



**INSTITUTO
FEDERAL**
Rio de Janeiro

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro¹

Rio de Janeiro

Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos

Bruna de Paula Chaves

**ESTUDOS COM FERRICIANETO DE POTÁSSIO E FERROCENO
SOBRE CINÉTICA ELETROQUÍMICA EM MATERIAIS À BASE DE
CARBONO**

Rio de Janeiro

2019

BRUNA DE PAULA CHAVES

**ESTUDOS COM FERRICIANETO DE POTÁSSIO E FERROCENO SOBRE
CINÉTICA ELETROQUÍMICA EM MATERIAIS
À BASE DE CARBONO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do grau de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Feitosa Cabral.

Rio de Janeiro

2019

Ficha catalográfica elaborada por
Sergio Pinheiro Rodrigues
CRB-7 3684

- C512 Chaves, Bruna de Paula.
Estudos com ferricianeto de potássio e ferroceno sobre cinética eletroquímica em materiais à base de carbono. / Bruna de Paula Chaves. – Rio de Janeiro, 2019.
59 f.: il.; 21 cm.
- Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2019.
- Orientador: Prof. Dr. Murilo Feitosa Cabral
1. Ferroceno. 2. Voltametria cíclica. I. Cabral, Murilo Feitosa.
II. Título.

IFRJ/CMAR/CoBib

CDU 621.317.783

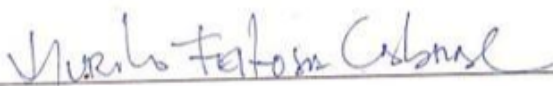
BRUNA DE PAULA CHAVES

ESTUDOS COM FERRICIANETO DE POTÁSSIO E FERROCENO SOBRE A
CINÉTICA ELETROQUÍMICA EM MATERIAIS À BASE DE CARBONO.

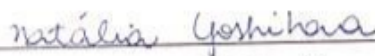
Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia – Campus
Rio de Janeiro como requisito parcial para
a obtenção do grau de Tecnólogo em
Processos Químicos.

Aprovado em 18 / 06 / 2019

Banca Examinadora



Prof. Dsc. Murilo Feitosa Cabral – Orientador
Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ)



Dsc. Natalia Mayum Andrade Yoshihara – (membro externo)
INMETRO



Dsc. Otávio Beruski – (membro externo)
Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares (IPEN)

AGRADECIMENTOS

A minha eterna gratidão aos meus pais, Maria Angélica e Gustavo Chaves, por me mostrarem desde a minha infância como a educação é importante e transformadora. Cada um à sua maneira, se dedicaram para que eu chegasse até aqui e me tornasse a pessoa que sou.

A minha família por incentivarem meus sonhos, principalmente aos meus avós maternos Celso Mello e Sandra Mello, aos meus avós paternos José Chaves e Gilda Chaves e a minha bisavó paterna Maria Cândida.

Ao meu namorado, Cristiano Lopes, por me ajudar a aguentar todo o ritmo do final da graduação e me incentivar na realização desse trabalho.

A minha psicóloga, Vanessa de Araújo, por ser fundamental para que eu estivesse saudável e conseguisse concluir minha graduação.

Ao meu orientador, Murilo Cabral, por ter me dado a oportunidade de fazer parte do projeto de iniciação científica, ser um professor sempre disposto a ajudar seus alunos e me auxiliar com bastante dedicação na confecção desse trabalho.

Aos meus amigos, Priscilla Peeters, Rafaella Lima e Lucas Ayrosa que tornaram minhas noites mais alegres durante esses anos de faculdade.

À Mariana Cavallieri, por me ajudar no laboratório contribuindo para esse trabalho e também por tornar os dias de laboratório mais divertidos.

Aos meus amigos, Vanderson Santos e James Holies, por serem dois grandes pilares que me fizeram aguentar toda a montanha-russa de emoções durante esse período e ao meu amigo Igor Ribeiro, por me auxiliar na edição de imagens utilizadas nesse trabalho.

Ao programa institucional de bolsas do IFRJ e ao CNPq por concederem as bolsas para realização do projeto de iniciação científica.

A toda equipe do laboratório de físico-química e a todos que contribuíram direta ou indiretamente com a minha pesquisa.

