalto com relação a outros metais é estimulada pela pouca influencia de interferentes (como por exemplo os íons  $\text{Cl}^-$ ) aumentando a potencial aplicação do NTC-GO crescido com o cobalto para a detecção de Glucose.

A maior sensibilidade obtida sugere que o processo de esfoliação dos nanotubos de carbono promove a exposição das partículas de cobalto presente no filme. Nesse aspecto isso proporcionaria maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a oxidação da Glucose. Além disso, a sensibilidade também é favorecida pela superhidrofilicidade do filme (o que maximiza a interação entre a solução e o eletrodo) e pela quantidade de bordas geradas no processo (sítios com grande reatividade). A influência da presença do cobalto nos filmes de NTCVA-GO pôde ser evidenciada na comparação realizada com os filmes crescidos com Níquel ou Ferro. As medidas de voltametria cíclica realizada com a concentração de 30mM em meio alcalino não apresentaram a resposta obtida pelos filmes crescidos com o Cobalto. Considerando que uma parte do Ferro e do Níquel foram para as extremidades dos filmes de NTCVA-GO (E que após o plasma de oxigênio os filmes se tornaram superhidrofílicos e esfoliados) a ausência da resposta voltamétrica de oxidação da glucose sugere que esses metais tem pouca influencia nessa reação em comparação com o Cobalto.

#### **4.6. Medidas dos filmes de VACNT-GO para aplicações para supercapacitor**

De acordo com a literatura referente a aplicação dos materiais em estudo como o nanotubo de carbono e o óxido de grafeno, foi realizado um ensaio para verificar o efeito do processo de crescimento para direcionar a aplicação final como eletrodo ou como supercapacitor. Sendo assim dois tipos de amostras foram crescidas com condições de desligamento do reator de maneira distinta.

No primeiro tipo de amostra, aqui chamado de processo 1, após o crescimento do VACNT, os gases foram interrompidos e foi realizada a redução brusca da pressão de gases no reator para posterior desligamento do aquecimento do porta substrato e do magnetron. No segundo tipo de amostra, aqui chamado de processo 2, primeiro foi desligado o aquecimento externo e do magnetron para posterior remoção dos gases do reator.

Após o desligamento do reator, ambas as amostras foram submetidas ao plasma de oxigênio (2 minutos) nas mesmas condições citadas anteriormente e foi realizada a medida de carga e descarga nas amostras para a determinação da capacitância específica das amostras.

As amostras foram testadas com a corrente constante de  $100\mu\text{A}$  e no intervalo de 1V no mesmo eletrólito de suporte ( $0.5\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq.})}$ ). Percebe-se pela resposta de carga e descarga a maior contribuição da resposta pseudocapacitiva das amostras do processo 2. Além de maior tempo de carregamento e descarregamento, percebe-se a resposta pseudocapacitiva da amostra com maior capacitância.

Os testes que resultaram em amostras com maior ou menor capacitância estão de acordo com os trabalhos citados na revisão relacionada com esses tópicos (item 2.9). Os estudos apontam uma relação direta entre os defeitos dos nanotubos com a capacitância específicas dos filmes. Nesse sentido, o processo com o desligamento mais lento sugere que a interrupção do

crescimento dos nanotubos de carbono ocorre de modo que há uma inércia no crescimento. Isso resultaria em tubos com mais defeitos e que são então mais suscetíveis a geração de defeitos e funcionalização promovidas pelo plasma de oxigênio. Apesar dos espectros de espalhamento Raman das amostras crescidas com diferentes processos não serem diferentes. Uma outra alternativa é o fato do crescimento inercial deixar de ser alinhado, expondo na superfície uma estrutura emaranhada de nanotubos, com alta densidade, e, a exposição ao plasma de oxigênio esfoliar não só as extremidades, mas também, as laterais destes nanotubos expostos na superfície, aumentando consideravelmente a área exposta de GO.

Na figura 33 pode-se ver as respostas de carregamento e descarregamento resultante das amostras crescidas com os processos de desligamento citados. As medidas de carga e descarga apontam diferenciação quanto aos processos pseudocapacitivos e, principalmente, pela capacitância específica. A amostra com menor capacitância apresentou a capacitância específica de  $63\text{F.g}^{-1}$  e a amostra com maior capacitância apresentou a capacitância de  $328\text{F.g}^{-1}$ .

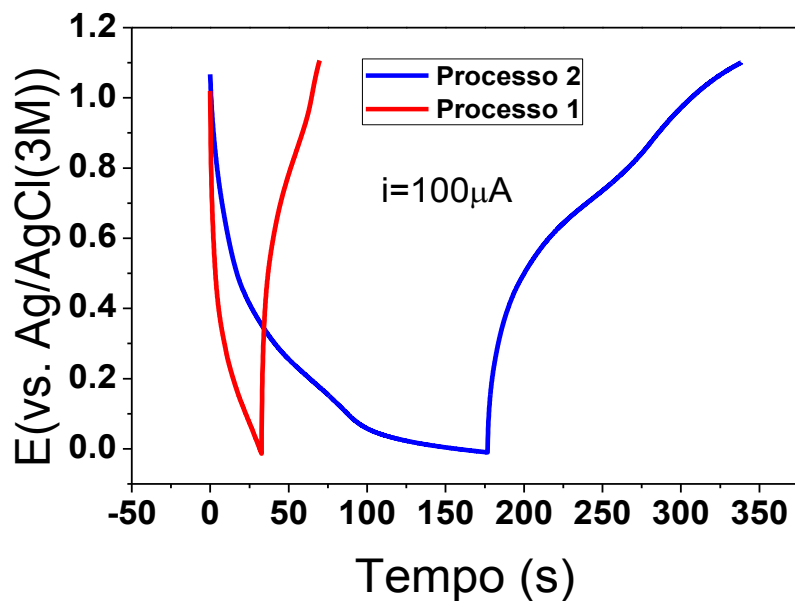


Figura 39 – Gráficos de Carga e descarga galvanostática dos filmes de NTCVA-GO crescidos com os diferentes processos de desligamento do reator.

Conforme estudos recentes, diversos aspectos (defeitos, funcionalização, superfície específica, quantidades de bordas, resíduos de surfactantes e/ou catalisadores, etc.) afetam a capacitância específica do grafeno [Song, 2013, 249]. Os valores encontrados na literatura citam a capacitância gravimétrica de materiais carbonosos em um grande intervalo desde valores pequenos como o HOPG (0.1 a 0.5mF.g<sup>-1</sup>) [Randin, 1972, 250], nanotubos de carbono não tratados variam entre 50 e 80 F.g<sup>-1</sup> [Niu, 1997, 251], de carbonos ativados variam de 150 a 300 F.g<sup>-1</sup> [Simon, 2008, 252] de nanotubos de parede simples e tratados os valores podem chegar a 180F.g<sup>-1</sup> [An, 2001, 253] e Nanotubos de carbono verticalmente alinhados 200F.g<sup>-1</sup> [Lu, 2009, 254].

Nesse contexto, Stoner et al. [Stoner, 2002, 255] com algumas considerações (como a comparação entre materiais pouco funcionalizados) obteve uma relação direta entre as estruturas dos materiais carbonosos (HOPG, NTC, NTC-VA, NTC esfoliado) e a respectiva capacitância específica. Entretanto a compilação de dados obtidos pelos autores apresentam valores entre 10F.g<sup>-1</sup>

para nanotubos alinhados e  $228 \text{ F.g}^{-1}$  para os nanotubos esfoliados durante o crescimento (sem qualquer processo de funcionalização). Nesse sentido os valores obtidos nos testes desse item estão de acordo com os apresentados na literatura porém sem a influência da funcionalização dos Nanotubos.

Conforme avaliado pela técnica de carga e descarga potenciostática, os filmes de NTCVA-GO apresentaram capacitância de  $328 \text{ F.g}^{-1}$  e atribui-se a esse acréscimo na capacitância específica ao processo sinérgico de funcionalização e esfoliação promovido pelo plasma de oxigênio. Por outro lado com o processo com outro desligamento e considerando a mesma eficiência do plasma de oxigênio, haveria nesse processo uma menor quantidade de sítios sensíveis às espécies ativas de oxigênio.

A resposta dos filmes de VACNT-GO como material para aplicações como supercapacitor foram avaliadas comparativamente com filmes de óxido de grafeno. A razão desta comparação é a forte tendência atual que mostra a alta capacitância específica do GO e do RGO (óxido de grafeno reduzido).

Os filmes de óxido de grafeno foram cedidos pelo laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica do Departamento de Engenharia elétrica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As amostras de óxido de grafeno foram crescidas sobre o substrato de titânio de 10mm x 10mm. Antes da deposição as amostras foram imersas em uma solução com 1ml de polianilina diluída em 2 ml de dimetilformamida e, posteriormente, seca por 2 horas em condições ambientes. Posteriormente 0.2ml de nitrato de níquel diluído em 1ml de acetona foi gotejado no substrato. Os filmes foram produzidos em um reator de filamento quente para a deposição química de vapor alimentado por arraste de hidrogênio em uma solução de canfora, acetona e ácido cítrico na proporção de 1:1:1. As condições operacionais do crescimento foram 150sccm de  $\text{N}_2$ , 40sccm de  $\text{O}_2$  mantendo-se a pressão constante de 20Torr. A temperatura de crescimento da medida no porta substrato é mantida constante a  $450^\circ \text{C}$  por 30 minutos. Os filmes assim

crescidos foram avaliados comparativamente com os filmes de VACNT-GO obtidos pelo processo 2.

Para a caracterização dos filmes foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR: Spotlight 400 – Perkin-Elmer), molhabilidade com as medidas de ângulo de contato em goniômetro, Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de emissão de energia dispersiva e espectroscopia de espalhamento Raman (Sistema Renishaw 2000 com laser de Ar excitado com comprimento de onda de 514,5 nm). A maioria desses dados poderá ser encontrada no artigo publicado [Zanin, 2013,256], aqui nos concentraremos nos resultados mais importantes para avaliação da capacitância específica de cada material. As medidas de ângulo de contato foram realizadas com o método da gota com água deionizada em temperatura ambiente para ambas as amostras.

Nas amostras foram avaliadas a capacitância específica utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica (com velocidades de 10 a 100mV.s<sup>-1</sup>) e pelas medidas de carga e descarga em uma célula convencional com eletrodo de referência de Ag/AgCl(3M) e com um fio de prata como contra eletrodo e o eletrólito de suporte de 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Na figura 34b pode-se ver as imagens do óxido de grafeno reduzido (RGO). Conforme pode-se ver, os filmes apresentam a microestrutura porosa e aspecto de fios. Em imagens de alta resolução (figura 34c) pode-se ver as estruturas transparentes e aparência folicular.



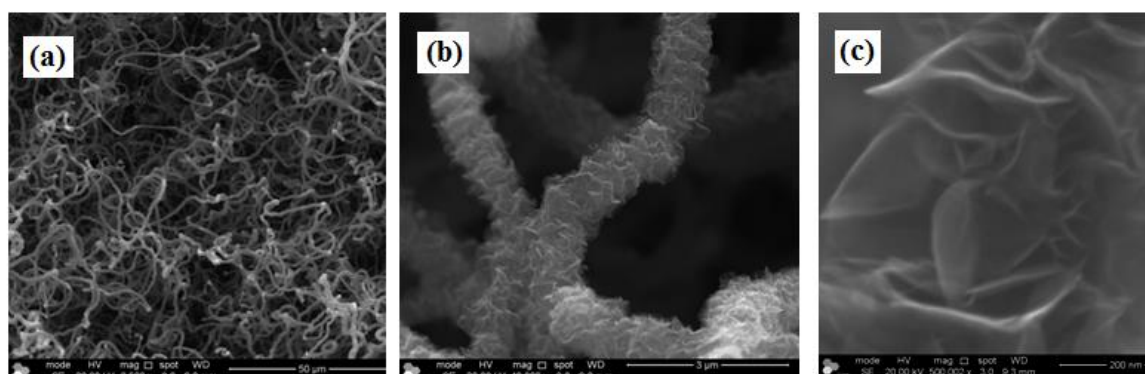


Figura 40 - (a), (b), (c) imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de óxido de grafeno reduzido.

