

EDSON NOSSOL

**Novos eletrodos construídos a partir de diferentes
nanoestruturas de carbono**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin.

Curitiba

2009

***Aos meus pais, Hermes e Lucia,
à minha irmã Gislaine,
à minha tia Eliete (in memorian)
e à minha namorada Arlene,
dedico.***

Agradecimentos

- Ao professor Aldo José Gorgatti Zarbin pela orientação desde a iniciação científica, amizade, paciência e confiança;
- Às professoras Sueli Maria Drechsel e Susana Inês Córdoba de Torresi por terem aceitado o convite para participação na banca avaliadora e pela grande contribuição dada à este trabalho;
- Ao professor Luiz Humberto Marcolino Júnior pela participação e colaboração na banca de qualificação, e também pela ajuda durante a realização do trabalho;
- Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM): Aline, Humberto, Gisele, Willian, Mariane, Cláudio, Marcela, Eduardo, Deise, Kassia, Eryza, Rodrigo, Rodrigão, Elias e Carol, por toda a ajuda, amizade, discussões científicas e momentos únicos de alegria;
- Aos amigos do LABQAM, pelo ótimo ambiente de trabalho, amizade e ajuda neste trabalho;
- A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;
- Aos meus amigos de Curitiba e São Bento do Sul, pelo suporte, paciência e todos os momentos compartilhados, em especial aos meus amigos Everton, Robson e Rodrigo;
- À Casa do Estudante Luterano Universitário (CELU) e todos os celuenses, pelo tempo de moradia e pela oportunidade de crescimento pessoal;
- Ao professor Ademir Carubelli, por toda a ajuda durante as disciplinas cursadas;
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão;

- À Dra. Marcela M. Oliveira, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão e pela ajuda nas interpretações desses resultados;
- À doutoranda Eryza Guimarães de Castro, pelas discussões científicas e por toda a ajuda no desenvolvimento do trabalho;
- À minha namorada Arlene, por todo o amor, paciência, carinho e amizade em todos os momentos;
- À minha família, pelo incentivo, amor e carinho dedicados a mim. Em especial aos meus pais Hermes e Lucia, minha irmã Gislaine, minha tia Eliete (in memoriam) e meu cunhado Diego.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos;
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xx
Resumo.....	xxi
Abstract.....	xxiii
1. Introdução.....	1
1.1. Formas de carbono.....	1
1.1.1. Grafite e Diamante.....	2
1.1.2. Fulereo.....	3
1.1.3. Carbono desordenado.....	4
1.1.4. Nanotubos de carbono.....	9
1.2. O carbono como material eletródico.....	14
1.3. Eletrodos de carbono.....	15
1.4. Eletrodos quimicamente modificados.....	17
1.5. Eletrodos de pasta de carbono.....	21
1.6. Eletrodos quimicamente quimicamente modificados com azul da Prússia.....	22
1.6.1. Azul da Prússia: estrutura e propriedades.....	23
1.6.2 Aplicações eletroquímicas.....	28

2. Objetivos.....	32
2.1. Gerais.....	32
2.2 .Específicos.....	32
3. Experimental.....	33
3.1. Reagentes.....	33
3.2. Síntese do carbono vítreo (CV).....	34
3.3. Síntese do carbono template (CT).....	34
3.4. Síntese dos carbonos espuma e esfera.....	35
3.4.1. Carbono espuma (CE).....	35
3.4.2. Carbono esfera (CE _f).....	35
3.5. Síntese dos nanotubos de carbono (NTCs).....	36
3.6. Confecção dos eletrodos de pasta de carbono (EPC).....	37
3.7. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC).....	37
3.7.1. Efeito da velocidade de varredura.....	38
3.7.2. Janela de potencial.....	38
3.7.3. Comportamento voltamétrico na presença de H ₂ O ₂	38
3.7.4. Estudo eletroquímico do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono NTC ...	39
3.8. Deposição eletroquímica do azul da Prússia (AP) no eletrodo de NTC.....	39
3.9. Resposta voltamétrica do eletrodo de NTC modificado com AP somente na presença do eletrólito	39
3.10. Efeito da velocidade de varredura sobre o eletrodo de NTC modificado com AP.....	40
3.11. Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTC modificado com AP na presença de H ₂ O ₂	40

3.12. Determinação cronoamperométrica de H_2O_2 utilizando o eletrodo de NTC modificado com AP.....	40
3.13. Técnicas de caracterização.....	41
3.13.1. Difractometria de Raios X.....	41
3.13.2. Espectroscopia Raman	41
3.13.3. Espectroeletróquímica Raman.....	42
3.13.4. Microscopia eletrônica de transmissão	42
3.13.5. Medidas eletroquímicas.....	43
3.13.6. Resistência Ôhmica.....	43
4. Resultados e discussão.....	44
4.1. Caracterização das amostras de carbono (CV, CT, CE_f , CE).....	44
4.2. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta carbono.....	51
4.2.1. Efeito da composição da pasta no comportamento voltamétrico.....	51
4.2.2. Efeito da velocidade de varredura.....	55
4.2.3. Intervalo útil de potenciais em diferentes eletrólitos suporte.....	57
4.2.4. Desempenho frente à oxidação de H_2O_2	59
4.3. Caracterização da amostra de nanotubos de carbono.....	62
4.4. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta de nanotubos de carbono.....	65
4.5. Aplicação do eletrodo de NTC modificado com azul da Prússia na determinação amperométrica de H_2O_2	84
5. Conclusões	101
6. Etapas futuras.....	103

9. Referências.....104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE_p = diferença entre os picos catódico e anódico

Amp. = amperométrico

AP = azul da Prússia

CE = carbono espuma

CE_f = carbono esfera

CT = carbono template

CV = carbono vítreo

CVC = carbono vítreo comercial

d = distância interplanar

DRX = difração de raios X

E = potencial

E_{pa} = potencial de pico anódico

EPC = eletrodo de pasta de carbono

E_{pc} = potencial de pico catódico

EQM = eletrodo quimicamente modificado

FIA = análise por injeção de fluxo

GC = grafite comercial e o carbono

I_{pa} = corrente de pico anódica

I_{pc} = corrente de pico catódica

LD = limite de detecção

LQ = limite de quantificação

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MWCNTs = Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

NTC = nanotubo de carbono

PVG = Porous Vycor Glass (vidro poroso Vycor)

r = coeficiente de correlação

R: resistência

SWCNTs = Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

v = velocidade de varreura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite.....	2
Figura 2: Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.....	3
Figura 3: Estrutura molecular do fulereno.....	4
Figura 4: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo. Cada "folha" representada nesta figura corresponde a um similar à folha de grafeno, formada predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2	5
Figura 5: Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação ilustrativa dos diferentes tipos de poros: (a), (b) e (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade de superfície.....	7
Figura 6: Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo. (a) visão frontal do eixo c e (b) visão lateral do eixo b.....	8
Figura 7: Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT.....	9
Figura 8: Representação esquemática de uma camada de grafeno (a), e dos modelos de nanotubos que podem ser formados de acordo com a direção com que a folha se enrola: (b) zigzag, (c) armchair e (d) quirál.....	10

Figura 9: Densidade de estados eletrônicos para SWNTs semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais π^*) acima do nível de Fermi.....	12
Figura 10: Representação esquemática do princípio de ação do modificador na superfície de um eletrodo para eletrocatalise.....	21
Figura 11: Representação da cela unitário do azul da Prússia.....	23
Figura 12: Filmes de ITO/azul da Prússia evidenciando as diferentes cores para os diferentes estados de oxidação: branco da Prússia (a); azul da Prússia (b) e verde de Berlin (c).....	25
Figura 13: Voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono modificado com AP evidenciando os processos redox envolvendo o azul da Prússia (AP), o verde de Berlin (VB) e o branco da Prússia (BP).....	25
Figura 14. Principais regiões de absorção de luz na região visível para o AP depositado em um filme semi-transparente de ouro. Azul Prússia depositado em um potencial de 0,6 V (a); verde de Berlin em 1,1 V (b); branco da Prússia em -0,2 V (c), espectro obtido apenas do filme (d).....	27

Figura 15: Imagens de MET do nanocompósito NTC/AP/polivinilpiridina, em detalhe MET em alta resolução de uma nanopartícula de AP recoberta com o polímero (a); Imagem de MET em alta resolução evidenciando a cristalinidade das nanopartículas de AP, em detalhe difração de elétrons onde é observado as distâncias interplanares e as respectivas famílias de planos para o AP.....	30
Figura 16. Representação esquemática da preparação de um filme AP/NTCs através de mistura mecânica.....	31
Figura 17. Estrutura molecular do PFA	33
Figura 18: Foto do eletrodo de pasta de carbono.....	37
Figura 19: Difractogramas de raios X das diferentes amostras de carbono.....	45
Figura 20: Espectros Raman das amostras de carbono.....	47
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carbono vítreo (a,b) e template (c,d).....	49
Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carbono esfera (a,b) e espuma (c,d).....	50

Figura 23: Voltamogramas obtidos para os diferentes eletrodos à base de carbono em diferentes proporções carbono/Nujol: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$; eletrólito: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; intervalo de potenciais: -0,3 a 0,8 V.....52

Figura 24: Intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os diferentes tipos de carbono: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $\nu = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400$ e 500 mV.s^{-1} ; eletrólito: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; intervalo de potenciais: -0,3 a 0,8 V.....56

Figura 25: Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos obtidos em diferentes valores de pH: 2 (H_2SO_4), 7 (tampão fosfato) e 12 NaOH . Eletrodos: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1}58

Figura 26: Comportamento voltamétrico do eletrodo de CE frente a presença de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; solução tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, pH 7). Janela de potencial utilizada foi de -0,4 a 1,4 V.....60

Figura 27: Voltamogramas cíclicos em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 para os diferentes eletrodos preparados: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; solução tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, pH 7). Janela de potencial utilizada foi de -0,4 a 1,4 V.....61

Figura 28: Difrátograma de raios X da amostra de nanotubos de carbono.....63

Figura 29: Espectro Raman da amostra de nanotubos de carbono.....	64
Figura 30: Imagens de MET das amostras de nanotubos de carbono.....	64
Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrodo de NTCs em potencial de -0,3 a 0,8 V (a) e- 0,3 a 1,2 (b). Eletrólito 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	66
Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos dos materiais carbonáceos sintetizados: (a) template; (b) espuma; (c) esfera; (d) grafite e (e) vítreo comercial, em potencial de -0,3 a 1,2 V. Eletrólito 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹	67
Figura 33: Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos no eletrodo de NTCs. Eletrólito 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹ . Potencial: -0,3 a 1,2 V.....	68
Figura 34: Variação da I _{pc} com o número de ciclos.....	69
Figura 35: Espectro Raman do eletrodo de NTCs antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆] / 0,1 mol.L ⁻¹ KCl.....	70
Figura 36. Espectros Raman do eletrodo de NTC, antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução 1.10^{-3} mol.L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆] / 0,1 mol.L ⁻¹ KCl. Detalhe da região das bandas D e G do NTC.....	71

Figura 37: Espectros Raman do eletrodo de NTC, antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$, mostrando a deconvolução Lorentziana das bandas G e D'.....	72
Figura 38: Voltamogramas do eletrodo de NTCs modificado com AP em solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl após deposição do AP. Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . 50 ciclos aplicados. Janela de potencial – 0,3 a 1,2.....	73
Figura 39: Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTC modificado com AP em diferentes velocidades de varredura de potenciais (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 V.s^{-1}) em solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, no intervalo de potencial de -0,3 a 1,2 V. Em detalhe ($I_{\text{pa1}} \times v$).....	74
Figura 40: Difratoograma de raios X referente a amostra de nanotubos de carbono obtidos pelo método de arco de corrente.....	75
Figura 41. Imagens de MET dos nanotubos obtidos pelo método de arco de corrente.....	76
Figura 42: Voltamogramas cíclicos depois da aplicação de 30 ciclos no eletrodo de NTCs obtidos pelo método de arco de corrente. Eletrólito $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Potencial: -0,3 a 1,2 V.....	77
Figura 43: Voltamogramas cíclicos em solução de KCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dos eletrodos confeccionados com NTCs obtidos através do método de arco de corrente (a) e método CVD (b). Velocidade de varredura 50 mV.s^{-1} . Potencial: -1,5 a 1,5 V.....	78

Figura 44: Diagrama de Pourbaix para o ferro. Temperatura 25°C.....	79
Figura 45: Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTCs com espécies contendo ferro com a aplicação de 30 ciclos voltamétricos em solução de KCl 0,05 mol.L ⁻¹ . Velocidade de varredura 50 mV.s ⁻¹ . Potencial: -1,5 a 1,5 V.....	80
Figura 46: Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) do eletrodo de NTCs modificado com AP nos diferentes potenciais aplicados: -100 mV (BP); 500 mV (AP); 1100 mV (VB).....	81
Figura 47: Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) do eletrodo de NTCs não modificado nos diferentes potenciais aplicados.....	83
Figura 48: Representação esquemática ilustrando a ação catalítica do BP na redução de H ₂ O ₂	85
Figura 49: Comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com AP na presença de solução 0,05 mol.L ⁻¹ de LiCl. Condições experimentais: $\nu =$ de 50 mV.s ⁻¹ ; intervalo de potencial de -0,3 a 1,2V. 50 ciclos voltamétricos aplicados.....	86
Figura 50: Comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com AP na presença de solução 0,05 mol.L ⁻¹ de NaCl. Condições experimentais: $\nu =$ de 50 mV.s ⁻¹ ; intervalo de potencial de -0,3 a 1,2V. 50 ciclos voltamétricos aplicados.....	87
Figura 51: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de NTC não modificado com AP na ausência (a) e na presença (b) de uma solução 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ em tampão	

fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Janela de potencial -0,4 a 0,6 V.....88

Figura 52: Comportamento voltamétrico de um eletrodo de NTC não modificado (a) e modificado com (b) na presença de uma solução $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Janela de potencial -0,4 a 0,6 V.....89

Figura 53: Voltamogramas cíclicos utilizando o eletrodo modificado com AP na ausência (a) e na presença (b) de $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Janela de potencial de -0,4 a 0,6 V.....90

Figura 54: Resposta cronoamperométrica do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3 (a), no intervalo de concentração variando de 5 a $30\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.....91

Figura 55. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 54.....92

Figura 56: Cronoamperograma representando a resposta do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato (a), no intervalo de concentração variando de 5 a $30 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.....93

Figura 57. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 56.....94

Figura 58. Resposta cronoamperométrica do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato pH 7.3 (a), no intervalo de concentração variando de 5 a $30 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.....	95
Figura 59. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 58.....	96
Figura 60: Curva analítica obtida para o eletrodo de NTCs modificado com AP em solução tampão fosfato pH 7.3 no intervalo de concentração de 0,5 a $300 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Potencial de trabalho 148 mV.....	99
Figura 61: Curva analítica correspondente o eletrodo de NTCs modificado com AP em solução tampão fosfato pH 7.3 evidenciando o maior intervalo linear de concentração obtido ($0,5$ a $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Potencial de trabalho 148 mV.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos a partir dos difratogramas presentes na Figura 19.....	46
Tabela 2: Dados obtidos através da deconvolução dos espectros presentes na Figura 20.....	48
Tabela 3: Dados obtidos através das medidas de voltametria dos diferentes eletrodos de pasta de carbono, destacando-se os valores para as melhores proporções.....	53
Tabela 4. Valores da janela de potencial para cada eletrodo em diferentes valores de pH.....	59
Tabela 5. Exemplos de sensores de H ₂ O ₂ baseados em eletrodos modificados com AP.97	

RESUMO

Diferentes eletrodos de pasta de carbono foram preparados neste trabalho, a partir de diferentes materiais carbonáceos, todos previamente sintetizados e caracterizados pelo Grupo de Química de Materiais da UFPR. As amostras utilizadas foram as seguintes: i) carbono esfera; ii) carbono espuma; iii) carbono vítreo; iv) carbono template e v) nanotubos de carbono. Com exceção dos nanotubos de carbono (que foram produzidos pelo método CVD utilizando ferroceno como precursor), todas as amostras de material carbonáceo foram preparadas através da pirólise de diferentes materiais contendo poli-álcool furfurílico (PFA). Além disso, foram também preparados eletrodos com duas amostras comerciais, grafite e carbono vítreo, à guisa de comparação. As diferenças estruturais de cada amostra foram discutidas através das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão. Os eletrodos foram preparados em três diferentes proporções carbono/líquido aglutinante (Nujol), e as melhores composições foram estudadas com relação à reversibilidade, estabilidade e resistência mecânica, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em solução aquosa de ferricianeto de potássio. Além disso, estudou-se a janela útil de potencial para cada eletrodo, em diferentes valores de pH, e o potencial para oxidação do H_2O_2 . Os eletrodos preparados com os diferentes materiais carbonáceos apresentaram desempenhos eletroquímicos distintos. A natureza diferenciada destes materiais, tais como morfologia, tamanho, porosidade e método de preparação influenciam significativamente suas características eletroquímicas.

Todos os eletrodos apresentam comportamento característico de um sistema quase-reversível. A natureza porosa dos eletrodos preparados a partir do carbono espuma e do carbono template lhes confere aplicações muito interessantes, como no armazenamento e geração de hidrogênio e construção de sensores.

O eletrodo preparado a partir de nanotubos de carbono apresentou um comportamento muito diferenciado em relação aos outros eletrodos estudados, com um perfil voltamétrico característico de eletrodos modificados com azul da Prússia. A formação do azul da Prússia foi identificada por voltametria cíclica e espectroscopia Raman, e interpretada como resultante de uma reação heterogênea entre espécies contendo ferro presentes na amostra de nanotubos (resultantes da rota sintética empregada) e íons ferricianeto presentes na solução. Trata-se do primeiro relato de uma rota de preparação eletroquímica de azul da Prússia através de uma reação heterogênea com estas características. O eletrodo de pasta de nanotubos de carbono modificado com azul da Prússia foi utilizado como sensor amperométrico na determinação de H_2O_2 , apresentando excelentes resultados, com valores de limites de detecção e quantificação extremamente baixos ($1,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $6,46 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente), além de uma alta sensibilidade.

ABSTRACT

This work describes the preparation of novel carbon paste electrodes mixing different carbonaceous materials with an organic binder (Nujol). All carbonaceous materials employed in this study were previously synthesized and characterized in the Materials Chemistry Group at UFPR. Carbonaceous samples will be referred here as: i) glassy carbon, ii) template carbon, iii) carbon foam, iv) carbon spheres and v) carbon nanotubes. Except carbon nanotubes (which were prepared starting from ferrocene as precursor), all the other carbonaceous samples were prepared from the pyrolysis of different poly(furfuryl alcohol)-based precursors. Electrodes built from two commercial carbonaceous samples (graphite and commercial glassy carbon) were also prepared. The differences in structure and morphology between the different samples were discussed through data obtained by X-ray diffractometry, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy. Studies on the best carbon/Nujol ratio, potential window and electrochemical reactivity were carried out for each carbonaceous material, using cyclic voltammetry in a potassium ferricyanide aqueous solution, and the results were discussed in terms of the materials structure and morphology. Results indicate that electrodes prepared with different carbonaceous materials presented different electrochemical behavior. The obtained data confirms the quasi-reversibility of the electron transfer process for all electrodes. Results showed that electrodes prepared from the most porous materials (carbon foam and template carbon) showed important decrease in the overpotential for hydrogen evolution in acidic solution, as well as decrease in the hydrogen peroxide oxidation overpotential, which makes these electrodes interesting to be used as sensors or in the hydrogen generation and storage fields.

The electrode prepared starting from the carbon nanotubes presented a very different behavior, in comparison with the other electrodes. This electrode showed a

voltammetric profile characteristic of Prussian blue-modified electrodes. The Prussian blue occurrence was confirmed by cyclic voltammetry and raman spectroscopy, and was attributed to an heterogeneous reaction between the iron-based compounds existent in the carbon nanotube sample and the ferricyanide ions in solution. This was the first report of an electrochemical route to Prussian blue synthesis through an heterogeneous reaction showing these characteristics. The Prussian blue-modified carbon nanotube electrode has been employed as amperometric sensor to H_2O_2 , showing excellent results. The obtained values of detection limit and quantification limit were very low ($1,94 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $6,46 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, respectively), and the sensibility was very high.

1. Introdução

1.1. Formas de carbono

As duas formas de carbono elementar mais conhecidas são o grafite e o diamante, dois materiais que possuem características bastante distintas. O grafite é um material opaco, extremamente mole, com pequeno brilho metálico e um ótimo condutor de eletricidade, enquanto o diamante é transparente, de alta dureza e isolante^[1]. Esta grande abrangência de possibilidades é uma das características que torna o carbono um elemento bastante interessante.

Em 1985 foi descoberta uma nova forma alotrópica de carbono elementar conhecida como fulereno.^[2] O material predominante consistia de espécies formadas por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjados em pentágonos e hexágonos, formando uma espécie de “bola de futebol” (buckyballs). As pesquisas científicas envolvendo os fulerenos cresceram significativamente após a sua descoberta, o que ocasionou um maior interesse no estudo de estruturas baseadas em carbono puro, levando à descoberta de uma série de novas formas, como os nanotubos de carbono.^[3]

Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado.^[4]

As formas alotrópicas do carbono citadas anteriormente serão discutidas em maior detalhe nas próximas seções.

1.1.1. Grafite e Diamante

A estrutura cristalina do grafite é formada por várias camadas bidimensionais denominadas grafeno, onde os átomos estão arranjados em hexágonos, sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranjados de forma a constituir uma espécie de “colméia” (Figura 1). Os átomos de carbono encontram-se ligados por ligações covalentes, onde a distância entre estes átomos no plano basal é de 1,42 Å, e a hibridização é do tipo sp^2 . A distância interplanar entre camadas consecutivas de grafeno ao longo do eixo c é de 3,354 Å, sendo que as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças do tipo van der Waals.^[4]

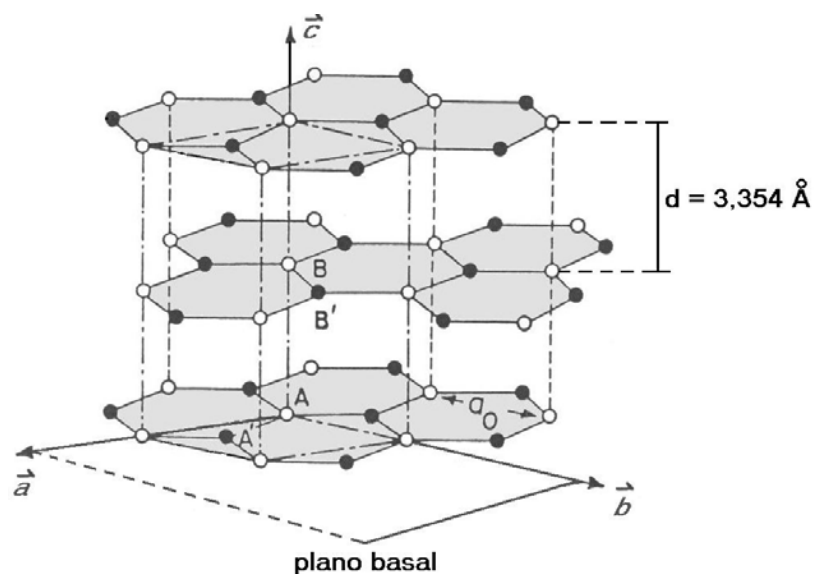


Figura 1. Estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite.^[1]

Estas interações fracas permitem que uma folha de grafeno possa deslizar sobre uma outra camada de grafeno, garantindo uma ótima propriedade lubrificante para o grafite.^[4]

A alta mobilidade dos elétrons π deslocalizados confere ao grafite uma boa condutividade. A condutividade se dá ao longo da folha, de modo que no sólido há uma variação da condutividade dependendo da direção na qual esta é medida (mais alta ao longo das folhas e menor perpendicularmente a estas).^[5]

No diamante, cada átomo de carbono encontra-se covalentemente ligado a outros quatro átomos de carbono em um tetraedro regular, com distância interatômica de 1,54 Å, apresentando hibridização sp^3 (Figura 2). Em contraste com o grafite, o diamante possui uma estrutura cúbica, isotrópica, além de ser um isolante elétrico, apresentando um *band gap* de 5,5 eV. Além disso, o diamante apresenta alta transparência e elevada dureza.^[1]

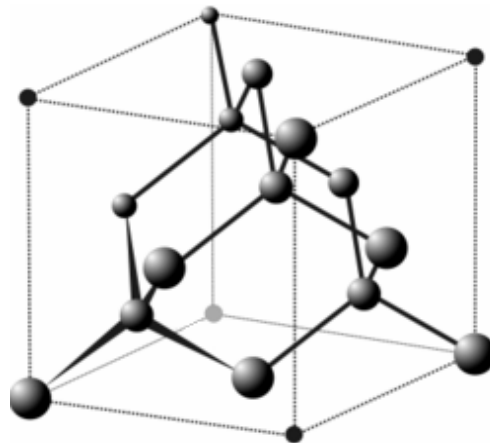


Figura 2. Estrutura cristalina cúbica de um cristal de diamante.^[6]

1.1.2. Fulereo

Os fulerenos são moléculas altamente estáveis constituídas por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , onde a forma mais estável é o C_{60} . A estabilidade dos fulerenos (C_{60}) se deve à sua estrutura simétrica que consiste de um icosaedro regular truncado, onde os átomos de carbono estão distribuídos em 12 pentágonos e 20

hexágonos, formando uma espécie de bola de futebol, conforme mostrado na Figura 3. Os fulerenos apresentam condutividade elétrica (semicondutores) e térmica, além de interessantes propriedades óticas e vibracionais, entre outras.^[2]

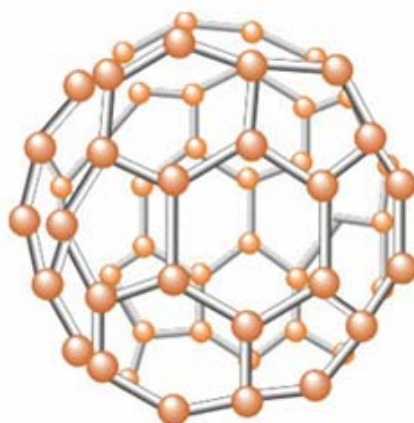


Figura 3. Estrutura molecular do fulereno.^[7]

1.1.3. Carbono desordenado

Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas, e que apresentam importantes aplicações, dentre elas, uma grande gama de formas conhecidas como carbono desordenado. Esta classe de materiais é formada por compostos que podem exibir ligações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , sendo estes materiais de grande importância tecnológica. Atualmente, os estudos envolvendo carbono desordenado estão recebendo bastante atenção da comunidade científica, onde se destacam as pesquisas envolvendo fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo.^[8]

O carbono desordenado é comumente caracterizado através do tamanho de seus cristalitos na direção do plano basal (L_a), determinado por espectroscopia Raman, pelo

tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c), determinado por difratometria de raios X, e também pelo valor do espaçamento interplanar referente ao plano 002 (d_{002}), igualmente determinado por difratometria de raios X. No caso do carbono desordenado ocorre um aumento no valor de d_{002} em comparação com o grafite.^[8] Os parâmetros L_a e L_c para o carbono vítreo estão exemplificados na Figura 4.

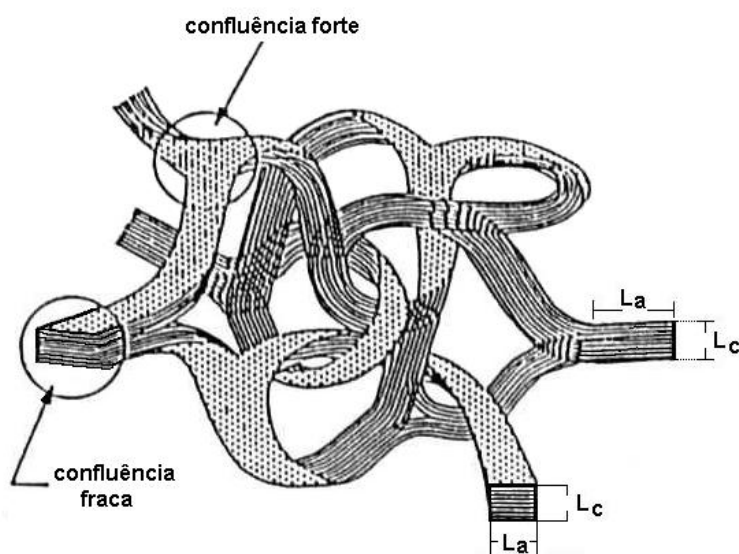


Figura 4. Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo.^[9] Cada "folha" representada nesta figura corresponde a um similar à folha de grafeno, formada predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2 .

A fibra de carbono corresponde a uma forma de carbono de grande importância industrial, produzida através da decomposição térmica de polímeros precursores. Estruturalmente, o modelo mais aceito atualmente para descrever a estrutura das fibras de carbono admite que as fibras são formadas por diversos conjuntos de fitas "grafíticas" (grafeno) de aproximadamente 6 nm de espessura e alguns microns de comprimento.^[10] As fibras de carbono destacam-se por sua alta resistência mecânica, alto módulo de

elasticidade e menor massa específica, além de propriedades como inércia química, resistência térmica e condutividade elétrica.^[11]

Dentro da classe de materiais a base de carbono desordenado, os diferentes tipos de carbonos porosos merecem destaque. Estes materiais são geralmente sintetizados através de reação das fibras de carbono obtidas a partir de piche com O_2 , H_2O e/ou CO_2 , a temperaturas entre 800 e 1200 °C. O material formado é chamado de fibra de carbono ativado, e apresenta suas fibras randomicamente distribuídas ao longo da estrutura, notando-se a presença de vacâncias que neste caso representam os poros deste material. Entretanto, quando estes são tratados termicamente, ocorre um ordenamento em sua estrutura e uma diminuição no volume de poros, sendo que estes parâmetros podem ser controlados através da temperatura de aquecimento.

A porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por exemplo, no *design* de catalisadores, adsorventes industriais e membranas.^[12]

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 5 mostram-se vários tipos de poros abertos (a, b, c) e fechados (d). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (c) são chamados de poros "cegos", visto que não têm abertura em uma das extremidades. Outra forma de classificação dos poros leva em consideração sua forma: cilíndricos (c) e gargalo de garrafa (b). A rugosidade da superfície (e) também pode ser considerada como porosidade. A IUPAC recomenda uma classificação para as faixas de tamanho,

considerando as propriedades de adsorção.^[13] Assim, têm-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm).

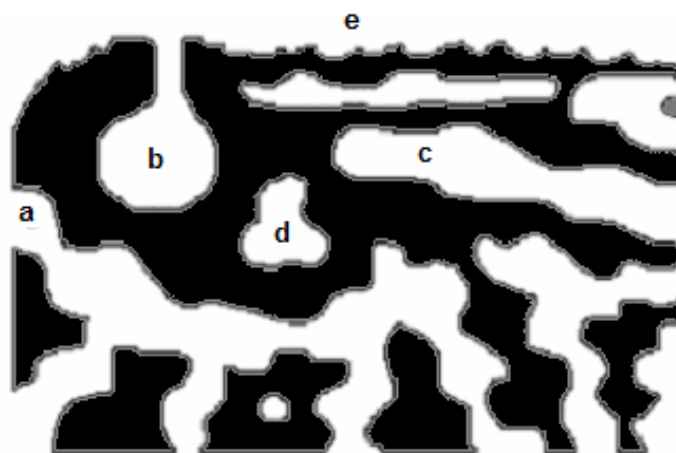


Figura 5. Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação ilustrativa dos diferentes tipos de poros: (a), (b) e (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade de superfície.^[14]

Outra classe de carbono desordenado é o carbono amorfo. Sua estrutura é formada predominantemente por ligações sp^2 , podendo apresentar até 10% dos átomos de carbono com ligações sp^3 e algumas sp . O tipo de ligação entre os átomos de carbono representa um parâmetro importante no estudo do carbono amorfo, geralmente representado pela relação sp^2/sp^3 , podendo influenciar em propriedades mecânicas, óticas, elétricas entre outras.^[15]

O carbono vítreo é mais um exemplo dentro desta classe de materiais, e consiste de um material desordenado produzido pela degradação lenta e controlada de polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C^[16]. A Figura 6 mostra uma representação esquemática do plano basal para o carbono vítreo. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. Esse

material apresenta uma grande variedade de propriedades, que dependem principalmente do precursor polimérico e das condições experimentais do processo de degradação térmica deste precursor.