EPÍGRAFE

Que nada nos defina, que nada nos sujeite.
Que a liberdade seja a nossa própria substância, já que viver é ser livre.
Simone de Beauvoir

RESUMO

Existem diferentes materiais a base de carbono que são utilizados em diversos estudos eletroquímicos, como por exemplo, carbono pirolítico, diamante dopado com boro, carbono vítreo, grafeno, entre outros. Muitos estudos são voltados para a caracterização desses materiais, utilizando sondas eletroquímicas. Do ponto de vista da reação eletroquímica, a cinética de transferência de elétrons de uma sonda eletroquímica pode ser, inicialmente, estudada a partir da interação dessa sonda com a superfície eletródica. Neste trabalho, o ferroceno foi usado como sonda eletroquímica e esta molécula se caracteriza por não interagir com a superfície onde o processo redox ocorre. Esse comportamento foi estudado usando a técnica de voltametria cíclica e os dados obtidos de corrente e potencial em função de diferentes velocidades de varredura permitiram que um conjunto de dados pudessem ser analisados de forma mais detalhada que previamente relatado na literatura. Isto é, a velocidade de varredura de potenciais pode influenciar fortemente no mecanismo das reações de oxidação e redução. Em velocidades de varredura mais baixas, i.e. 5 mVs^{-1} até 50 mVs^{-1} o mecanismo foi controlado pela transferência eletrônica. Ao passo que para velocidades maiores do que 70 mVs^{-1} até 500 mVs^{-1} (velocidades moderadas e altas), o mecanismo já depende de uma componente associada ao transporte de massa das espécies eletroativas do seio da solução até a superfície do eletrodo. Curiosamente, esse tipo de estudo, normalmente, é tratado na literatura como em uma ampla faixa de velocidades de varredura de potenciais; desconsiderando etapas de mudança da cinética da reação eletroquímica. Esse trabalho apresenta uma abordagem mais detalhada acerca das análises a partir de dados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica.

ABSTRACT

A lot of carbon-based materials can be used in electrochemical studies, such as, pyrolytic carbon, boron doped diamond, glassy carbon, graphene, etc. Some of those studies are related to characterization of these materials by using redox probe. On the side of electrochemistry, electronic transfer kinetics of redox probe can be, initially, analysed from the interaction of redox probe on the electrodic surface. The redox ferrocene probe was used and this molecule is known as no interaction with electrodic surface. This behavior was analyzed using cyclic voltammetry and the results in terms of current, potential and scan rate allowed a set of data to be analyzed in more detail than previously reported in the literature. It means the scan rate could deeply change the mechanism of oxidation and reduction reaction. At low scan rates, i.e. 5 mVs^{-1} to 50 mVs^{-1} , electronic transfer let it. On the other hand, at scan rates higher than 80 mVs^{-1} there was a mass transfer dominance of electroactive species from bulk to electrode' surface. Curiously, this kind of observation is normally not taken in; not considering some important changes in electrochemical kinetics. This work presents a more detailed approach to these analyzes from the electrochemical data obtained by cyclic voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Diferentes formas alotrópicas do carbono, sendo estas nanotubos de carbono, grafeno, diamante, grafite e fulereno.....	23
Figura 2 – Esquema ilustrado de um eletrodo impresso de carbono.....	25
Figura 3 – Estrutura cristalina do grafeno.....	26
Figura 4 – Estrutura cristalina do óxido de grafeno.....	27
Figura 5 - Diferentes modelos estruturais para o óxido de grafeno. Em destaque o modelo de Lerf-Klinowski.....	28
Figura 6 – Aplicação de potencial para voltametria cíclica com varredura linear.....	29
Figura 7 – Reação reversível de oxirredução do ferroceno; (a) estrutura do composto ferroceno. (b) estrutura da espécie cátion-radical ferrocênio.....	31
Figura 8 – Superfície do eletrodo diferenciando mediadores de esfera interna e externa e como cada um atua na superfície do eletrodo de trabalho.....	33
Figura 9 – Fotografia dos eletrodos utilizados nos experimentos. Da esquerda para direita: eletrodo de grafeno, eletrodo de carbono pirolítico, contra eletrodo de platina, eletrodo de referência e eletrodo impresso.....	34
Figura 10 – Esquema de célula eletroquímica utilizada nos experimentos: eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono), eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl) e contra eletrodo (eletrodo de platina).....	35
Figura 11– Comportamento voltamétrico do eletrodo de carbono pirolítico na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferricianeto 1 mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs ⁻¹ e janela de potencial de 1 V para (a) e -400 mV a 400 mV para (b).....	37
Figura 12 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo de carbono pirolítico na presença de 1 mM de ferricianeto de potássio em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -400 mV a 400 mV.....	38
Figura 13 – Comportamento voltamétrico do eletrodo impresso na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferroceno 1mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs ⁻¹ e janela de potencial de -200 mV a 750 mV.....	40

Figura 14 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo impresso na presença de 1 mM de ferroceno em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -200 mV a 750 mV.....41

Figura 15 – Comportamento voltamétrico do eletrodo de grafeno na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferroceno 1mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs⁻¹ e janela de potencial de -200 mV a 750 mV.....43

Figura 16 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo de óxido de grafeno na presença de 1 mM de ferroceno em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -200 mV a 750 mV.....44

Figura 17 – (a) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono pirolítico com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura (b) Voltamograma cíclico do eletrodo impresso com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura (c) Voltamograma cíclico do eletrodo de grafeno com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura.....46