As medidas de molhabilidade entre os filmes de VACNT-GO e de RGO foram conduzidos com relação à água. Na figura 35 (a) e (b) podem ser vistas as fotografias de ângulo de contato entre a água e as amostras. Pode-se ver a partir das figuras que a amostra de RGO e de VACNT-GO apresentam um comportamento superhidrofílico. É importante verificar o comportamento superhidrofóbico dos filmes de VACNT assim como crescidos dado que o ângulo de contato medido é de  $157^\circ$ .

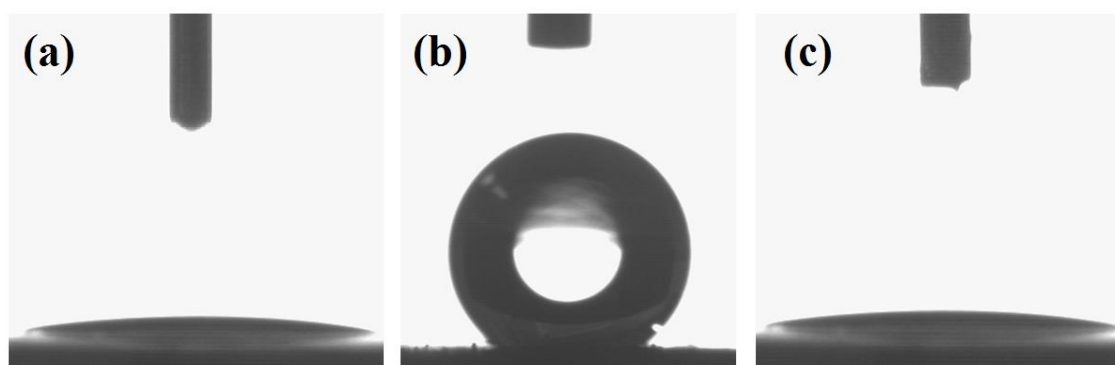


Figura 41 - (a)RGO como crescidos, (b)VACNT como crescidos (c)VACNT-GO - Imagens de ângulo de contato com a água obtidas em goniômetro.

Por espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi caracterizado que os filmes de grafeno oxidado têm características de RGO, por conterem menos de 15% de oxigênio em sua estrutura. Como conhecido de trabalhos anteriores de nosso

grupo, os filmes de VACNT-GO contêm cerca de 18% de oxigênio em sua superfície.

Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente pelas técnicas de voltametria cíclica e de carga e descarga galvanostática para a determinação da capacitância específica desses filmes conforme a equação (5)

$$C = \frac{i}{vm} \quad (5)$$

Onde C corresponde à capacitância específica do filme ( $F g^{-1}$ ), i corresponde à corrente (A), v à velocidade de varredura ( $V.s^{-1}$ ) e m corresponde à massa do filme.

Nas figuras 36(a) e (b) pode-se ver os voltamogramas obtidos com as amostras de RGO e de VACNT-GO realizando-se as varreduras de 10, 50 e 100  $mV.s^{-1}$ .

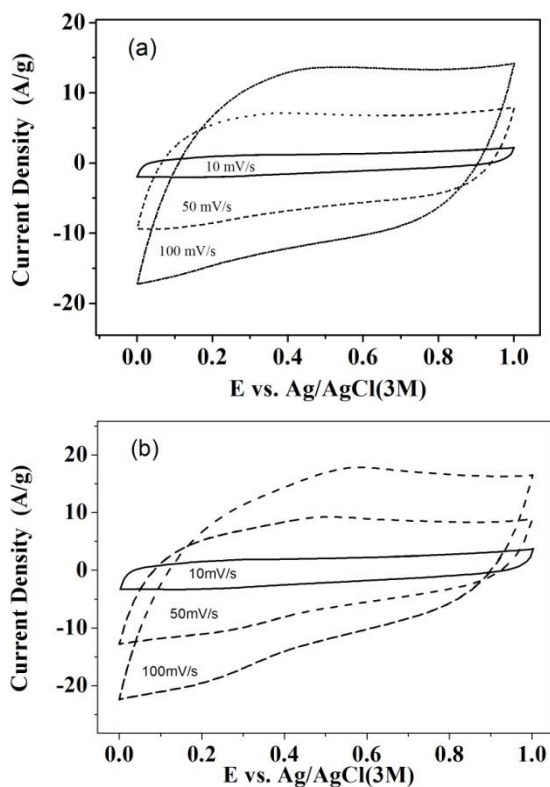


Figura 42 - (a) e (b) Voltamogramas obtidos das amostras de RGO(a) e VACNT-GO(b) com as velocidades de varredura de 10, 50 e 100  $mV.s^{-1}$ .

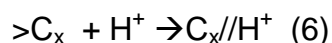
A resposta voltamétrica esperada de um material capacitivo apresenta, idealmente, um formato retangular devido ao processo de carregamento e de descarregamento. Sendo assim o calculo da capacitância é obtido facilmente pelo produto da resposta pela velocidade de varredura. A partir da figura percebe-se que em menor velocidade de varredura aproxima-se do formato retangular mencionado. Porém em maior velocidade há o desvio dessa forma. Isso sugere menor eficiência de carregamento e descarregamento em maiores velocidades e relaciona-se com os valores estimados de densidade de potencia e densidade de energia dos materiais utilizados como capacitores de dupla camada elétrica. Além disso, o eletrólito escolhido favoreceria a oxidação e redução de grupos oxigenados (grupos quinonas, cetonas e carboxílicos) presentes em materiais com óxidos de grafeno com a consequente resposta pseudocapacitiva desses tipos de eletrodos. Conforme pose-se observar na figura 36(a) o voltamograma do filme de GO apresenta pouca contribuição dos processos pseudocapacitivos. A partir da figura 36(b) pode-se perceber pelo voltamograma dos filmes de VACNT-GO que os sinais próximos de 0.25 e de 0.55V VS. Ag/AgCl(3M), respectivamente, têm contribuição de processos pseudocapacitivos. Conforme a escolha do eletrólito de suporte e, considerando a funcionalização promovida pelo plasma de oxigênio, pode-se associar os picos com o processo de oxidação e redução dos grupos oxigenados presentes no filme. Além de realizar o efeito de carregamento esse filme pode responder com um acúmulo de energia decorrente das reações faradaicas presentes nos filmes de VACNT-GO. A tabela 3 agrupa os valores calculados para a capacitância específica de cada filme.

Tabela 4 - Calculo da capacitância específica dos films de RGO e NTCVA-GO.

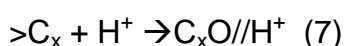
Velocidade de varredura (mV s <sup>-1</sup> )	GO (F.g <sup>-1</sup> )	VACNT-GO (F.g <sup>-1</sup> )
10	202	325
50	185.4	250
100	172.9	225

Conforme se pode observar pela tabela 3, os valores da capacitância específica dos filmes de VACNT-GO ficaram acima dos valores dos filmes de VACNT-GO. Atribui-se essa resposta aos efeitos pseudocapacitivos na capacitância do filme oxidado pelo plasma de oxigênio.

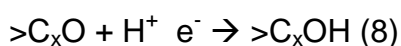
A resposta pseudocapacitiva deve-se, provavelmente, às reações dos grupos quinona e hidroquinona presentes nos óxidos de grafeno nas paredes dos nanotubos funcionalizados [Conway, 1999, 172]. Segundo Hsieh et al. [Hsieh, 2002, 257]. As equações 6, 7 e 8 descrevem as possíveis reações na superfície dos materiais carbonosos e as equações dos óxidos conforme a varredura de potencial.



Onde  $>C_x$  representa a superfície do carbono,  $H^+$  o íon hidrônio e  $C_x//H^+$  simboliza a capacitancia da dupla camada na interface do eletrodo. Em superfícies oxidadas, durante o carregamento do filme em potencial positivo há o domínio da seguinte reação:



Onde  $>C_xO$  é o sítio do grupo carbonila e  $C_x//H^+$ , representa o íon hidrônio junto ao grupo quinona resultando em um acúmulo de carga. Além disso, na interação de  $>C_xO$ ,  $H^+$  e a carga negativa há a seguinte reação:



Onde  $>C_xOH$  corresponde ao grupo hidroquinona.

As reações dos óxidos na superfície do material capacitivo proporcionam um acúmulo de energia por um processo faradaico adicionando-se ao processo isolado do carregamento da dupla camada. Esse processo justifica a nomeação desses processos como pseudocapacitivos.

A fim de se avaliar as características importantes para a aplicação final, foi realizado o cálculo dos valores de densidade de potência específica ( $W.kg^{-1}$ .) e energia específica ( $J.kg^{-1}$ ) dos filmes de GO e de VACNT-GO (denominados gráficos de Ragone) [ Ma,2007, 258; Chen, 2012, 259; 5Nam, 2009, 260]. Os valores de densidade de energia foram obtidos a partir da equação (9)

$$E = \frac{Q^2}{2C}; \quad (9)$$

Onde E corresponde à energia, Q corresponde à carga acumulada e C à capacitância específica do material.

Os valores de potência específica foram calculados a partir da equação (10) [Misra, 2009, 261].

$$P = \frac{E}{\Delta t}; \quad (10)$$

Onde P corresponde à potência, E corresponde à energia e  $\Delta t$  corresponde ao intervalo de tempo.

Na Fig. 37 os valores obtidos são plotados em um gráfico de Ragone que apresenta valores típicos de capacitores, supercapacitores, baterias e células combustíveis.

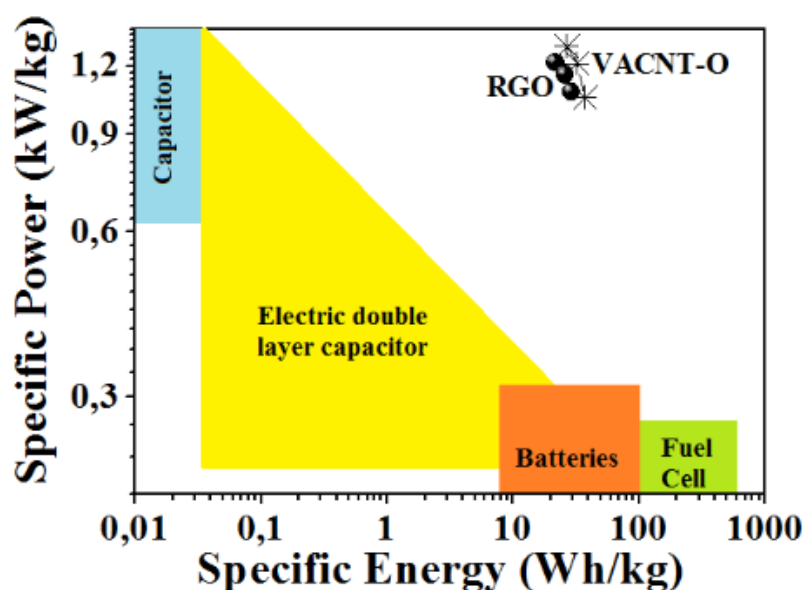


Figura 43 - Gráfico de Ragone obtidos pela resposta dos filmes de GO e VACNT-GO com (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como eletrólito de suporte.

Como já tem sido apresentado na literatura, os valores para estes tipos de materiais são superiores, obtendo altas potências específicas (típicas de capacitores) mesmo para altas energias específicas (típicas de baterias). Isso é o que torna os estudos destes materiais tão interessantes para a área.