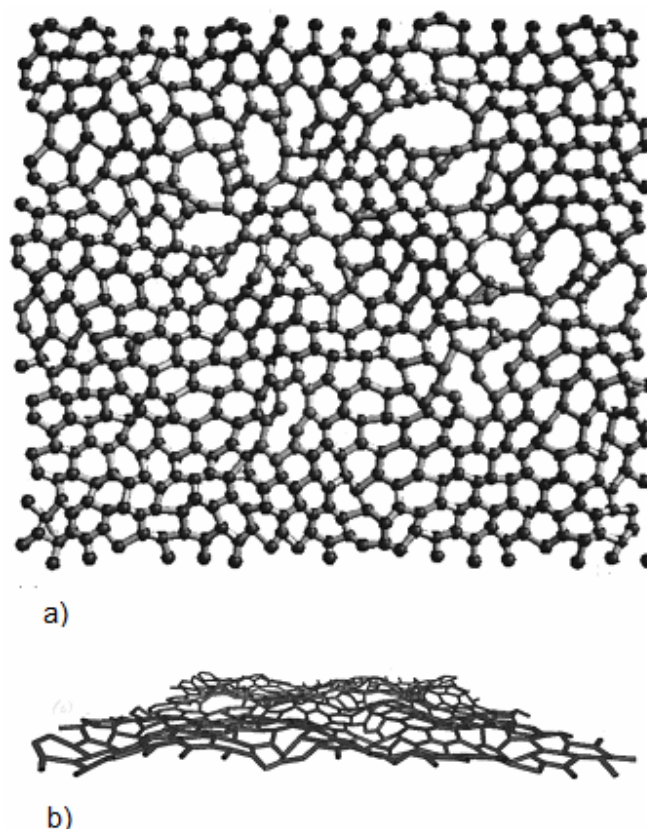


Figura 6. Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo. (a) visão frontal do eixo c ; e (b) visão lateral do eixo b .^[16]

Todas as formas de carbono descritas anteriormente possuem uma infinidade de aplicações, entre elas a utilização em revestimentos de cadinhos,^[17] dispositivos protéticos,^[18] tratamento de resíduos,^[19] peças automotivas,^[20] armazenamento de hidrogênio,^[21] além de um grande número de aplicações eletroquímicas para esses materiais, as quais serão abordadas no decorrer deste trabalho.

1.1.4. Nanotubos de carbono

As pesquisas científicas envolvendo estruturas baseadas em carbono puro cresceram significativamente após a descoberta dos fulerenos, o que ocasionou um maior interesse no estudo dessas estruturas, levando à descoberta de uma série de novas formas, como os nanotubos de carbono (NTC), os quais foram obtidos por Iijima^[3] em 1991 como subproduto na síntese de fulerenos.

A estrutura química básica dos nanotubos de carbono é formada por uma folha de grafeno enrolada (como citado anteriormente, uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos, cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite), em dimensões nanométricas, formando uma cavidade interna oca.^[22] Estruturalmente, os NTC podem ser divididos em duas classes: os de camada única (*single walled carbon nanotubes* – SWCNT), Figura 7a, e os de camadas múltiplas, (*multi walled carbon nanotubes* – MWCNT), Figura 7b.

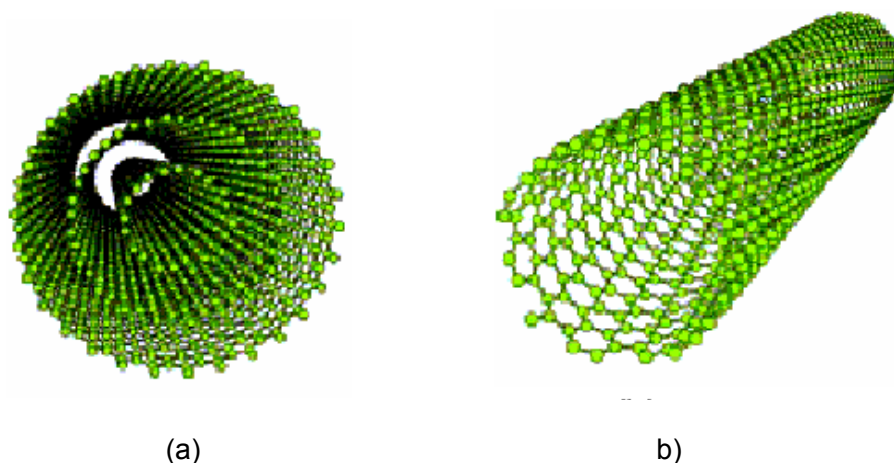


Figura 7. Representação esquemática: (a) MWCNT e (b) SWCNT.^[23]

Nanotubos de carbono de camadas múltiplas são constituídos de dois ou mais cilindros concêntricos de grafeno espaçados uns dos outros por $\cong 0,34$ nm, de maneira análoga à separação existente entre os planos (002) do grafite.^[24, 25] A interação existente entre estes tubos é do tipo van der Waals.^[26]

Nanotubos de carbono de camada única são formados por um único cilindro de grafeno e podem ser obtidos isoladamente ou em bandos contendo dezenas de nanotubos.^[24, 25]

A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades. Um nanotubo pode ser construído a partir de uma folha de grafeno enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor C (chamado de vetor quiral), que define a posição relativa dos dois sítios, é definido mediante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$) como mostrado na Figura 8.

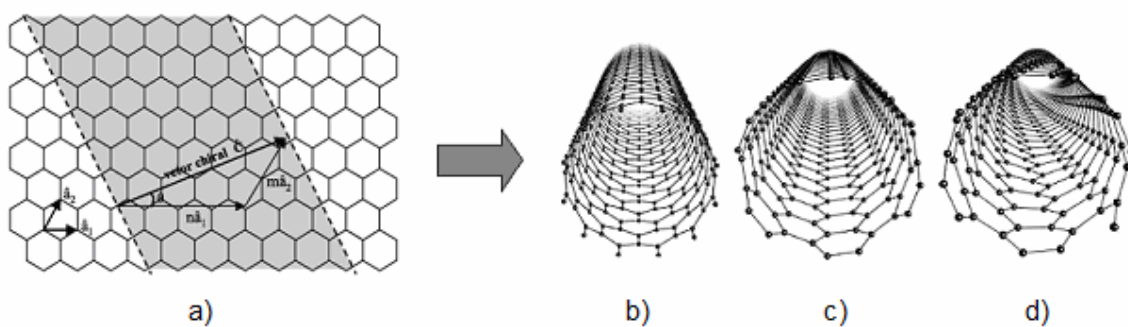


Figura 8. Representação esquemática de uma camada de grafeno (a), e dos modelos de nanotubos que podem ser formados de acordo com a direção com que a folha se enrola: (b) *zigzag*, (c) *armchair* e (d) *quiral*.^[22, 27]

Dependendo dos valores relativos do par (n, m) , um nanotubo pode ser: *armchair* ($n = m$), *zigzag* ($n, m = 0$), ou *quiral* ($n \neq m \neq 0$) e estão definidos pelo ângulo de

quiralidade φ . Se φ varia de 0 a 30° podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *armchair* como limites, passando pelos tubos *quiral*.^[28]

As propriedades eletrônicas dos NTC podem ser calculadas através de diferentes métodos. O método mais simples é determinar as propriedades dos nanotubos considerando-se as propriedades do grafeno. O grafeno possui um *band-gap* (separação entre as bandas de valência e condução) de energia nulo nos pontos K da zona de Brillouin, ou seja, a banda de valência toca a banda de condução nestes pontos.^[29] Já para os nanotubos, os estados eletrônicos permitidos, comparados com o grafeno, são restritos, pois ao longo da circunferência do nanotubo existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons. Somente são permitidos comprimentos de onda com uma relação de número inteiro com o comprimento da circunferência do nanotubo. Como os nanotubos são bastante longos (comprimento micrométrico) os vetores de onda ao longo do eixo são contínuos. Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo é determinado pelos índices n e m .

Devido às propriedades de simetria do grafeno^[29, 30] tem-se a seguinte classificação: se $n-m$ for múltiplo de 3, o nanotubo é semicondutor de *band-gap* quase nulo e, se $n-m$ não for múltiplo de 3 o nanotubo é semicondutor. No caso especial onde $n=m$ o nanotubo é metálico.

A Figura 9 mostra a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor (Figura 9-a) e de um nanotubo metálico (Figura 9-b).

Devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta picos, deixando o sistema 1D com características quase moleculares. Os picos na banda de valência ($E_1(v)$, $E_2(v)$,...) e de condução ($E_1(c)$, $E_2(c)$, ...) são chamados de singularidades de van Hove. Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (estados de valência π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia ("gap") entre o

primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio (estados de valência π^*) da banda de condução. Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos.^[31]

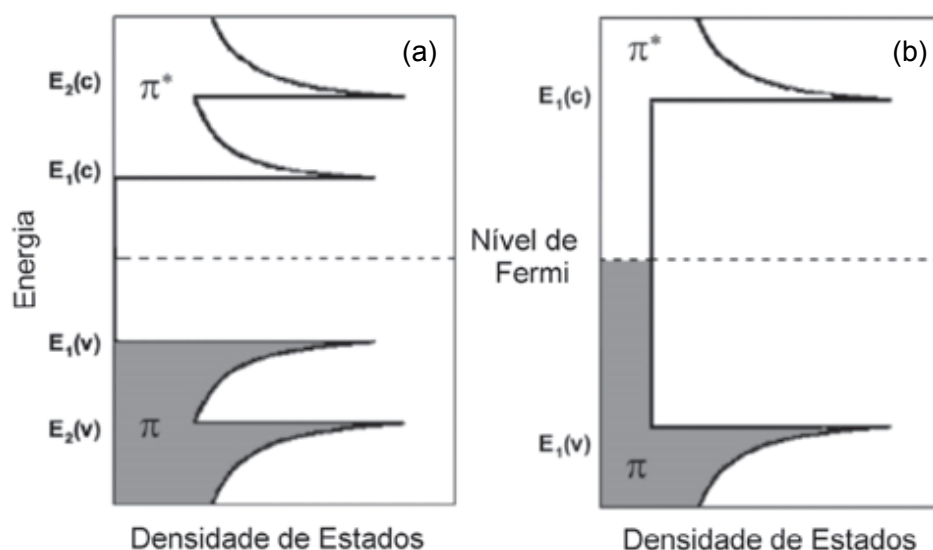


Figura 9. Densidade de estados eletrônicos para SWNTs semicondutores (a) e metálicos (b). Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais π^*) acima do nível de Fermi.^[31]

Os MWCNT podem conter tanto tubos quirais quanto aquirais, bem como exibir vários ângulos quirais e diferentes diâmetros de cada tubo, podendo cada um dos tubos possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zig-zag* ou *quiral*.

Os nanotubos de múltiplas camadas são menos sensíveis aos fatores de quiralidade e comprimento do tubo,^[32] visto que seu diâmetro é uma ordem de grandeza maior que os de camada única (20-10 nm, em comparação com 1-1,5 nm) tornando sua densidade de estados muito mais próxima a do grafeno,^[33] logo, um menor valor de *band gap*. Embora sua complexidade seja muito maior devido à influência de diversas camadas na estrutura de bandas,^[34] calcula-se que a maioria das camadas seja semicondutora e

um terço das camadas de um nanotubo de múltiplas camadas seja condutora (probabilidade de nanotubos em função das possíveis quiralidades)^[35] sendo que, se acredita que somente a camada mais externa seja a responsável pelo tipo de transporte elétrico do nanotubo em si (condutor ou semicondutor).^[32]

Dentre os métodos de produção de nanotubos podemos citar o método de descarga por arco elétrico^[36, 37] e ablação por laser,^[38] ambos geralmente realizados em atmosfera de hélio a baixa pressão, para atingir melhores rendimentos de produção. No primeiro método o princípio de funcionamento está baseado numa descarga elétrica gerada entre dois eletrodos de grafite, podendo um deles (ânodo) estar preenchido com partículas metálicas catalisadoras de metais de transição (principalmente Fe, Ni, Co e suas combinações). A alta temperatura entre os eletrodos permite a sublimação do carbono formando-se os NTC.

No segundo método, o carbono é vaporizado a partir da superfície de um disco de grafite, misturado ou não com metais de transição, utilizando um laser pulsado e focalizado. O alvo de grafite é inserido no meio de um tubo de quartzo mantido numa temperatura controlada da ordem de 1200 °C. Os NTC formados são arrastados mediante um fluxo de hélio e posteriormente condensados numa superfície coletora refrigerada de cobre.^[39]

Esses dois métodos produzem MWCNTs com a utilização de grafite puro, e SWCNTs com a utilização de catalisadores metálicos juntamente com o grafite.

Um terceiro método, denominado de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, é reconhecidamente o método mais interessante de síntese de NTCs em grande quantidade e com custo reduzido. Este método consiste na pirólise de um precursor de carbono (hidrocarbonetos como metano, benzeno, xileno, tolueno, acetileno, etc.), na presença de um catalisador metálico (geralmente ferro, cobalto ou níquel), em condições

adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera (argônio ou mistura de argônio/H₂) e taxa de aquecimento.^[40]

Devido às suas excepcionais propriedades eletrônicas e óticas, alta resistência mecânica e alta condutividade térmica, os nanotubos de carbono possuem uma infinidade de aplicações diretas e potenciais, caracterizando-se como um material altamente estratégico. Entre as aplicações dos NTCs pode-se citar (mas não limitar) a utilização como catalisadores,^[41] materiais compósitos,^[42] sensores,^[43] displays de emissão de campo,^[44] pontas para microscópio de força atômica,^[45] filmes condutores^[46], materiais nano-biotecnológicos^[47] e dispositivos nanoeletrônicos.^[48]

1.2. O carbono como material eletródico

O carbono por apresentar diferentes alótropos, diferentes microtexturas (de maior ou menor ordem) diferentes níveis de grafitização, uma variedade de dimensionalidade (de 0 a 3D) e existir em diferentes formas (pó, fibras, espumas e compósitos), se apresenta como um material muito atrativo em aplicações eletroquímicas. Os eletrodos de carbono são facilmente polarizáveis, entretanto, sua condutividade elétrica é extremamente dependente do tratamento térmico utilizado, de sua microtextura, hibridização e número de héteroátomos presentes na estrutura. Além disso o caráter anfótero do carbono permite o uso das propriedades eletroquímicas desse material tanto como doador como receptor de elétrons.^[49]

Durante os últimos anos, um grande interesse tem sido focado na utilização de materiais a base de carbono como eletrodos. Esse material possui estabilidade química em diferentes meios (básicos até extremamente ácidos),^[58, 59] capacidade de operação em uma ampla faixa de temperatura^[50] e possui métodos de ativação que permitem o

desenvolvimento de estruturas com controle da área superficial e distribuição dos poros, que determinam a interface eletrodo/eletrólito para aplicações eletroquímicas.^[59, 60]

As reações eletroquímicas são, normalmente, mais lentas em carbono que em eletrodos metálicos, sendo que a cinética de transferência do elétron depende da estrutura e preparação da superfície do eletrodo.

O carbono tem uma atividade superficial elevada. Ligações com hidrogênio, grupos hidroxila e carboxila, e algumas vezes quinonas, podem ser formadas na superfície do carbono. A presença desses grupos implica que o comportamento desses eletrodos seja sensível ao pH. A presença destes grupos funcionais também vem sendo usada para modificar a superfície do eletrodo, com o objetivo de obter novas propriedades.^[51]

Além do carbono apresentar propriedades eletroquímicas interessantes, a utilização desse material em escala de tamanho reduzida possibilita estudos eletroquímicos em meio que apresenta alta resistividade, como os solventes orgânicos, soluções com baixos teores de eletrólitos de suporte ou na sua completa ausência, além de permitir a investigação de processos cinéticos que ocorrem em dimensões ultra-microscópicas.^[52]

1.3. Eletrodos de carbono

Vários tipos de carbono são usados como eletrodos, dentre eles o carbono vítreo, as fibras de carbono, carbono amorfo e os nanotubos de carbono. O mais utilizado é o carbono vítreo, que possui alta estabilidade térmica, alta resistência a ataques químicos, bem como poros de pequenas dimensões, e ainda se caracteriza como um material praticamente impermeável a gases e líquidos. Estas características fazem do carbono vítreo um ótimo eletrodo inerte,^[53] onde entre os diferentes tipos de pré-tratamento

visando melhorar a sua performance eletroquímica destacam-se o polimento mecânico, a ultra-sonificação, tratamento térmico á vácuo, irradiação com laser e o pré-tratamento eletroquímico.^[54, 55]

As fibras de carbono têm diâmetro semelhante a um fio de cabelo (2-20 μm) e apresentam uma rigidez maior que o aço na direção da fibra. Além do uso como microeletrodos,^[56] elas também são utilizadas como feixes em eletrodos porosos, quando uma elevada eficiência da eletrólise é necessária.^[57]

O desempenho eletroquímico de eletrodos construídos utilizando carbono amorfo depende fundamentalmente da relação entre os carbonos sp^2/sp^3 , onde uma grande proporção de carbonos com hibridização sp^3 resulta em uma baixa condutividade, e portanto aplicações eletroquímicas limitadas. Suas propriedades eletroquímicas, entretanto, podem ser melhoradas fazendo uso de pré-tratamento e/ou dopagem.^[58]

Por possuir um tamanho extremamente reduzido, alta condutividade, alta resistência mecânica e ser extremamente elástico, os NTCs se caracterizam como um material fundamental na construção de eletrodos. A literatura mostra que NTCs podem transportar correntes superiores a 10^9 A.cm^{-2} , enquanto a densidade de corrente para eletrodos metálicos se encontra em aproximadamente 10^5 A.cm^{-2} .^[59]

A maioria do que se conhece sobre as propriedades de transporte dos NTCs vem de experimentos utilizando SWCNTs isolados ou agregados em feixes. Esses experimentos sugerem que os SWCNTs metálicos apresentam boa condutividade, através de vacâncias extremamente grandes ao longo do tubo. SWCNTs semicondutores por outro lado, possuem uma maior resistência, onde experimentos sugerem que o transporte ocorre não somente por difusão, mas é limitado por uma série de barreiras ao longo do tubo. Já para os MWCNTs essa interpretação se torna ainda mais complexa, pois ocorre uma interação entre as paredes dos tubos, sendo que estudos indicam tanto transporte difusional como balístico.^[60, 61]

As excepcionais propriedades eletrônicas dos NTCs conferem a esse material, quando usado como eletrodo, a habilidade de atuar como mediador em reações onde ocorre a transferência de elétrons envolvendo espécies eletroativas em solução. MWCNTs foram utilizados primeiramente para essa finalidade, atuando na promoção de uma reação bioeletroquímica.^[62] Eletrodos utilizando SWCNTs também foram construídos com sucesso e apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas.^[63]

A utilização de NTCs como eletrodos vem crescendo significativamente, principalmente no que diz respeito à sua utilização como substrato e agente modificador em eletrodos quimicamente modificados.

1.4. Eletrodos quimicamente modificados

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores^[64] para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a utilização como agentes para transferências rápidas de elétrons,^[65] eletrocatalise,^[66] agentes que promovam a pré-concentração de traços de moléculas ou íons em soluções para análises quantitativas,^[67] entre outros.

Um EQM consiste de duas partes: o eletrodo base e o modificador químico. A forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é determinada pelas características analíticas desejadas do sensor.

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante da preparação de um EQM. Este substrato deve

apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais podemos citar ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono. Carbono vítreo reticulado, material plástico condutor e vidros condutores estão incluídos entre os substratos menos usuais.

Na história do EQM, o uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo base tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo. Há diversos outros métodos usados para a introdução de um modificador no substrato do eletrodo^[68], podendo ser destacado os seguintes métodos:

adsorção. A adsorção consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo a esta solução. Inicialmente, os trabalhos envolveram adsorção em eletrodos de platina. Porém, na maioria dos trabalhos subsequentes, as adsorções foram realizadas em eletrodos de grafite e carbono vítreo.^[69] A técnica de adsorção é bastante empregada, dada sua simplicidade e eficiência em muitos casos. No entanto, a mesma apresenta a desvantagem de produzir EQMs com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que geralmente limita a faixa de resposta linear. Por outro lado, a adsorção é um processo de equilíbrio, o que pode levar à ocorrência de dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do EQM preparado desta forma;

ligação covalente. O modificador é fixado covalentemente ao substrato do eletrodo com a manipulação da reatividade dos grupos funcionais do modificador e do substrato. Neste caso, deve-se supor o envolvimento de um substrato com ação não apenas de um condutor eletrônico, mas preparado de tal forma que ocorra ligações covalentes com moléculas quimicamente ativas. Substratos como o carbono e os óxidos metálicos são muito convenientes para estabelecer ligações com ésteres, éteres, amidas, entre outras

espécies. O método de modificação *via* ligação covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo requer maior tempo para a realização, gera cobertura com no máximo uma monocamada imobilizada, além de ser mais difícil de se executar. Seu emprego é de especial interesse para a imobilização de enzimas, sendo amplamente empregado nesta área;^[70]

filmes poliméricos. Esta técnica consiste no recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse. Ao contrário das técnicas vistas anteriormente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, ampliando consideravelmente a resposta eletroquímica. Desta forma, filmes poliméricos têm sido empregados em eletrodos quimicamente modificados e usados no desenvolvimento de sensores para proteger a superfície dos eletrodos de impurezas, bloquear interferentes, imobilizar biocomponentes, incorporar mediadores e fornecer biocompatibilidade.^[71] Devido à grande variedade das características dos polímeros, pode-se explorar suas propriedades conforme o interesse. Dessa forma, polímero eletroativo (eletrocatalise), quimicamente ativo (propriedades ligantes ou de troca-iônica para pré-concentração) e inerte (apenas exclusão de interferentes) são freqüentemente utilizados;

materiais compósitos. Compósitos representam uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Compósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais, do tipo inorgânico-inorgânico, orgânico-orgânico ou orgânico-inorgânico (sendo, neste último caso, também chamados de materiais híbridos).^[72, 73] Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de fumo, etc.), tais como em eletrodos de pasta de carbono

(que serão melhor detalhados na próxima seção), de grafite-epóxi, *screen-printed* e pastilhas.

Esta grande variedade de materiais e possibilidades de combiná-los proporciona um grande campo de atuação dos EQMs. Desta forma, a utilização de EQMs é uma área em franca expansão, principalmente no aspecto do desenvolvimento de novos materiais e novos métodos de modificação de superfície de eletrodos, como na utilização de cerâmicas,^[74] filmes de metal-hexacianoferrato^[75] e macromoléculas, tais como DNA,^[76] o que visa ampliar e potencializar as aplicações destes dispositivos

As técnicas analíticas mais utilizadas nas aplicações dos eletrodos modificados são técnicas voltamétricas, amperométricas e potenciométricas. Essas técnicas estão relacionadas com as diferentes aplicações e funções básicas do eletrodo modificado, que incluem os seguintes fenômenos: acumulação, transformação química, eletrocatalise e permeabilidade.^[51, 77]

acumulação (pré-concentração do analito). Para soluções diluídas, a acumulação (pré-concentração) de um analito de interesse pode ser feita em eletrodo modificado com a função de receptor. A acumulação é preferencialmente causada pela interação química seletiva entre o analito e o agente modificador. Os mecanismos de acumulação podem envolver os processos de complexação, troca iônica, ligação covalente, quimissorção e extração;

transformação química. um analito pode reagir seletivamente com um reagente apropriado imobilizado no eletrodo e o produto formado ser determinado eletroquimicamente (espécie eletroativa);

eletrocatalise. A principal função da eletrocatalise é reduzir a energia de ativação da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de transferência e, conseqüentemente, ampliando o sinal analítico. A diminuição do sobrepotencial de ativação propicia um aumento na seletividade devido à possibilidade de aplicar potenciais

mais baixos, eliminando assim a eletrólise de outras espécies. A Figura 10 mostra esquematicamente um eletrodo modificado com função eletrocatalítica;

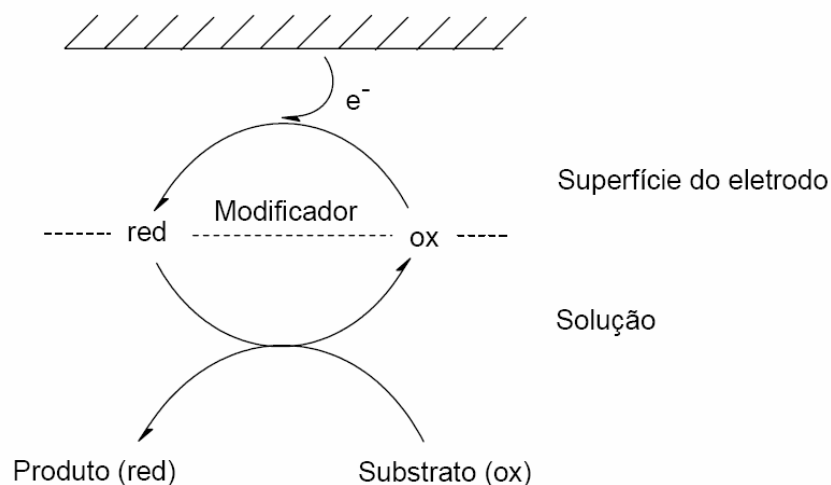


Figura 10. Representação esquemática do princípio de ação do modificador na superfície de um eletrodo para eletrocatalise.^[51]

permeabilidade (exclusão de interferentes). A maioria dos eletrodos modificados descritos na literatura, para exclusão de interferentes, é preparada usando-se membranas poliméricas fixadas na sua superfície. A diferença de permeabilidade do analito e das substâncias potencialmente interferentes em uma membrana pode controlar o acesso destas substâncias à superfície do eletrodo. Tal exclusão pode ocorrer por meio físico ou por interação eletrostática com base no tamanho e/ou carga da espécie interferente.

1.5. Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono são exemplos de modificação utilizando

compósitos. As pastas de carbono consistem em uma mistura homogênea de grafite em pó e um líquido orgânico hidrofóbico (óleo mineral, óleo de parafina, óleo de silicone, etc.) colocados em um tubo de vidro ou plástico. A sua superfície é facilmente renovada, uma vez que a camada mais externa pode ser removida, por lixamento ou corte. O aglutinante, cuja função é dar consistência à mistura e também preencher os interstícios entre as partículas de grafite, deve ser eletroinativo, quimicamente inerte, imiscível com a água, apresentar baixa volatilidade e não conter impurezas.^[78]

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi introduzido por Adams e col. em 1958.^[79] O EPC foi desenvolvido quando esse pesquisador tentava preparar um eletrodo gotejante de pasta de carbono contendo 1 g de grafite e 7 mL de bromofórmio, para ser utilizado em potenciais mais positivos, nos quais o mercúrio apresentava oxidação. Tal eletrodo gotejante de carbono não foi possível de ser aplicado devido à alta resistência elétrica causada pelo componente líquido orgânico (aglutinante), utilizado na preparação. Entretanto, aumentando o teor de grafite, foi preparada uma pasta, que foi usada com sucesso em determinações voltamétricas de diversos analitos em região anódica^[80] e catódica.^[81]

A principais vantagens do EPC são o baixo custo e facilidade de preparação, baixo ruído, corrente residual baixa, ampla janela de operação em solução aquosa e a possibilidade de renovação da superfície. Na literatura são relatados vários trabalhos utilizando EPC por exemplo na determinação de flavonóides,^[82] traços de metais^[83] e peróxido de hidrogênio.^[84]

1.6. Eletrodos quimicamente modificados com azul da Prússia

A partir do trabalho desenvolvido por Neff,^[85] com eletrodos modificados com Azul da Prússia (AP), muitos trabalhos envolvendo a preparação de filmes de

hexacianoferratos polinucleares de metais de transição têm sido desenvolvidos, devido à alta reversibilidade eletroquímica, à seletividade ao transporte de íons e à estabilidade que estes compostos apresentam. Os hexacianometalatos apresentam fórmula geral $M_t^A[M^B(CN)_6]_v \cdot H_2O$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes números de oxidação.^[86, 87]

1.6.1. Azul da Prússia: estrutura e propriedades

A estrutura cristalina do azul da Prússia é formada por íons férricos $[Fe^{III}]$ e ferrosos $[Fe^{II}]$ alternando-se nos sítios de um retículo cúbico de face centrada, conforme a Figura 11. Nesta estrutura, os sítios férricos e os ferrosos estão, cada um, coordenados octaédricamente por unidades $-NC$ e $-CN$, respectivamente.

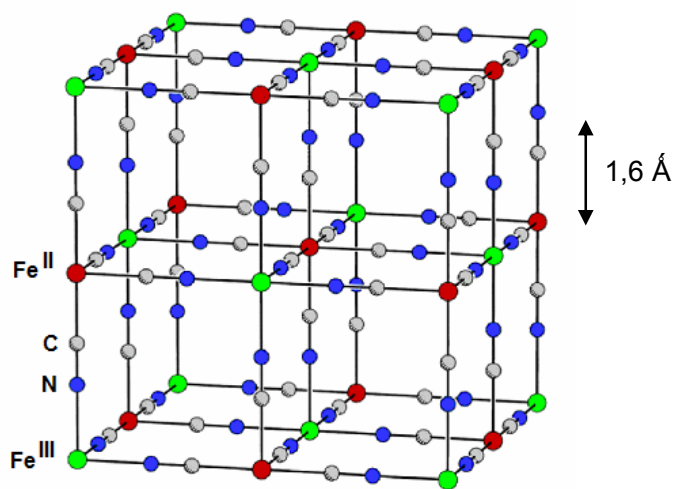


Figura 11. Representação da cela unitário do azul da Prússia.^[88]

Durante muitos anos a estrutura do azul da Prússia tem sido objeto de estudo visando explicar seu comportamento eletroquímico e sua atividade catalítica. Keggin e Miles^[89] realizaram os primeiros estudos sobre a estrutura do azul da Prússia, onde

propuseram duas estruturas distintas: uma apresentando K^+ , $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ (solúvel) e outra apresentando íons Fe^{3+} , $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (insolúvel), denominações essas que não se referem a real solubilidade em água do AP ($K_{ps} = 10^{-40}$), mas à facilidade com que os íons potássio peptizam.

A formação de filmes finos de azul da Prússia sobre substrato condutor, juntamente com as primeiras evidências do processo redox associado, foi reportada pela primeira vez por Neff.^[85] A caracterização desses depósitos microcristalinos foi dificultada devido às discordâncias entre os autores sobre a composição estequiométrica dos diferentes produtos de oxidação e redução. O processo redox na presença de um eletrólito de potássio, assumindo a fórmula do AP como $[Fe_4^{III}Fe^{II}(CN)_6]$,^[90] pode ser representado pelas seguintes equações:



No processo de redução do AP é formado um filme incolor denominado sal de Everitt ou branco da Prússia (BP) e no processo de oxidação um filme verde claro chamado verde de Berlin (VB).^[91]

A Figura 12 mostra as imagens de filmes obtidos para os diferentes processos redox envolvendo o AP.

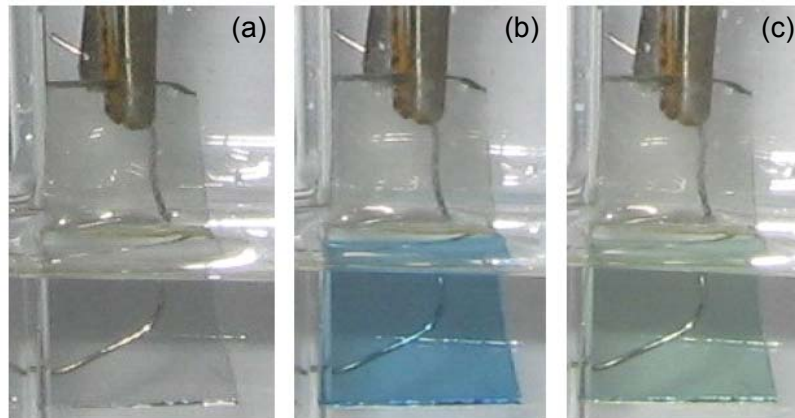


Figura 12. Filmes de ITO/azul da Prússia evidenciando as diferentes cores para os diferentes estados de oxidação: branco da Prússia (a); azul da Prússia (b) e verde de Berlin (c).^[92]

Na Figura 13 é apresentado um voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono modificado com AP, onde se pode claramente observar os dois pares redox provenientes dos processos representados anteriormente nas equações (1) e (2).

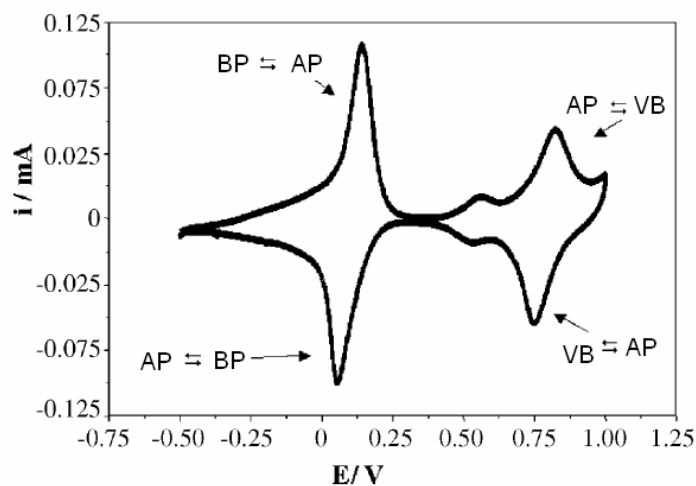


Figura 13. Voltamograma cíclico de um eletrodo de carbono modificado com AP evidenciando os processos redox envolvendo o azul da Prússia (AP), o verde de Berlin (VB) e o branco da Prússia (BP).^[91]

As substâncias geradas a partir do Azul da Prússia, de acordo com as equações (1) e (2) apresentam cores e intensidades de absorção diferentes. Este fenômeno pode ser explicado levando em conta as possíveis transições eletrônicas entre as espécies metálicas de Fe^{II} e Fe^{III} , transições estas envolvendo ambos os centros metálicos, bem como os ligantes ciano em ponte, conectando os tais centros. Tais transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal são conhecidas como transições de intervalência^[93] entre níveis de energia dos átomos de ferro, na unidade estrutural como um todo. Alguns outros fatores incluem predominantemente o próprio estado de oxidação dos centros de ferro e as reações de oxirredução das quais participam, já que as espécies em cada estado redox propiciam cores e intensidades diferenciadas e peculiares.^[94]

Aliado a isso, soma-se a contribuição dos ligantes ao se coordenarem ao metal, pois estes interferem na diferença entre os níveis de energia eletrônicos do metal, por transições de transferência de carga ligante-metal. Conseqüentemente, tem-se uma mudança na energia equivalente a certas transições eletrônicas e, portanto, no comportamento da substância na presença da luz visível.

A Figura 14 apresenta as principais regiões de absorção de luz na região visível para o AP depositado em um filme semi-transparente de ouro, onde o AP foi depositado em um potencial de 0,6 V (14-a), o verde de Berlin em 1,1 V (14-b) e o branco da Prússia em -0,2 V (14-c), além do espectro obtido apenas do filme (14-d).

O espectro do azul da Prússia (Figura 14-a) apresenta uma banda de menor intensidade em torno de 440 nm relativa ao processo de transferência de carga ligante-metal e uma banda em aproximadamente 700 nm, característica de transições de intervalência.^[95] Para o verde de Berlin (Figura 14-b) observa-se uma banda em 420 nm referente ao processo de transferência de carga ligante-metal do íon ferricianeto. Um fato interessante é persistência da banda em 700 nm.

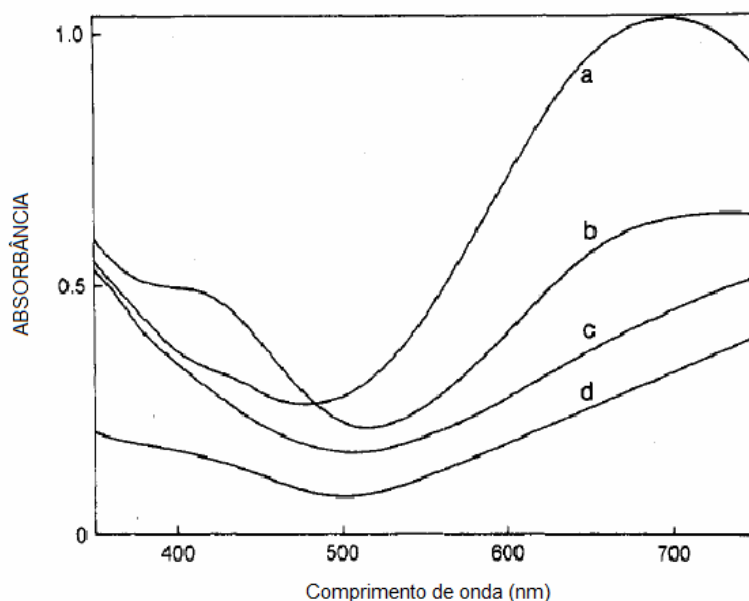


Figura 14. Principais regiões de absorção de luz na região visível para o AP depositado em um filme semi-transparente de ouro. Azul Prússia depositado em um potencial de 0,6 V (a); verde de Berlin em 1,1 V (b); branco da Prússia em -0,2 V (c), espectro obtido apenas do filme (d).^[95]

Esse fato pode ser explicado pelo fato de não ocorrer a oxidação total do AP, sendo que a literatura reporta que nesse potencial (1,1 V) cerca de 1/3 dos íons Fe^{II} não são oxidados.^[90, 95] No espectro referente ao branco da Prússia não observa-se banda na região do visível, sendo esse filme incolor.

1.6.2. Aplicações eletroquímicas

A presença simultânea de dois grupos de picos redox, suas características semicondutoras (devido à significativa deslocalização eletrônica entre os íons metálicos na estrutura),^[96] e a presença de sítios intersticiais com diâmetro aproximado de 3,2 Å (conferindo um caráter zeolítico e seletivo para cátions de menor raio),^[97] fazem do AP um

material com diversas aplicações, especificamente utilizando diferentes eletrodos de carbono como substrato. Diversos trabalhos vêm sendo publicados na utilização do AP em eletrodos modificados para uso em sensores na detecção de várias substâncias, entre elas H_2O_2 ,^[97] glucose,^[98] ácido láctico^[99] e persulfato.^[100]

Devido à sua alta atividade e seletividade frente à redução de H_2O_2 , o AP é usualmente considerado como uma enzima peroxidase artificial,^[101] e tem sido exaustivamente estudado na construção de biosensores. A detecção de H_2O_2 é de extrema importância em várias atividades, como nas áreas envolvidas com alimentos,^[102] medicamentos,^[103] monitoramento de processos,^[104] dentre outras. Está presente em inúmeras reações biológicas como principal produto de várias oxidases, e é um parâmetro importante na quantificação destes bioprocessos,^[105] incluindo a construção de uma grande gama de biosensores (a concentração de H_2O_2 é proporcional à concentração do substrato de interesse, que é cataliticamente oxidado com o auxílio de uma enzima – ou no caso, com o auxílio do AP -, com a consequente redução do O_2 a H_2O_2).

O H_2O_2 pode ser determinado por volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimiluminescência, algumas vezes com o emprego de fibra óptica, cromatografia e por métodos eletroquímicos. Com exceção dos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies interferentes, apresentam morosidade no tocante ao preparo de amostra e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados. As propostas fazendo uso de técnicas eletroquímicas demonstram, por outro lado, boa seletividade e sensibilidade (limite de detecção da ordem de $0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$), amplo intervalo de determinação e rápida resposta do eletrodo. Além disso, não sofrem interferências em função da coloração das amostras.^[75, 106]

Como trabalho pioneiro na confecção de eletrodos modificados com AP destacam-se os estudos realizados por Karyakin e col.,^[107] demonstrando a possibilidade efetiva de deposição do AP na superfície de um eletrodo de carbono vítreo, possibilitando uma

eficiente e seletiva atividade catalítica frente a redução de H_2O_2 . Trabalhos posteriores também buscaram as melhores condições de deposição, estabilidade e atividade catalítica do AP,^[108, 109] bem como os melhores parâmetros para determinação do H_2O_2 .^[110, 111]

A utilização de eletrodos de diferentes formas de carbono modificados com AP tem levado à obtenção de sensores eletroquímicos de H_2O_2 rápidos, livres de interferência, com baixíssimos limites de detecção e altamente precisos.^[97, 112-115] Por exemplo, eletrodos de NTCs modificados com AP permitem a detecção de H_2O_2 em baixos potenciais, o que diminui sobremaneira a interferência de outras espécies, tornando factível sua utilização em amostras biológicas reais.^[91, 112, 113, 116]

Além de sua vasta utilização em sensores, os filmes, compósitos e eletrodos de AP têm sido utilizados como materiais eletrocromáticos, trocadores iônico, sensores de íons, materiais magnéticos, entre outros.^[117]

No que diz respeito a eletrodos e compósitos entre o azul da Prússia e nanotubos de carbono, alguns trabalhos têm sido publicados recentemente, com resultados bastante animadores. Dentre estes, destacam-se a observação de efeitos sinérgicos entre o NTC e o AP na construção dos mais diferentes sensores eletroquímicos,^[101, 118, 119] com aumento significativo das propriedades eletroquímicas destes sensores. A Figura 15 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um nanocompósito NTC/AP/polivinilpiridina, onde fica evidenciado a relação íntima entre os componentes e a grande cristalinidade das partículas de azul da Prússia.^[120]

Trabalhos também relatam a funcionalização de NTCs com azul da Prússia^[121] e a constatação de efeito de dopagem tipo-p do AP em NTCs^[122]. Além disso, alguns efeitos sinérgicos surpreendentes têm sido recentemente observados em materiais compósitos entre NTCs, AP e polímeros condutores^[123, 124], principalmente a polianilina.^[125, 126]

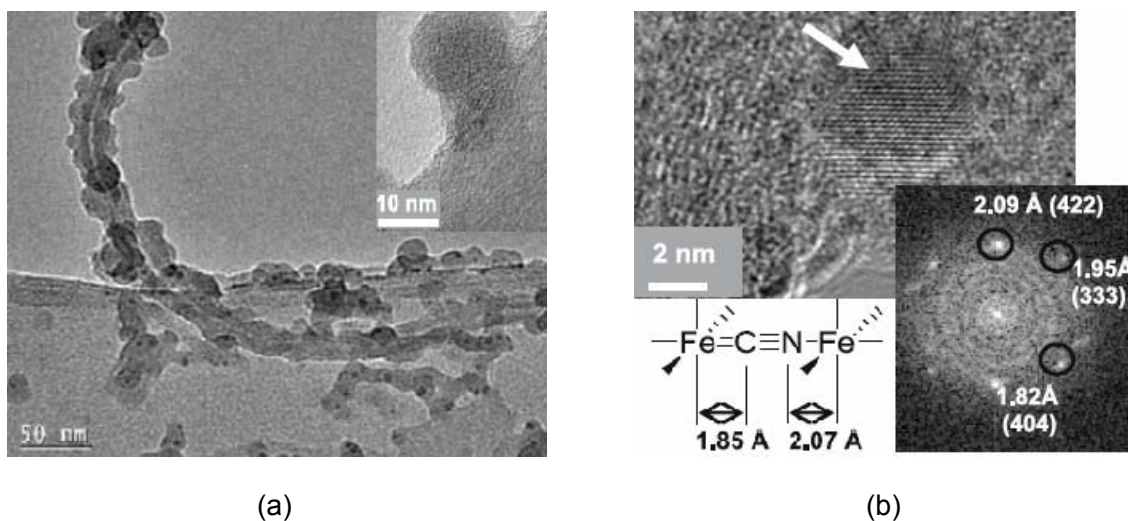


Figura 15. Imagens de MET do nanocompósito NTC/AP/polivinilpiridina, em detalhe MET em alta resolução de uma nanopartícula de AP recoberta com o polímero (a); imagem de MET em alta resolução evidenciando a cristalinidade das nanopartículas de AP, em detalhe difração de elétrons onde é observado as distâncias interplanares e as respectivas famílias de planos para o AP.^[120]

Duas rotas principais têm sido utilizadas para a preparação de eletrodos de carbono (todas as formas, incluindo nanotubos) modificados com azul da Prússia. A primeira envolve a síntese prévia do AP, e subsequente mistura mecânica deste com o material carbonáceo, seguido da construção do eletrodo a partir desta mistura. Um exemplo dessa rota de preparação é representado na Figura 16, onde através da mistura de nanopartículas de AP e NTCs obteve-se um filme nanoestruturado com multicamadas.^[112]

No segundo método, a eletrosíntese do AP é realizada diretamente sobre o eletrodo de carbono já construído. Neste último caso, o processo de eletrodeposição do AP sobre o eletrodo de carbono envolve a ciclagem de potencial do eletrodo em uma solução eletrolítica contendo simultaneamente os cátions Fe^{3+} (normalmente oriundos da

dissolução de FeCl_3) e ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,^[119] que resultará em um filme de AP sobre a superfície do eletrodo de carbono.

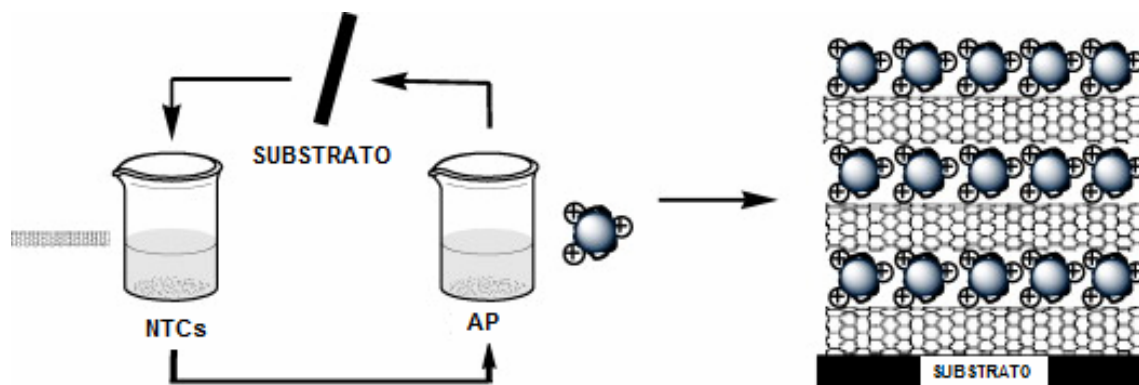


Figura 16. Representação esquemática da preparação de um filme AP/NTCs através de mistura mecânica.^[112]

2. Objetivos

2.1 Gerais

Este trabalho tem por objetivo a preparação, caracterização e comparação entre as respostas eletroquímicas de cinco diferentes eletrodos de pasta de carbono, preparados com diferentes tipos de materiais carbonáceos nanoestruturados produzidos no Grupo de Química de Materiais da UFPR.

2.2 Específicos

1) Preparar, para cada tipo de carbono, eletrodos com diferentes composições da pasta de carbono (relação carbono/aglutinante), e estudar sua resposta eletroquímica em diferentes soluções;

2) preparar eletrodos similares com amostras comerciais de carbono (grafite e carbono vítreo), visando comparação;

3) apresentar uma caracterização estrutural das diferentes amostras de carbono utilizadas, e tentar correlacionar a resposta eletroquímica dos eletrodos com o tipo de estrutura e porosidade da amostra;

4) estudar a viabilidade de utilização dos melhores eletrodos como sensores eletroanalíticos e eletrocatalisadores.

3. Experimental

Com exceção dos nanotubos de carbono, todas as amostras de material carbonáceo foram preparadas através da pirólise de diferentes materiais contendo poli-álcool furfurílico (PFA), que atuou como fonte de carbono, cuja estrutura está apresentada na Figura 17. Todas as amostras foram produzidas utilizando-se procedimentos previamente desenvolvidos no GQM-UFPR.^[127, 128] A seguir, um detalhamento da preparação das diferentes amostras.

3.1. Reagentes

Todos os reagentes e materiais foram utilizados sem tratamento prévio: Nujol (Sigma-Aldrich), borracha de silicone (Interfix), $K_3Fe(CN)_6$ (Vetec), KCl (Vetec), LiCl (Vetec), NaCl (Vetec), grafite (Synth), carbono vítreo (Sigma-Aldrich), solução de H_2O_2 30% (Merck), K_2HPO_4 (J.T. Baker), KH_2PO_4 (J.T. Baker), tampão fosfato (KH_2PO_4/Na_2HPO_4) (Panreac), H_2SO_4 (Vetec), NaOH (Vetec), álcool furfurílico (Merck), vidro poroso Vycor (Corning Glass), isopropóxido de titânio (Strem), ácido oxálico (Biotec), HF 48% (Nuclear), acetona (Vetec), HCl (Carlo Erba), 2-propanol (Merck).

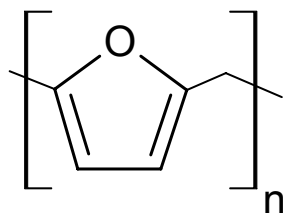


Figura 17. Estrutura molecular do PFA.

3.2. Síntese do carbono vítreo (CV)

A amostra de CV foi produzida através de uma reação de polimerização, conduzida a 70 °C, por 72 h, em um balão de fundo redondo tampado, de uma mistura contendo 15 mL de álcool furfurílico e 75 mg de ácido oxálico. Decorrido este tempo a amostra de poliálcool furfurílico obtida (aspecto de uma borracha de coloração marrom escuro) foi retirada do balão e submetida à pirólise na temperatura 900 °C, durante 3 horas, em um forno tubular horizontal sob atmosfera de argônio.^[128]

3.3. Síntese do carbono template (CT)

O carbono template é produzido pela polimerização do álcool furfurílico *in situ* no interior dos poros nanométricos de um vidro poroso, seguido da pirólise e dissolução da fração vítrea. Três placas de um vidro poroso Vycor (PVG) foram polidas e imersas em uma solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ por 30 minutos, lavadas sucessivas vezes com água destilada, imersas em acetona por 30 minutos e tratadas em mufla a 550 °C por 72 horas. As placas foram subsequentemente adicionadas a um béquer contendo 15 mL de álcool furfurílico, à temperatura ambiente, por 30 minutos. Em seguida, as amostras de PVG foram retiradas do FA, lavadas com acetona e tratadas a 70° C durante 72 horas. Em seguida foi realizada a pirólise das amostras na temperatura de 900 °C em um forno tubular horizontal sob atmosfera de argônio durante 3 horas. Os nanocompósitos obtidos (vidro poroso/carbono) foram tratados com solução de HF 48% pelo período de 5 dias. O sólido resultante (carbono template) foi separado por centrifugação, lavado com água destilada e seco em estufa a 40 °C.^[128]

3.4. Síntese dos carbonos espuma e esfera

O procedimento global de síntese dos carbonos espuma e esfera baseia-se na formação do PFA sobre nanopartículas de TiO_2 , seguido da pirólise e dissolução do TiO_2 visando a formação de um material poroso. Para o carbono esfera a polimerização é realizada diretamente em uma dispersão de nanopartículas de TiO_2 . Para o carbono espuma, tanto as nanopartículas de TiO_2 quanto o polímero são formados concomitantemente.

3.4.1. Carbono espuma (CE)

Para síntese do carbono espuma, 0,95 mL de álcool furfúrico foram adicionados, sob atmosfera inerte a uma solução de 8,0 mL de isopropóxido de titânio em 8,0 mL de 2-propanol. A solução resultante foi adicionada a 48 mL de uma solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A mistura foi mantida sob agitação magnética a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas num sistema de refluxo. Após esse processo o excesso de água e de solvente foram retirados por secagem sob vácuo a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida as amostras foram submetidas a tratamento térmico a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e pirolisadas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de argônio, por 120 minutos em um forno tubular horizontal. As amostras de nanocompósitos foram tratadas com HF durante um período de seis dias, para que então o sólido resultante fosse separado, lavado com água destilada e deixado secar em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.^[127]

3.4.2 Carbono esfera (CE_f)

Nanopartículas de TiO_2 foram previamente sintetizadas, de acordo com o procedimento descrito por Oliveira e col.,^[129] adicionando, sob atmosfera de argônio, 5,0

mL de isopropóxido de titânio em 5,0 ml de 2-propanol. Esta solução de isopropóxido de titânio foi adicionada a 30 mL de H₂O no qual 0,5 mL de HCl concentrado tinha sido previamente adicionado. Após precipitação a mistura foi mantida sob agitação magnética a 60 °C por 8 horas num sistema de refluxo. Após esse tempo o excesso de água e de solvente foram retirados por secagem sob vácuo à temperatura ambiente em evaporador rotativo e posteriormente em estufa a 55 °C.

Em seguida 0,3493 g, do sólido resultante do tratamento anterior (nanopartículas de TiO₂) foram misturados a 13 mL de H₂O e submetidos a banho de ultra-som por 8 minutos. Adicionou-se 686 µL de álcool furfúrico e a mistura foi submetida a ultra-som por mais 1 minuto e deixada sob agitação magnética por 1 hora. A secagem foi efetuada sob vácuo a 40 °C. As amostras passaram por tratamento térmico a 70 °C por 24 horas e posterior pirólise a 900 °C sob atmosfera de argônio por 120 minutos em um forno tubular horizontal. O tratamento com HF foi realizado durante um período de seis dias. Decorrido esse período o sólido insolúvel foi separado, lavado com água destilada e deixado secar em estufa a 50 °C por 24 horas.^[127]

3.5. Síntese dos nanotubos de carbono (NTCs)

Aproximadamente 0,7g de ferroceno foi colocado num cadinho e introduzido em um tubo de quartzo conectado diretamente a um sistema de argônio, que permaneceu sob fluxo constante (260 mL min⁻¹), na primeira zona de aquecimento de um forno tubular horizontal de dois estágios. A temperatura da primeira zona de aquecimento do forno, onde estava o cadinho, foi elevada até 300 °C, para a sublimação do ferroceno. Este foi levado pelo fluxo de argônio até a segunda região do forno, que estava pré-aquecida a 900°C. Depois de duas horas o sistema foi desligado, e deixado sob fluxo de argônio até o

forno chegar à temperatura suficiente. Os nanotubos de carbono foram produzidos aderidos às paredes do tubo de quartzo.^[130]

3.6. Confeção dos eletrodos de pasta de carbono (EPC)

A pasta foi preparada pela mistura de cada forma diferente de carbono com óleo mineral (Nujol). Quantidades apropriadas foram pesadas de forma a obter três proporções carbono/nujol: 60/40, 70/30 e 80/20 (m/m) sendo então homogeneizadas por 15 minutos em almofariz de ágata.

A confeção dos eletrodos foi feita pela inserção da pasta de carbono, até cerca de 1 mm de profundidade, na cavidade de uma ponteira de micropipeta de 6,5 cm de comprimento e diâmetro interno de 1 mm. O contato elétrico foi estabelecido através de um fio de cobre (com a ponta em seção transversal reta e polida) à pasta, com auxílio de borracha de silicone, sendo que a superfície da pasta foi polida sobre papel manteiga. A foto do eletrodo confeccionado está apresentada na Figura 18.

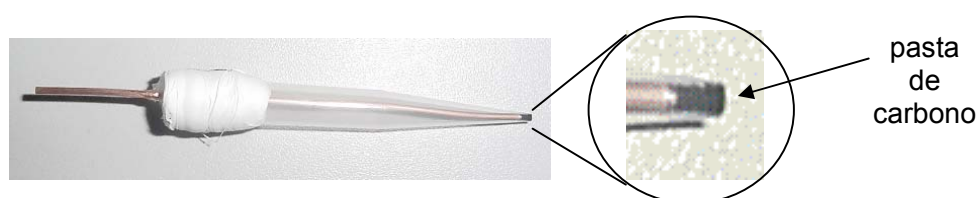


Figura 18. Foto do eletrodo de pasta de carbono.

3.7. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC)

Os parâmetros eletroquímicos de todos os eletrodos de pasta de carbono foram obtidos através de voltametria cíclica, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em

uma solução 1.10^{-3} mol.L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, no intervalo de potencial de -0,3 a 0,8 V. A obtenção dos parâmetros ocorreu utilizando o terceiro ciclo de cada medida.

3.7.1. Efeito da velocidade de varredura

Para investigar a influência da velocidade de varredura, foram realizadas voltametrias cíclicas em velocidades de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400 e 500 mV.s⁻¹, em solução 1.10^{-3} mol.L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl no intervalo de potencial de -0,3 a 0,8 V.

3.7.2. Janela de potencial

O estudo da janela de potencial dos EPC foi realizado em diferentes valores de pH e em diferentes eletrólitos, utilizando voltametria de varredura linear. As soluções utilizadas foram H₂SO₄ (pH 1,8), tampão fosfato (KH₂PO₄/Na₂HPO₄, pH 7) e NaOH, (pH 11,9).

3.7.3 Comportamento voltamétrico na presença de H₂O₂

A avaliação do comportamento voltamétrico dos EPC na presença de H₂O₂ foi realizada através de voltametria cíclica na velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹ em uma solução $1,0.10^{-3}$ mol.L⁻¹ de H₂O₂ em tampão fosfato (KH₂PO₄/Na₂HPO₄, pH 7). A janela de potencial utilizada foi de -0,4 a 1,4 V.

3.7.4 Estudo eletroquímico do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono (NTC)

O desempenho voltamétrico do eletrodo de pasta de NTC foi analisado através de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} realizada em uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl em duas janelas de potenciais: -0,3 a 0,8 V e -0,3 a 1,2.

3.8. Deposição eletroquímica do azul da Prússia (AP) no eletrodo de NTC

Foram aplicados 300 ciclos voltamétricos no eletrodo de pasta de NTC, em uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, na janela de potencial de -0,3 a 1,2, na velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

3.9. Resposta voltamétrica do eletrodo de NTC modificado com AP somente na presença do eletrólito de suporte

O eletrodo de pasta de NTC modificado com AP foi analisado por voltametria cíclica em uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, onde a velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV.s^{-1} em um intervalo de potencial de -0,3 a 1,2V. A aplicação de 50 ciclos voltamétricos foi realizada. O mesmo procedimento foi também realizado com soluções de mesma concentração de LiCl e NaCl.

3.10. Efeito da velocidade de varredura sobre o eletrodo de NTC modificado com AP

Para investigar a influência da velocidade de varredura foram realizadas voltametrias cíclicas, utilizando o eletrodo de pasta de NTC modificado com AP, em diferentes velocidades de varredura de potenciais (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) em solução $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl, no intervalo de potencial de $-0,3$ a $1,2 \text{ V}$.

3.11. Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTC modificado com AP na presença de H_2O_2

A avaliação do comportamento voltamétrico na presença de H_2O_2 do eletrodo de NTC modificado com AP foi realizada através de voltametria cíclica na velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em soluções de concentração $1,0\cdot 10^{-3}$ e $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. A janela de potencial utilizada foi de $-0,4$ a $0,6 \text{ V}$.

3.12. Determinação cronoamperométrica de H_2O_2 utilizando o eletrodo de NTC modificado com AP

Foram realizadas 3 determinações de H_2O_2 em diferentes concentrações, que resultaram em concentrações de trabalho variando de $5,00\cdot 10^{-5}$ a $30,00\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5,00\cdot 10^{-6}$ a $30,00\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $5,00\cdot 10^{-7}$ a $30,00\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando-se soluções estoque de peróxido de hidrogênio de concentrações $9,8\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $9,8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $9,8\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. No total 6 alíquotas de $20,30 \mu\text{L}$ das soluções estoque foram adicionadas em $40,00 \text{ mL}$ de uma solução tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 7,3). Os estudos cronoamperométricos foram realizados num intervalo de tempo de aproximadamente 6 minutos, com agitação constante e potencial fixo de

trabalho de 148 mV. Através dos cronoamperogramas foram confeccionadas as curvas analíticas para cada concentração de trabalho de H₂O₂, utilizando as medidas de intensidade de corrente, após estabilização, para cada concentração obtida. Com os parâmetros fornecidos pela curva foram calculados os valores do limite de detecção e quantificação, sensibilidade e faixa linear de trabalho.

3.13. Técnicas de caracterização

3.13.1. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X , em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA.

3.13.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potências de incidência de 2 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, com acumulações que variaram de 5 a 10 com tempo de acumulação de 20s na região de 300 a 3000 cm^{-1} . A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada utilizando-se o programa Origin 8.0, através de *fitting multi-peaks* Lorentziano em diferentes regiões espectrais.

3.13.3. Espectroeletróquímica Raman

As medidas de espectroeletróquímica Raman foram realizadas utilizando um acessório Ventacon, composto por uma célula eletroquímica cilíndrica com sistema de três eletrodos, Ag/AgCl (referência), fio de platina (auxiliar) e o eletrodo de NTC modificado com AP (trabalho), em eletrólito de KCl 0,05 mol.L⁻¹. A célula foi ligada a um potenciostato Microquímica MPQG-01, utilizado em conjunto com a interface MQI12/8PG, controlado pelo programa aplicativo MQPG, acoplado a um microcomputador IBM PC-AT onde foram aplicados potenciais fixos de -100, 500 e 1100 mV. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 µm. O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm), com potência de incidência de 100 mW, redirecionado a um ângulo de 90° até a borda da célula eletroquímica. As acumulações variaram de 37 a 128 com tempo de acumulação de 20s na região de 1200 a 3000 cm⁻¹. As medidas começaram a ser coletadas após 5 minutos de polarização no potencial desejado.

3.13.4. Microscopia eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão das amostras de carbono em álcool etílico sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono

3.13.5. Medidas eletroquímicas

As medidas de voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria foram obtidas em um potenciostato Microquímica MPQG-01, utilizado em conjunto com a interface MQI12/8PG, controlado pelo programa aplicativo MQPG, acoplado a um microcomputador IBM PC-AT, ou em um potenciostato AUTOLAB conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES. As medidas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade para 100 mL. O sistema foi constituído pelo eletrodo de pasta de carbono (trabalho), um eletrodo de platina (auxiliar) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl).

3.13.6. Resistência Ôhmica

As resistências ôhmicas dos eletrodos foram medidas em um multímetro FUKU DT 9205, em uma poça de mercúrio, juntamente com um eletrodo de platina.

4. Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados e discutidos em dois grandes blocos: o primeiro relativo às amostras de materiais carbonáceos formados a partir do PFA como precursor (CV, CT, CE_f, CE), que serão discutidos em conjunto e comparados com o grafite comercial (GC) e o carbono vítreo comercial (CVC). O segundo bloco está relacionado aos resultados envolvendo os nanotubos de carbono.

4.1. Caracterização das amostras de carbono (CV, CT, CE_f, CE)

As diferentes amostras obtidas neste trabalho, que utilizaram álcool furfurílico (FA) como precursor, após tratamento térmico a 70 °C e conseqüente polimerização, apresentaram cor marrom indicando a formação de oligômeros e polímeros do FA. A formação do polímero através destes métodos de síntese foi evidenciada em trabalhos anteriores do grupo^[8, 127, 128] através de uma série de técnicas de caracterização.

Após a pirólise e extração, os diferentes tipos de carbono obtidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia Raman, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Os difratogramas de raios X, Figura 19, apresentam perfil muito similares entre si, com dois picos muito largos, típicos de carbono desordenado, relacionados aos planos (002) e (101) de estruturas grafíticas. O difratograma obtido para o CVC mostra a formação de picos com características intermediárias à do GC e dos carbonos desordenados, característico de um material estruturalmente heterogêneo, tipo semi-cristalino.

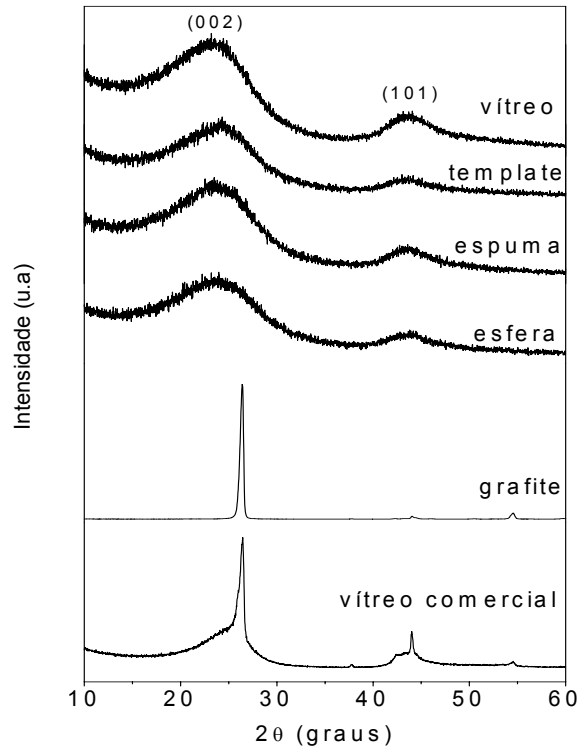


Figura 19. Difratogramas de raios X das diferentes amostras de carbono.

Os valores da distância interplanar (d_{002}) do CV, CT, CE_f e CE são superiores ao do grafite (3,35 Å), e estão relacionadas com o grau de desorganização do material. As informações extraídas dos difratogramas de raios X presentes na Figura 19 encontram-se listadas na Tabela 1. De uma maneira geral, quanto maior o valor de d_{002} , maior o grau de “desordem” estrutural do material carbonáceo. Nota-se que dentre todos os materiais, o valor de d_{002} para o carbono template é o menor, indicando que a amostra é a mais organizada. Os difratogramas de raios X também foram utilizados para calcular o tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c , ver Figura 4), através da lei de Scherrer (Equação 3), estando estes valores dentro da faixa usualmente observada para diferentes amostras de carbono desordenado^[26].

$$\tau = (k.\lambda) / (\beta.\cos \theta) \quad (3)$$

onde τ = tamanho do cristalito

k = constante (0,9 para partículas esféricas)

β = largura a meia-altura do pico

θ = ângulo de Bragg

Tabela 1. Dados obtidos a partir dos difratogramas de raios X presentes na Figura 19.