Conforme se pode observar pela figura 37 os valores de densidade de energia dos filmes de VACNT-GO foram maiores que o dos filmes de RGO. Os valores obtidos de densidade de energia específica para os filmes foram próximos, 1.21 kW.kg<sup>-1</sup> para o RGO e 1.22 kW.kg<sup>-1</sup> para VACNT-GO. Entretanto, a densidade de energia de 35.76 Wh kg<sup>-1</sup> obtida pelos filmes de VACNT-GO foram superiores aos valores calculados a partir dos filmes de RGO (28.05 Wh kg<sup>-1</sup>).

Esse último valor revela uma vantagem dos filmes de VACNT-GO em relação aos filmes de RGO em aplicações que demandam maior potência. A diferença dos valores obtidos pode ser relacionada com a maior densidade de defeitos e funcionalizações presentes nos filmes de VACNT-GO, conforme verificado pela caracterização inicial dos filmes. Nesse sentido o efeito do plasma de oxigênio

resultaria em grupos funcionais com maior cinética para a resposta de potência.

Os filmes foram caracterizados com relação à carga e descarga dos materiais. Considera-se a curva de carga e descarga essencial para a avaliação do usuário final na escolha dos materiais capacitivos devido à proximidade da medida com relação à aplicação. Idealmente, as curvas de carga e descarga devem apresentar formato triangular e, no caso das medidas realizadas com eletrodos capacitivos, deve-se realizar as medidas em intervalos de potencial sem a evolução de gases da eletrolise do eletrólito de suporte.

Na figura 38 podem ser vistas as curvas obtidas para cada filme com densidade de corrente constante de  $2.5 \text{ A g}^{-1}$ .

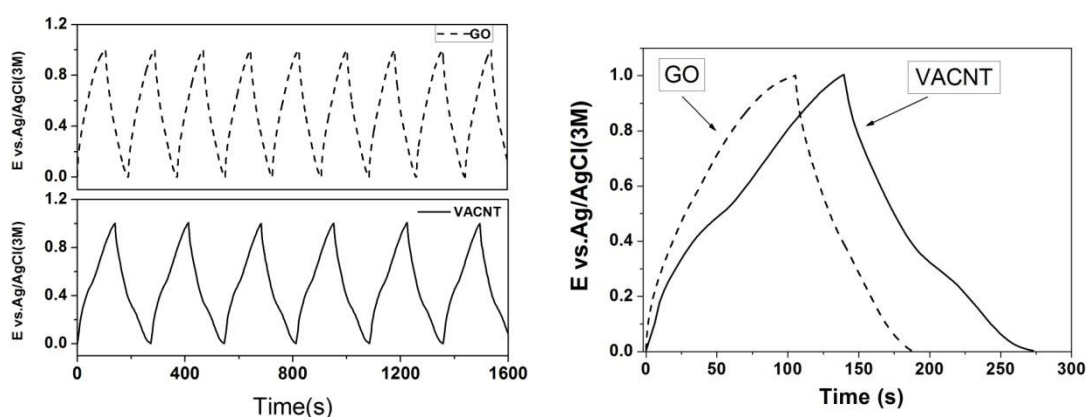


Figura 44- Gráfico das curvas de carga e descarga dos filmes de RGO e VACNT-GO.

Na figura 38(a) há as curvas separadas para os filmes de VACNT-GO e de RGO em tempos amplos e percebe-se pela figura a estabilidade de ambos os materiais durante o processo de carregamento e descarregamento. Em ambas as figuras a resposta de carregamento e descarregamento dos filmes de RGO apresentam resposta triangular evidenciando a ausência de processos pseudocapacitivos (em conformidade com as respostas de voltametria cíclica).

Na figura 38(b) é mostrado em detalhes um ciclo de carregamento e descarregamento dos filmes. Percebe-se o aumento tanto no tempo de carregamento quanto o aumento do tempo de descarregamento dos filmes de VACNT-GO. Além disso, na curva de carregamento e descarregamento nos filmes de VACNT-GO há uma contribuição da parte pseudocapacitiva na mesma região de potencial presente nas medidas de voltametria cíclica (0.5 e 0.25V VS. Ag/AgCl(3M)).

A capacitância específica dos filmes foi determinada utilizando-se a equação 4. Foram obtidos os valores de  $331 \text{ F g}^{-1}$  nos filmes de VACNT-GO e  $229 \text{ F g}^{-1}$  nos filmes de RGO.

A fim de verificar a estabilidade dos filmes foi realizada a ciclagem de carregamento e descarregamento por mais de 1600 vezes. Mesmo depois de todas essas etapas os filmes apresentaram o mesmo comportamento.

As respostas obtidas revelam que ambos os filmes podem ser utilizados para a finalidade de acumuladores de energia e para o desenvolvimento de dispositivos portáteis. Os filmes de VACNT-GO apresentam-se como uma opção para a construção de dispositivos acumuladores de energia com pequenas dimensões [Zanin, 2013, 256]. Nesse sentido um dispositivo com construção simples foi montado a fim de se verificar a resposta desses filmes na construção de pequenos equipamentos acumuladores de energia. Na figura 39 é possível ver o desenho esquemático do dispositivo com eletrodos simétricos de filmes de VACNT-GO.



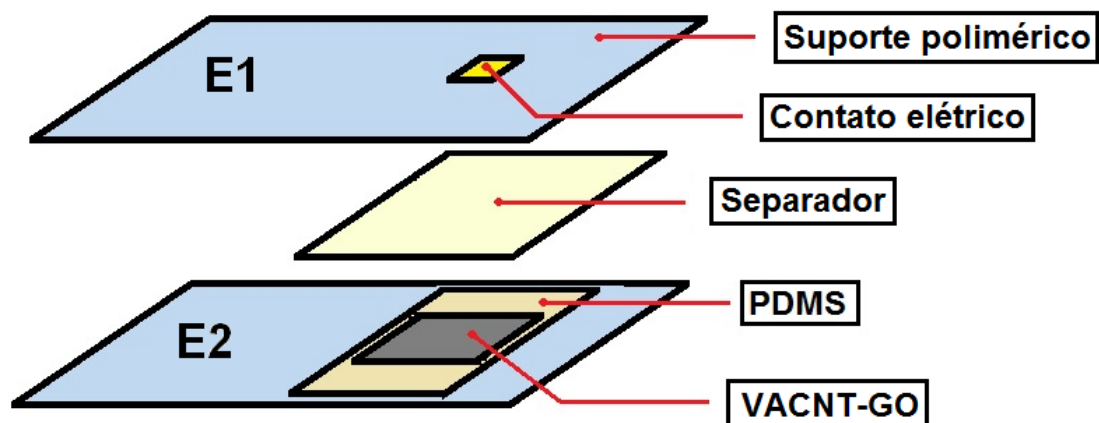


Figura 45 - Dispositivo montado para verificar a aplicação dos filmes de VACNT-GO para acumuladores de energia. (PDMS- polidimetil siloxano)

A célula com os eletrodos de VACNT-GO foram montadas utilizando-se o separador de filtro de papel e os contatos elétricos foram realizados no substrato. Uma fina película de PDMS (polidimetil siloxano) foi utilizada para assegurar que o eletrólito ficasse restrito ao filme de VACNT-GO. O filtro de papel foi mantido embebido no eletrólito suporte ( $0.5\text{M H}_2\text{SO}_{4(\text{aq.})}$ ) durante toda a medida de carga e descarga galvanostática. Na figura 40 pode-se ver a curva de carga e descarga obtida com o eletrodo de VACNT-GO.

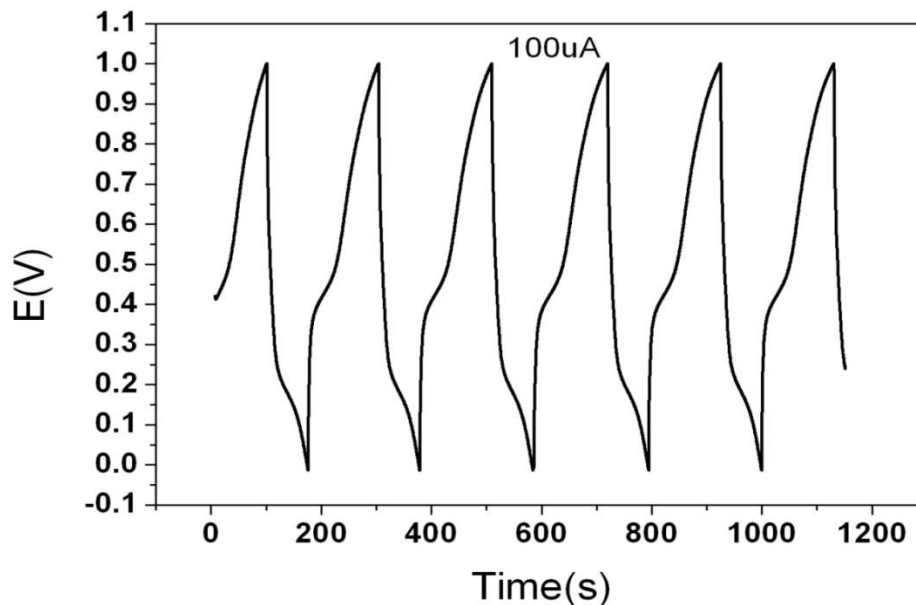


Figura 46 - Gráfico com a curva de carga e descarga galvanostática do dispositivo acumulador de energia com o filme de VACNT-GO.

Nesse teste foi encontrada a capacitancia específica de  $315 \text{ F.g}^{-1}$  com a corrente constante de  $2.5 \text{ A.g}^{-1}$ . O valor encontrado está bem próximo do obtido na célula convencional demonstrando a possibilidade de utilizar esses filmes para essa aplicação.

#### 4.7. Célula microvolumétrica com VACNT-GO

Sabendo do aspecto superhidrofílico dos filmes de VACNT-GO, os eletrodos de foram utilizados como eletrodo de trabalho na montagem de uma célula eletroquímica de microvolumes.

Na figura 41 pode-se ver o projeto criado no software e a placa do circuito com as dimensões do contra eletrodo.

Após esse projeto inicial, ele foi transferido para uma placa de cobre de circuito impresso e corroída com solução de ácido sulfúrico concentrado. A parte metálica exposta à solução foi removida e a parte coberta com a tinta foi

posteriormente lavada com solvente. Em uma etapa final a trilha de cobre foi limpa com detergente para remoção de qualquer resíduo.

Em etapa posterior, sobre a trilha de cobre foi depositada uma camada de níquel para, em seguida, a eletrodeposição de um filme de ouro.

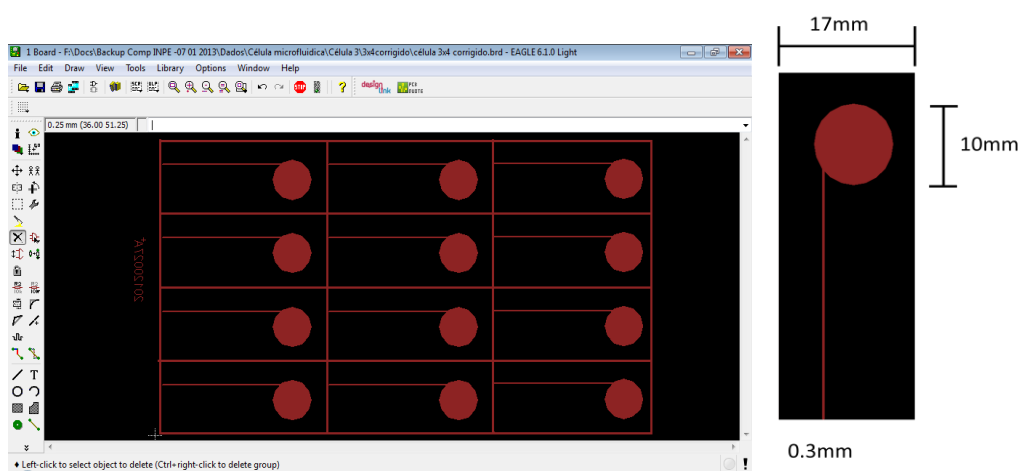


Figura 47 – (a) Projeto criado no software Eagle® para a fabricação das células microvolumétricas. (b) Desenho com a trilha de Cobre.