Amostra	2θ (graus) pico (002)	Largura a meia altura (rad)	d_{002} (Å)	L_c (Å)
carbono vítreo	23,31	0,157	3,88	9,02
carbono template	24,29	0,126	3,69	11,26
carbono espuma	23,54	0,110	3,78	12,88
carbono esfera	23,64	0,112	3,77	12,64
grafite	26,36	0,003	3,39	472,23
vítreo comercial	26,34	0,054	3,40	51,39

No espectro Raman dos carbonos sintetizados, Figura 20, observa-se para todas as amostras a predominância de duas bandas características de materiais carbonáceos com hibridização sp^2 : a banda G em aproximadamente 1580 cm^{-1} , bastante alargada (quando comparada ao grafite), e também a presença da banda D em aproximadamente 1330 cm^{-1} . A banda G é devida aos modos de estiramento C-C destas estruturas. A intensidade e posição desta banda fornecem informações a respeito do grau de grafitação da amostra. Em geral esta banda se desloca para maiores números de onda com a diminuição do grau de grafitação da amostra, enquanto que o alargamento da banda G indica uma maior heterogeneidade e/ou desordem estrutural. A banda D é formada por modos vibracionais inativos que se tornam ativos por perda de simetria translacional quando da presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno,^[131] típico de estruturas nanométricas (devido à alta porção superficial e defeituosa) e de estruturas

desordenadas. Desta forma, a presença da banda D indica a formação de um material desordenado e em escala de tamanho reduzido^[27,28], confirmando os dados obtidos através do DRX. Nos carbonos comerciais, além das bandas D e G, ocorre a presença, em aproximadamente 2689 cm^{-1} , da banda G', característica de materiais grafiticos e relacionada à organização estrutural no plano bidimensional (grafeno).^[132]

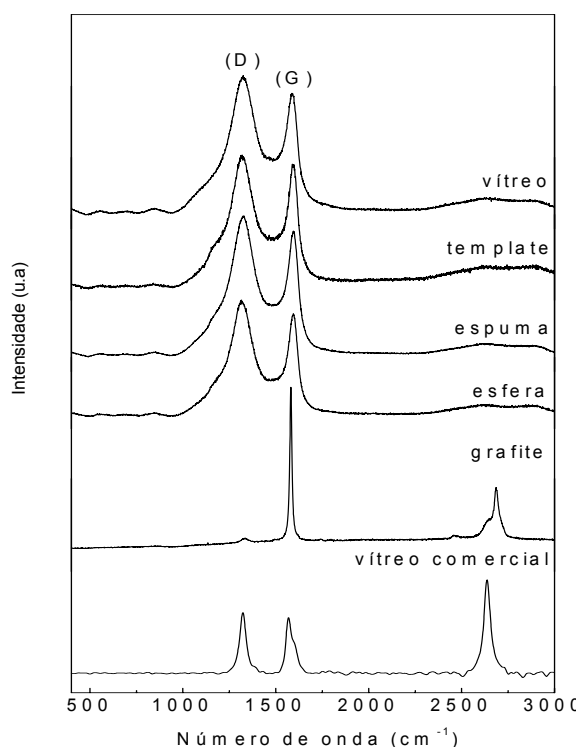


Figura 20. Espectros Raman das amostras de carbono.

Quanto mais intensa a banda D, maior o grau de desordem estrutural do material. Esta grandeza é normalmente apresentada comparando-se as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G). Os valores de I_D/I_G das diferentes amostras sintetizadas são superiores quando comparados com os obtidos para as amostras comerciais, indicando um maior grau de desordem para essas amostras, resultados estes que corroboram os valores de d_{002}

obtidos através dos difratogramas de raios X. Todas as informações extraídas do espectro Raman através de deconvolução de bandas encontram-se listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Dados obtidos através da deconvolução dos espectros presentes na Figura 20.

Amostra	Posição	Posição	Largura	Largura	I_D/I_G
	da banda	da banda	da banda	da banda	
	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	
carbono vítreo	1322	1584	194	75	3,21
carbono template	1318	1590	194	71	3,09
carbono espuma	1322	1591	193	72	3,18
carbono esfera	1315	1590	174	65	3,16
grafite	1335	1580	65	14	0,11
vítreo comercial	1322	1573	35	41	0,99

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do carbono vítreo e template estão mostradas na Figura 21. O carbono vítreo, (Figura 21a e 21b) é formado de um material constituído por uma massa densa e não porosa. A amostra de carbono template (Figura 21c e 21d) apresenta uma estrutura diferenciada, apresentando-se na forma de um material altamente poroso.

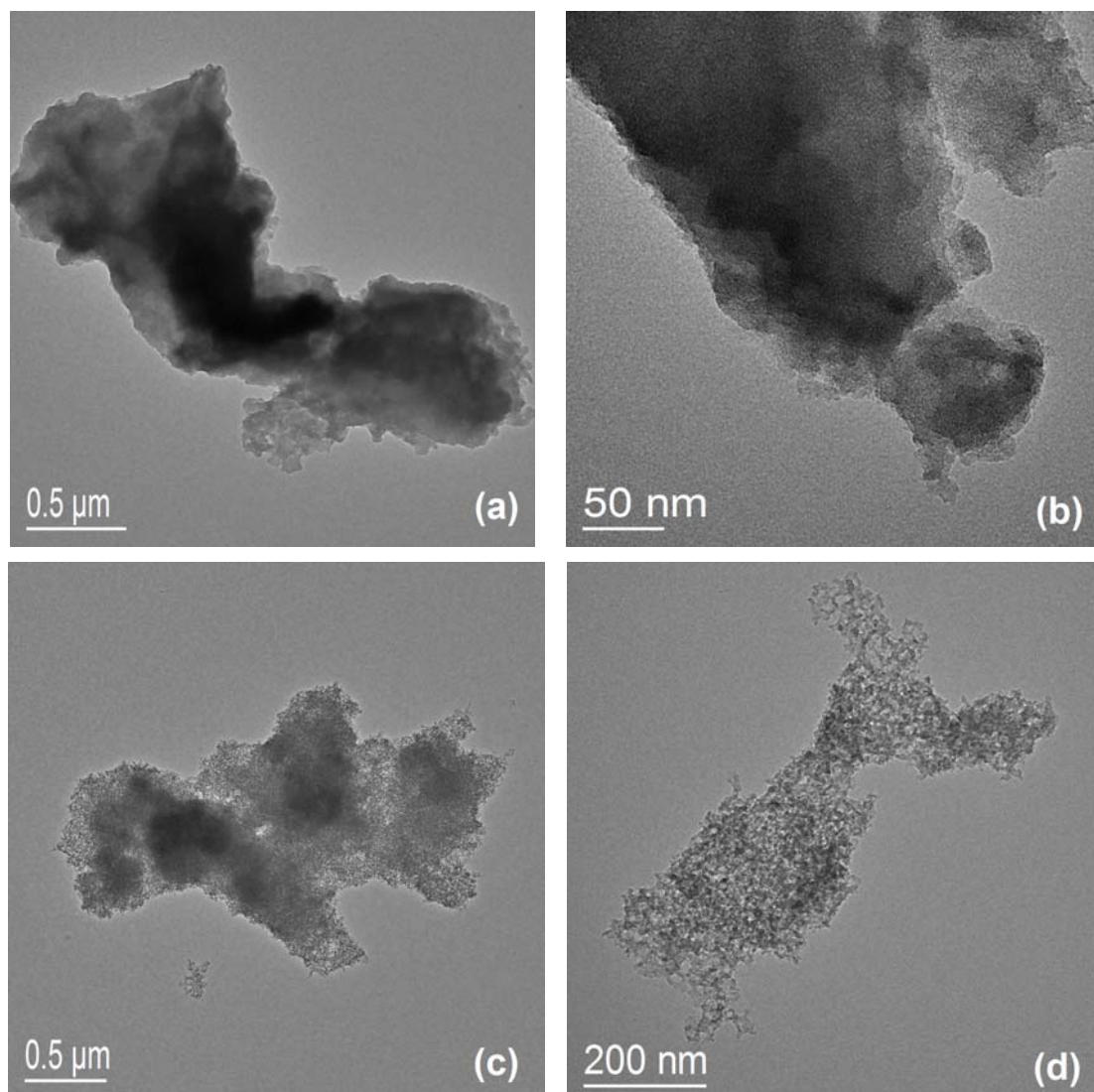


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carbono vítreo (a,b) e carbono template (c,d).

As imagens de MET das amostras de carbono esfera e espuma analisadas por MET estão presentes na Figura 22. O carbono esfera (Figura 22a e 22b) apresenta-se de forma organizada, em estruturas de microesferas ocas, altamente porosas, sendo que os poros são resultantes da dissolução do TiO_2 . No carbono espuma (Figura 22c e 33d) nota-se uma significativa diferença na morfologia, resultando em uma amostra bastante porosa com morfologia parecida à do carbono template discutido anteriormente.

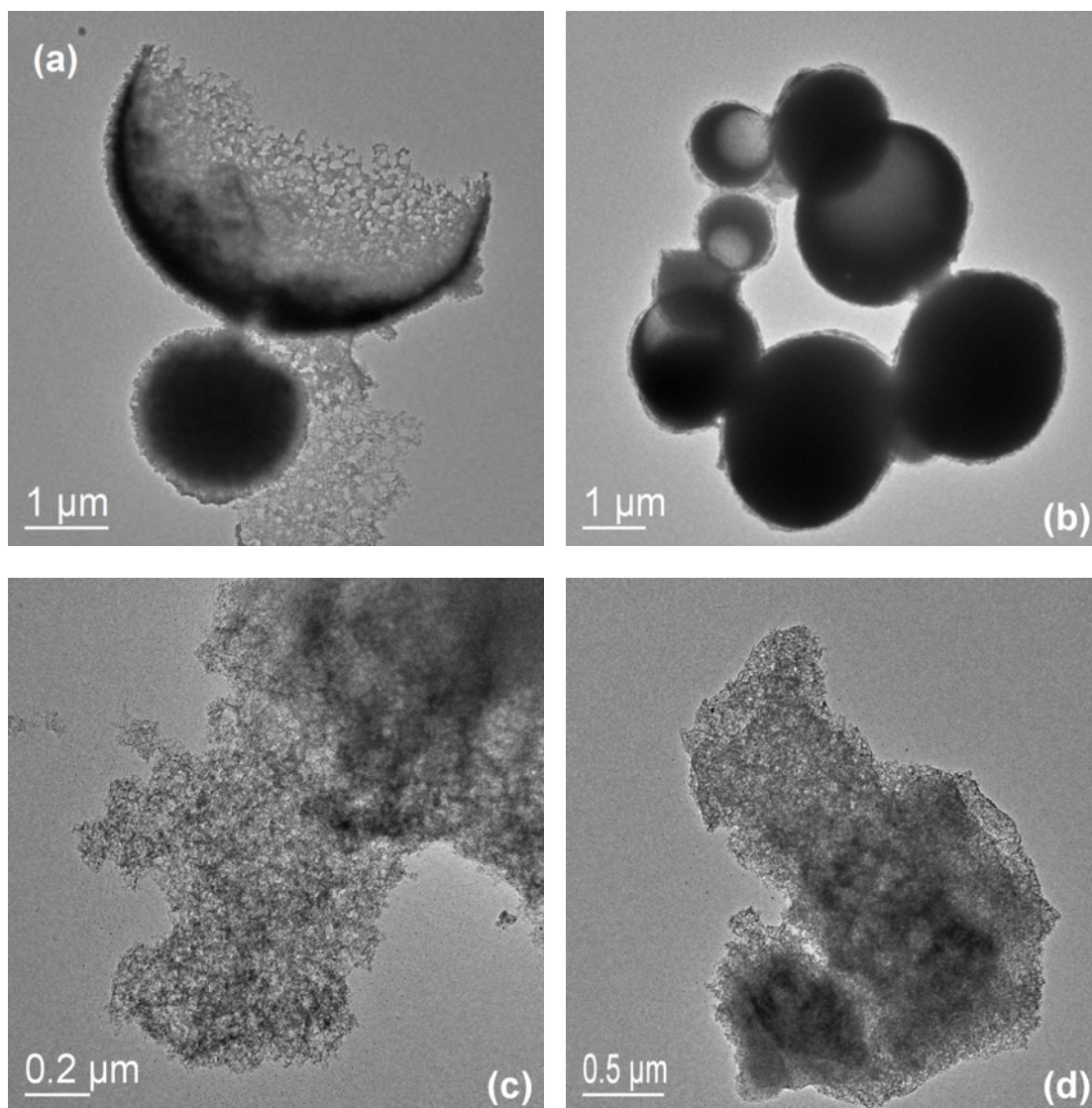


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de carbono esfera (a,b) e espuma (c,d).

4.2. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta carbono

4.2.1. Efeito da composição da pasta no comportamento voltamétrico

A primeira etapa do estudo eletroquímico consistiu na adequação da melhor proporção carbono/nujol em termos de reversibilidade e sensibilidade dos eletrodos. Voltametrias cíclicas com velocidade de varredura (v) de 100 mVs^{-1} foram realizadas em uma solução $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl nos potenciais de $-0,3$ a $0,8 \text{ V}$ em três proporções C/Nujol (m/m): 60/40, 70/30, 80/20. A Figura 23 mostra os voltamogramas obtidos para os diferentes eletrodos, e a Tabela 3 mostra a influência da composição da pasta de carbono na diferença entre os picos catódico e anódico (ΔE_p), na intensidade da corrente de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}) e na resistência do eletodo. Os voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos mostrados na Figura 23 apresentam um comportamento característico do sistema ferro/ferricianeto, com picos bem definidos e baixo ruído. Entretanto, é bastante evidente pela Figura 23 e Tabela III que os diferentes materiais carbonáceos apresentam respostas bem diferenciadas entre si, decorrentes das diferentes estruturas discutidas anteriormente.

O comportamento normalmente esperado é que com o aumento da quantidade de carbono ocorresse diminuição no ΔE_p e aumento da I_{pc} , devido à diminuição da resistência na superfície da pasta.^[133, 134] Porém, a complexidade da interação entre o carbono e o aglutinante deve ser considerada como fator determinante da relação não-linear dos resultados obtidos.^[83]

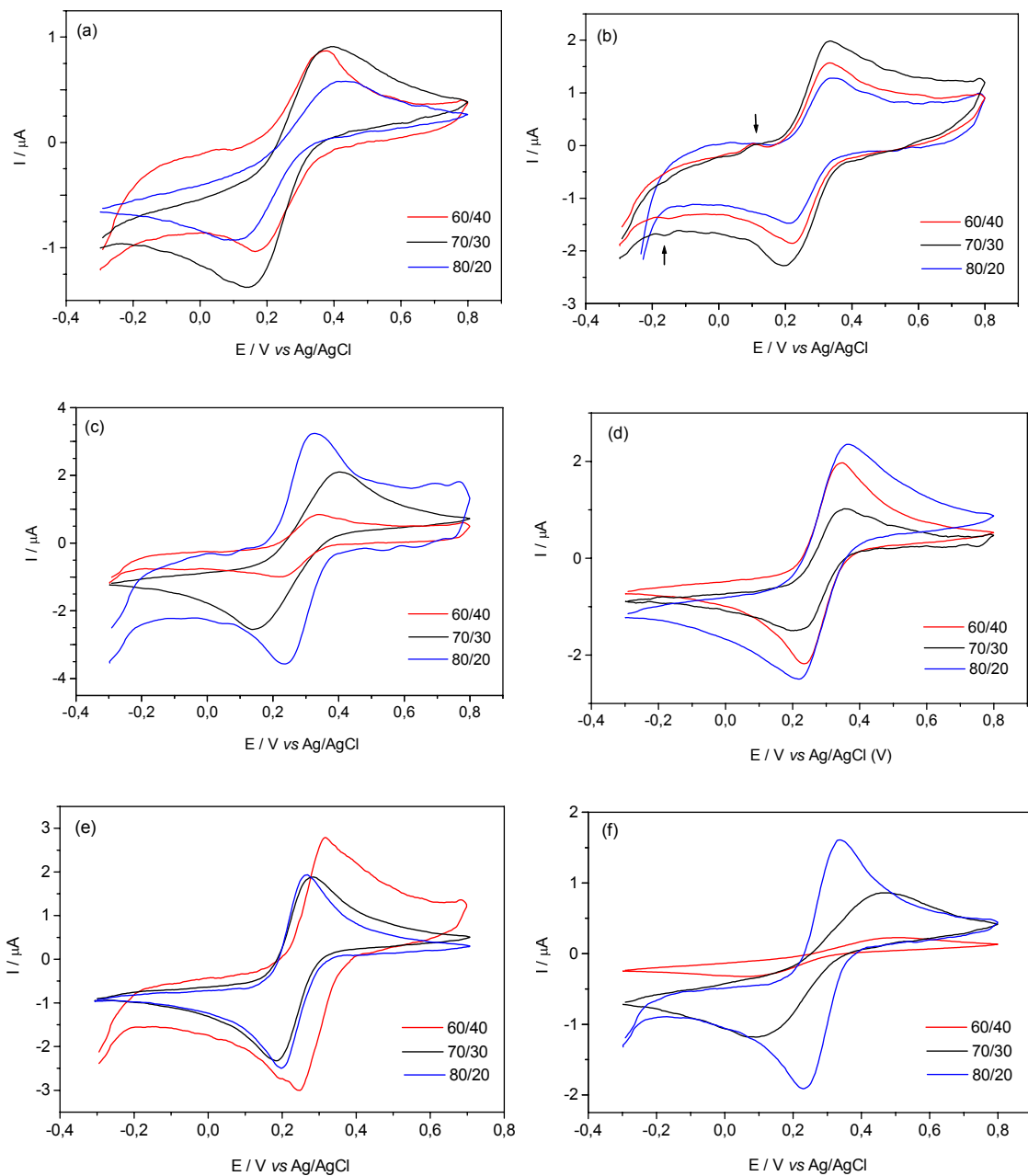


Figura 23. Voltamogramas obtidos para os diferentes eletrodos à base de carbono em diferentes proporções carbono/Nujol: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$; eletrólito: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 3. Dados obtidos através das medidas de voltametria dos diferentes eletrodos de pasta de carbono, destacando-se em negrito os valores para as melhores proporções.

<i>carbono</i>	<i>proporção</i>	<i>E_{pa} (mV)</i>	<i>E_{pc} (mV)</i>	<i>ΔE_p (mV)</i>	<i>I_{pa} (μA)</i>	<i>I_{pc} (μA)</i>	<i>I_{pa}/I_{pc}</i>	<i>R(Ω)</i>
vítreo	60/40	368	172	196	0,89	0,97	0,92	304
	70/30	399	142	257	0,87	1,01	0,86	
	80/20	430	98	332	0,55	0,62	0,89	
template	60/40	337	212	125	1,29	1,50	0,86	1060
	70/30	333	221	112	1,73	1,66	1,04	
	80/20	342	181	161	1,16	1,21	0,96	
espuma	60/40	403	142	261	1,88	1,94	0,97	318
	70/30	337	221	116	0,93	0,84	1,11	
	80/20	324	234	90	3,47	3,37	1,03	
esfera	60/40	346	234	112	1,95	1,99	0,99	264
	70/30	395	186	209	1,48	1,49	0,99	
	80/20	368	221	147	2,27	2,31	0,97	
grafite	60/40	315	241	74	2,79	2,88	0,97	15
	70/30	337	230	107	1,89	1,99	0,95	
	80/20	320	247	73	2,13	2,10	1,01	
vítreo comercial	60/40	500	58	442	0,18	0,20	0,90	34
	70/30	460	88	372	0,76	0,85	0,89	
	80/20	337	230	107	1,65	1,66	0,99	

O eletrodo de CV apresenta menores valores de ΔE_p , portanto maior reversibilidade, e maiores valores de I_{pc} , maior sensibilidade, para as pastas contendo 60 e 70% de carbono, porém a pasta contendo 70% de carbono apresentou melhor estabilidade mecânica. A estabilidade mecânica dos eletrodos foi qualitativamente avaliada através da consistência adquirida pela pasta no processo de homogeneização e inserção da mesma na cavidade do eletrodo, bem como pela ausência de perda de massa significativa durante as medidas de voltametria cíclica.

Para as pastas de CT, CE_f e CVC as proporções contendo 70, 60 e 80%, de carbono respectivamente, apresentam as maiores reversibilidades e maiores sensibilidades, além de ótima estabilidade mecânica. O eletrodo de grafite comercial (GC) apresenta valores de ΔE_p semelhantes para as pastas contendo 60 e 80% de carbono, com I_{pc} maior para pasta com menor quantidade de carbono. Entretanto, devido à

propriedade lubrificante desse material, a proporção contendo menor quantidade de aglutinante confere à pasta uma estabilidade mecânica superior. Todos os resultados apresentados a seguir, referentes à continuidade da caracterização dos eletrodos, foram obtidos com as melhores relações C/nujol para cada material, no que diz respeito não somente aos menores valores de ΔE_p e maiores de I_p , mas também à composição que confere melhor estabilidade mecânica à pasta. Para cada eletrodo a composição foi a seguinte: 70/30 (CV), 70/30 (CT), 60/40 (CE_f), 60/40 (CE), 80/20 (GC) e 80/20 (CVC). A reprodutibilidade dos resultados foi comprovada através de várias repetições das medidas eletroquímicas, as quais não apresentaram desvios significativos em seus valores.

Usando a voltametria cíclica,^[135] pode-se verificar a reversibilidade de um sistema com relação aos seus parâmetros, como, por exemplo, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico que deve ser de aproximadamente $59/n$ mV, onde n é o número de elétrons envolvidos na reação. Verifica-se que os valores de ΔE_p (Tabela III) para os eletrodos de CT, CE e CE_f são similares, comparáveis com o valor obtido para o CVC e maiores que o GC. O eletrodo de carbono vítreo apresentou o maior valor de ΔE_p , estando esse valor de acordo com o descrito na literatura para esse sistema.^[83] Todos os valores obtidos são superiores a 59 mV, apresentando a resposta de um sistema quase-reversível.^[136] Outra característica de sistemas reversíveis é a igualdade entre os módulos das correntes de pico anódica e catódica (I_{pa}/I_{pc}), onde os valores obtidos para todos os eletrodos, exceto o de carbono vítreo, estão próximos da unidade.

A Tabela III também apresenta as resistências ôhmicas dos eletrodos preparados com as melhores composições para cada material carbonáceo. Os eletrodos de GC e CVC apresentaram os menores valores de resistência, sendo estes valores próximos aos reportados na literatura.^[137, 138] Para os eletrodos de CE, CE_f e CV os valores de resistência são maiores e possuem a mesma magnitude quando comparados entre si. Para o eletrodo de CT a resistência medida foi a maior entre os eletrodos. Este alto valor

pode ajudar a interpretar o perfil do voltamograma deste eletrodo, apresentado na Figura 23, o qual apresenta o comportamento mais capacitivo dentre todos.

4.2.2. Efeito da velocidade de varredura

Para sistemas onde a transferência de massa é controlada por difusão, a dependência existente entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura segue a equação de Randles-Sevcik à 25 °C^[139] (equação 4):

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o \quad (4)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, A é a área do eletrodo (cm^2), D_o é o coeficiente de difusão da molécula em solução ($6,70 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), v a velocidade de varredura (V s^{-1}) e C a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}).

A análise da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para cada eletrodo está apresentada na Figura 24. Os resultados mostram uma dependência linear de I_p com $v^{1/2}$ no intervalo de 10 a 100 mVs^{-1} para todos os eletrodos, indicando que a corrente é controlada por um processo de difusão linear semi-infinito. A relação linear entre I_p e $v^{1/2}$ é mantida até 500 mVs^{-1} para os eletrodos de CV, CE_f, GC e CVC. Para os eletrodos de CT e CE, entretanto, a linearidade é perdida em altas velocidades de varredura, indicando que o transporte das espécies eletroativas pode ser governado não somente por um processo de difusão, mas também pela adsorção de espécies na superfície do eletrodo.^[140] A ocorrência de um pequeno pico no voltamograma cíclico desses eletrodos (destacado por flechas na Figura 23) pode ser um indicativo que algum tipo de adsorção está ocorrendo.

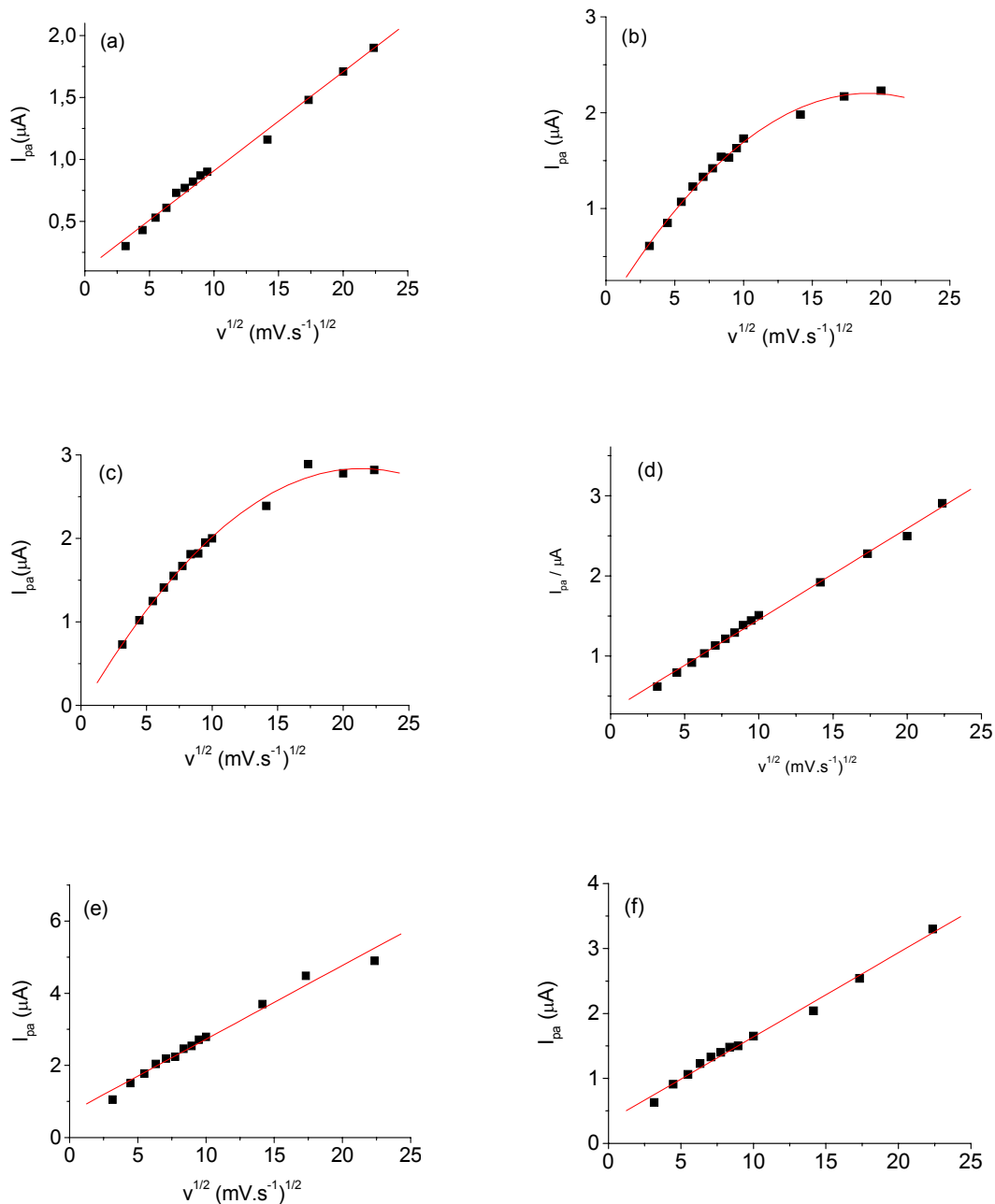


Figura 24. Intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os diferentes tipos de carbono: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $v = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400$ e $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; eletrólito: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1.10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; intervalo de potenciais: $-0,3$ a $0,8 \text{ V}$.

A alta porosidade dos carbonos template e espuma, bem como a existência de grupos funcionais COOH na superfície,^[127, 128] são fatos que colaboram com a possibilidade de que ocorra adsorção nessas estruturas. Estudos adicionais serão necessários para compreensão mais completa desse fenômeno.

4.2.3. Janela de potencial em diferentes eletrólitos suporte

A Figura 25 mostra voltamogramas de varredura linear dos eletrodos, obtidos em diferentes soluções: H₂SO₄, pH = 1,8 (Figura 25-a), tampão fosfato, pH = 7 (Figura 25-b) e NaOH, pH = 11,9 (Figura 25-c). Os resultados apresentados a seguir correspondem a soluções não-desaeradas, esse estudo também foi realizado em soluções desaeradas, apresentando resultados similares. Os valores da janela de potencial para cada eletrodo estão apresentados na Tabela IV. Na solução de tampão fosfato as seguintes janelas de potencial foram observadas: 2,53 V (grafite), 2,43 (vítreo), 2,34 (vítreo comercial), 2,24 (esfera), 1,4 (espuma) e 1,06 (template). O eletrodos confeccionados com grafite, carbonos esfera, vítreo e vítreo comercial apresentam uma janela de potencial relativamente ampla, fazendo deles bons candidatos visando futuras aplicações analíticas.

Um resultado interessante mostrado na Figura 25 é o baixo potencial de eletroformação de hidrogênio observado para os eletrodos dos carbonos template e espuma. Em meio ácido por exemplo, os potenciais de evolução de hidrogênio para os eletrodos de CT e CE (-0,01 e -0,03 V, respectivamente) são 0,81 e 0,83 V menores, respectivamente, do que o observado para o eletrodo de grafite, o que pode tornar interessante o uso desses eletrodos em processos de geração e armazenamento de hidrogênio.^[141] Estes baixos potenciais para eletroformação de hidrogênio podem ser atribuídos à alta capacidade de adsorção de prótons ou íons hidrônio nas estruturas dos carbonos template e espuma.

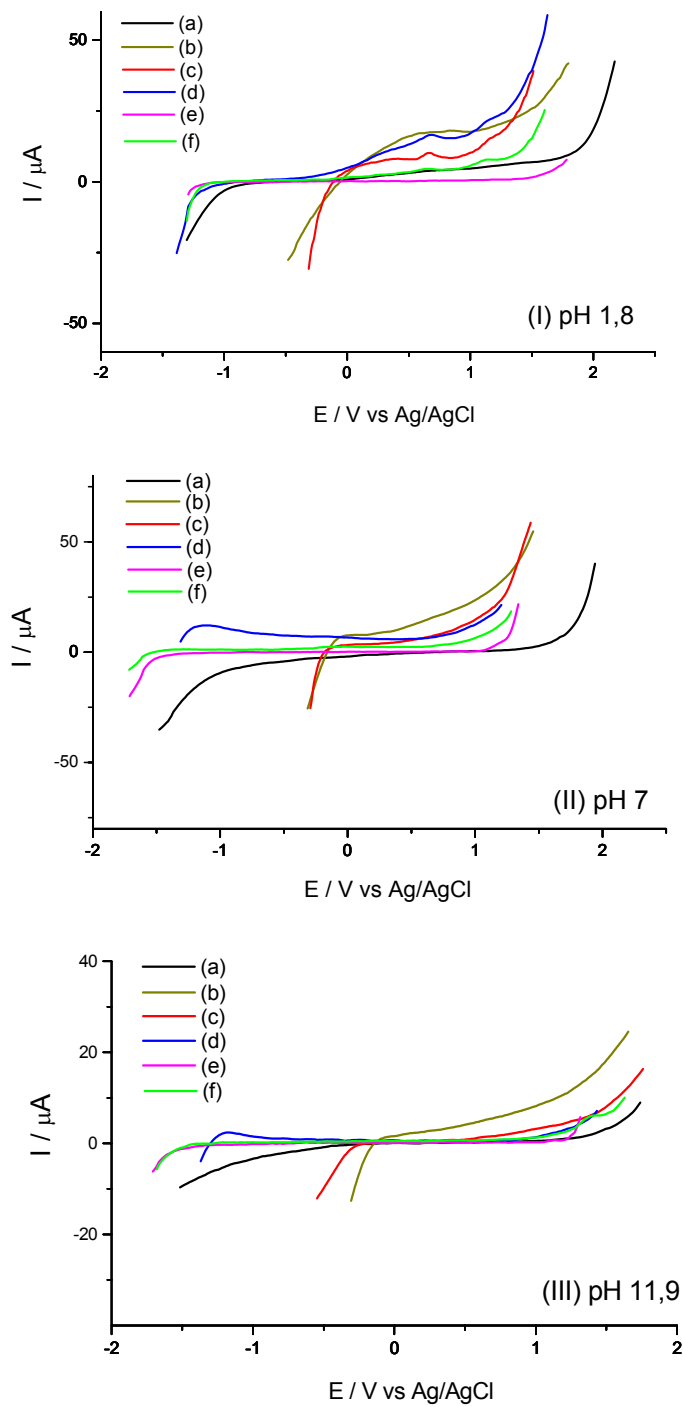


Figura 25. Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos obtidos em diferentes soluções: (I) H_2SO_4 , pH 1,8; (II) tampão fosfato, pH 7; (III) NaOH , pH 11,9. Eletrodos: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Velocidade de varredura: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabela 4. Valores da janela de potencial para cada eletrodo em diferentes pH.