A presença de possíveis trincas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura em toda a placa e a espectroscopia de dispersão de raios X foi utilizada para determinar a composição das placas. À medida que as amostras passavam pelo processo de deposição uma amostra de testemunho da placa era embutida em resina para posterior polimento.

Na figura 42 pode-se ver a camada de níquel eletrodepositada e na figura 43 pode-se ver a imagem de espectroscopia de dispersão de raios X da camada de níquel depositada sobre o cobre.

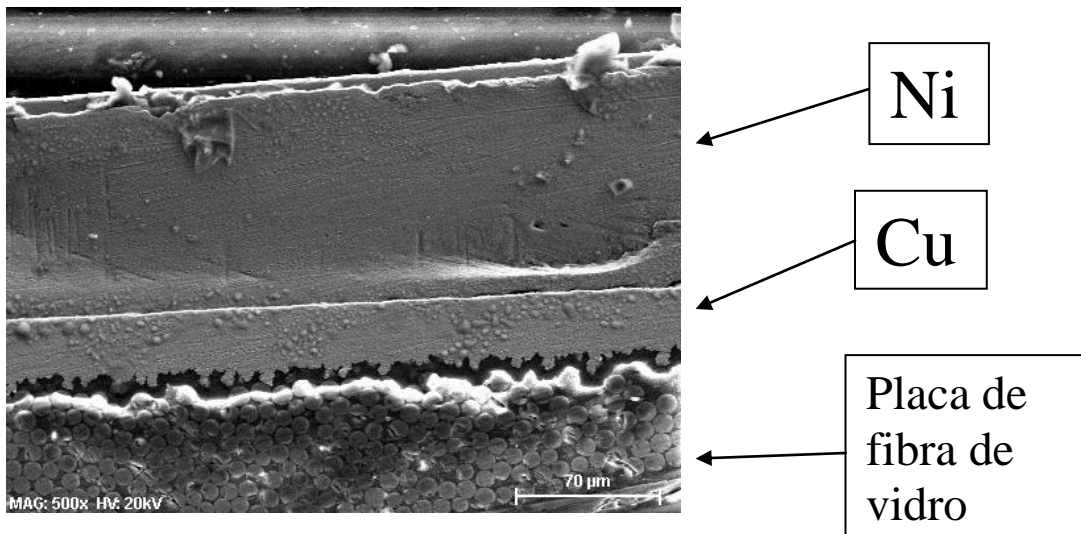


Figura 48 – Imagem de MEV do perfil da camada de cobre e da camada de níquel eletrodepositada.

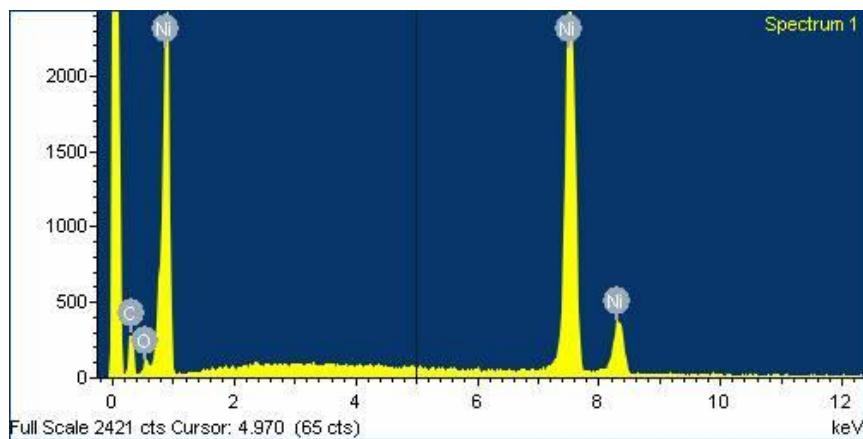


Figura 49 – Imagem de espectroscopia de dispersão de raios X da camada de níquel.

A camada de ouro depositada sobre a camada de níquel foi analisada por MEV para a confirmação da composição e da integridade do filme. A partir da imagem pode-se ver o filme contínuo de níquel sobre a trilha de cobre.

Na figura 44 pode-se ver as imagens obtidas e na figura 45 o espectroscopia de dispersão de raios X da camada de ouro.

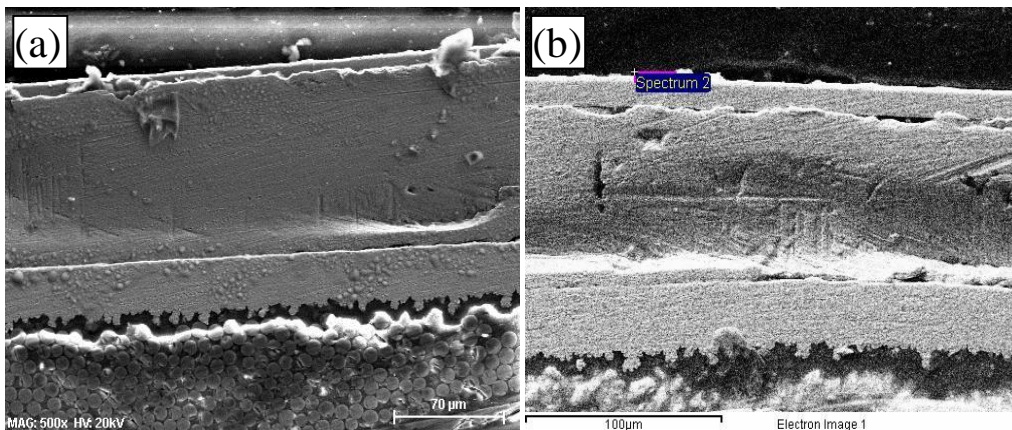


Figura 50 - Imagens de MEV da camada de ouro depositada sobre o níquel para a elaboração do contra eletrodo.

Na figura 44 (a) pode-se ver pela imagem de perfil a integridade dos filmes de cobre Níquel e Ouro. Na figura 44 (b) foi selecionado o ponto para análise por dispersão de Raios X para avaliar a composição do filme eletrodepositado.

Na figura 45 pode-se ver o espectro de dispersão de raios X obtido no ponto indicado na figura 44(b). Os elementos Au em maior quantidade seguidos do alumínio e do silício provavelmente uma contaminação do processo de polimento.

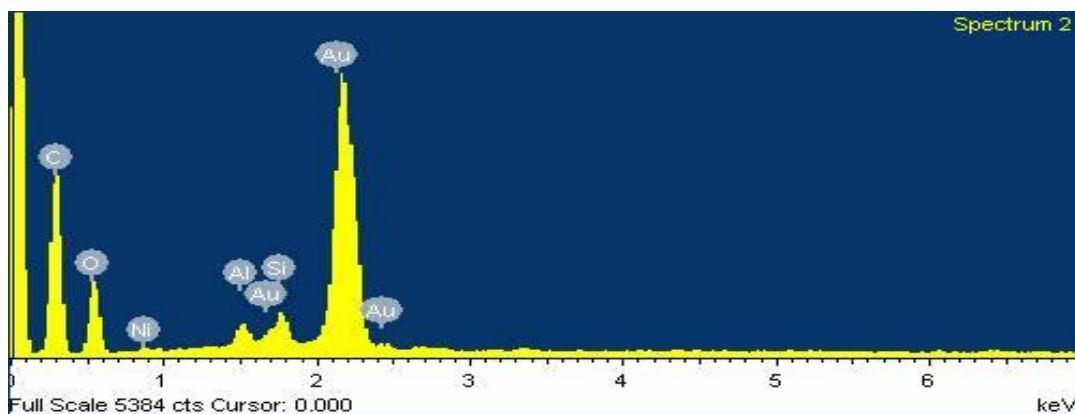


Figura 51 - Espectro de dispersão de raios X da camada de ouro.

Na figura 45 pode-se ver a projeto da célula eletroquímica com volumes reduzidos. Para esse teste foi utilizado o eletrodo de referência em uma

ponteira de micro pipeta conforme descrito por Pedrotti ET AL. [Pedrotti, 1996, 262]. O contra eletrodo de ouro foi eletrodepositado, como descrito acima. Os eletrodos de VACNT-GO foram crescidos em uma placa de titânio com dimensões de 20 x 20mm. Os espaçadores utilizados são de fita adesiva polimérica com espessura de 20µm.

A célula foi prensada mecanicamente sem o eletrodo de referencia e a ausência de contato elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foi acompanhada com um multímetro. Após essa etapa a solução com o eletrolito de suporte e a solução com a sonda redox foi adicionada com uma micropipeta pelo furo do eletrodo de referencia. Após o preenchimento da célula com o volume de 30uL o eletrodo de referencia foi posicionado e foi realizada a medida de voltametria cíclica em diferentes velocidades.

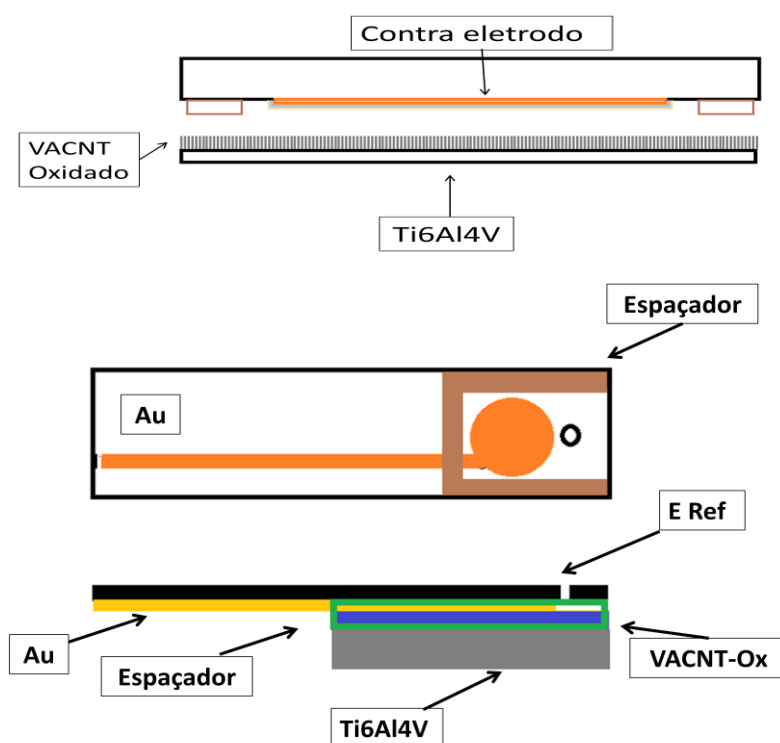


Figura 52 – Construção da célula de microvolume.

Na figura 46 pode-se ver a fotografia do sistema eletroquímico montado para a realização das medidas de voltametria cíclica em volumes reduzidos. Na fotografia, há a indicação do eletrodo de referência e vê-se o verso da placa de circuito impresso. Ou seja o filme de nanotubos de carbono está posicionado para cima. O contato elétrico do contra eletrodo é feito na trilha de cobre do circuito e o contato do filme de NTCVA-GO é realizado no substrato de titânio.

São utilizados para essa construção espaçadores de fita adesiva polimérica para garantir a distancia entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. A adição da solução (30 $\mu$ L) é realizada com micropipeta calibrada no laboratório.



Figura 53 – Fotografia da célula microvolumétrica.