Eletrodo	pH	Limite catódico (V)	Limite anódico (V)	Janela (V)
vítreo	1,8	-0,95	1,51	2,46
	7	-0,95	1,48	2,43
	11,9	-1,28	0,96	2,24
template	1,8	-0,01	0,94	0,95
	7	-0,01	1,05	1,06
	11,9	-0,09	1,34	1,43
espuma	1,8	-0,03	1,18	1,21
	7	-0,06	1,08	1,14
	11,9	-0,17	0,96	1,13
esfera	1,8	-0,97	1,21	2,18
	7	-0,96	1,28	2,24
	11,9	-0,84	0,93	1,77
grafite	1,8	-0,84	1,31	2,15
	7	-1,30	1,23	2,53
	11,9	-1,28	0,96	2,24
vítreo com.	1,8	-1,00	1,41	2,41
	7	-1,30	1,14	2,44
	11,9	-1,36	0,88	2,24

4.2.4 Desempenho frente à oxidação de H₂O₂

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados com cada eletrodo, no estudo do processo de oxidação do H₂O₂, que é considerado importante no desenvolvimento de biosensores. A Figura 26 apresenta dois voltamogramas do eletrodo de CE em tampão fosfato, na ausência (a) e presença (b) de 1,0.10⁻³ molL⁻¹ de H₂O₂. Nota-se claramente um pico anódico iniciando em 0,59 V no voltamograma coletado na solução contendo H₂O₂, que não é detectado no voltamograma coletado somente na solução tampão, indicando claramente que este pico se deve à oxidação do H₂O₂. O mesmo comportamento foi observado para todos os outros eletrodos.

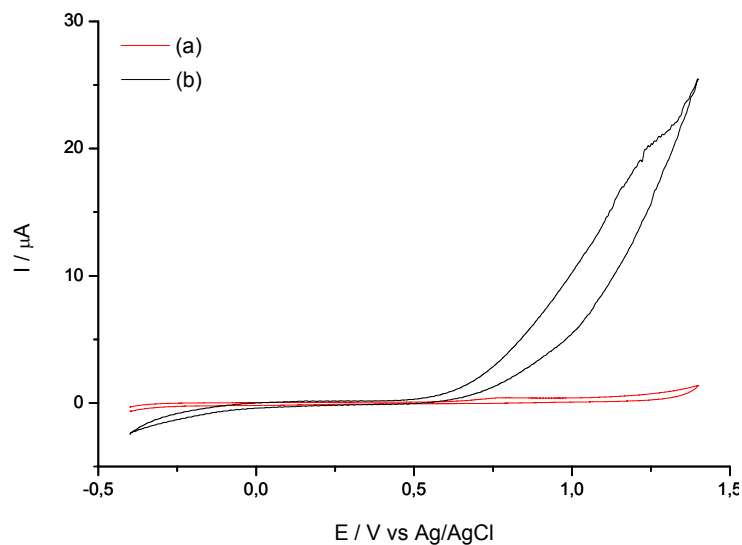


Figura 26. Comportamento voltamétrico do eletrodo de CE na ausência (a) e presença (b) de 1.10^{-3} mol.L⁻¹ de H₂O₂. Condições experimentais: $\nu = 100$ mV.s⁻¹; solução tampão fosfato (KH₂PO₄/Na₂HPO₄, pH 7). Janela de potencial utilizada foi de -0,4 a 1,4 V.

A Figura 27 mostra os voltamogramas obtidos para uma solução $1,0.10^{-3}$ molL⁻¹ de H₂O₂ em tampão fosfato (pH 7) para os seis diferentes eletrodos. A oxidação do H₂O₂ inicia em 0,56 V para o eletrodo de grafite, 0,55 V para o vítreo comercial e 0,59 V para os eletrodos de carbono esfera e vítreo. O potencial para o processo de oxidação é muito menor para os eletrodos de carbono espuma e template, 0,39 e 0,42 V, respectivamente, ocasionando uma diminuição de 0,17 V e 0,14 V no potencial de oxidação do H₂O₂ para os eletrodos de carbono espuma e template (em comparação com o eletrodo de grafite), o que faz desses eletrodos possíveis candidatos para utilização em dispositivos visando a detecção amperométrica de H₂O₂.

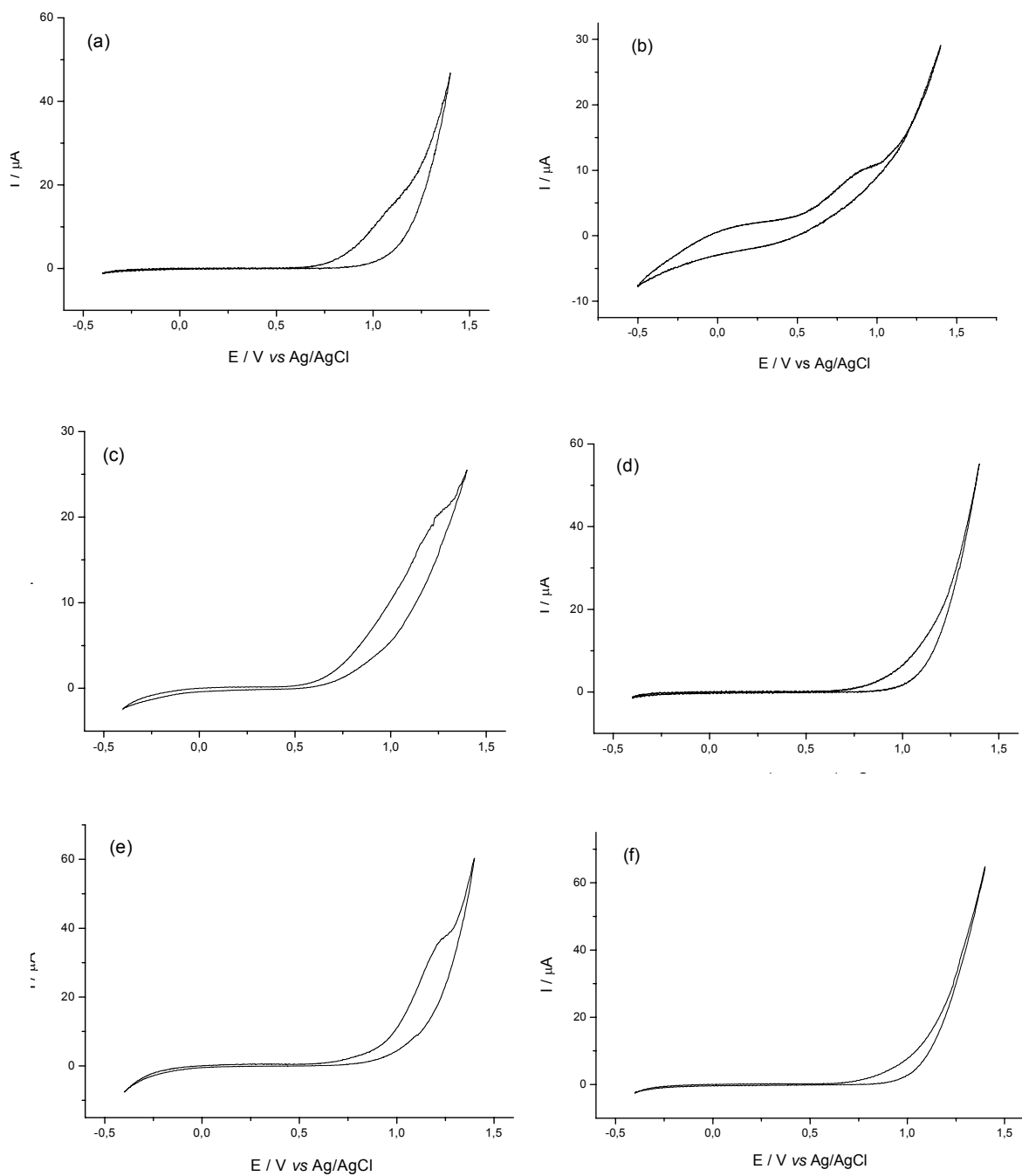


Figura 27. Voltamogramas cíclicos em solução 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$ de H $_2$ O $_2$ para os diferentes eletrodos preparados: (a) vítreo; (b) template; (c) espuma; (d) esfera; (e) grafite e (f) vítreo comercial. Condições experimentais: $\nu = 100$ mV.s $^{-1}$; solução tampão fosfato (KH $_2$ PO $_4$ /Na $_2$ HPO $_4$, pH 7).

Os resultados apresentados até o momento confirmaram a viabilidade da proposta inicial. Eletrodos a base dos diferentes materiais carbonáceos foram preparados com êxito, e as diferentes estruturas e características dos materiais levaram a algumas diferenças no comportamento eletroquímico observado. Estas diferenças se refletiram principalmente na melhor proporção C/Nujol para cada eletrodo, nos intervalos de potencial úteis de trabalho, nos valores de potencial de evolução de H₂ (em soluções ácidas), e de oxidação do H₂O₂. Os dois materiais carbonáceos altamente porosos, CE e CT, apresentaram os comportamentos mais diferenciados de todos (inclusive em comparação com as amostras comerciais), evidenciando a importância da estrutura de poros nos materiais utilizados nestes dispositivos.

Dentre todos os eletrodos estudados, entretanto, nenhum demonstrou comportamento mais diferenciado e surpreendente que aquele construído com a amostra de NTC, cujos resultados e discussão serão apresentados na próxima seção.

4.3. Caracterização da amostra de nanotubos de carbono

Os eletrodos constituídos a partir de nanotubos de carbono apresentaram resultados significativamente diferentes daqueles produzidos com as outras formas de carbono apresentados anteriormente. A caracterização da amostra de nanotubo utilizada para construir o eletrodo foi realizada através das técnicas de DRX, espectroscopia Raman e MET.

O difratograma de raios X da amostra de nanotubos de carbono utilizada neste trabalho, Figura 28, apresenta o pico referente aos planos (002) do grafite, com $d_{002} = 0,34$ nm, característico de NTCs de camadas múltiplas. Nota-se ainda picos relativos a α -Fe, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e Fe₃C, que estão presentes na amostra resultantes da decomposição do ferroceno, precursor para os NTCs.^[130, 142] Conforme será discutido adiante, a presença

destas espécies contendo ferro na amostra de NTC utilizada será fundamental para a compreensão dos resultados obtidos com este eletrodo.

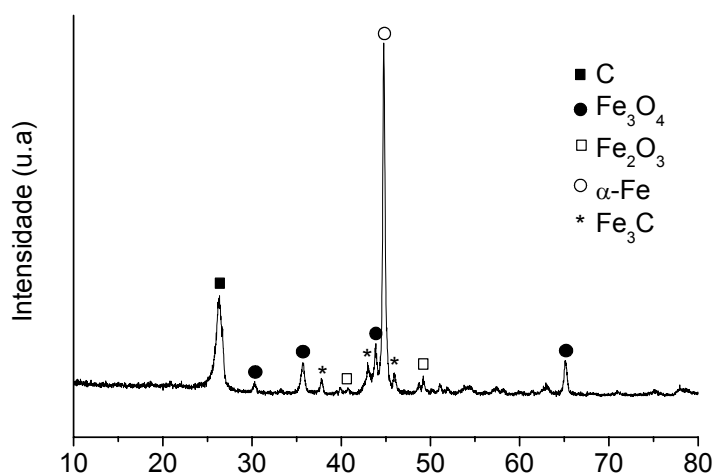


Figura 28. Difratoograma de raios X da amostra de nanotubos de carbono.

A amostra também foi caracterizada por espectroscopia Raman e o espectro está mostrado na Figura 29. Observa-se a presença das bandas D e G, além da banda G' em aproximadamente 2653 cm^{-1} . A banda G' é característica de materiais grafíticos e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional (grafeno). É importante ressaltar que esta banda não aparece no espectro dos outros carbonos sintetizados, que não possuem organização estrutural no plano. Esta banda ocorre na forma de uma banda simétrica e bastante intensa para NTCs, (em detrimento da forma assimétrica observada para o grafite – Figura 20) e em números de onda geralmente inferiores a 2700 cm^{-1} . Dessa forma a presença desta banda é um forte indicativo da formação de NTCs.^[132]

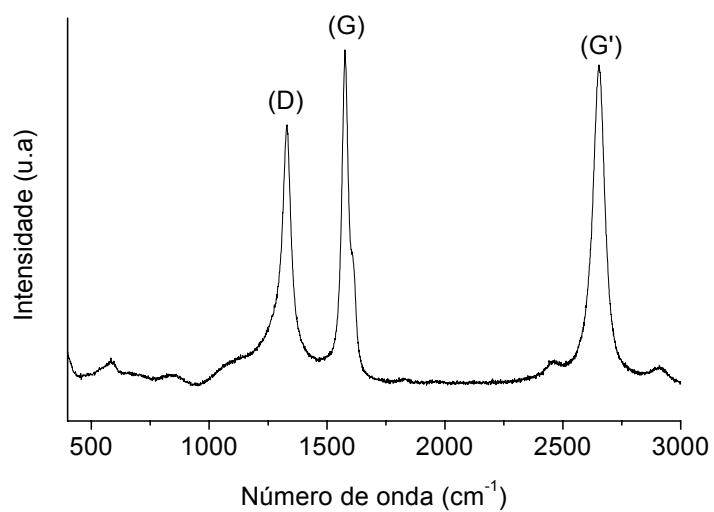


Figura 29. Espectro Raman da amostra de nanotubos de carbono.

As imagens de MET obtidas dos nanotubos de carbono estão presentes na Figura 30, onde se observa a presença de grande número de NTCs de camadas múltiplas, além de algumas outras estruturas de carbono. A maioria dos tubos está preenchida com um material de alto contraste.

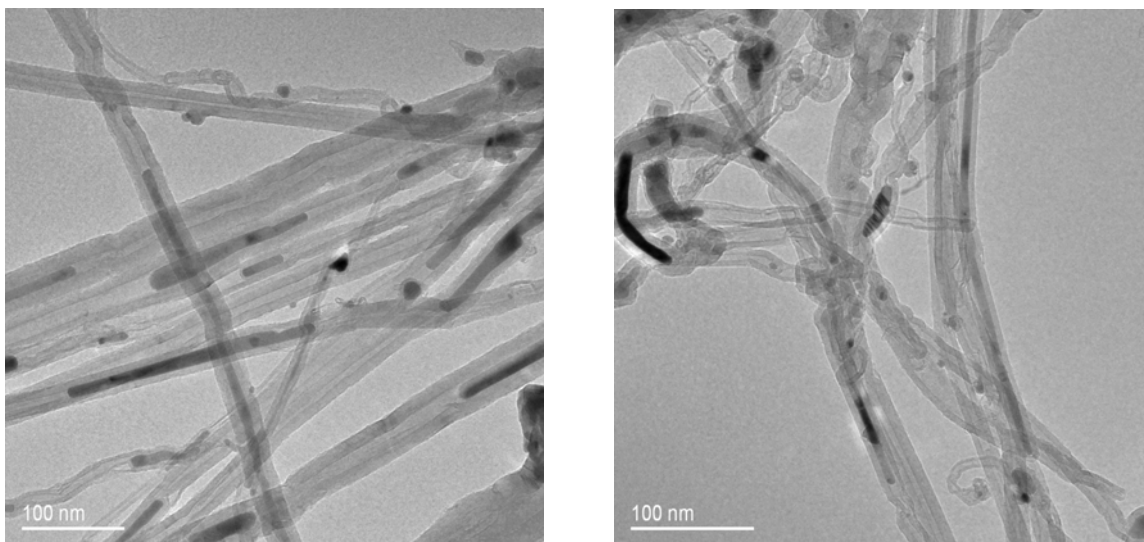


Figura 30. Imagens de MET das amostras de nanotubos de carbono.

Também outras estruturas de carbono aparecem encapsuladas com partículas de aparência escura nas fotomicrografias. Estes materiais com maior contraste nas imagens de MET são as espécies contendo Fe, e que foram detectadas através do DRX.

4.4. Estudo eletroquímico dos eletrodos de pasta de nanotubos de carbono

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de NTCs foi analisado com eletrodos na proporção 70/30, sendo que essa proporção se apresentou como a ideal em estudos realizados de maneira similar aos efetuados com os eletrodos preparados com as outras formas de carbono.

O voltamograma obtido apresentou um comportamento diferenciado já nas primeiras análises realizadas, onde se visava a adequação das melhores condições para serem trabalhadas em solução de ferricianeto de potássio para caracterização dos eletrodos (mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente, exceto velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}), como pode ser observado na Figura 31.

Quando o voltamograma foi realizado com varredura na faixa de potencial de -0,3 a 0,8 V, o resultado foi semelhante aos obtidos para as outras formas de carbono (Figura 31-a). Porém, ao se ampliar a janela de varredura na direção anódica para 1,2 V, detectou-se a presença de um segundo par redox de grande intensidade (Figura 31-b), o que não ocorre nos eletrodos elaborados com as outras formas de carbono, como demonstrado através dos voltamogramas presentes na Figura 32, coletados nesta mesma faixa de potencial.

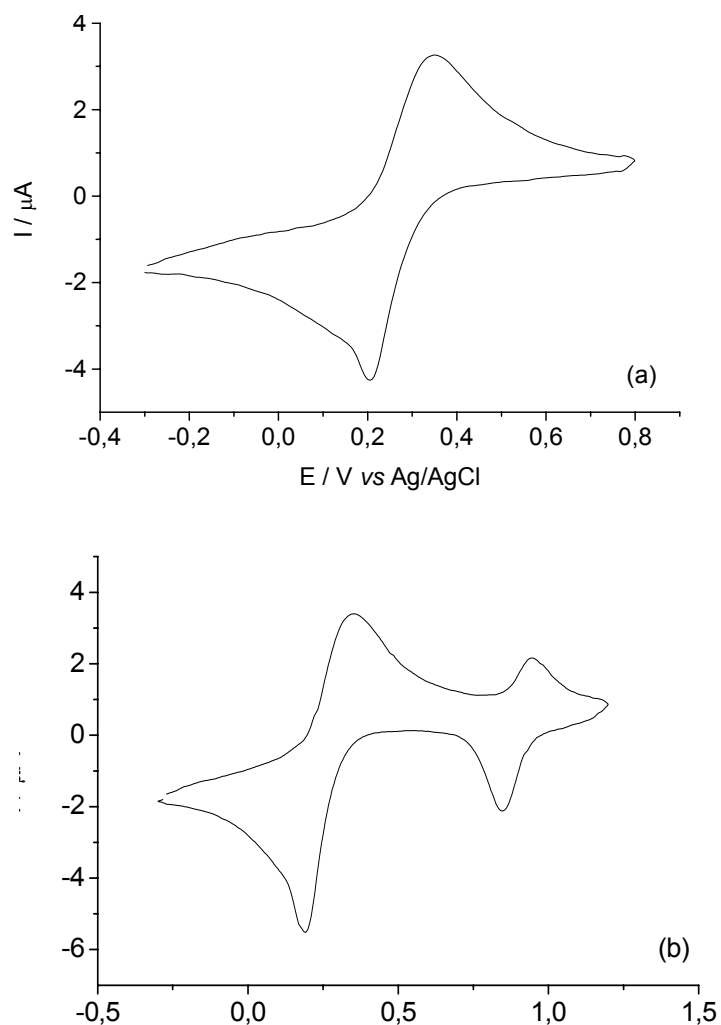


Figura 31. Voltamograma cíclico do eletrodo de NTCs em intervalo de potencial de -0,3 a 0,8 V (a) e -0,3 a 1,2 (b). Eletrólito $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

O voltamograma cíclico do eletrodo de NTCs presente na Figura 31-b, surpreendentemente, apresenta um perfil característico de eletrodos modificados com azul da Prússia.^[143]

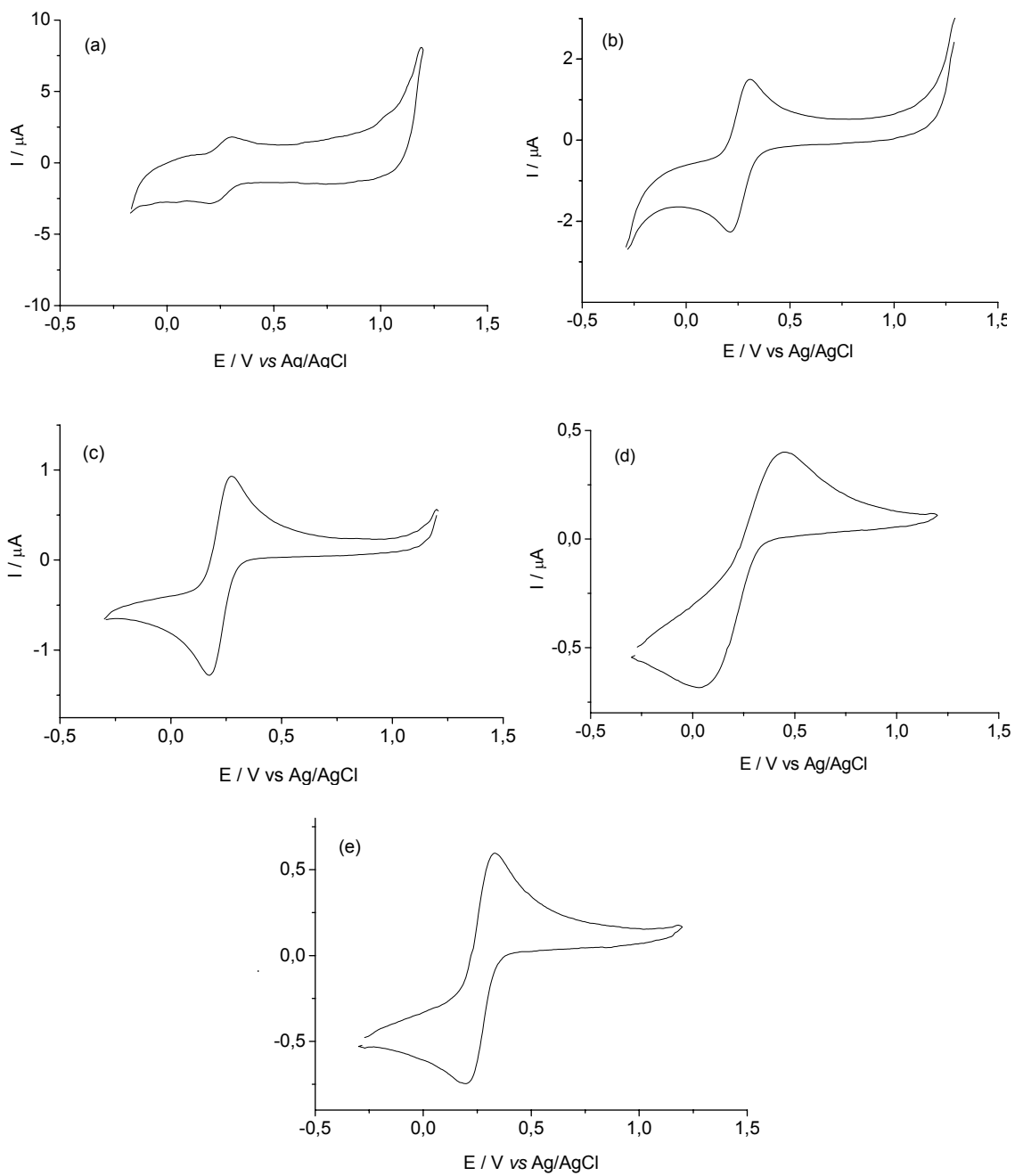


Figura 32. Voltamogramas cíclicos dos diferentes eletrodos dos materiais carbonáceos: (a) template; (b) espuma; (c) esfera; (d) grafite e (e) vítreo comercial, em potencial de -0,3 a 1,2 V. Eletrólito $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl , velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

A literatura relata que para a deposição eletroquímica de AP em eletrodos de carbono, a partir de uma solução de ferricianeto, é necessário a presença concomitante de íons Fe^{3+} na solução (o que normalmente é efetivado através da adição de FeCl_3).^[111]Sabe-se também que a deposição de AP nas condições adotadas aqui, sem a presença de Fe^{3+} , e somente através de uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em eletrodo de pasta de carbono, nunca foi observada.^[143, 144]

Os resultados apresentados aparentemente indicam que está ocorrendo a formação de AP na superfície dos NTCs, durante a ciclagem do eletrodo de pasta de NTC na solução de ferricianeto. O comportamento voltamétrico desse eletrodo com o número de ciclos aplicados foi estudado, e o resultado está presente na Figura 33.

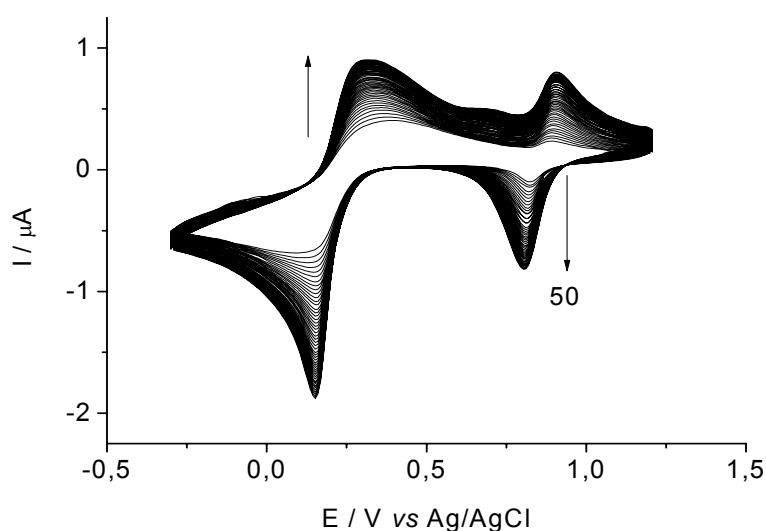


Figura 33. Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos no eletrodo de NTCs. Eletrólito $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl , velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Potencial: $-0,3$ a $1,2 \text{ V}$.

No total foram aplicados 300 ciclos em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A Figura 32 mostra os 50 primeiros ciclos, evidenciando claramente que com o aumento do número de ciclos ocorre

o aumento da intensidade dos picos catódico e anódico, indicando que o AP é formado de maneira contínua na superfície do eletrodo.^[119]

A partir dos coletados após a ciclagem de 300 ciclos, construiu-se um gráfico da intensidade de corrente do pico de redução em 154 mV em função do número de ciclos aplicados, Figura 34. Nota-se um crescimento mais acentuado até 40 ciclos, seguido de uma mudança na inclinação da reta, porém não ocorrendo uma situação de saturação da superfície do eletrodo após os 300 ciclos.

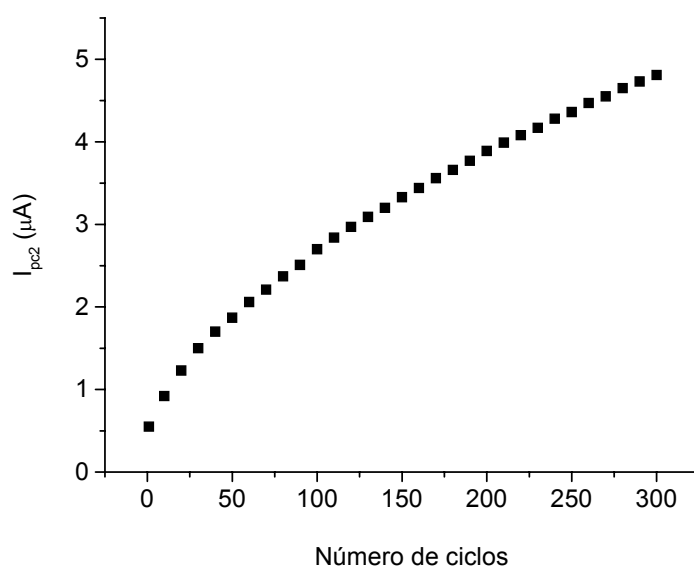


Figura 34. Variação da I_{pc} do eletrodo de NTC modificado com AP com o número de ciclos.

Para comprovar que o AP havia sido depositado no eletrodo, a sua superfície foi analisada através de espectroscopia Raman, antes e após a aplicação de 100 ciclos (Figura 35-a e 35-b respectivamente). Os espectros foram coletados diretamente na pasta de carbono, no próprio eletrodo, ou seja, exatamente na superfície ativa do eletrodo. Antes da aplicação dos ciclos o espectro é característico de NTCs, com a presença das bandas D, G e G' (Figura 35-a), como discutido anteriormente.

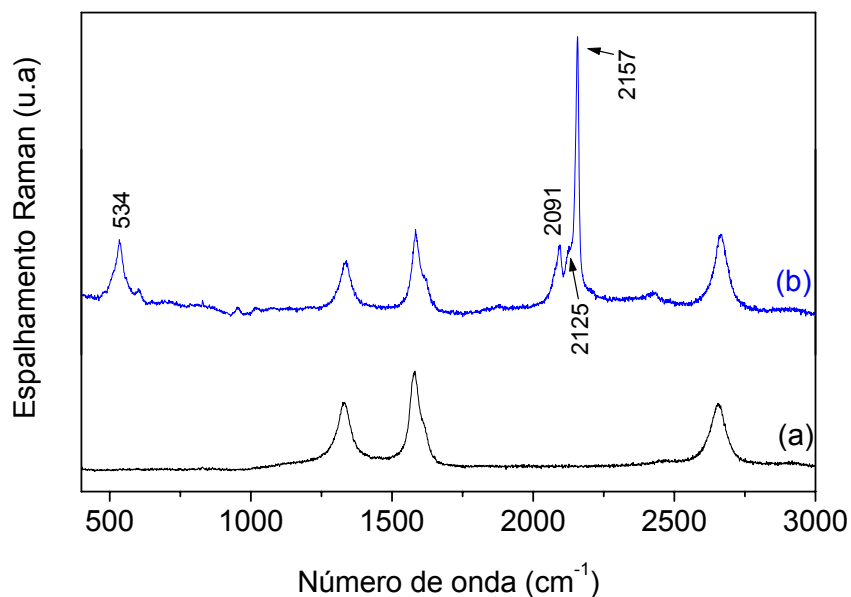


Figura 35. Espectro Raman do eletrodo de NTCs antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$.

Após a aplicação dos ciclos e lavagem da superfície com H_2O destilada, o espectro (Figura 35-b) apresenta, além das bandas características de NTCs, mais três bandas centradas em 2091, 2157 e 534 cm^{-1} , características do AP,^[145, 146] sendo que as duas primeiras podem ser atribuídas ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ e a terceira ao modo de vibração Fe-CN. Este resultado confirma definitivamente a formação do AP na superfície do eletrodo, após as sucessivas ciclagens na solução de ferricianeto.

Também é observado um ombro em 2125 cm^{-1} , banda esta que pode ser atribuída à co-precipitação e adsorção de íons ferri ou ferrocianeto.^[95, 146, 147]

Quando se observa em detalhe os espectros da Figura 35, na região onde encontram-se as bandas D e G dos nanotubos, informações de grande importância são extraídas. Esta região do espectro está mostrada em detalhe na Figura 36

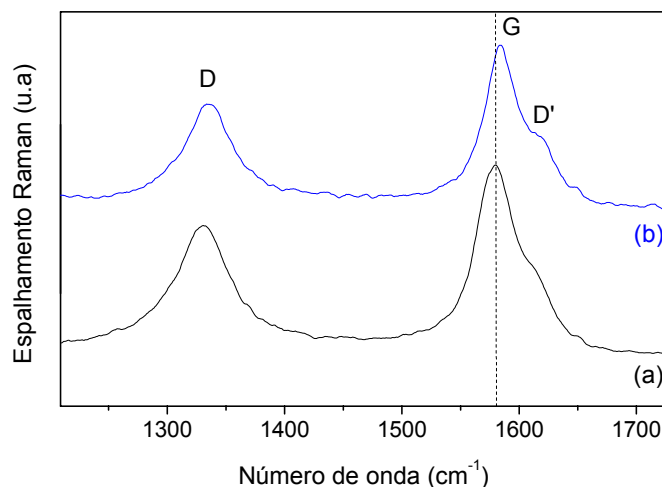


Figura 36. Espectros Raman do eletrodo de NTC, antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$. Detalhe da região das bandas D e G do NTC.