Na figura 47 pode-se ver os voltamogramas obtido com essa construção. A solução utilizada de 5mM da sonda redox Ferri/ferrocianeto de potássio com 0.5M de  $H_2SO_4$  como eletrólito de suporte. Conforme esperado a reversibilidade do eletrodo se manteve em comparação com as medidas

realizadas na célula convencional. A superhidrofilicidade dos filmes de NTCVA-GO foi importante para assegurar a utilização de um reduzido volume de eletrólito. Além disso, houve a manutenção da reversibilidade do filme em comparação com as medidas realizadas em uma célula convencional. A distorção ocorrida com relação à célula convencional pode ser atribuída a condições intrínsecas da montagem como, por exemplo, a proximidade dos eletrodos.

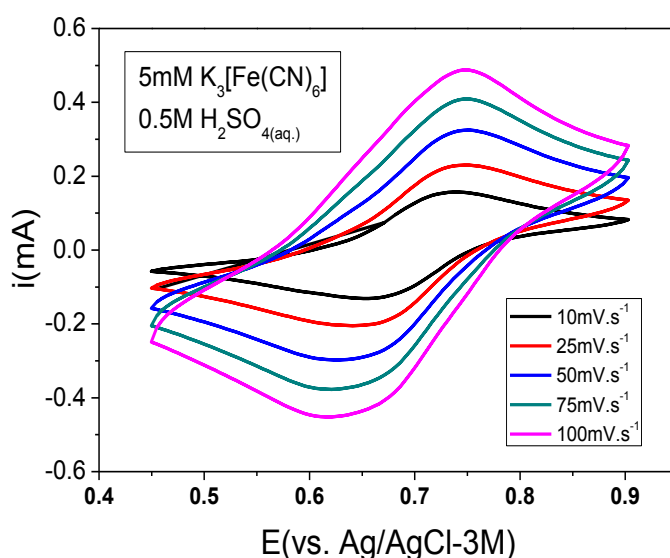


Figura 54– Resposta voltametrica da célula de microvolume.

Entretanto vale ressaltar a contribuição sinérgica do aspecto superhidrofílico e reversível do eletrodo de CNTVA-GO para células microvolumétricas. Sendo assim há o grande potencial de utilizar a construção para microvolumes para a determinação de analitos de interesse ambiental (como o chumbo) e biomédico (D(+)-glucose) conforme apresentado nos itens anteriores.



## 5 CONCLUSÕES

Na presente tese estudou-se a resposta eletroquímica dos filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados e exfoliados por plasma de oxigênio. Conforme a caracterização por voltametria cíclica e impedância eletroquímica, os filmes se apresentaram como um eletrodo com ótima reversibilidade ( $\Delta E_p=59\text{mV}$ ), resistência de transferência de carga próxima a zero (valor) e constante heterogênea elevada (valor).

Além disso, os eletrodos foram utilizados para a detecção eletroquímica de chumbo pela técnica de voltametria de pulso diferencial. O limite de detecção da amostra ficou em valores de  $48.3\text{ pM}$  e com sensibilidade de  $35.47\text{ uA.uM}^{-1}$ .

Outro filme de nanotubos de carbono tratados por plasma de oxigênio foi crescido a partir da solução alcoólica de nitrato de cobalto. Esse eletrodo foi utilizado para a detecção de D(+)-Glucose em meio alcalino. A detecção da glucose foi realizada com a técnica de amperometria no potencial constante em meio alcalino ( $0.1\text{M}$  de  $\text{NaOH}_{(\text{aq.})}$ ). As medidas revelaram uma resposta linear nas concentrações encontradas no sangue com uma sensibilidade de  $9.22\text{ uA.cm}^{-2}.\text{ mM}^{-1}$ .

Em adição os parâmetros do processo de crescimento foram variados para a obtenção de filmes para aplicações como eletrodo ou para capacitores de dupla camada elétrica. Os eletrodos obtidos com desligamento prévio da fonte de microondas e manutenção dos gases por alguns segundos aparentemente teve a manutenção do crescimento, entretanto com condições energéticas limitadas, resultando em um filme com mais defeitos e emaranhado na superfície. Esse filme apresentou a capacitância específica de  $328.\text{ F.g}^{-1}$ . Os filmes para aplicações como eletrodo foram obtidos primeiro com o desligamento dos gases e posterior interrupção do gerador de microondas (poucos segundos entre um desligamento e outro) e apresentaram a capacitância específica de  $63\text{F.g}^{-1}$ . Os eletrodos mais capacitivos foram comparados com eletrodos de RGO e demonstraram alta energia específica e

alta potência específica. Um capacitor eletroquímico foi montado com dois eletrodos de VACNT-GO, separados por papel de filtro embebido em eletrólito, demonstrando a viabilidade prática deste dispositivo, com altíssima capacidade específica e excelente resposta de ciclagem de carga e descarga.

Por fim os eletrodos de VACNT-GO foram utilizados para a construção de uma célula microvolumétrica com capacidade de 30 $\mu$ L. A célula foi construída a partir de uma placa de circuito impresso com a possibilidade de redução de custo do sistema total. A superhidrofilicidade do filme de NTCVA-GO possibilitou que fosse utilizado um volume reduzido de eletrólito para a medida da reversibilidade do filme. Apesar da resposta voltamétrica apresentar picos não definidos a reversibilidade do eletrodo se manteve. Atribui-se a dificuldades intrínsecas de construção em volumes micrométricos as distorções do voltamograma, entretanto a resposta permite a possibilidade de aplicação dos filmes de CNTVA-GO para medidas em microvolumes para determinação de analitos ambientais e biológicos.

Este estudo foi fundamental para diferenciar as duas possíveis vertentes principais do uso eletroquímico dos nanotubos de carbono, pois demonstramos que, dependendo das condições, é possível obter altíssima capacitância específica ou capacitâncias menores. Estas capacitâncias menores permitiram, com o uso de técnicas analíticas, avaliar a extrema sensibilidade e detectividade dos eletrodos de nanotubos de carbono.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

A presente tese confirma os estudos anteriores da aplicação dos filmes de VACNT-GO para aplicações eletroquímicas. Nesse sentido o potencial das aplicações desse eletrodo é favorável à manutenção de estudos posteriores. Apesar da variedades de aplicações que esses filmes apresentam (como por exemplo, para emissão termionica, tratamento de efluentes, acumuladores de energia, etc) nesse contexto alguns tópicos podem ser citados para curto prazo como:

- Estudar a aplicação dos eletrodos de VACNT-GO para a detecção de outros analitos ambientais e de interesse biológico.
- Em específico verificar interferentes na detecção da glucose
- Aprimorar a construção de sistemas microvolumetricos utilizando eletrodos de NTCVA-GO para a aplicação da detecção in situ com amostras de interesse ambiental e biomédico.
- Estudar os capacitores eletroquímicos de NTCVA-GO em eletrólitos orgânicos, que permitam uma maior janela de potencial para carga e descarga;
- Buscar novas aplicações para os eletrodos de nanotubos de carbono.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 BAUGHMAN, Ray H.; ZAKHIDOV, Anvar A.; DE HEER, Walt A. Carbon nanotubes--the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

2 ENDO, Morinobu et al. Large-scale production of carbon nanotubes and their applications. **Pure and applied chemistry**, v. 78, n. 9, p. 1703-1713, 2006.

3 THAYER, Ann M. Carbon nanotubes by the metric ton. **Chemical & Engineering News**, v. 85, n. 46, p. 29-35, 2007.

4 IJIMA, Sumio et al. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

5 Hillert M, Lange N. Z Kristallogr. 1958;111:24–34.

6 BOEHM, H. P. Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanisms. **Carbon**, v. 11, n. 6, p. 583-590, 1973.

7 BAKER, R. T. K. et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of catalysis**, v. 30, n. 1, p. 86-95, 1973.

8 MONTHIOUX, Marc; KUZNETSOV, Vladimir L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1621-1623, 2006.

9 Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996). *Nature* 382, 54 - 56 (04 July 1996); Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. doi:10.1038/382054a0

10 BERBER, Savas; KWON, Young-Kyun; TOMANEK, David. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 20, p. 4613, 2000.

11 -Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., & Gibson, J. M. (1996). *Nature* 381, 678 - 680 (20 June 1996); Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. doi:10.1038/381678a0

---

12 -Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106(3), 1105-1136.

13 -GOODING, J. Justin. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049-3060, 2005.

14 MODI, Ashish et al. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. **Nature**, v. 424, n. 6945, p. 171-174, 2003.

15- ZHAO, Qiang; GAN, Zhenhai; ZHUANG, Qiankun. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 23, p. 1609-1613, 2002.

16 - FRACKOWIAK, Elzbieta; BEGUIN, Francois. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. **Carbon**, v. 40, n. 10, p. 1775-1787, 2002.

17- HARRISON, Benjamin S.; ATALA, Anthony. Carbon nanotube applications for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 28, n. 2, p. 344-353, 2007.

18 - ZHU, W. et al. Large current density from carbon nanotube field emitters. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 6, p. 873-875, 1999.

19 PARADISE, Melissa; GOSWAMI, Tarun. Carbon nanotubes–production and industrial applications. **Materials & Design**, v. 28, n. 5, p. 1477-1489, 2007.

20 POPOV, Valentin N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.

21 HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, v. 9, n. 11, p. 868-871, 2010.

22 CASTRO NETO, Antonio H. The carbon new age. **Materials today**, v. 13, n. 3, p. 12-17, 2010.

23 PRIMO, E. N. et al. Comparative study of the electrochemical behavior and analytical applications of (bio) sensing platforms based on the use of multi-walled carbon nanotubes dispersed in different polymers. **Analytica chimica acta**, v. 805, p. 19-35, 2013.

- 
- 24 GETO, Alemnew et al. Electrochemical determination of berberine at a multi-walled carbon nanotubes-modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 96-101, 2013.
- 25 ADAMS, Ralph. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1576-1576, 1958.
- 26 JACOBS, EMMETT S. Anodic Stripping Voltammetry of Gold and Silver with Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 35, n. 13, p. 2112-2115, 1963.
- 27 LUO, Li-qiang et al. Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 61-65, 2008.
- 28 KIM, Sung Yeol et al. Rapid fabrication of thick spray-layer-by-layer carbon nanotube electrodes for high power and energy devices. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 3, p. 888-897, 2013.
- 29 Chartarrayawadee, Widsanusan, Simon Edward Moulton, Chee On Too, Byung Chul Kim, Rao Yepuri, Tony Romeo, and Gordon George Wallace. "Facile synthesis of reduced graphene oxide/MWNTs nanocomposite supercapacitor materials tested as electrophoretically deposited films on glassy carbon electrodes." *Journal of Applied Electrochemistry* 43, no. 9 (2013): 865-877.
- 30 He, Fei-Fei, Si-Yuan Xu, Min Nie, Guan-Ping Jin, Feng-Mei Ren, Hai-Ying Zheng, and Lan Li. "Ultrasonic preparation of tetraoxalyl ethylenediamine melamine resin-coated multiwalled carbon nanotubes for trace Ni (II) sensing." *Ionics* 20, no. 1 (2014): 97-103.
- 31 Hudari, F. F., Duarte, E. H., Pereira, A. C., Dall'Antonia, L. H., Kubota, L. T., & Tarley, C. R. T. (2013). Voltammetric Method Optimized by Multi-response Assays for the Simultaneous Measures of Uric Acid and Acetaminophen in Urine in the Presence of Surfactant Using MWCNT Paste Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
- 32 C. E. Banks, R. R. Moore, T. J. Davies, R. G. Compton, *Chem. Commun.*2004, 16, 1804 – 1805
- 33 R. R. Moore, C. E. Banks, R. G. Compton, *Anal. Chem.*2004,76, 2677 – 2682
- 34 I. Streeter, G. G. Wildgoose, L. Shao and R. G. Compton, *Sens. Actuators, B*, 2008, 133, 462.