É observado que além das bandas mencionadas anteriormente, ocorre a presença da banda D' em aproximadamente 1616 cm^{-1} . A presença da banda D', assim como a banda D, está associada a algum tipo de desordem estrutural no NTC, devido à presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno.^[148, 149] Esta banda estava presente na forma de um ombro na amostra de NTC. A intensificação da banda D' pode ser mensurada pela relação de intensidades entre a banda G e banda D' ($I_{G}/I_{D'}$), valores estes que podem ser obtidos através do cálculo das áreas das respectivas bandas por deconvolução Lorentziana, conforme mostrado na Figura 37. É observado que o valor de I_{G}/I_{D} cai de 8,10 no NTC para 5,60 no NTC modificado com AP. O aumento na desordem estrutural do NTC após a formação do AP é indicada também pelo deslocamento da banda G, de 1579 para 1584 cm^{-1} . Estes fatos podem estar associados a uma interação entre os NTCs e o AP^[121, 122, 150], ocasionando o efeito de dopagem tipo-p do AP nos NTCs,^[122] onde o AP atua com receptor de cargas, fazendo com que os "buracos" se apresentem como portadores majoritários de carga elétrica nos nanotubos de carbono.

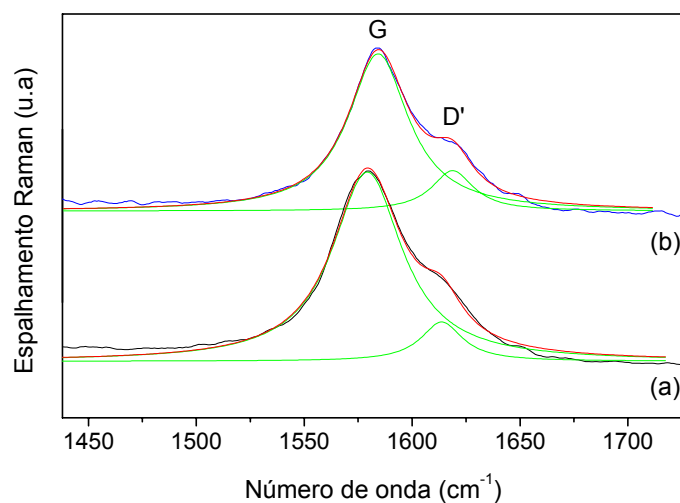


Figura 37. Espectros Raman do eletrodo de NTC, antes (a) e após (b) varredura de 300 ciclos voltamétricos em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$, mostrando a deconvolução Lorentziana das bandas G e D'.

A utilização de NTCs juntamente com AP nesse tipo de sistema representa um modelo muito interessante, e que possui características valiosas em possíveis aplicações na área da spintrônica.^[151]

Estudos do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com AP somente na presença do eletrólito de suporte também foram realizados. Neste caso, após a formação do AP (300 ciclos do eletrodo de NTC em solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$), o eletrodo foi sucessivamente lavado com água destilada, e posteriormente foi utilizado como eletrodo de trabalho para a realização de voltamogramas cíclicos em uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl. O resultado obtido está apresentado na Figura 38.

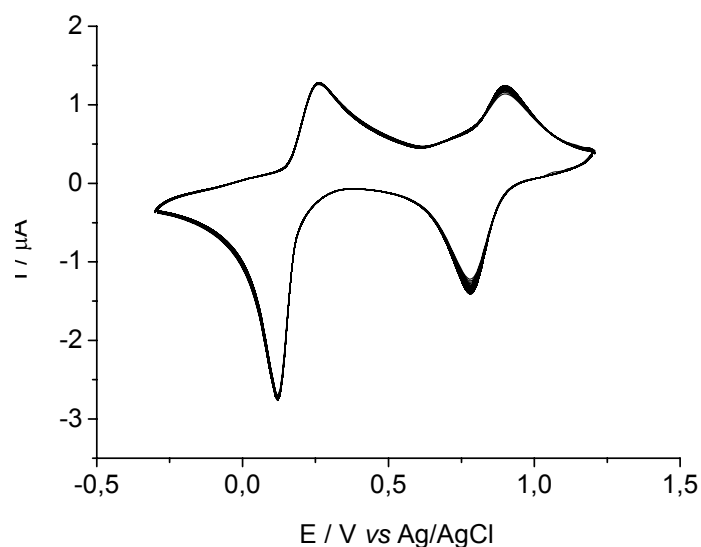


Figura 38. Voltamogramas do eletrodo de NTCs modificado com AP em solução 0,05 mol.L⁻¹ de KCl após deposição do AP. Velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. 50 ciclos aplicados. Janela de potencial – 0,3 a 1,2.

Observa-se claramente na Figura 38 os quatro picos referentes aos processos redox envolvendo o azul da Prússia e o branco da Prússia (0,26 e 0,12 V), e o AP e o verde de Berlin (0,90 e 0,78 V). Nota-se ainda, que o AP depositado no eletrodo de NTC apresenta ótima estabilidade, pois não se observa mudança significativa nos voltamogramas após 50 ciclos. Através dos voltamogramas apresentados na Figura 38, foi calculado o valor estimado de concentração superficial (Γ_T) do azul da Prússia formado no eletrodo de NTC, através da equação 5.^[152]

$$\Gamma_T = Q / (nFA) \quad (5)$$

Onde Q é a carga (C) equivalente à área do pico de redução em 0,12 V, n o número de elétrons, F a constante de Faraday e A a área do eletrodo (cm²). O valor

encontrado foi de $1,01 \cdot 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-3}$, valor este que está de acordo com o encontrado para eletrodo de pasta de carbono modificado com AP.^[152]

A Figura 39 mostra uma relação linear entre a intensidade de corrente de pico e a velocidade de varredura (em KCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) do eletrodo modificado com AP, indicando que o processo redox é governado principalmente por um fenômeno de superfície. Porém a linearidade não é mantida em todas as velocidades de varredura, indicando também um processo redox controlado por difusão, onde no presente caso, este fato pode estar relacionado com a movimentação dos contra-íons na estrutura do azul da Prússia, visando manter a eletroneutralidade do sistema.

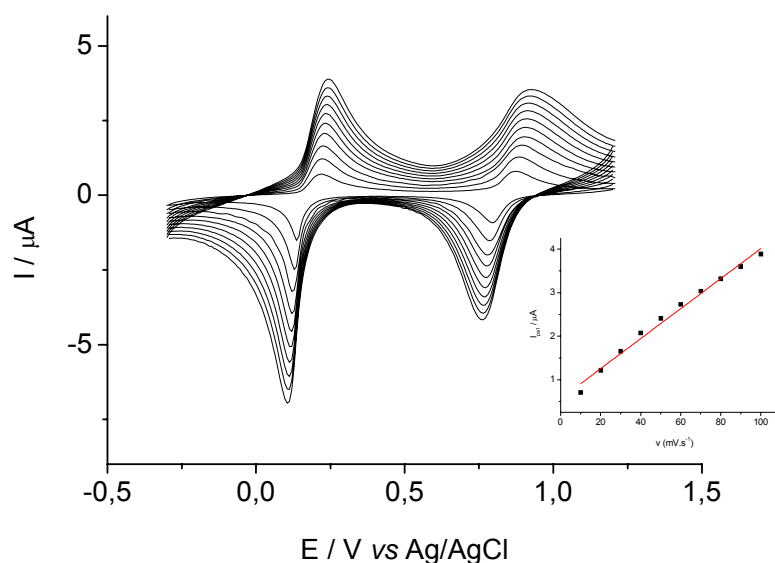


Figura 39. Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTC modificado com AP em diferentes velocidades de varredura de potenciais (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 V.s^{-1}) em solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, no intervalo de potencial de -0,3 a 1,2 V. No detalhe, a relação da intensidade do pico anódico (em 0,13 V) em função da velocidade de varredura.

Uma vez comprovado que o AP é depositado na superfície dos eletrodos de CNT após a varredura de potencial em uma solução de ferricianeto, é necessário compreender a origem da formação do AP. Os NTCs utilizados para preparação do eletrodo possuem sua cavidade preenchida com partículas de ferro, óxidos de ferro e carbeto de ferro, como demonstrado nas caracterizações anteriores. Assim, a formação do AP pode ser interpretada como resultante de uma reação eletroquímica heterogênea entre os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ em solução e as espécies a base de ferro encapsuladas nos NTCs. Para comprovar esta hipótese, foram realizados os mesmos estudos em um eletrodo construído exatamente da mesma forma, mas partindo-se de nanotubos com as cavidades vazias (portanto sem a presença de espécies contendo ferro). Estes nanotubos foram obtidos através do método de arco de corrente, partindo-se de eletrodos de grafite, e sem a presença de nenhum catalisador metálico. A ausência de qualquer outra espécie além dos nanotubos e estruturas gráficas foi confirmada por DRX (Figura 40) que mostra a presença apenas de planos de reflexão correspondentes ao grafite.^[153]

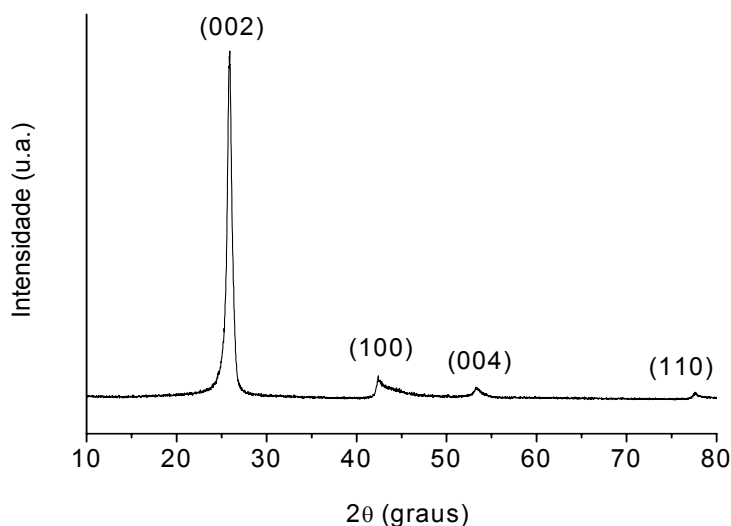


Figura 40. Difratograma de raios X referente a amostra de nanotubos de carbono obtidos pelo método de arco de corrente.

As imagens de MET (Figura 41) evidenciam a estrutura dos nanotubos tipo multi-paredes, com as cavidades internas não-preenchidas, e presença de alguns poliedros de grafite.

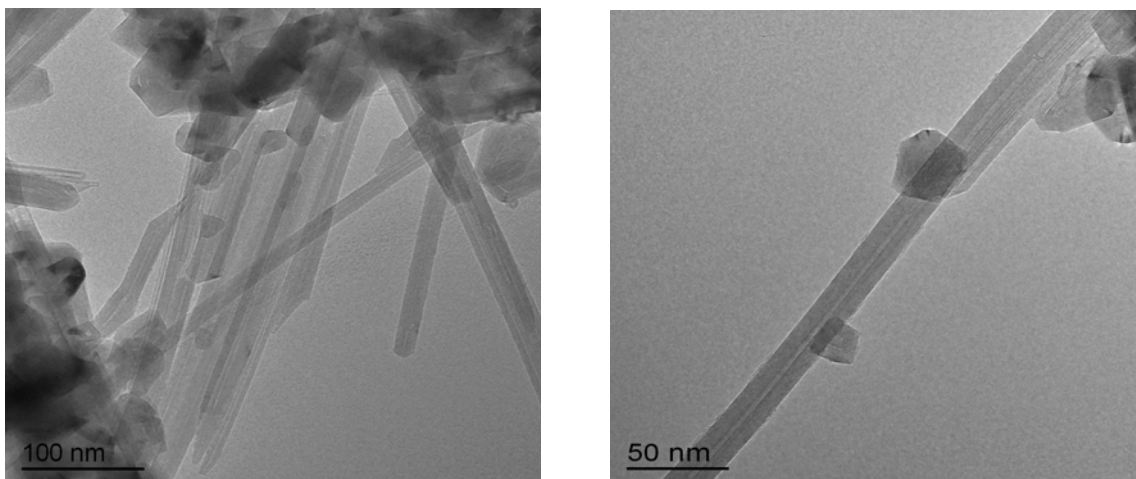


Figura 41. Imagens de MET dos nanotubos obtidos pelo método de arco de corrente.

Esse eletrodo passou pelo processo de ciclagem em solução de ferricianeto. A Figura 42 apresenta os 30 primeiros ciclos. Os voltamogramas obtidos não possuem um perfil compatível com eletrodos modificados com AP, não apresentando um segundo par redox na região entre 0,90 e 0,78 V. Este resultado evidencia que não houve a deposição de AP neste eletrodo, e que as partículas de ferro dos NTCs sintetizados a partir do ferroceno como precursor possuem papel determinante na formação do AP na superfície dos eletrodos dos NTCs preenchidos.

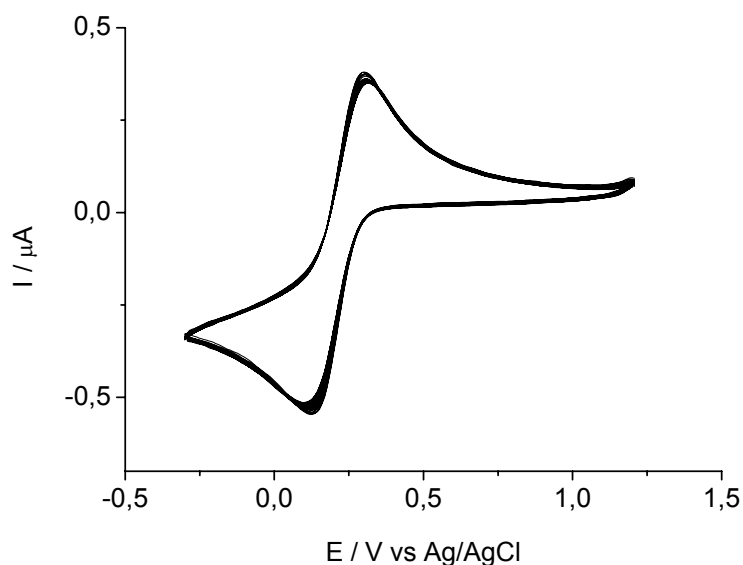


Figura 42. Voltamogramas cíclicos depois da aplicação de 30 ciclos no eletrodo de NTCs obtidos pelo método de arco de corrente. Eletrólito 1.10^{-3} mol.L⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. Potencial: -0,3 a 1,2 V.

Para confirmar definitivamente nossa hipótese, a disponibilidade das espécies contendo ferro na superfície do eletrodo, durante o processo de ciclagem, foi investigada. Para isso, foram construídos dois eletrodos, um utilizando nanotubos obtidos através do método de arco de corrente (e portanto sem a presença de espécies contendo ferro, e outro utilizando NTCs preparados pelo método CVD, apresentando espécies contendo ferro em sua estrutura, nestes dois eletrodos foram realizadas medidas de voltametria cíclica em uma faixa de potencial de -1,5 até 1,5 V em solução de KCl 0,05 mol.L⁻¹ (pH 6.8) na velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Ambos os eletrodos não passaram pelo processo de ciclagem prévia em solução de ferricianeto de potássio.

No voltamograma correspondente ao eletrodo confeccionado com NTCs obtidos através do método de arco de corrente (Figura 43-a) apenas um pico de baixa intensidade em -1,03 V é observado. Esse pico pode ser atribuído a alguma espécie adsorvida no eletrodo, já que na estrutura do material utilizado não há a presença de espécies

contendo ferro. Entretanto, no voltamograma referente ao eletrodo construído com NTCs preparados pelo método CVD, Figura 43-b, observa-se a presença de dois picos anódicos e dois picos catódicos. O primeiro pico anódico, centrado em -0,57 V, pode ser atribuído à oxidação de espécies contendo Fe^{II} .^[154, 155] Esse fenômeno é corroborado pelo diagrama de Pourbaix para o ferro^[156] (Figura 44), que é um diagrama de fase isotérmico que indica as regiões de estabilidade das reações eletroquímicas em função do potencial e do pH. No diagrama, apresentado na Figura 44, as retas correspondem às condições de equilíbrio das reações, onde as retas horizontais envolvem reações independentes do pH, retas verticais correspondem a reações não-eletroquímicas (não dependem do potencial) e as retas inclinadas envolvem reações eletroquímicas dependentes do pH.

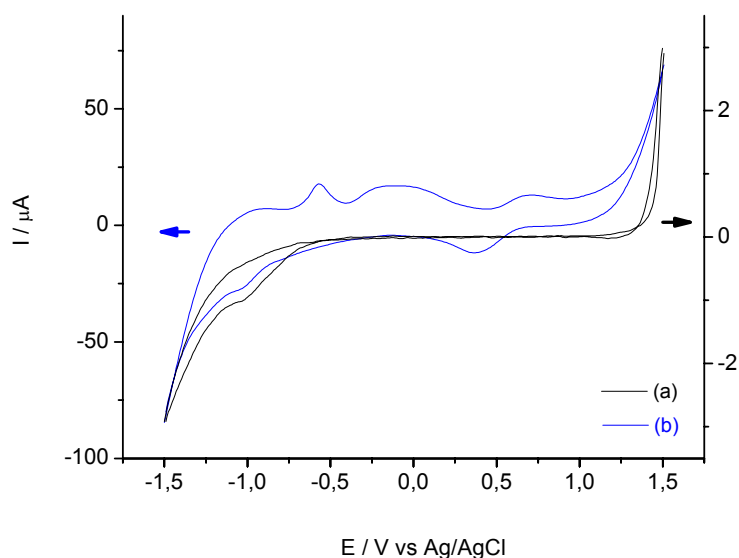


Figura 43. Voltamogramas cíclicos em solução de $\text{KCl } 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dos eletrodos confeccionados com NTCs obtidos através do método de arco de corrente (a) e método CVD (b). Velocidade de varredura 50 mV.s^{-1} . Potencial: -1,5 a 1,5 V.

As linhas tracejadas correspondem ao equilíbrio das reações de evolução do oxigênio (superior) e do hidrogênio (inferior). Também de acordo com o diagrama e a

literatura, a formação de hidróxido de ferro também não pode ser descartada.^[157] Nos picos centrados em 0,69 e 0,37 V (Figura 43-b) é onde ocorre a oxidação praticamente total dos óxidos mistos Fe^{II}/Fe^{III}, formando Fe₂O₃.^[157] O pico catódico observado em -1,06 V pode ser atribuído à reação de redução de espécies de Fe^{III}, como relatado na literatura^[154, 155, 158].

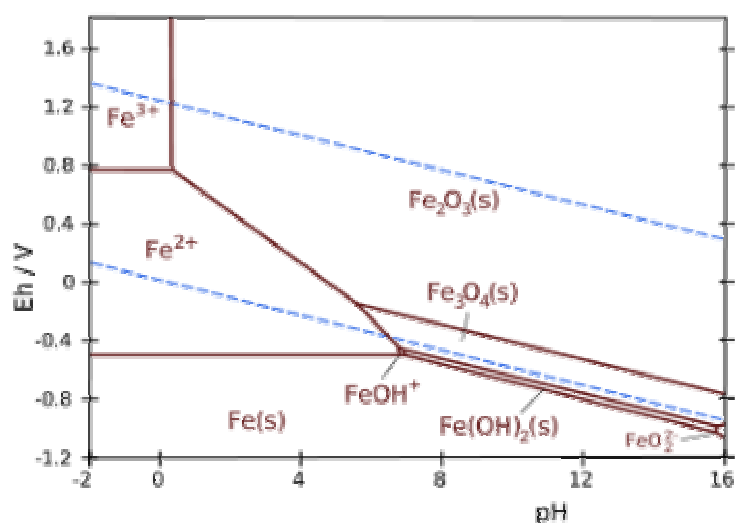


Figura 44. Diagrama de Pourbaix para o ferro. Temperatura 25°C.^[156]

O comportamento voltamétrico do eletrodo de NTCs com espécies contendo ferro foi avaliado com relação ao número de ciclos aplicados (Figura 45), no total foram aplicados 30 ciclos nas mesmas condições dos estudos anteriores, onde nota-se que com o aumento do número de ciclos ocorre o aumento da intensidade de corrente. Um crescimento mais acentuado da corrente ocorre até o quinto ciclo, com uma maior estabilização após 20 ciclos, Este fato indica claramente que apesar de toda a espécie de ferro da amostra estar encapsulada nas estruturas de carbono (nanotubos e estruturas gráficas, como observado em trabalhos anteriores do grupo^[130] e por dados de XPS), estas espécies conseguem migrar para a superfície do eletrodo e participar do processo redox. Este feito pode se dar através de migração de íons pelas camadas gráficas (no

estado sólido), ou decorrente de um processo de oxidação das estruturas diferentes dos nanotubos (carbono amorfo, grafite), que recobrem os compostos de ferro, fazendo com que estas fiquem mais expostas, e facilitando o processo redox. A oxidação eletroquímica de carbono amorfo em amostras de NTC foi reportada recentemente na literatura.^[159]

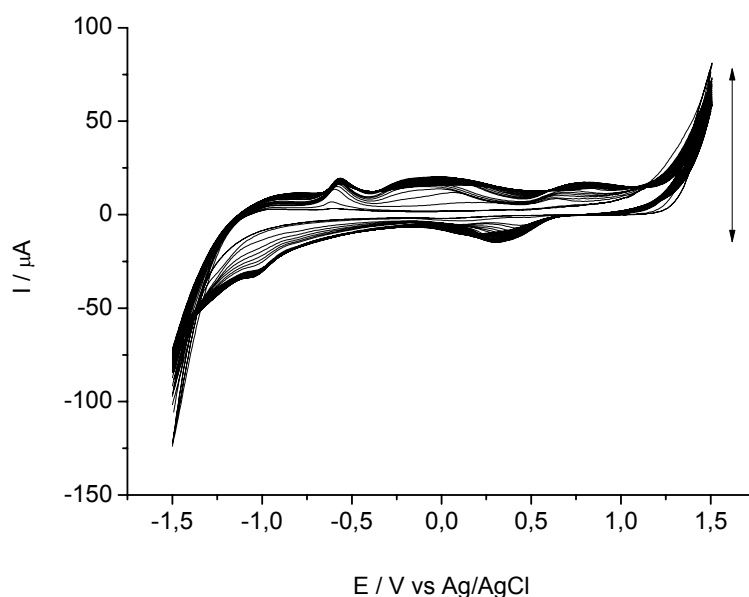


Figura 45. Comportamento voltamétrico do eletrodo de NTCs com espécies contendo ferro com a aplicação de 30 ciclos voltamétricos em solução de KCl 0,05 mol.L⁻¹. Velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹. Potencial: -1,5 a 1,5 V.

Esses resultados confirmam que as partículas de ferro dos NTCs sintetizados a partir do ferroceno como precursor ficam disponíveis na superfície do eletrodo dos NTCs preenchidos durante o processo de ciclagem, estando aptas a participar do processo eletroquímico, e que essas partículas são determinantes na formação do AP na superfície do eletrodo.

A realização de medidas espectroeletróquímicas Raman do eletrodo de NTCs modificado com azul da Prússia visou uma melhor elucidação do comportamento

voltamétrico do AP formado na superfície do eletrodo, de acordo com os diferentes potenciais aplicados. Para realização desses experimentos, foi utilizado como eletrólito uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl. Os potenciais aplicados foram correspondentes aos diferentes estados de oxidação do AP de acordo com o voltamograma apresentado na Figura 37, onde desejou-se obter a formação do branco da Prússia em -100 mV , o azul da Prússia em 500 mV e o verde de Berlin em 1100 mV . A Figura 46 apresenta os espectros Raman utilizando o laser de He-Ne, ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) do eletrodo de NTCs modificado com AP em cada potencial aplicado.

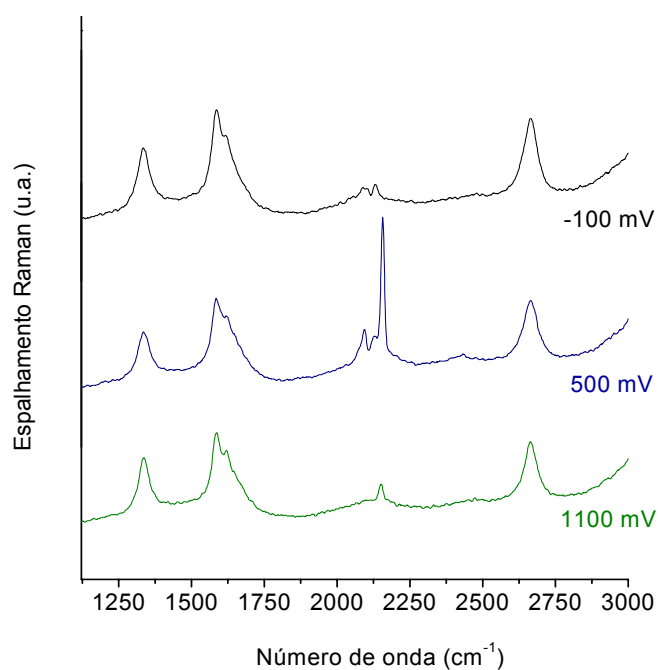


Figura 46. Espectros Raman ($\lambda=632,8 \text{ nm}$) do eletrodo de NTCs modificado com AP nos diferentes potenciais aplicados: -100 mV (BP); 500 mV (AP); 1100 mV (VB).

O espectro obtido com potencial aplicado de 500 mV (AP), é igual ao apresentado anteriormente (Figura 35), do eletrodo modificado sem a aplicação de nenhum potencial, onde se observa além das bandas D, G, D' e G', características de NTCs, duas bandas

centradas em 2094, 2157 cm^{-1} devido ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, características do AP, além da banda em 1129 cm^{-1} devido à adsorção de íons ferri ou ferrocianeto.

A frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ é sensível ao ambiente da ligação, sendo governada pela eletronegatividade, estado de oxidação e o número de coordenação do metal ao qual está ligado. O grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ atua como doador σ , doando elétrons ao metal e também como receptor π , recebendo elétrons do metal. A doação σ tende a aumentar a frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, pois elétrons são removidos do orbital 5σ , o qual é de caráter antiligante, enquanto a retrodoação π tende a diminuir a frequência do estiramento, pois ocorre a acomodação de elétrons no orbital antiligante $2p\pi^*$. Portanto, maiores estados de oxidação fortalecem a doação σ , aumentando a frequência do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$.^[160] Dessa maneira, pode-se atribuir a banda em 2094 cm^{-1} ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ associado ao Fe^{II} e a banda em 2157 cm^{-1} ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ associado ao Fe^{III} .^[154, 155]

Dentro dessa linha, no espectro da Figura 46 referente ao potencial aplicado de -100 mV, observa-se somente a banda centrada em 2090 cm^{-1} , estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ associado ao Fe^{II} , além da banda em 2131 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ do íon adsorvido. Este espectro é característico do branco da Prússia, indicando a ausência de espécies Fe^{III} em grande quantidade (devido à ausência da banda em 2157 cm^{-1}), e confirmando que neste potencial o BP é a espécie predominante.

No espectro onde o potencial aplicado foi de 1100 mV, ocorre a presença apenas da banda em 2151 cm^{-1} , onde o estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ está associado ao Fe^{III} , confirmando a oxidação para verde de Berlin, e ausência significativa de íons Fe^{II} (dada a ausência da banda em 2094 cm^{-1}).

É importante ressaltar que o comportamento observado na Figura 46 é reversível. Foram realizados 3 ciclos de oxidação e redução, e os espectros coletados são reprodutíveis.

Mudanças nas bandas relacionadas aos nanotubos também ocorrem. Nos potenciais de -100 e 500 mV a relação I_D/I_G é semelhante (1,24 e 1,22 respectivamente), porém em potencial de 1100 mV a relação é de 1,43, indicando um aumento da desordem estrutural do material. Ainda é observado, na Figura 46, a intensificação da banda D' (também relacionada à desordem) com a aplicação de potenciais mais oxidativos.

As mudanças nas bandas referentes ao nanotubos poderiam estar ocorrendo devido a dois fatores: a) a presença das diferentes formas do AP ou b) simplesmente devido ao processo de oxidação/redução dos NTCs. Sendo assim, foram realizadas medidas de espectroeletróquímica Raman de um eletrodo de NTCs não modificado com AP, Figura 47, utilizando as mesmas condições anteriores.

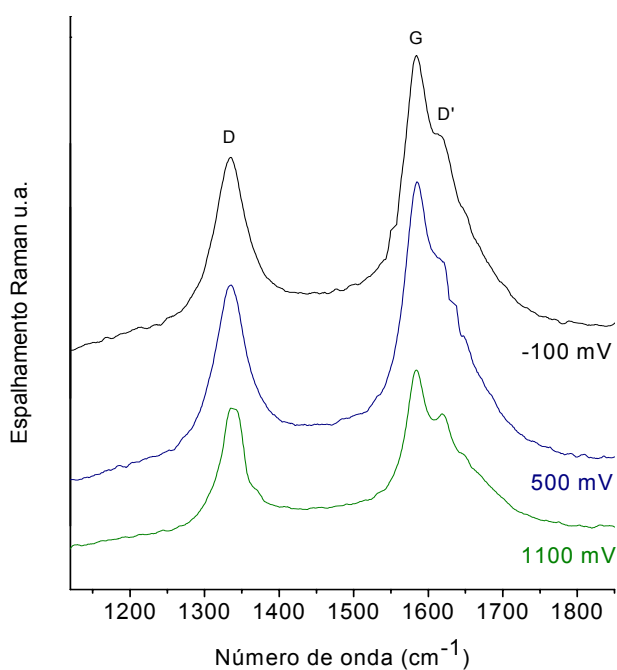


Figura 47. Espectros Raman ($\lambda=632,8$ nm) do eletrodo de NTCs não modificado nos diferentes potenciais aplicados.

Quando ocorre o aumento do potencial oxidativo, observou-se uma variação de I_D/I_G muitas mais significativa que a observada no eletrodo modificado com AP: $I_D/I_G = 1,33$ (-100 mV); $I_D/I_G = 1,48$ (500 mV) e $I_D/I_G 3,3$ (1100 mV).mV (3,33), O fato do aumento da relação I_D/I_G ao aplicar-se um potencial mais oxidativo nos NTC não modificados pode estar relacionado com alguma proteção que o AP possa estar realizando nos NTC. A intensificação da banda D' também ocorre, em potencial mais oxidativo. Dessa maneira, neste caso, a desordem estrutural não pode ser atribuída aos diferentes ambientes químicos em que os NTCs estão sujeitos (devido à presença das diferentes formas do AP), e sim ao processo de destruição das paredes gráficas e consequente formação de pequenos fragmentos gráfiticos com a aplicação de potenciais mais oxidativos.^[159, 161] A diferença de comportamento observada nos NTCs, na presença ou na ausência do AP é mais uma evidência da interação efetiva existente entre as duas espécies. É importante mencionar que a mudança nas intensidades das bandas é um processo reversível, sendo possível a reestruturação após a aplicação do potencial de 1100 mV.

4.5. Aplicação do eletrodo de NTC modificado com azul da Prússia na determinação amperométrica de H₂O₂

Como etapa final do trabalho, realizou-se o estudo da viabilidade de utilização do eletrodo de NTC modificado com azul da Prússia (NTCAP) na determinação de peróxido de hidrogênio, tendo em vista que o branco da Prússia apresenta alta atividade catalítica para redução de H₂O₂.^[75, 91, 106] Neste processo o branco da Prússia atuará como um mediador de elétrons entre o eletrodo e o peróxido de hidrogênio presente em solução (ou formado durante o curso de uma reação enzimática), de acordo com o esquema apresentado na Figura 48.^[91] A ação catalítica do BP na redução de H₂O₂ em meio neutro pode ser descrito pelas equações (6) e (7).^[162]

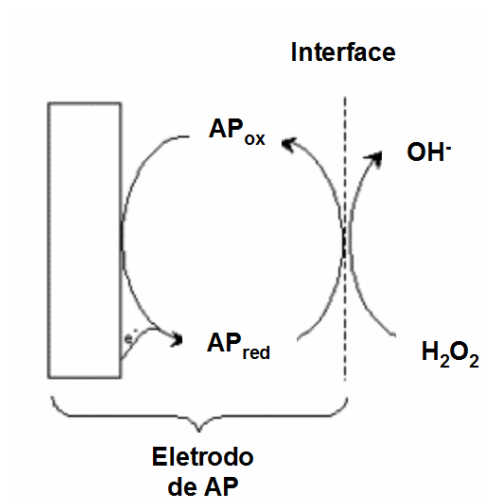


Figura 48. Representação esquemática ilustrando a ação catalítica do BP na redução de H₂O₂.

Estudos do comportamento eletroquímico envolvendo o azul da Prússia revelam que essa espécie é fortemente influenciada pela presença de diferentes cátions contidos no eletrólito.^[91] Dessa maneira estudou-se o desempenho eletroquímico do eletrodo modificado na presença de diferentes eletrólitos de suporte (LiCl e NaCl, além do KCl já demonstrado anteriormente), na concentração de 0,05 mol.L⁻¹, realizando voltametria cíclica na velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. No total foram varridos 50 ciclos em cada eletrodo, e os resultados estão demonstrados nas Figuras 49 (LiCl) e 50 (NaCl). Nota-se claramente em ambas as Figuras uma diminuição da intensidade de corrente com o decorrer dos ciclos, diminuição essa que ocorre de forma mais significativa para o LiCl (Figura 49), e que não foi observada em solução de KCl (Figura 37).

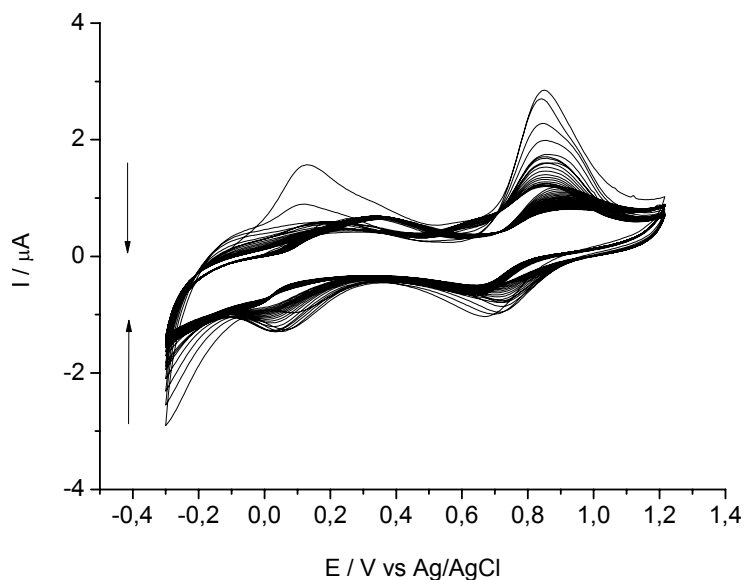


Figura 49. Comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com AP na presença de solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de LiCl. Condições experimentais: $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; intervalo de potencial de -0,3 a 1,2V. 50 ciclos voltamétricos aplicados.

Dados da literatura demonstram que a atividade eletroquímica do AP é intensificada na presença de íons K^+ ,^[163] bem como na presença de íons Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ . Entretanto, na presença de íons Na^+ , Li^+ e H^+ , bem como todos os cátions do grupo II, a atividade do AP é bloqueada no decorrer do processo de ciclagem voltamétrica. Esse comportamento pode ser explicado através da análise dos raios iônicos hidratados dos cátions em comparação ao raio dos canais na estrutura do AP. No AP esses canais possuem um raio de aproximadamente $1,6 \text{ \AA}$ (Figura 11), os quais podem acomodar com facilidade os cátions K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+ , que possuem raios hidratados de $1,25$, $1,18$, $1,19$ e $1,25 \text{ \AA}$, respectivamente.^[90, 164] Os raios hidratados do Li^+ ($2,37 \text{ \AA}$) e do Na^+ ($1,83 \text{ \AA}$),^[90, 164] entretanto, são maiores que este valor, causando uma dificuldade no processo de inclusão/desinclusão destes cátions na estrutura do AP, durante cada ciclo, causando a diminuição progressiva na intensidade da corrente observada nas Figuras 49 e 50. A

diminuição da intensidade de corrente mais acentuada do eletrodo na presença de LiCl se deve ao fato desse cátion ser extremamente hidratado, com mais de 21 moléculas de H₂O associadas a cada cátion Li⁺.^[165]

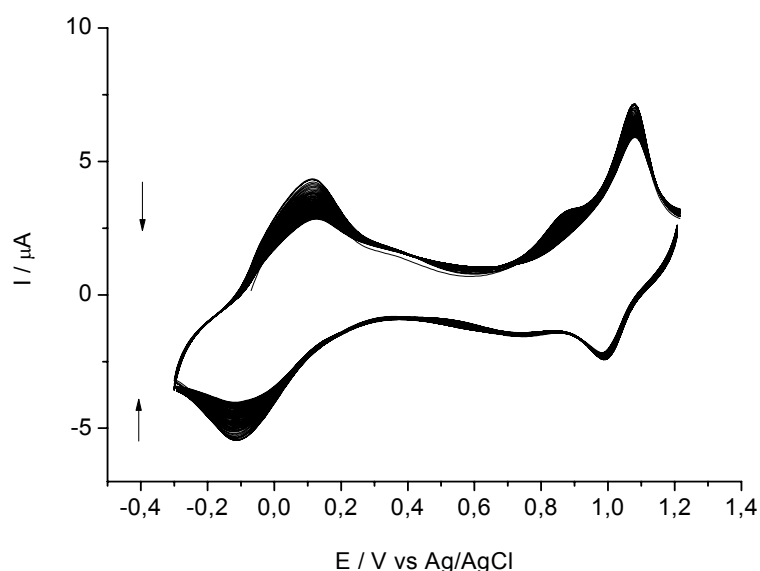


Figura 50. Comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com AP na presença de solução 0,05 mol.L⁻¹ de NaCl. Condições experimentais: ν = de 50 mV.s⁻¹; intervalo de potencial de -0,3 a 1,2V. 50 ciclos voltamétricos aplicados.

Os voltamogramas cíclicos na presença de NaCl mostram uma excelente estabilidade do eletrodo modificado nesse meio, apresentando atividade redox mesmo após a aplicação de 50 ciclos voltamétricos. Esse comportamento pode ser atribuído à formação do azul da Prússia apresentando uma estrutura distorcida, o que ocasionaria um aumento no raio de seus canais (quando comparado com a sua forma não-distorcida), possibilitando o processo de entrada/saída dos íons Na⁺ em sua estrutura.^[90, 166] Outra possibilidade que não pode ser descartada é a presença de AP na forma de

nanopartículas, o que aumentaria significativamente a área superficial, facilitando o processo de entrada/saída do Na^+ .

Dessa maneira, na determinação de H_2O_2 utilizando o eletrodo de NTC modificado com AP, usou-se um tampão cujos dois sais apresentam o íon potássio em sua estrutura ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$), diferente do tampão utilizado nas avaliações de oxidação de H_2O_2 utilizando os eletrodos confeccionados com os diferentes tipos de carbono desordenado, sem a presença de AP, de composição $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Antes da realização das medidas cronoamperométricas de H_2O_2 , realizou-se o estudo da sensibilidade do eletrodo modificado frente à presença de H_2O_2 . Na Figura 51 encontram-se os voltamogramas de um eletrodo de NTC não modificado com AP, na ausência (Figura 51-a) e na presença (Figura 51-b) de uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 .

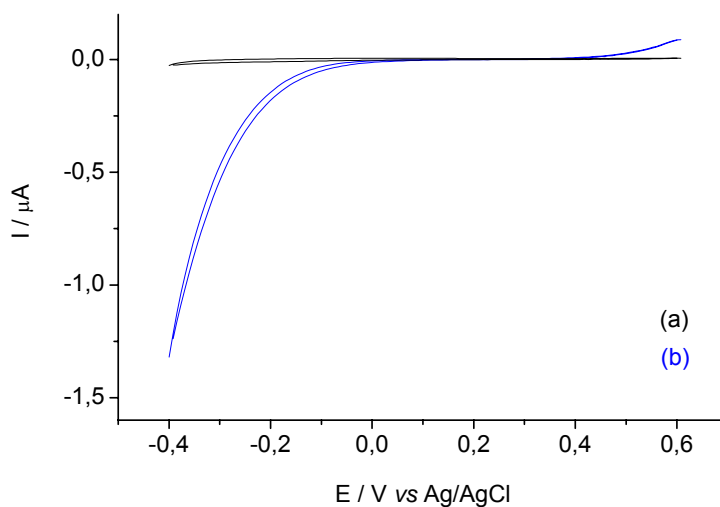


Figura 51. Comportamento voltamétrico de um eletrodo de NTC não modificado com AP na ausência (a) e na presença (b) de uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Janela de potencial -0,4 a 0,6 V.

Nota-se que o próprio nanotubo de carbono apresenta uma resposta frente à redução do H_2O_2 . Entretanto, após a modificação deste eletrodo com o AP, esta sensibilidade aumenta significativamente, conforme demonstrado na Figura 52, onde o comportamento de um eletrodo de NTC antes (Figura 52-a) e após (Figura 52-b) a modificação com AP é demonstrado, em uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . Observa-se que além de um aumento abrupto de sensibilidade, ocorre um grande deslocamento do potencial onde o H_2O_2 começa a ser reduzido, próximo de 0 V.

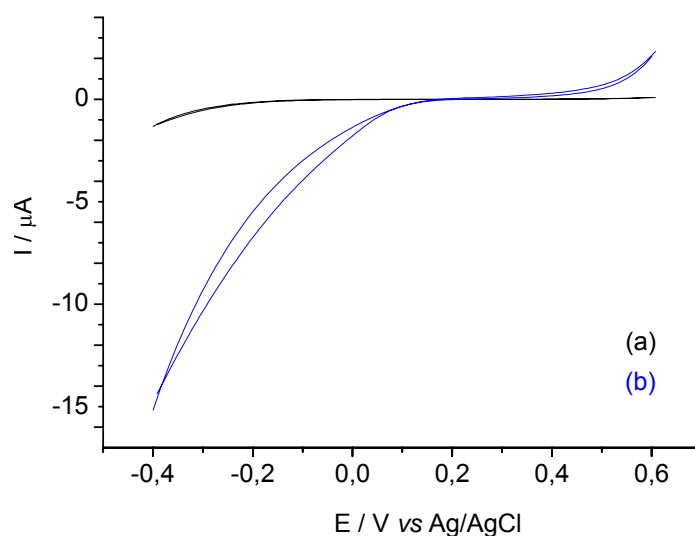


Figura 52. Comportamento voltamétrico de um eletrodo de NTC não modificado (a) e modificado (b) com AP, na presença de uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . Janela de potencial -0,4 a 0,6 V.

Foram realizados, ainda, voltamogramas cíclicos utilizando o eletrodo modificado com AP na ausência (Figura 53-a) e na presença (Figura 53-b) de $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , na velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} em uma janela de potencial de -0,4 a 0,6 V.

Como mostrado na Figura 53, ocorre um aumento da intensidade do pico catódico, mesmo na presença de uma baixa concentração de H_2O_2 , atestando a atividade electrocatalítica do eletrodo e conseqüente viabilidade de utilização do mesmo como sensor na determinação de H_2O_2 .

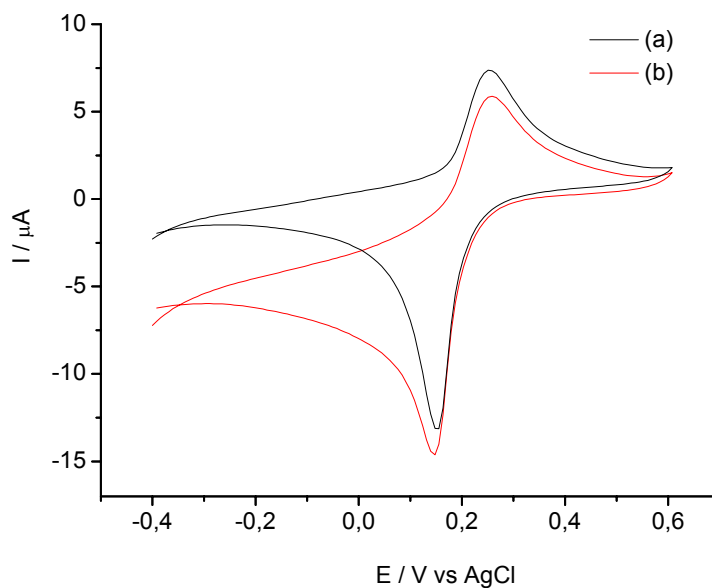


Figura 53. Voltamogramas cíclicos utilizando o eletrodo modificado com AP na ausência (a) e na presença (b) de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) pH 7.3. Velocidade de varredura: 50 mV.s^{-1} . Janela de potencial de -0,4 a 0,6 V.

Através do voltamograma presente na Figura 53-b, que corresponde à redução de H_2O_2 , foi definido como potencial fixo de trabalho utilizado nas medidas cronoamperométricas o valor de 148 mV. Na Figura 54 é apresentado o cronoamperograma referente a 6 adições de H_2O_2 , utilizando concentrações de trabalho que variaram de 5 a $30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, partindo-se de uma solução estoque de concentração $9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Os estudos cronoamperométricos foram realizados num intervalo de tempo de aproximadamente 6 minutos, com agitação constante.

Observa-se na Figura 54 um cronoamperograma com boa sensibilidade, com tempo de resposta transiente de 6s. O tempo de resposta transiente corresponde ao tempo necessário para que a primeira derivada do sinal obtido alcance o seu valor máximo $(\partial I/\partial t)_{MAX}$ após a adição do analito.^[167, 168] A Figura 55 mostra a curva analítica obtida a partir dos dados da Figura 54.

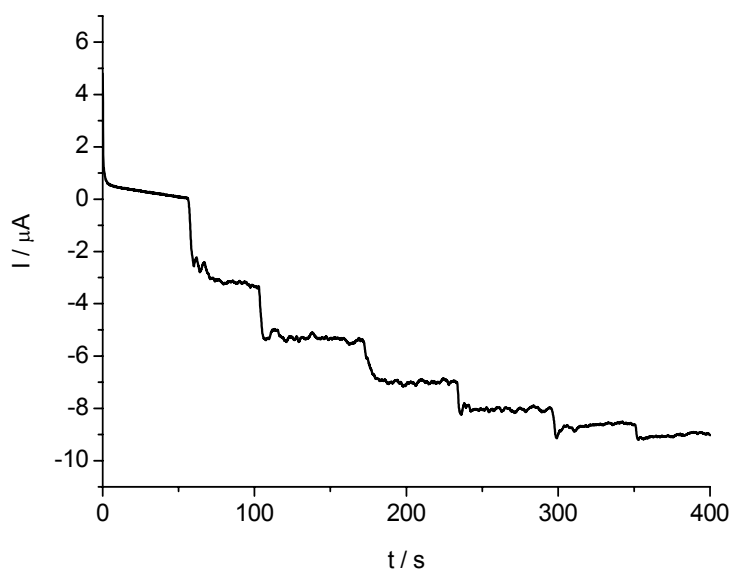


Figura 54. Resposta cronoamperométrica do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato (KH_2PO_4/K_2HPO_4) pH 7.3, no intervalo de concentração variando de 5 a $30 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.

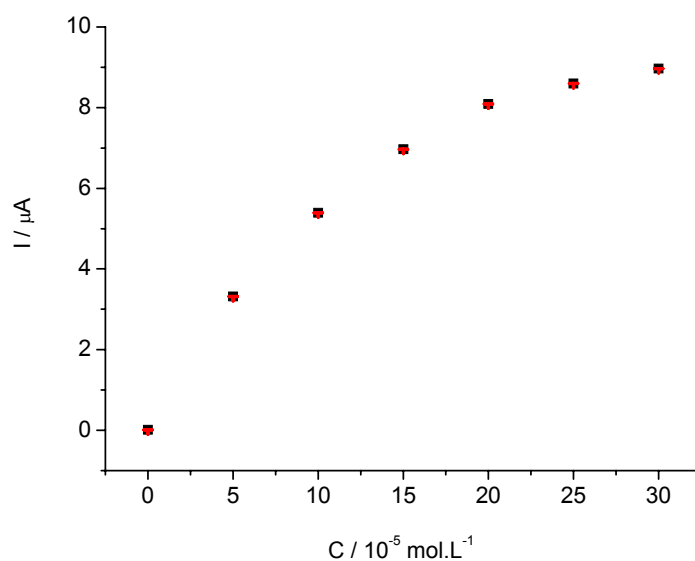


Figura 55. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 54.

Nota-se através do cronoamperograma, e da curva analítica construída utilizando o mesmo (Figura 54 e 55), que com o aumento da concentração de H_2O_2 ocorre uma diminuição da diferença de intensidade de corrente no intervalo de cada adição, ocasionando a perda da linearidade da curva. Esse comportamento pode ser explicado como consequência de uma decomposição gradual da camada do azul da Prússia. Os íons Fe^{III} possuem uma forte interação com íons OH^- , produzidos através da reação de redução do H_2O_2 de acordo com a equação (7), formando $Fe(OH)_3$ em soluções com pH acima de 6,4,^[169] ocasionando a destruição da ligação Fe-CN-Fe e resultando na solubilização do AP.^[170] Neste caso, altas concentrações de H_2O_2 levam a um aumento na produção de íons OH^- ,^[171] facilitando a decomposição do AP. Outra possibilidade para a perda da linearidade observada na Figura 55 é que em altas concentrações de H_2O_2 ocorra a saturação dos sítios do AP, em procedimento similar a uma reação enzimática.

Também foram realizados estudos utilizando concentrações de trabalho menores de H_2O_2 (Figura 56), que resultaram em concentrações de trabalho variando de 5 a 30

$\mu\text{mol.L}^{-1}$, sendo que a concentração esteque da solução de peróxido foi de $9,8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 7.3). As demais condições experimentais foram as mesmas empregadas no cronoamperograma da Figura 54. O cronoamperograma demonstra uma boa sensibilidade do eletrodo modificado na presença de H_2O_2 , com um tempo de resposta transiente em torno de 4 s. Através do cronoamperograma elaborou-se a curva analítica, Figura 57, a qual apresentou um coeficiente de correlação (r^2) de 0,995.

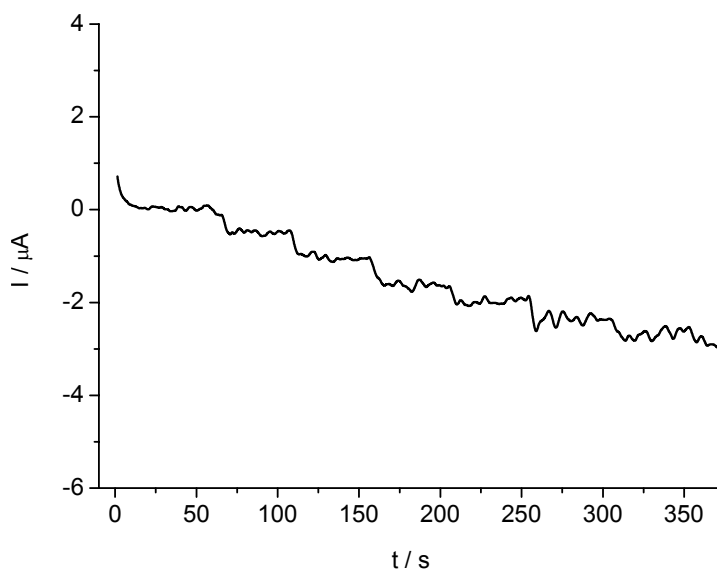


Figura 56. Cronoamperograma representando a resposta do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato (a), no intervalo de concentração variando de 5 a $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.

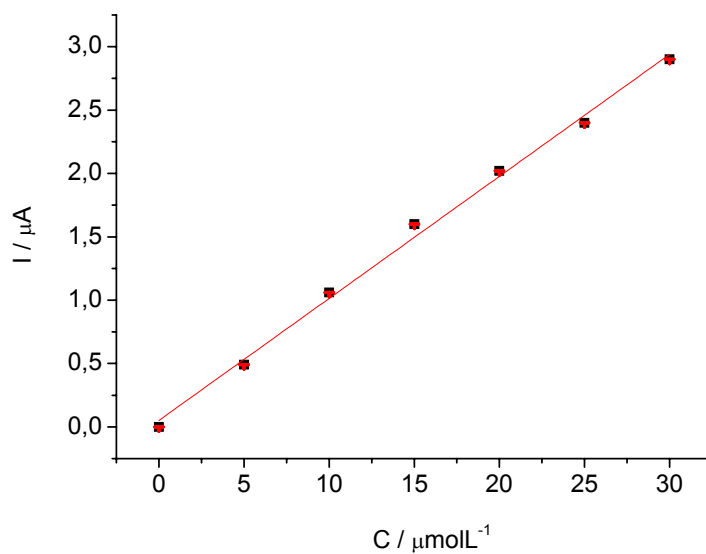


Figura 57. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 56.

Estudos cronoamperométricos utilizando concentrações ainda menores de H_2O_2 também foram realizados (Figura 58), onde as concentrações de trabalho variaram de 5 a $30 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, partindo-se de uma solução estoque de concentração $9,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aplicando os mesmos parâmetros experimentais dos estudos anteriores. Os resultados estão presentes na Figura 58, e a curva analítica na Figura 59.

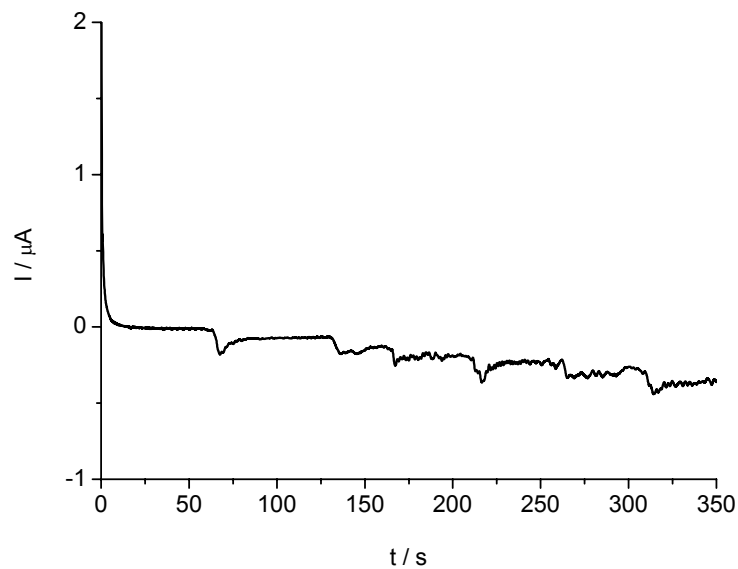


Figura 58. Resposta cronoamperométrica do eletrodo de NTC modificado com AP frente a concentrações de H_2O_2 em tampão fosfato pH 7.3 (a), no intervalo de concentração variando de 5 a $30 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Potencial de trabalho: 148 mV.

O cronoamperograma apresentado na Figura 58 mostra uma sensibilidade do eletrodo modificado frente ao H_2O_2 mesmo este estando em concentrações baixas, com tempo de resposta transiente de aproximadamente 6 s. O coeficiente de correlação (r^2) da curva analítica foi de 0,991.

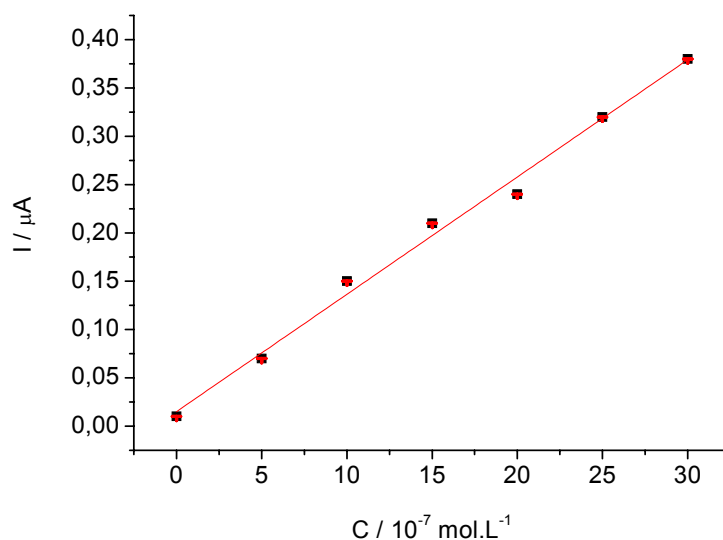


Figura 59. Curva analítica construída a partir do cronoamperograma da Figura 58.

Através da curva analítica, Figura 59, construída a partir do cronoamperograma, foram obtidos os parâmetros de desempenho analíticos: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). O uso da curva analítica utilizando as menores concentrações de H₂O₂ se deve ao fato da literatura estabelecer que para os cálculos de LD e LQ, deve-se utilizar a matriz contendo o composto de interesse na faixa de concentração próxima ao limite de detecção.^[165-167]

O valor de LD, que representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e o valor de LQ, que corresponde ao menor concentração da substância em exame que pode ser medida utilizando um determinado procedimento experimental,^[172, 173] podem ser calculados através das equações (8) e (9):

$$LD = 3 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (8)$$

$$LQ = 10 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (9)$$

Onde SD corresponde ao desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC.^[174]

O valores de LD e LQ encontrados para o eletrodo modificado foram de $1,94 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ e $6,46 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ respectivamente, valor de LD que se encontra entre os melhores valores observados na literatura para eletrodos modificados com azul da Prússia.^[91, 105, 111] A sensibilidade obtida para o eletrodo, calculada através do coeficiente angular da curva, foi de 15286 mA/mol.L⁻¹.cm⁻². Esse valor representa um aumento extremamente significativo comparado aos encontrados na literatura para eletrodos modificados com azul da Prússia.^[91, 105, 111] A Tabela 5 relaciona alguns exemplos dos melhores eletrodos modificados com azul da Prússia descritos na literatura, em comparação com o eletrodo desenvolvido neste trabalho.

Através da utilização de todos os pontos utilizados nas 3 concentrações de H₂O₂, no intervalo de concentração de 0,5 a 300 µmol.L⁻¹ foi confeccionada uma curva analítica (Figura 60) que evidencia os diferentes intervalos lineares de medida encontrados, onde o maior intervalo de concentração que apresentou linearidade ocorreu na faixa de concentração de 0,5 a 30 µmol.L⁻¹, como ilustrado na Figura 61.

Tabela 5. Exemplos de sensores de H₂O₂ baseados em eletrodos modificados com AP.

Tipo de eletrodo	Método de deposição do AP	Método da Medida	Potencial aplicado (mV)	LD (µM)	LQ (µM)	Sensibilidade (mA/mol.L ⁻¹ .cm ⁻²)	Ref
Pasta de carbono	Deposição química	Amp.	0	0,25	-	45	[97]
Nanoestruturas de carbono	Galvanostático	FIA	+50	0,01	-	60	[175]
Ouro	Galvanostático	FIA	-50	-	-	2000	[176]
Carbono vítreo	Deposição química	Amp.	-50	0,25	-	188	[98]
Carbono poroso	Galvanostático	Amp.	180	1,0	-	-	[177]
Nanotubos de carbono	Voltametria cíclica	Amp.	-50	1,0	-	2400	[119]
NTC preenchidos com ferro (este trabalho)	Voltametria cíclica	Amp.	148	0,01	0,06	15286	

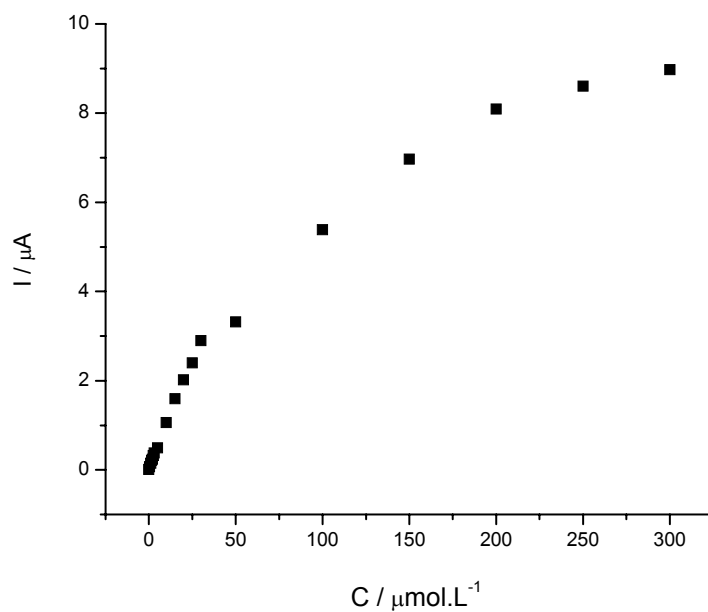


Figura 60. Curva analítica obtida para o eletrodo de NTCs modificado com AP em solução tampão fosfato pH 7,3 no intervalo de concentração de 0,5 a 300 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Potencial de trabalho 148 mV.

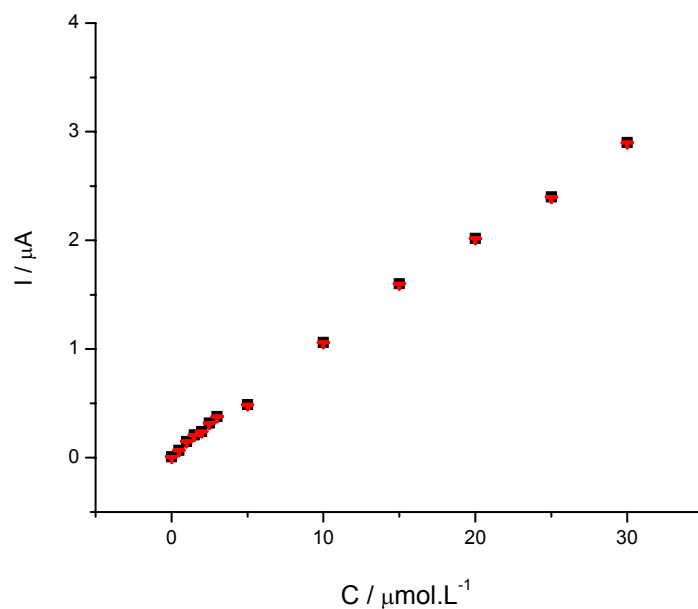


Figura 61. Curva analítica correspondente o eletrodo de NTCs modificado com AP em solução tampão fosfato pH 7.3 evidenciando o maior intervalo linear de concentração obtido (0,5 a 30 $\mu\text{mol.L}^{-1}$). Potencial de trabalho 148 mV.

Os excelentes valores de LD, LQ e sensibilidade encontrados para o eletrodo de NTCs modificado com AP frente à determinação de H_2O_2 podem ser explicados devido a uma interação íntima entre os NTCs e o AP. Essa interação é proporcionada através do procedimento inédito de modificação do eletrodo de NTCs, que não utiliza a presença concomitante de íons Fe^{3+} na solução juntamente com o ferricianeto de potássio para formação do AP, e sim, se utiliza das próprias partículas de ferro/óxido de ferro contidas nos NTCs para formação do AP.

Os resultados apresentados indicam um novo método, extremamente simples e barato, de produção de um excelente sensor eletroquímico para H_2O_2 .

5. Conclusões

Os principais objetivos propostos para este trabalho foram alcançados com êxito, e alguns resultados surpreendentes (e muito satisfatórios) foram obtidos. Os diferentes materiais carbonáceos possibilitaram a construção de eletrodos diferenciados, e foi possível a realização de um estudo sistemático destes eletrodos, variando-se não só o tipo de material carbonáceo, mas a relação carbono/nujol, o comportamento eletroquímico em diferentes soluções e diferentes pHs, e o comportamento frente à oxidação do peróxido de hidrogênio. Como conclusão geral, notou-se que as diferentes formas de carbono desordenado levam a eletrodos com comportamentos similares aos observados em eletrodos construídos com amostras comerciais de grafite e carbono vítreo, com exceção das amostras que apresentaram alta porosidade, demonstrando a importância da estrutura de poros dos materiais nas propriedades dos eletrodos de pasta de carbono.

O ponto alto deste trabalho foi obtido a partir do eletrodo construído com nanotubos de carbono. Graças à natureza da amostra de nanotubos utilizada, que contém grande quantidade de Fe, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e Fe_3C em sua composição, a ciclagem do eletrodo construído com esta amostra em uma solução aquosa de ferricianeto levou à eletrodeposição de azul da Prússia (AP), fruto de uma reação eletroquímica heterogênea entre as espécies contendo ferro presentes na amostra de nanotubo de carbono e os íons ferricianeto em solução. Esta foi uma rota inovadora e inédita de obtenção de eletrodos modificados com azul da Prússia, e certamente será extrapolada para outros tipos de eletrodos, além dos de pasta de carbono. Devido a esta rota inédita de preparação, o AP é formado com um contato íntimo com os nanotubos, apresentando interação do tipo não-covalente. Esta alta afinidade pode ser a responsável pelos excelentes valores encontrados quando da utilização deste eletrodo como sensor para H_2O_2 . Os valores de

L_D e L_Q encontrados estão entre os melhores descritos na literatura, o que leva a concluir que este eletrodo é um excelente sensor para H_2O_2 .