---

35 Banks, Craig E., Alison Crossley, Christopher Salter, Shelley J. Wilkins, and Richard G. Compton. "Carbon Nanotubes Contain Metal Impurities Which Are Responsible for the "Electrocatalysis" Seen at Some Nanotube- Modified Electrodes." *Angewandte Chemie International Edition* 45, no. 16 (2006): 2533-2537.

36 Pumera, Martin. "Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets." *Langmuir* 23, no. 11 (2007): 6453-6458.

37 Batchelor-McAuley, Christopher, Gregory G. Wildgoose, Richard G. Compton, Lidong Shao, and Malcolm LH Green. "Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electroanalytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nanotubes." *Sensors and Actuators B: Chemical* 132, no. 1 (2008): 356-360.

38 STUART, E. JE; PUMERA, M. Electrochemistry of a whole group of compounds affected by metallic impurities within carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21296-21298, 2010.

39 JONES, Craig P. et al. Use of high-purity metal-catalyst-free multiwalled carbon nanotubes to avoid potential experimental misinterpretations. **Langmuir**, v. 23, n. 18, p. 9501-9504, 2007.

40 KRISCHER, Katharina; SAVINOVA, Elena R. **Fundamentals of Electrocatalysis**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1997.

41 Stanley C. S. Lai, Anisha N. Patel, Kim Kelvey, and Patrick R. Unwin *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5405 –5408

42 BITRI, Nabila et al. Electrochemistry using single multiwalled carbon nanotubes –A step further. **Carbon**, 2013.

43 GAO, Chao et al. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. *Nanoscale*, v. 4, n. 6, p. 1948-1963, 2012.

44 ZHANG, Yi; BAI, Yuhong; YAN, Bing. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. **Drug Discovery Today**, v. 15, n. 11, p. 428-435, 2010.

45 S. Daniel, T. P. Rao, K. S. Rao, S. U. Rani, G. R. K. Naidu, H. Y. Lee and T. Kawai, *Sens. Actuators, B*, 2007, 122, 672–682.



- 
- 46 C. G. Hu, Y. Y. Zhang, G. Bao, Y. L. Zhang, M. L. Liu and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 20072–20076
- 47 C. C. Hsueh and A. Brajtertoth, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 2458–2464.
- 48 U. Yogeswaran and S.M. Chen, *Sens. Actuators, B*, 2008, 130, 739–749
- 49 B. G. Wei, L. Y. Zhang and G. Chen, *New J. Chem.*, 2010, 34, 453–457.
- 50 R. J. Chen, Y. G. Zhang, D. W. Wang and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 3838–3839
- 51 M. A. Aziz, S. Park, S. Jon and H. Yang, *Chem. Commun.*, 2007, 2610–2612
- 52 W. Feng, P. Ji, . *Biotech. Advances*, Volume 29, Issue 6, November–December 2011, Pages 889-895,
- 53 LIANG, F.; CHEN, B. A review on biomedical applications of single-walled carbon nanotubes. **Current medicinal chemistry**, v. 17, n. 1, p. 10-24, 2010.
- 54 Lerner, Mitchell B., Nicholas Kybert, Ryan Mendoza, Romain Villechenon, Manuel A. Bonilla Lopez, and A. T. Charlie Johnson. "Scalable, non-invasive glucose sensor based on boronic acid functionalized carbon nanotube transistors." *Applied Physics Letters* 102, no. 18 (2013): 183113-183113.
- 55 Chou, A., Böcking, T., Singh, N. K., & Gooding, J. J. (2005). Demonstration of the importance of oxygenated species at the ends of carbon nanotubes for their favourable electrochemical properties. *Chemical communications*, (7), 842-844.
- 56 CREVILLEN, Agustin G. et al. The preferential electrocatalytic behaviour of graphite and multiwalled carbon nanotubes on enediol groups and their analytical implications in real domains. **Analyst**, v. 134, n. 4, p. 657-662, 2009.
- 57 Marcus, R. A. "Chemical and electrochemical electron-transfer theory." *Annual Review of Physical Chemistry* 15, no. 1 (1964): 155-196.
- 58 Gerischer, H., in: *Physical Chemistry* (eds. M. Eyring et al.), Vol. 4, Academic Press, New York 1970, p. 463
- 59 BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1980.
- 60 KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1986.

- 
- 61 Heller, Iddo, Jing Kong, Keith A. Williams, Cees Dekker, and Serge G. Lemay. "Electrochemistry at single-walled carbon nanotubes: the role of band structure and quantum capacitance." *Journal of the American Chemical Society* 128, no. 22 (2006): 7353-7359.
- 62 MCCREERY, Richard L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chem. Rev**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.
- 63 Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. (2004). *Science*, 306(5696), 666-669.
- 64 Novoselov, K. S. A., Ak K. Geim, SVb Morozov, Da Jiang, MI Katsnelson IV Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *nature* 438, no. 7065 (2005): 197-200.
- 65 Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- 66 Kokko, K.; Ojala, E.; Mansikka, K. *Phys. Status Solidi B* 1989, 153, 235.
- 67 S. Gosavi and R. A. Marcus, "Nonadiabatic Electron Transfer at Metal Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 2067, 2000.
- 68 McCreery, R. L. (2008). Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev*, 108(7), 2646-2687.
- 69 Investigation of Modified Basal Plane Pyrolytic Graphite Electrodes: Definitive Evidence for the Origin of the Electrocatalytic Properties of Carbon Nanotubes; Craig E. Banks, Ryan R. Moore, Trevor J. Davies and Richard G. Compton, *Chem. Commun.*, 2004, 16, 1804
- 70 Klusek, Z., Kozłowski, W., Waqar, Z., Datta, S., Burnell-Gray, J. S., Makarenko, I. V., ... & Titkov, A. N. (2005). Local electronic edge states of graphene layer deposited on Ir (111) surface studied by STM/CITS. *Applied surface science*, 252(5), 1221-1227.
- 71 Wang, J., Yang, S., Guo, D., Yu, P., Li, D., Ye, J., & Mao, L. (2009). Comparative studies on electrochemical activity of graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 11(10), 1892-1895.
- 72 Sharma, R., Baik, J. H., Perera, C. J., & Strano, M. S. (2010). Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries. *Nano letters*, 10(2), 398-405.
- 73 Sharma, Richa, Nitish Nair, and Michael S. Strano. "Structure– Reactivity Relationships for Graphene Nanoribbons." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.33 (2009): 14771-14777.

- 
- 74 Davies, T. J., Moore, R. R., Banks, C. E., & Compton, R. G. (2004). The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 574(1), 123-152.
- 75 Geim, A. K. (2009). Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934), 1530-1534.
- 76 Obraztsov, A. N. (2009). Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale. *Nature nanotechnology*, 4(4), 212-213.
- 77 DATO, Albert et al. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano Letters*, v. 8, n. 7, p. 2012-2016, 2008.
- 78 Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., ... & Seyller, T. (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3), 203-207.
- 79 Morales, G. M., Schifani, P., Ellis, G., Ballesteros, C., Martínez, G., Barbero, C., & Salavagione, H. J. (2011). High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite. *Carbon*, 49(8), 2809-2816.
- 80 Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., ... & Kong, J. (2008). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1), 30-35.
- 81 Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-876.
- 82 Lu, J., Yang, J. X., Wang, J., Lim, A., Wang, S., & Loh, K. P. (2009). One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS nano*, 3(8), 2367-2375.
- 83 Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., & Li, L. J. (2011). High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *Acs Nano*, 5(3), 2332-2339.
- 84 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature* 2010;466:470
- 85 -Zhu, Yu, et al. *Nature communications* 3 (2012): 1225.

- 
- 86 - Pint, C., Alvarez, N. & Hauge, R. *Nano Res.* 2, 526–534 (2009).
- 87 NRIAGU, Jerome O. History of global metal pollution. **SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-**, p. 223-224, 1996.
- 88 BRÄNNVALL, Maja-Lena et al. The Medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 24, p. 4391-4395, 1999.
- 89 John H. Duffus ""Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)" *Pure and Applied Chemistry*, 2002, Vol. 74, pp. 793–807.v
- 90 Järup, Lars. "Hazards of heavy metal contamination." *British medical bulletin* 68.1 (2003): 167-182.
- 91 Li, Ming, et al. "Nanostructured sensors for detection of heavy metals: A review." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1.7 (2013): 713-723.
- 92 J. Heyrovský, M. Shikata, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1925, 44, 496.
- 93 Zutshi, K. (2006). *Introduction to polarography and allied techniques*. New Age International.
- 94 Ostapczuk, P., Valenta, P., Rützel, H., & Nürnberg, H. W. (1987). Application of differential pulse anodic stripping voltammetry to the determination of heavy metals in environmental samples. *Science of the Total Environment*, 60, 1-16.
- 95 Colombo, C., & van den Berg, C. M. (1997). Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Analytica chimica acta*, 337(1), 29-40.
- 96 Jagner, D., Sahlin, E., & Renman, L. (1994). Determination of cadmium and lead in the low ng/l range by stripping potentiometry employing medium exchange in batch mode and multiple stripping in a hanging stripping medium drop. *Talanta*, 41(4), 515-522.
- 97 Wang, J., Lu, J., Hocesvar, S. B., Farias, P. A., & Ogorevc, B. (2000). Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 72(14), 3218-3222.
- 98 de Figueiredo-Filho, L. C. S., dos Santos, V. B., Janegitz, B. C., Guerreiro, T. B., Fatibello-Filho, O., Faria, R. C., & Marcolino-Junior, L. H. (2010). Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode. *Electroanalysis*, 22(11), 1260-1266.

- 
- 99 Figueiredo-Filho, L. C. S., Azzi, D. C., Janegitz, B. C., & Fatibello-Filho, O. (2012). Determination of atrazine in natural water samples by differential pulse adsorptive stripping voltammetry using a bismuth film electrode. *Electroanalysis*, 24(2), 303-308.
- 100 Asbahr, D., Figueiredo-Filho, L. C. S., Vicentini, F. C., Oliveira, G. G., Fatibello-Filho, O., & Banks, C. E. (2013). Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of nanomolar levels of methotrexate utilizing bismuth film modified electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 334-339.
- 101 Zimmet, Paul, K. G. M. M. Alberti, and Jonathan Shaw. "Global and societal implications of the diabetes epidemic." *Nature* 414, no. 6865 (2001): 782-787.
- 102 Wild, Sarah, Gojka Roglic, Anders Green, Richard Sicree, and Hilary King. "Global prevalence of diabetes estimates for the year 2000 and projections for 2030." *Diabetes care* 27, no. 5 (2004): 1047-1053.
- 103 Heller, Adam, and Ben Feldman. "Electrochemistry in diabetes management." *Accounts of chemical research* 43, no. 7 (2010): 963-973.
- 104 Clark, Leland C., and Champ Lyons. "Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery." *Annals of the New York Academy of sciences* 102, no. 1 (1962): 29-45.
- 105 Updike, S. J., and G. P. Hicks. "The enzyme electrode." *Nature* 214 (1967): 986-988.
- 106 Loughran, Michael G., Jenny M. Hall, and Anthony PF Turner. "Development of a pyrroloquinoline quinone (PQQ) mediated glucose oxidase enzyme electrode for detection of glucose in fruit juice." *Electroanalysis* 8, no. 10 (1996): 870-875.
- 107 Tsujimura, Seiya, Shinki Kojima, Tokuji Ikeda, and Kenji Kano. "Potential-step coulometry of d-glucose using a novel FAD-dependent glucose dehydrogenase." *Analytical and bioanalytical chemistry* 386, no. 3 (2006): 645-651.
- 108 Mulchandani, Ashok, and Shengtian Pan. "Ferrocene-Conjugated-m-Phenylenediamine Conducting Polymer-Incorporated Peroxidase Biosensors." *Analytical biochemistry* 267, no. 1 (1999): 141-147.
- 109 C. Taylor, G. Kenausis, I. Katakis, and A. Heller, J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 511.