De forma mais pontual, as principais conclusões do trabalho podem ser enumeradas a seguir:

i) eletrodos a base de pasta de diferentes materiais carbonáceos foram preparados com êxito;

ii) os diferentes materiais carbonáceos apresentam desempenhos eletroquímicos distintos. A natureza diferenciada destes materiais, tais como morfologia, tamanho e método de preparação, influenciam significativamente suas características eletroquímicas;

iii) a natureza porosa dos eletrodos de carbono template e espuma lhes conferiu uma significativa diminuição no sobrepotencial de evolução de hidrogênio em soluções ácidas, o que lhes possibilitam aplicações muito interessantes, como no armazenamento e geração de hidrogênio. A construção de sensores para determinação de H_2O_2 utilizando os eletrodos confeccionados com carbono espuma e esfera também se mostrou promissora, tenha visto a diminuição significativa do potencial de oxidação do peróxido;

iv) eletrodos de pasta de nanotubos de carbono foram construídos com êxito, e a ciclagem do eletrodo construído com esta amostra em uma solução aquosa de ferricianeto levou à eletrodeposição de azul da Prússia (AP), fruto de uma reação eletroquímica heterogênea entre as espécies contendo ferro presentes na amostra de nanotubo de carbono e os íons ferricianeto em solução;

v) o eletrodo de nanotubo de carbono modificado com azul da Prússia possui uma alta estabilidade eletroquímica, estudada por voltametria cíclica;

vi) o AP eletrosintetizado apresenta uma forte interação com os nanotubos de carbono, causando uma dopagem do tipo p nestes nanotubos;

6. Etapas futuras

- Caracterização da superfície do eletrodo de nanotubos de carbono sem e com a presença do azul da Prússia por microscopia eletrônica de varredura.
- Testar o sensor de H_2O_2 em diferentes eletrólitos, contendo diferentes interferentes, e em amostras reais.
- Construção de novos eletrodos com a amostra de nanotubos de carbono CVD (eletrodos cerâmicos, filmes finos transparentes, etc), e estudar a viabilidade de deposição do AP utilizando-se a técnica desenvolvida neste trabalho. Utilização destes eletrodos em dispositivos sensores e eletrocromicos
- Estudo de diferentes rotas de formação de diferentes (nano)compósitos, principalmente com polímeros condutores, a partir dos diferentes eletrodos de NTC e AP.

7. Referências

[1] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P. C., **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, Academic Press, San Diego, 1995.

[2] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.

[3] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.

[4] DRESSELHAUS, M. S., FUTURE DIRECTIONS IN CARBON SCIENCE. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p.1-34, 1997.

[5] DICKS, A. L., The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, p.128-141, 2006.

[6] http://www.danielprince.co.uk/180px-Diamond_unit_cell.PNG (último acesso em 15/01/2009).

[7] <http://i529.photobucket.com/albums/dd338/Meiqi888/FULLERENE.png> (último acesso em 18/02/2009).

[8] BERTHOLDO, R., Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2001.

- [9] JENKINS, G. M., KAWAMURA, K., Structure of Glassy Carbon. **Nature**, v. 231, p.175-176, 1971.
- [10] DONNET, J. B., EHRBURGER, P., Carbon fibre in polymer reinforcement. **Carbon**, v. 15, p.143-152, 1977.
- [11] EDMONDS, T. E., Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 175, p.1-22, 1985.
- [12] TANG, F., FUDOUZI, H., UCHIKOSHI, T., SAKKA, Y., Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p.341-344, 2004.
- [13] ROUQUEROL, J. A., D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K, Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p.1739-1758, 1994.
- [14] FERREIRA, O. P., ALVES, O. L., MACEDO, J. D. S., GIMENEZ, I. D. F., BARRETO, L. S., Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, p.464-467, 2007.
- [15] KOIVUSAARI, K. J., RANTALA, T. T., LEPPÄVUORI, S., Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p.736-740, 2000.

[16] O'AMALLEY, B., SNOOK, I., MCCULLOCH, D., Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. **Physical Review B**, v. 57, p.14148, 1998.

[17] MATSUURA, H., WATANABE, S., AKATSUKA, H., OKAMOTO, Y., ADYA, A. K., XAFS analyses of molten metal fluorides. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 130, p.53-60, 2009.

[18] WEBSTER, T. J., WAID, M. C., MCKENZIE, J. L., PRICE, R. L., EJIOFOR, J. U., Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants. **Nanotechnology**, v. 15, p.48-54, 2004.

[19] CHÁVEZ-GUERRERO, L., RANGEL-MÉNDEZ, R., MUÑOZ-SANDOVAL, E., CULLEN, D. A., SMITH, D. J., TERRONES, H., TERRONES, M., Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. **Water Research**, v. 42, p.3473-3479, 2008.

[20] LIM, D.-W., KIM, T.-H., CHOI, J.-H., KWEON, J.-H., PARK, H.-S., A study of the strength of carbon-carbon brake disks for automotive applications. **Composite Structures**, v. 86, p.101-106, 2008.

[21] GUAN, C., WANG, K., YANG, C., ZHAO, X. S., Characterization of a zeolite-templated carbon for H₂ storage application. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p.503-507, 2009.

[22] AJAYAN, P. M., Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p.1787-1800, 1999.

[23] <http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portugues/mozilla/nanotubos.html> (último acesso em 18/02/2009).

[24] BELIN, T., EPRON, F., Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering B**, v. 119, p.105-118, 2005.

[25] GROBERT, N., Carbon nanotubes - becoming clean. **Materials Today**, v. 10, p.28-35, 2007.

[26] THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p.1899-1912, 2001.

[27] SCHNITZLER, M., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos, **Tese de Doutorado**, DQ-UFPR, 2007.

[28] HERBST, M. H., MACÊDO, M. I. F., ROCCO, A. M., Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p.986-992, 2004.

[29] SAITO, R. D., G.; DRESSELHAUS, M. S., **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, Imperial College Press, London, 1998.

[30] BARROS, E. B., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., CAPAZ, R. B., SOUZA FILHO, A. G., MENDES FILHO, J., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 431, p.261-302, 2006.

[31] SOUZA FILHO, A. G. D., FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, p.1695-1703, 2007.

[32] SCHÖNENBERGER, C., BACHTOLD, A., STRUNK, C., SALVETAT, J. P., FORRÓ, L., Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, p.283-295, 1999.

[33] RAO, A. M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. **Science**, v. 275, p.187-191, 1997.

[34] LANGER, L., BAYOT, V., GRIVEI, E., ISSI, J. P., HEREMANS, J. P., OLK, C. H., STOCKMAN, L., VAN HAESSENDONCK, C., BRUYNSERAEDE, Y., Quantum Transport in a Multiwalled Carbon Nanotube. **Physical Review Letters**, v. 76, p.479, 1996.

[35] FRANK, S., PONCHARAL, P., WANG, Z. L., HEER, W. A., NBSP, DE, Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, p.1744-1746, 1998.

[36] KRATSCHEMER, W., LAMB, L. D., FOSTIROPOULOS, K., HUFFMAN, D. R., Solid C60: a new form of carbon. **Nature**, v. 347, p.354-358, 1990.

[37] LIU, Y., XIAOLONG, S., TINGKAI, Z., JIEWU, Z., HIRSCHER, M., PHILIPP, F., Amorphous carbon nanotubes produced by a temperature controlled DC arc discharge. **Carbon**, v. 42, p.1852-1855, 2004.

[38] GUO, T. N., P.; RINZLER, A.G.; TOMANEK, D.; COLBERT, D.T.; SMALLEY, R.E., Self assembly of tubular fullerenes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p.10694-10697, 1995.

[39] ROMERO, J. G. V., LUENGO, C. A., HUBER, J. G., ROSOLEN, J. M., Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química Nova**, v. 25, p.59-61, 2002.

[40] BORGES, H. K., Utilização de esponja de lã de aço comercial como catalisador para a síntese de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, GQM-UFPR, 2007.

[41] PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. **Nat Mater**, v. 6, p.507-511, 2007.

[42] CALVERT, P., Nanotube composites: A recipe for strength. **Nature**, v. 399, p.210-211, 1999.

[43] KONG, J., FRANKLIN, N. R., ZHOU, C., CHAPLINE, M. G., PENG, S., CHO, K., DAI, H., Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p.622-625, 2000.

[44] FUJII, S., HONDA, S.-I., MACHIDA, H., KAWAI, H., ISHIDA, K., KATAYAMA, M., FURUTA, H., HIRAO, T., OURA, K., Efficient field emission from an individual aligned carbon nanotube bundle enhanced by edge effect. **Applied Physics Letters**, v. 90, p.153108, 2007.

[45] NGUYEN, C. V., YE, Q., MEYYAPPAN, M., Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology. **Measurement Science and Technology**, v., p.2138, 2005.

[46] WU, Z., CHEN, Z., DU, X., LOGAN, J. M., SIPPEL, J., NIKOLOU, M., KAMARAS, K., REYNOLDS, J. R., TANNER, D. B., HEBARD, A. F., RINZLER, A. G., Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. **Science**, v. 305, p.1273-1276, 2004.

[47] MARTIN, C. R., KOHLI, P., The emerging field of nanotube biotechnology. **Nat Rev Drug Discov**, v. 2, p.29-37, 2003.

[48] KANG, S. J., KOCABAS, C., KIM, H.-S., CAO, Q., MEITL, M. A., KHANG, D.-Y., ROGERS, J. A., Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications. **Nano Letters**, v. 7, p.3343-3348, 2007.

[49] FRACKOWIAK, E., BÉGUIN, F., Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, v. 39, p.937-950, 2001.

[50] EDSTRÖM, K., ANDERSSON, A. M., BISHOP, A., FRANSSON, L., LINDGREN, J., HUSSÉNIUS, A., Carbon electrode morphology and thermal stability of the passivation layer. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p.87-91, 2001.

[51] SEGNINI, A., Uso de pirrolidinoditiocarbamatos de manganês (II) e vanadila na preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados, **Dissertação de Mestrado**, IQ-USP, 2003.

[52] PEREIRA, F. C., BERGAMO, E. P., ZANONI, M. V. B., MORETTO, L. M., UGO, P., Aplicações de nanoeletrodos como sensores na Química Analítica. **Química Nova**, v. 29, p.1054-1060, 2006.

[53] DEKANSKI, A., STEVANOVIC, J., STEVANOVIC, R., NIKOLIC, B. Z., JOVANOVIC, V. M., Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v. 39, p.1195-1205, 2001.

[54] XU, Q., GUO, R.-X., WANG, C.-Y., HU, X.-Y., Application of activated glassy carbon electrode for the detection of nuciferine in lotus leaves. **Talanta**, v. 73, p.262-268, 2007.

[55] ZHAO, Q.-L., ZHANG, Z.-L., BAO, L., PANG, D.-W., Surface structure-related electrochemical behaviors of glassy carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.181-185, 2008.

[56] SANTOS, R. M., LOURENÇO, C. F., PIEDADE, A. P., ANDREWS, R., POMERLEAU, F., HUETTL, P., GERHARDT, G. A., LARANJINHA, J., BARBOSA, R. M., A comparative study of carbon fiber-based microelectrodes for the measurement of nitric oxide in brain tissue. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p.704-709, 2008.

[57] TOKUDA, K., MORITA, K., SHIMIZU, Y., Cyclic voltammetry at microhole array electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 61, p.1763-1768, 1989.

- [58] EVSTEFEEVA, Y. E., PLESKOV, Y. V., KUTSAY, A. M., BELLO, I., Electrode Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, p.772-777, 2005.
- [59] YAO, Z., KANE, C. L., DEKKER, C., High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p.2941, 2000.
- [60] BACHTOLD, A., FUHRER, M. S., PLYASUNOV, S., FORERO, M., ANDERSON, E. H., ZETTL, A., MCEUEN, P. L., Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p.6082, 2000.
- [61] KANG, Y.-J., KIM, Y.-H., CHANG, K. J., Electrical transport properties of nanoscale devices based on carbon nanotubes. **Current Applied Physics**, v. 9, p.S7-S11, 2009.
- [62] DAVIS, J. J., COLES, R. J., ALLEN, H., HILL, O., Protein electrochemistry at carbon nanotube electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 440, p.279-282, 1997.
- [63] CAMPBELL, J. K., SUN, L., CROOKS, R. M., Electrochemistry Using Single Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p.3779-3780, 1999.
- [64] MOSES, P. R., WIER, L., MURRAY, R. W., Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p.1882-1886, 1975.
- [65] LIU, S., JU, H., Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, p.177-183, 2003.

[66] SHAHROKHIAN, S., SOURI, A., KHAJEHSHARIFI, H., Electrocatalytic oxidation of penicillamine at a carbon paste electrode modified with cobalt salophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, p.95-101, 2004.

[67] GONZÁLEZ, P., CORTÍNEZ, V. A., FONTÁN, C. A., Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 58, p.679-690, 2002.

[68] PEREIRA, A. C., SANTOS, A. D. S., KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p.1012-1021, 2002.

[69] BARTLETT, P., Modified electrode surface in amperometric biosensors. **Medical and Biological Engineering and Computing**, v. 28, p.B10-B17, 1990.

[70] DIVYA, P., SAVITRI, D., MITRA, C., Covalent enzyme immobilization onto glassy carbon matrix-implications in biosensor design. **Journal of Biosciences**, v. 23, p.131-136, 1998.

[71] SOUZA, M. D. F. B., Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p.191-195, 1997.

[72] GEHR, R. J., BOYD, R. W., Optical Properties of Nanostructured Optical Materials. **Chemistry of Materials**, v. 8, p.1807-1819, 1996.

[73] CHUJO, Y., Organic--inorganic hybrid materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, p.806-811, 1996.

[74] MOUSTY, C., Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes--new trends. **Applied Clay Science**, v. 27, p.159-177, 2004.

[75] MATTOS, I. L. D., GORTON, L., Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p.200-205, 2001.

[76] LA-SCALEA, M. A., SERRANO, S. H. P., GUTZ, I. G. R., Eletrodos modificados com DNA: uma nova alternativa em eletroanálise. **Química Nova**, v. 22, p.417-424, 1999.

[77] DURST, R. A., Analytical aspects of chemically modified electrodes: Classification, critical evaluation and recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, p.1317-1324, 1997.

[78] ŠVANCARA, I., SCHACHL, K., Testing of unmodified carbon paste electrodes. **Chemiké Listy**, v. 93, p.490-499, 1999.

[79] ADAMS, R. N., Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, p.1576, 1958.

[80] OLSON, C., ADAMS, R. N., Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 22, p.582-589, 1960.

[81] OLSON, C., ADAMS, R. N., Carbon paste electrodes application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, p.358-363, 1963.

[82] ZOULIS, N. E., EFSTATHIOU, C. E., Preconcentration at a carbon-paste electrode and determination by adsorptive-stripping voltammetry of rutin and other flavonoids. **Analytica Chimica Acta**, v. 320, p.255-261, 1996.

[83] WANG, J., ANIK KIRGÖZ, Ü., MO, J.-W., LU, J., NASSER KAWDE, A., MUCK, A., Glassy carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 3, p.203-208, 2001.

[84] VARMA, S., MITRA, C. K., Bioelectrochemical studies on catalase modified glassy carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p.151-157, 2002.

[85] NEFF, V. D., Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 125, p.886-887, 1978.

[86] HERREN, F., FISCHER, P., LUDI, A., HAELG, W., Neutron diffraction study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of water molecules and long-range magnetic order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p.956-959, 1980.

[87] BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O., PETRICH, J. A., SWANSON, B. I., Crystal structure and Raman spectral study of ligand substitution in $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{L}$. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p.2978-2981, 1978.

- [88] FERLAY, S., MALLAH, T., OUAHES, R., VEILLET, P., VERDAGUER, M., A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, p.701-703, 1995.
- [89] KEGGIN, J. F., MILES, F. D., Structures and formula of the Prussian Blues and related compounds. **Nature**, v. 137, p.577-578, 1936.
- [90] ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p.4767-4772, 1982.
- [91] RICCI, F., PALLESCHI, G., Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p.389-407, 2005.
- [92] TOSTA, L. M., Comportamento eletrocromico de filmes de azul da Prússia em carbonato de propileno, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2008.
- [93] ITAYA, K., UCHIDA, I., Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p.389-392, 1986.
- [94] ROBIN, M. B., The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, p.337-342, 1962.

- [95] ELLIS, D., ECKHOFF, M., NEFF, V. D., Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p.1225-1231, 1981.
- [96] KULESZA, P. J., Solid-state electrochemistry of iron hexacyanoferrate (Prussian Blue type) powders : Evidence for redox transitions in mixed-valence ionically conducting microstructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 289, p.103-116, 1990.
- [97] MOSCONE, D., D'OTTAVI, D., COMPAGNONE, D., PALLESCHI, G., AMINE, A., Construction and analytical characterization of Prussian Blue based carbon paste electrodes and their assembly as oxidase enzyme sensors. **Analytical Chemistry**, v. 73, p.2529-2535, 2001.
- [98] RICCI, F., GONÇALVES, C., AMINE, A., GORTON, L., PALLESCHI, G., DANILA MOSCONE, Electroanalytical Study of Prussian Blue Modified Glassy Carbon Paste Electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, p.1204-1211, 2003.
- [99] GARJONYTE, R., MALINAUSKAS, A., Investigation of baker's yeast *Saccharomyces cerevisiae*- and mediator-based carbon paste electrodes as amperometric biosensors for lactic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, p.509-515, 2003.
- [100] WEIßENBACHER, M., KALCHER, K., GRESCHONIG, H., NG, W., CHAN, W. H., VOULGAROPOULOS, A., Electrochemical behaviour of persulphate on carbon paste electrodes modified with Prussian blue and analogous compounds. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 344, p.87-92, 1992.

- [101] J. LI, J.-D. Q., J.-J. XU, H.-Y. CHEN, X.-H. XIA., The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/Poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p.1574-1580, 2007.
- [102] SCHREIER, T. M., RACH, J. J., HOWE, G. E., Efficacy of formalin, hydrogen peroxide, and sodium chloride on fungal-infected rainbow trout eggs. **Aquaculture**, v. 140, p.323-331, 1996.
- [103] CAMPANELLA, L., ROVERSI, R., SAMMARTINO, M. P., TOMASSETTI, M., Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 18, p.105-116, 1998.
- [104] BAKER, C. J., HARMON, G. L., GLAZENER, J. A., ORLANDI, E. W., A Noninvasive Technique for Monitoring Peroxidative and H₂O₂-Scavenging Activities during Interactions between Bacterial Plant Pathogens and Suspension Cells. **Plant Physiol.**, v. 108, p.353-359, 1995.
- [105] KOTZIAN, P., JANKU, T., KALCHER, K., VYTRAS, K., Catalytic activity of iron hexacyanoosmate(II) towards hydrogen peroxide and nicotinamide adenine dinucleotide and its use in amperometric biosensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, p.287-293, 2007.
- [106] MATTOS, I. L. D., SHIRAISHI, K. A., BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R., Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p.373-380, 2003.

- [107] KARYAKIN, A. A., GITELMACHER, O. V., KARYAKINA, E. E., A High-Sensitive Glucose Amperometric Biosensor Based on Prussian Blue Modified Electrodes. **Analytical Letters**, v. 27, p.2861 - 2869, 1994.
- [108] MATTOS, I. L. D., GORTON, L., RUZGAS, T., KARYAKIN, A. A., Sensor for Hydrogen Peroxide Based on Prussian Blue Modified Electrode: Improvement of the Operational Stability. **Analytical Sciences**, v. 16, p.795-798, 2000.
- [109] MALINAUSKAS, A., ARAMINAITE, R., MICKEVICIUTE, G., GARJONYTE, R., Evaluation of operational stability of Prussian blue- and cobalt hexacyanoferrate-based amperometric hydrogen peroxide sensors for biosensing application. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, p.513-519, 2004.
- [110] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., GORTON, L., On the mechanism of H₂O₂ reduction at Prussian Blue modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p.78-82, 1999.
- [111] GARJONYTE, R., MALINAUSKAS, A., Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 56, p.93-97, 1999.
- [112] WANG, L., GUO, S., HU, X., DONG, S., Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes and Prussian blue nanoparticles: A potential tool for biosensing devices. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p.394-399, 2008.

[113] HORNOK, V., DÉKÁNY, I., Synthesis and stabilization of Prussian blue nanoparticles and application for sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p.176-182, 2007.

[114] BAIONI, A. P., VIDOTTI, M., FIORITO, P. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: A versatile tool for biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 622, p.219-224, 2008.

[115] FIORITO, P. A., BRETT, C. M. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Polypyrrole/copper hexacyanoferrate hybrid as redox mediator for glucose biosensors. **Talanta**, v. 69, p.403-408, 2006.

[116] FIORITO, P. A., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., Hybrid nickel hexacyanoferrate/polypyrrole composite as mediator for hydrogen peroxide detection and its application in oxidase-based biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p.31-37, 2005.

[117] TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., LEZNA, R. O., Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.3046-3062, 2003.

[118] ZHAI, X., WEI, W., ZENG, J., LIU, X., GONG, S., New Nanocomposite Based on Prussian Blue Nanoparticles/Carbon Nanotubes/Chitosan and Its Application for Assembling of Amperometric Glucose Biosensor. **Analytical Letters**, v. 39, p.913 - 926, 2006.

[119] LI, Z., CHEN, J., LI, W., CHEN, K., NIE, L., YAO, S., Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, p.59-66, 2007.

[120] BOCHAROVA, V., GORODYSKA, G., KIRIY, A., STAMM, M., SIMON, P., MÖNCH, I., ELEFANT, D., LOU, X., STOFFELBACH, F., DETREMBLEUR, C., JÉRÔME, R., Synthesis and Deposition of Water-Dispersed Prussian Blue Nanocrystals on Polymers and CNTs. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 132. p. 161-167, 2006.

[121] ZHANG, Y., WEN, Y., LIU, Y., LI, D., LI, J., Functionalization of single-walled carbon nanotubes with Prussian blue. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p.1180-1184, 2004.

[122] FORMENT-ALIAGA, A., WEITZ, R. T., SAGAR, A. S., LEE, E. J. H., KONUMA, M., BURGHARD, M., KERN, K., Strong p-Type Doping of Individual Carbon Nanotubes by Prussian Blue Functionalization. **Small**, v. 4, p.1671-1675, 2008.

[123] CHIU, J.-Y., YU, C.-M., YEN, M.-J., CHEN, L.-C., Glucose sensing electrodes based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Prussian blue bilayer and multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. In Press, Corrected Proof,

[124] ZENG, J., WEI, W., LIU, X., WANG, Y., LUO, G., A simple method to fabricate a Prussian Blue nanoparticles/carbon nanotubes/poly(1,2-diaminobenzene) based glucose biosensor. **Microchimica Acta**, v. 160, p.261-267, 2008.

[125] ZOU, Y., SUN, L., XU, F., Prussian Blue electrodeposited on MWNTs-PANI hybrid composites for H₂O₂ detection. **Talanta**, v. 72, p.437-442, 2007.

[126] ZOU, Y., SUN, L.-X., XU, F., Biosensor based on polyaniline-Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, p.2669-2674, 2007.

[127] DE ALMEIDA FILHO, C., ZARBIN, A. J. G., Hollow porous carbon microspheres obtained by the pyrolysis of TiO₂/poly(furfuryl alcohol) composite precursors. **Carbon**, v. 44, p.2869-2876, 2006.

[128] ZARBIN, A. J. G., BERTHOLDO, R., OLIVEIRA, M. A. F. C., Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. **Carbon**, v. 40, p.2413-2422, 2002.

[129] OLIVEIRA, M. M., SCHNITZLER, D. C., ZARBIN, A. J. G., (Ti,Sn)O₂ Mixed Oxides Nanoparticles Obtained by the Sol-Gel Route. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.1903-1909, 2003.

[130] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.

[131] FANTINI, C., JORIO, A., SANTOS, A. P., PERESSINOTTO, V. S. T., PIMENTA, M. A., Characterization of DNA-wrapped carbon nanotubes by resonance Raman and optical absorption spectroscopies. **Chemical Physics Letters**, v. 439, p.138-142, 2007.

- [132] KÜRTI, J., ZÓLYOMI, V., GRÜNEIS, A., KUZMANY, H., Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 65, p.165433, 2002.
- [133] RICE, M. E., GALUS, Z., ADAMS, R. N., Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 143, p.89-102, 1983.
- [134] PUMERA, M., MERKOÇI, A., ALEGRET, S., Carbon nanotube-epoxy composites for electrochemical sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, p.617-622, 2006.
- [135] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods**, John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [136] LINDQUIST, J., A study of seven different carbon paste electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 52, p.37-46, 1974.
- [137] TRIJUEQUE, J., GARCÍA-JAREÑO, J. J., NAVARRO-LABOULAIS, J., SANMATÍAS, A., VICENTE, F., Ohmic drop of Prussian-blue/graphite+epoxy electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.789-795, 1999.
- [138] OLIVEIRA, C. A., Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite, **Dissertação de mestrado**, DQ-UFSCAR, 2004.
- [139] KAVAN, L., DVORAK, J., KORYTA, J., **Principles of Electrochemistry**, John Wiley and Sons, New York, 1987.

[140] ZANELLO, P., **Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003.

[141] BÉGUIN, F., FRIEBE, M., JUREWICZ, K., VIX-GUTERL, C., DENTZER, J., FRACKOWIAK, E., State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium. **Carbon**, v. 44, p.2392-2398, 2006.

[142] MAYNE, M., GROBERT, N., TERRONES, M., KAMALAKARAN, R., RÜHLE, M., KROTO, H. W., WALTON, D. R. M., Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. **Chemical Physics Letters**, v. 338, p.101-107, 2001.

[143] ABBASPOUR, A., KAMYABI, M. A., Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p.117-123, 2005.

[144] GOMATHI, H., PRABHAKARA RAO, G., Simple electrochemical immobilization of the ferro/ferricyanide redox couple on carbon electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p.454-456, 1990.

[145] OLIVEIRA, L. F. C. D., BOSCAN, J. D. C. R. P., SANTOS, P. S., TEMPERINI, M. L. A., Identificação por microscopia Raman de pigmentos da pintura a óleo "Retrato de Murilo Mendes" de Cândido Portinari. **Química Nova**, v. 21, p.172-175, 1998.

- [146] ZHAO, J., ZHANG, Y., SHI, C., CHEN, H., TONG, L., ZHU, T., LIU, Z., Electrochemical deposition of Prussian blue on hydrogen terminated silicon(111). **Thin Solid Films**, v. 515, p.1847-1850, 2006.
- [147] KORZENIEWSKI, C., SEVERSON, M. W., SCHMIDT, P. P., PONS, S., FLEISCHMANN, M., Theoretical analysis of the vibrational spectra of ferricyanide and ferrocyanide adsorbed on metal electrodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p.5568-5573, 1987.
- [148] BARROS, E. B., DEMIR, N. S., SOUZA FILHO, A. G., MENDES FILHO, J., JORIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy of graphitic foams. **Physical Review B**, v. 71, p.165422, 2005.
- [149] TAN, P., HU, C., DONG, J., SHEN, W., ZHANG, B., Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. **Physical Review B**, v. 64, p.214301, 2001.
- [150] CHRISTOPHER A. DYKE, J. M. T., Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, p.812-817, 2004.
- [151] REININGHAUS, F., KORB, T., SCHOELLER, H., Fingerprints of the Magnetic Polaron in Nonequilibrium Electron Transport through a Quantum Wire Coupled to a Ferromagnetic Spin Chain. **Physical Review Letters**, v. 97, p.026803, 2006.

[152] YU, H., SHENG, Q.-L., LI, L., ZHENG, J.-B., Rapid electrochemical preparation of a compact and thick Prussian blue film on composite ceramic carbon electrode from single ferricyanide solution in the presence of H₂AuCl₄. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 606, p.55-62, 2007.

[153] COCHET, M., MASER, W. K., BENITO, A. M., CALLEJAS, M. A., MARTINEZ, M. T., BENOIT, J.-M., SCHREIBER, J., CHAUVET, O., Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. **Chemical Communications**, v., p.1450-1451, 2001.

[154] HANG, B. T., WATANABE, T., EASHIRA, M., OKADA, S., YAMAKI, J.-I., HATA, S., YOON, S.-H., MOCHIDA, I., The electrochemical properties of Fe₂O₃-loaded carbon electrodes for iron-air battery anodes. **Journal of Power Sources**, v. 150, p.261-271, 2005.

[155] HANG, B. T., EASHIRA, M., WATANABE, I., OKADA, S., YAMAKI, J.-I., YOON, S.-H., MOCHIDA, I., The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode. **Journal of Power Sources**, v. 143, p.256-264, 2005.

[156] POURBAIX, M., **Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions**, Pergamon Press, Oxford, 1996.

[157] LYON, J. L., STEVENSON, K. J., Anomalous Electrochemical Dissolution and Passivation of Iron Growth Catalysts in Carbon Nanotubes. **Langmuir**, v. 23, p.11311-11318, 2007.

[158] HANG, B. T., WATANABE, T., EGASHIRA, M., WATANABE, I., OKADA, S., YAMAOKI, J.-I., The effect of additives on the electrochemical properties of Fe/C composite for Fe/air battery anode. **Journal of Power Sources**, v. 155, p.461-469, 2006.

[159] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.833-840, 2008.

[160] NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley, New York,, 1997.

[161] SUMANASEKERA, G. U., ALLEN, J. L., FANG, S. L., LOPER, A. L., RAO, A. M., EKLUND, P. C., Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.4292-4297, 1999.

[162] HAGHIGHI, B., VARMA, S., ALIZADEH SH, F. M., YIGZAW, Y., GORTON, L., Prussian blue modified glassy carbon electrodes--study on operational stability and its application as a sucrose biosensor. **Talanta**, v. 64, p.3-12, 2004.

[163] GARCÍA-JAREÑO, J. J., SANMATÍAS, A., NAVARRO-LABOULAIS, J., VICENTE, F., The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue [right arrow over left arrow] Everitt's Salt process. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.395-405, 1998.

[164] ITAYA, K., AKAHOSHI, H., TOSHIMA, S., Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Method. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 129, p.1498-1500, 1982.

- [165] CRUMBLISS, A. L., LUGG, P. S., MOROSOFF, N., Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface modified electrode. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p.4701-4708, 1984.
- [166] GARCÍA-JAREÑO, J. J., SANMATÍAS, A., VICENTE, F., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., PERROT, H., Study of Prussian Blue (PB) films by ac-electrogravimetry: influence of PB morphology on ions movement. **Electrochimica Acta**, v. 45, p.3765-3776, 2000.
- [167] LINDNER, E., TOTH, K., PUNGOR, E., Definition and determination of response time of ion selective electrodes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p.469-479, 1986.
- [168] THÉVENOT, D. R., TOTH, K., DURST, R. A., WILSON, G. S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 16, p.121-131, 2001.
- [169] FELDMAN, B. J., MURRAY, R. W., Electron diffusion in wet and dry Prussian blue films on interdigitated array electrodes. **Inorganic Chemistry**, v. 26, p.1702-1708, 1987.
- [170] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., Prussian Blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 57, p.268-273, 1999.
- [171] ARAMINAITĖ, R., GARJONYTĖ, R., MALINAUSKAS, A., Kinetic study of the decomposition of Prussian Blue electrocatalytic layer during cathodic reduction of hydrogen peroxide. **Central European Journal of Chemistry**, v. 6, p.175-179, 2008.

[172] INMETRO, Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos. v. DOQ-CGCRE-008, 2003.

[173] RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p.771-780, 2004.

[174] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, p.199-204, 1987.

[175] KARYAKIN, A. A., PUGANOVA, E. A., BUDASHOV, I. A., KUROCHKIN, I. N., KARYAKINA, E. E., LEVCHENKO, V. A., MATVEYENKO, V. N., VARFOLOMEYEV, S. D., Prussian Blue Based Nanoelectrode Arrays for H₂O₂ Detection. **Analytical Chemistry**, v. 76, p.474-478, 2004.

[176] DE MATTOS, I. L., GORTON, L., RUZGAS, T., Sensor and biosensor based on Prussian Blue modified gold and platinum screen printed electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p.193-200, 2003.

[177] BAI, J., QI, B., NDAMANISHA, J. C., GUO, L.-P., Ordered mesoporous carbon-supported Prussian blue: Characterization and electrocatalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 119, p.193-199, 2009.