---

110 Park, Sejin, Hankil Boo, and Taek Dong Chung. "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors." *Analytica Chimica Acta* 556, no. 1 (2006): 46-57.

111 Zayats, Maya, Eugenio Katz, and Itamar Willner. "Electrical contacting of flavoenzymes and NAD (P)<sup>+</sup>-dependent enzymes by reconstitution and affinity interactions on phenylboronic acid monolayers associated with Au-electrodes." *Journal of the American Chemical Society* 124, no. 49 (2002): 14724-14735.

112 PARK, Sejin; CHUNG, Taek Dong; KIM, Hee Chan. Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum. **Analytical chemistry**, v. 75, n. 13, p. 3046-3049, 2003.

113 PRABHU, Sunil V.; BALDWIN, Richard P. Constant potential amperometric detection of carbohydrates at a copper-based chemically modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 852-856, 1989.

114 WANG, Xue et al. Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 144, n. 1, p. 220-225, 2010.

115 SALIMI, Abdollah; ROUSHANI, Mahmoud. Non-enzymatic glucose detection free of ascorbic acid interference using nickel powder and nafion sol-gel dispersed renewable carbon ceramic electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 9, p. 879-887, 2005.

116 BAI, Yu; SUN, Yingying; SUN, Changqing. Pt-Pb nanowire array electrode for enzyme-free glucose detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 4, p. 579-585, 2008.

117 GAO, Hongcai et al. One-step electrochemical synthesis of PtNi nanoparticle-graphene nanocomposites for nonenzymatic amperometric glucose detection. **ACS applied materials & interfaces**, v. 3, n. 8, p. 3049-3057, 2011.

118 WANG, Kun; XU, Jing-Juan; CHEN, Hong-Yuan. A novel glucose biosensor based on the nanoscaled cobalt phthalocyanine-glucose oxidase biocomposite. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 7, p. 1388-1396, 2005.

119 CARVALHAL, Rafaela Fernanda; MENDES, Renata Kelly; KUBOTA, Lauro Tatsuo. SAM effects on riboflavin: a biomimetic catalyst for glucose oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 973-985, 2007.

---

120 ZENG, Zhiyuan et al. Electrochemical deposition of Pt nanoparticles on carbon nanotube patterns for glucose detection. **Analyst**, v. 135, n. 7, p. 1726-1730, 2010.

121 NIE, Huagui et al. Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 30, n. 1, p. 28-34, 2011.

122 ZHANG, Wei-De et al. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on NiO-modified multi-walled carbon nanotubes. **Microchimica acta**, v. 168, n. 3-4, p. 259-265, 2010.

123 CASELLA, Innocenzo G.; GATTA, Maria. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 534, n. 1, p. 31-38, 2002.

124 PARK, Sejin; BOO, Hankil; CHUNG, Taek Dong. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 556, n. 1, p. 46-57, 2006.

125 YANG, Jiang; ZHANG, Wei-de; GUNASEKARAN, Sundaram. A low-potential, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted electrodeposition of cobalt oxide/hydroxide nanostructures onto vertically-aligned multi-walled carbon nanotube arrays for glucose sensing. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 16, p. 5538-5544, 2011.

126 YE, Jian-Shan et al. Nonenzymatic glucose detection using multi-walled carbon nanotube electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 66-70, 2004.

127 WANG, Xuewan et al. A graphene–cobalt oxide based needle electrode for non-enzymatic glucose detection in micro-droplets. **Chemical Communications**, v. 48, n. 52, p. 6490-6492, 2012.

128 REITZ, Eliot et al. CuO nanospheres based nonenzymatic glucose sensor. **Electroanalysis**, v. 20, n. 22, p. 2482-2486, 2008.

129 DING, Yu et al. Electrospun Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofibers for sensitive and selective glucose detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 2, p. 542-548, 2010.

130 BARD, Allen J. et al. **Encyclopedia of Electrochemistry volume 3: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry**. Wiley-VCH, 2003.

131 BRETT, Christopher MA; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford university press, 1993.

---

132 BROWNSON, Dale AC; KAMPOURIS, Dimitrios K.; BANKS, Craig E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 6944-6976, 2012.

133 NICHOLSON, Richard Selindh; SHAIN, Irving. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 706-723, 1964.

134 KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 1731-1741, 1981.

135 LAVAGNINI, Irma; ANTIOCHIA, Riccarda; MAGNO, Franco. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. **Electroanalysis**, v. 16, n. 6, p. 505-506, 2004.

136 OPPENHEIM, Alan V.; WILLSKY, A. S.; YOUNG, I. Signals and Systems. 1983.

137 Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2011). Electrochemical impedance spectroscopy (Vol. 48). John Wiley & Sons.

138 BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross (Ed.). **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. John Wiley & Sons, 2005.

139 WARBURG, E. Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. **Annalen der Physik**, v. 303, n. 3, p. 493-499, 1899.

140 TAYLOR, S. R.; GILEADI, E. Physical interpretation of the Warburg impedance. **Corrosion**, v. 51, n. 9, p. 664-671, 1995.

141 RANGLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the faraday society**, v. 1, p. 11-19, 1947.

142 BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 176, n. 1, p. 275-295, 1984.

143 HSU, C. H.; MANSFELD, F. Corrosion 2001, 57, 747. **CrossRef, CAS, Web of Science® Times Cited**, v. 172, 2011.



---

144 HIRSCHORN, Bryan et al. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films I. Theory. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, p. C452-C457, 2010.

145 BOUKAMP, Bernard A. A Linear Kronig- Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. **Journal of the electrochemical society**, v. 142, n. 6, p. 1885-1894, 1995.

146 BOUKAMP, Bernard A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986.

147 ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Universidade Estadual de Campinas, São Paulo**, 2003.

148 LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

149 Sher, A. A., Bond, A. M., Gavaghan, D. J., Harriman, K., Feldberg, S. W., Duffy, N. W., ... & Zhang, J. (2004). Resistance, capacitance, and electrode kinetic effects in fourier-transformed large-amplitude sinusoidal voltammetry: Emergence of powerful and intuitively obvious tools for recognition of patterns of behavior. *Analytical chemistry*, 76(21), 6214-6228.

150 Keithley, R. B., Takmakov, P., Bucher, E. S., Belle, A. M., Owesson-White, C. A., Park, J., & Wightman, R. M. (2011). Higher sensitivity dopamine measurements with faster-scan cyclic voltammetry. *Analytical chemistry*, 83(9), 3563-3571.

151 KALOUSEK, M. This Journal 13, 105 (1948). **Chem. listy**, v. 40, p. 149, 1946.

152 BARKER, G\_ C\_; JENKINS, I\_ L. Square-wave polarography. **Analyst**, v. 77, n. 920, p. 685-696, 1952.

153 OSTERYOUNG, Janet G.; OSTERYOUNG, Robert A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 101A-110A, 1985.

154 MIRCESKI, Valentin; KOMORSKY-LOVRIC, Sebojka; LOVRIC, Milivoj. **Square-wave voltammetry**. Springer, 2007.

155 Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons.

---

156 LINGANE, James. Systematic Polarographic Metal Analysis. Characteristics of Arsenic, Antimony, Bismuth, Tin, Lead, Cadmium, Zinc, and Copper, in Various Supporting Electrolytes. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 15, n. 9, p. 583-590, 1943.

157 PAGE, J. E. The polarography of penicillin. In: **CHEMISTRY & INDUSTRY**. 14 BELGRAVE SQUARE, LONDON SW1X 8PS, ENGLAND: SOC CHEMICAL INDUSTRY, 1948. p. 748-748.

158 LEVY, Gabor B.; SCHWED, Philip; SACKETT, J. Warren. Polarographic analysis of streptomycin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 3, p. 528-529, 1946.

159 PALEČEK, E.; VETTERL, VI. Polarographic reducibility of denatured DNA. **Biopolymers**, v. 6, n. 7, p. 917-928, 1968.

160 DE FIGUEIREDO-FILHO, Luiz Carlos S. et al. Differential Pulse Voltammetric Determination of Paraquat Using a Bismuth-Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 11, p. 1260-1266, 2010.

161 MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H. et al. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water Using a Chitosan-Modified Carbon Paste Electrode. **Analytical Letters**, v. 40, n. 16, p. 3119-3128, 2007.

162 BATISTA, Erica Ferreira et al. Differential pulse voltammetric determination of sildenafil citrate (Viagra®) in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. **Analytical Letters**, v. 43, n. 6, p. 1046-1054, 2010.

163 BARANSKI, Andrzej S.; QUON, Henry. Potentiometric stripping determination of heavy metals with carbon fiber and gold microelectrodes. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 407-412, 1986.

164 JANEGITZ, Bruno C. et al. Anodic stripping voltammetric determination of copper (II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 260-266, 2009.

165 WU, Shuo et al. Application of graphene for preconcentration and highly sensitive stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticide. **Analytica chimica acta**, v. 699, n. 2, p. 170-176, 2011.

166 SNOOK, Graeme A.; KAO, Pon; BEST, Adam S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1-12, 2011.

---

167 LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, Oh-Shim. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 255-270, 2011.

168 JIANG, Hao et al. Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 11, p. 3818-3823, 2011.

169 KIM, Hojong et al. Liquid metal batteries: Past, present, and future. **Chemical reviews**, v. 113, n. 3, p. 2075-2099, 2012.

170 LANG, Xingyou et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 4, p. 232-236, 2011.

171 BECKER, Howard I. **Low voltage electrolytic capacitor**. U.S. Patent n. 2,800,616, 23 jul. 1957.

172 CONWAY, Brian E. Electrochemical supercapacitors. 1999.

173 KOSSYREV, Pavel. Carbon black supercapacitors employing thin electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 201, p. 347-352, 2012.

174 ZHOU, Weijia et al. Flexible Wire-like All-Carbon Supercapacitors Based on Porous Core-shell Carbon Fibers. **Journal of Materials Chemistry A**, 2014.

175 SCHON, Tyler B.; DICARMINE, Paul M.; SEFEROS, Dwight S. Polyfullerene Electrodes for High Power Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, 2013.

176 MCDONOUGH, John K. et al. Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3298-3309, 2012.

177 CHENG, Yingwen et al. Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors. **Nano letters**, v. 12, n. 8, p. 4206-4211, 2012.

178 HAHM, Myung Gwan et al. Carbon Nanotube–Nanocup Hybrid Structures for High Power Supercapacitor Applications. **Nano letters**, v. 12, n. 11, p. 5616-5621, 2012.

- 
- 179 YOO, Jung Joon et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. **Nano letters**, v. 11, n. 4, p. 1423-1427, 2011.
- 180 LIN, Rongying et al. Capacitive energy storage from -50 to 100 C using an ionic liquid electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 19, p. 2396-2401, 2011.
- 181 STONER, Brian R. et al. Graphenated carbon nanotubes for enhanced electrochemical double layer capacitor performance. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 18, p. 183104, 2011.
- 182 STONER, Brian R.; GLASS, Jeffrey T. Carbon nanostructures: A morphological classification for charge density optimization. **Diamond and Related Materials**, v. 23, p. 130-134, 2012.
- 183 WANG, Gongming et al. Enhanced capacitance in partially exfoliated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 11, p. 5209-5214, 2011.
- 184 WANG, Huanwen et al. Cutting and unzipping multiwalled carbon nanotubes into curved graphene nanosheets and their enhanced supercapacitor performance. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 12, p. 6827-6834, 2012.
- 185 WIGHTMAN, R. Mark. Voltammetry with microscopic electrodes in new domains. **Science**, v. 240, n. 4851, p. 415-420, 1988.
- 186 KASHYAP, Rohit; GRATZL, Miklós. Electrochemistry in microscopic domains. 1. The electrochemical cell and its voltammetric and amperometric response. **Analytical chemistry**, v. 70, n. 8, p. 1468-1476, 1998.
- 187 EHRFELD, Wolfgang. Electrochemistry and microsystems. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 20, p. 2857-2868, 2003.
- 188 REYES, Darwin R. et al. Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology. **Analytical chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2623-2636, 2002.
- 189 NYHOLM, Leif. Electrochemical techniques for lab-on-a-chip applications. **Analyst**, v. 130, n. 5, p. 599-605, 2005.
- 190 DUNGCHAI, Wijitar; CHAILAPAKUL, Orawon; HENRY, Charles S. Electrochemical detection for paper-based microfluidics. **Analytical chemistry**, v. 81, n. 14, p. 5821-5826, 2009.
- 191 ANDERSON, Janelle R. et al. Fabrication of microfluidic systems in poly (dimethylsiloxane). **Electrophoresis**, v. 21, p. 27-40, 2000.

---

192 ROCHA, Fábio RP; NÓBREGA, Joaquim A.; FATIBELLO FILHO, Orlando. Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview. **Green Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 216-220, 2001.

193 BLANES, Lucas et al. Practical Considerations for the Design and Implementation of High-Voltage Power Supplies for Capillary and Microchip Capillary Electrophoresis. **Capillary Electrophoresis and Microchip Capillary Electrophoresis: Principles, Applications, and Limitations**, p. 67-75, 2013.

194 LOPES, Fernando Silva et al. Capillary Electrophoresis Assisted Flow System for In Situ Analysis of Products of Heterogeneous Electrocatalytic and Catalytic Processes: Application to the Oxidation of Glycerol. **Electroanalysis**, v. 23, n. 11, p. 2516-2519, 2011.

195 WANG, Joseph. Electrochemical detection for capillary electrophoresis microchips: A review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 13, p. 1133-1140, 2005.

196 ACWORTH, Ian N. (Ed.). **Coulometric electrode array detectors for HPLC**. Vsp, 1997.

197 KISSINGER, Peter T. et al. Detectors for trace organic analysis by liquid chromatography: Principles and applications. In: **Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry**. Springer US, 1978. p. 55-175.

198 PAIXÃO, Thiago RLC; BERTOTTI, Mauro. Fabrication of disposable voltammetric electronic tongues by using Prussian Blue films electrodeposited onto CD-R gold surfaces and recognition of milk adulteration. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 137, n. 1, p. 266-273, 2009.

199 DANIEL, Daniela; GUTZ, Ivano GR. Microfluidic cells with interdigitated array gold electrodes: fabrication and electrochemical characterization. **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 429-436, 2005.

200 COLTRO, Wendell Karlos Tomazelli et al. Toner and paper-based fabrication techniques for microfluidic applications. **Electrophoresis**, v. 31, n. 15, p. 2487-2498, 2010.

201 CARVALHAL, Rafaela Fernanda et al. Electrochemical detection in a paper-based separation device. **Analytical chemistry**, v. 82, n. 3, p. 1162-1165, 2010.

202 MERKOÇI, Arben et al. Detection of cadmium sulphide nanoparticles by using screen-printed electrodes and a handheld device. **Nanotechnology**, v. 18, n. 3, p. 035502, 2007.

---

203 KONRAD, Renate et al. Towards disposable lab-on-a-chip: poly (methylmethacrylate) microchip electrophoresis device with electrochemical detection. **Electrophoresis**, v. 23, p. 596-601, 2002.

204 DANIEL, Daniela; GUTZ, Ivano Gebhardt Rolf. Quick production of gold electrode sets or arrays and of microfluidic flow cells based on heat transfer of laser printed toner masks onto compact discs. **Electrochemistry communications**, v. 5, n. 9, p. 782-786, 2003.

205 NIWA, Osamu; MORITA, Masao; TABELI, Hisao. Electrochemical behavior of reversible redox species at interdigitated array electrodes with different geometries: consideration of redox cycling and collection efficiency. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 5, p. 447-452, 1990.

206 MORITA, Masao; NIWA, Osamu; HORIUCHI, Tsutomu. Interdigitated array microelectrodes as electrochemical sensors. **Electrochimica acta**, v. 42, n. 20, p. 3177-3183, 1997.

207 WINQUIST, Fredrik; WIDE, Peter; LUNDSTRÖM, Ingemar. An electronic tongue based on voltammetry. **Analytica chimica acta**, v. 357, n. 1, p. 21-31, 1997.

208 STETTER, J. R.; PENROSE, W. R. The electrochemical nose. **Electrochemistry Encyclopedia**, 2001.

209 GUBALA, Vladimir et al. Point of care diagnostics: status and future. **Analytical chemistry**, v. 84, n. 2, p. 487-515, 2011.

210 FIGUEIREDO-FILHO, Luiz Carlos S. et al. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. **Analytical Methods**, v. 5, n. 1, p. 202-207, 2013.

211 HUTTON, Laura A. et al. Fabrication and characterization of an all-diamond tubular flow microelectrode for electroanalysis. **Analytical chemistry**, v. 83, n. 14, p. 5804-5808, 2011.

212 CREVILLÉN, Agustín G. et al. Towards lab-on-a-chip approaches in real analytical domains based on microfluidic chips/electrochemical multi-walled carbon nanotube platforms. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 2, p. 346-353, 2009.

213 PUMERA, Martin et al. Microchip capillary electrophoresis with a single-wall carbon nanotube/gold electrochemical detector for determination of

---

aminophenols and neurotransmitters. **Microchimica Acta**, v. 152, n. 3-4, p. 261-265, 2006.

214 CHUA, Chun Kiang; AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. Graphene based nanomaterials as electrochemical detectors in Lab-on-a-chip devices. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 5, p. 517-519, 2011.

215 <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/microfluidics-market-1305.html> (visitado em 29/02/2014)

216 RAMOS, S. C. et al. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 130, n. 4-6, p. 1061-1069, 2011.

217 RAMOS, S. C. et al. Confinement effect and spreading of water into microchannels fabricated on the VACNT surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 7, p. 931-936, 2011.

218 ANTUNES, E. Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétrons na geração de plasmas. 193 p. INPE-14658-TDI/1214. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/02.15.17.21/doc/publicacao.pdf> > Acesso em: 22 out. 2011. 65

219 P. Sonthalia, E. McGaw, Y. Show and G. M. Swain, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 522, 35.

220 Bond, A. M., & Grabaric, B. S. (1979). *Analytical Chemistry*, 51(3), 337-341.

221 Currie, L. A. (1999). *Analytica Chimica Acta*, 391(2), 105-126. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00104-X

222 Long G.L., Winefordner J.D., , *Anal. Chem.* 55 (1983) A712–724.

223 **EAGLE - Easily Applicable Graphical Layout Editor**. Copyright (c) 1988-2012 CadSoft - All rights reserved worldwide. Single User License #6219141E-LSR-WLM-1EL FOR EDUCATIONAL USE ONLY!

224 THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant Raman scattering in graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5214, 2000.

225 V. W. Brar, G. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, A. G. Souza and A. Jorio, *Physical Review B*, 2002, **66**.

---

226 S. C. Ramos, A. O. Lobo, G. de Vasconcelos, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi and E. J. Corat, *Theoretical Chemistry Accounts*, 2011, **130**, 1061.

227 DRESSELHAUS, Mildred S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.

228 ANTUNES, E. F. et al. Comparative study of first-and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2202-2211, 2006.

229 ANTUNES, E. F. et al. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 45, n. 5, p. 913-921, 2007.

230 S. C. Ramos, G. Vasconcelos, E. F. Antunes, A. O. Lobo, V. J. Trava-Airoldi, M. Massi and E. J. Corat, *Diamond and Related Materials*, 2011, 20, 931.

231 HOU, Peng-Xiang; LIU, Chang; CHENG, Hui-Ming. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2003-2025, 2008.

232 HERNANDO, Jorge et al. Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized and hydrogen-terminated nitrogen-induced conductive ultrananocrystalline diamond. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 6, p. 1909-1915, 2009.

233 RYU, Je-Hwang et al. All-Carbon Electrode Consisting of Carbon Nanotubes on Graphite Foil for Flexible Electrochemical Applications. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1975-1983, 2014.

234 TRASATTI, S.; PETRIL, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, n. 1, p. 353-376, 1992.

235 TAURINO, Irene et al. Comparison of two different carbon nanotube-based surfaces with respect to potassium ferricyanide electrochemistry. **Surface Science**, v. 606, n. 3, p. 156-160, 2012.

236 SILVA, Tiago Almeida et al. Electrochemical behaviour of vertically aligned carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite as electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 114-119, 2014.

237 GOSSER, David K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: VCH, 1993.



- 
- 238 KNETEN, Kristin R.; MCCREERY, Richard L. Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 21, p. 2518-2524, 1992.
- 239 BANKS, Craig E. et al. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, n. 7, p. 829-841, 2005.
- 240 C. R. Teixeira Tarley, V. S. Santos, B. E. Lobo Baeta, A. C. Pereira and L. T. Kubota, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, 256-262.
- 241 Z. Wang and E. Liu, *Talanta* 2013, 103, 47-55.
- 242 Dale A. C. Brownson and Craig E. Banks. *RSC Advances*, 2012, 2, 5385–5389
- 243 Sun D., Sun Z.. *Journal of Applied Electrochemistry* 2008, 38, 1223-1227
- 244 M. Lu, K. E. Toghil and R. G. Compton, *Electroanalysis* 2011, 23, 1089-1094.
- 245 S. Anandhakumar, J. Mathiyarasu. *Microchimica Acta* 2013, 180, 11-12, 1065-1071. DOI: 10.1007/s00604-013-1022-7
- 246 T.M.Florence. *ANALYST*, MAY 1986, VOL. 111, 551-553.
- 247 Li D, Ji J., Wang J. *Talanta* 61 (2003) 603/610
- 248 J. Li, S. Guo, Y. Zhai, E. Wang *Analytica Chimica Acta* 649 (2009) 196–201
- 249 SONG, Weixin et al. Graphene ultracapacitors: structural impacts. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 13, p. 4799-4803, 2013.
- 250 RANDIN, Jean-Paul; YEAGER, Ernest. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 36, n. 2, p. 257-276, 1972.
- 251 NIU, Chunming et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 11, p. 1480-1482, 1997.
- 252 SIMON, Patrice; GOGOTSI, Yury. Materials for electrochemical capacitors. **Nature materials**, v. 7, n. 11, p. 845-854, 2008.

---

253 AN, Kay Hyeok et al. Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 387-392, 2001.

254 ZHANG, Hao et al. Comparison between electrochemical properties of aligned carbon nanotube array and entangled carbon nanotube electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 155, n. 2, p. K19-K22, 2008.

255 STONER, Brian R.; GLASS, Jeffrey T. Carbon nanostructures: A morphological classification for charge density optimization. **Diamond and Related Materials**, v. 23, p. 130-134, 2012.

256 ZANIN, H. et al. Reduced graphene oxide and vertically aligned carbon nanotubes superhydrophilic films for supercapacitors devices. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 487-493, 2014.

257 HSIEH, Chien-To; TENG, Hsisheng. Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 667-674, 2002.

258 MA, Sang-Bok et al. A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide materials. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 12, p. 2807-2811, 2007.

259 CHEN, Chia-Ying et al. Carbon nanotubes/cobalt sulfide composites as potential high-rate and high-efficiency supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 43-47, 2012.

260 NAM, Kyung-Wan et al. Electrodeposited manganese oxides on three-dimensional carbon nanotube substrate: Supercapacitive behaviour in aqueous and organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, v. 188, n. 1, p. 323-331, 2009.

261 MISRA, Abha; GIRI, Jyotsnendu; DARAIO, Chiara. Hydrogen evolution on hydrophobic aligned carbon nanotube arrays. *ACS nano*, v. 3, n. 12, p. 3903-3908, 2009.

262 PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lúcio; GUTZ, Ivano GR. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673-675, 1996.