Figura 18 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo de carbono pirolítico na presença de ferricianeto, onde as correntes foram postas em função das velocidades de varredura (I_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas49

Figura 19 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo impresso na presença de ferroceno, com as correntes de pico em função das velocidades de varredura (I_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas.....52

Figura 20 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo de óxido de grafeno na presença de ferroceno, com as correntes de pico em função das velocidades de varredura (I_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas.....53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo de trabalho de carbono pirolítico na presença da sonda eletroquímica ferricianeto.	50
Tabela 2 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo impresso na presença da sonda eletroquímica ferroceno.	52
Tabela 3 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo de trabalho de óxido de grafeno na presença da sonda eletroquímica ferroceno.	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	ELETROQUÍMICA.....	14
3.1.1	O potencial da célula eletroquímica.....	15
3.1.2	Corrente elétrica e cinética eletroquímica	17
3.1.3	Modelo de Butler-Volmer para cinética eletródica, sobrepotencial (η) e potencial de Célula (V)	19
3.2	ELETRODOS DE CARBONO	22
3.2.1	Eletrodos impressos (do inglês, <i>Screen Printed Electrode</i>)	24
3.2.2	Grafeno e Óxido de Grafeno.....	25
3.2.3	Carbono Pirolítico	28
3.3	VOLTAMETRIA CÍCLICA	29
3.4	SONDA ELETROQUÍMICA	30
3.5	REAÇÕES DE ESFERA EXTERNA.....	32
4	METODOLOGIA	33
4.1	MATERIAIS	33
4.1.1	Confecção dos Eletrodos	33
4.1.2	Soluções.....	35
4.2	MÉTODO.....	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6	CONCLUSÃO.....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Existe uma grande variedade de materiais a base de carbono, como diamante dopado com boro (do inglês, *boron doped diamond*), carbono pirolítico, carbono vítreo, grafeno entre outros (BANKS et al. 2005), sendo utilizados em estudos de cinética eletroquímica no desenvolvimento de sensores (INÊS et al. 2012) biossensores (CABRAL, BARRIOS et al. 2013; CABRAL, SGOBBI et al. 2013), substrato para modificações com sais inorgânicos e material biológico ou moléculas que mimetizam a ação de enzimas e anticorpos. No entanto, a discussão da cinética eletroquímica, utilizando sondas redox é um tema recorrente, principalmente, quando relacionados a mecanismos de reação eletroquímica (MEIER; CHAMBERS, 1969) seguidos ou não de reações químicas paralelas).

As superfícies com base em grafite têm natureza heterogênea, com reatividade química e eletroquímica que possui diferenças basicamente em relação a quantidade de planos basais e planos de borda (MCCREERY; BARD, 1991). Já o carbono pirolítico é um material com alta orientação cristalográfica (BANKS; COMPTON 2005) e é obtido por meio da grafitização (processo a altas temperaturas, aproximadamente 2500 K) ou por deposição química em fase de vapor (BROWNSON; BANKS, 2010).

Para melhorar a compreensão sob os materiais utilizados nos estudos eletroquímicos, são utilizadas sondas redox de esfera interna e externa. Os processos de transferência eletrônica se diferenciam de acordo com a sensibilidade da cinética de transferência de elétrons da sonda eletroquímica utilizada, a química de superfície do eletrodo de carbono em termos da estrutura superficial e a presença ou ausência de defeitos, impurezas ou sítios de adsorção. Neste sentido, vale a pena mencionar que as reações eletroquímicas são mais lentas em superfícies de carbono do que em eletrodos metálicos (MCCREERY; RICHARD, 2008).

Assim, os mediadores redox de esfera externa são descritos por serem insensíveis à superfície do eletrodo, de tal modo que a cinética de transferência de elétrons não é influenciada diretamente pela composição química do eletrodo ou pela presença de imperfeições. De fato, não existe interação química ou mecanismo catalítico envolvendo interação (um processo de adsorção) com a superfície ou um grupo de superfície, já que tais sistemas têm frequentemente baixas energias de reorganização. Neste caso, o eletrodo serve apenas como uma bacia doadora ou receptora de elétrons (MCCREERY; RICHARD, 2008).

Utilizou-se nesse trabalho, a sonda eletroquímica ferroceno que não sofre alterações na sua esfera de coordenação do íon metálico, portanto, sua velocidade de transferência eletrônica ocorrerá mais rapidamente do que a velocidade de substituição de ligantes nos centros metálicos, sem rompimentos ou formações de ligações químicas que modificariam a estrutura desse sonda eletroquímica (MARCUS, 1964; MARCUS, SUTIN, 1985).

Com os conhecimentos desta definição, torna-se possível a observação de diferentes respostas ao se utilizar sondas redox com esse determinado comportamento, tornando possível obter uma nova luz em relação ao comportamento eletroquímico dos materiais em questão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa analisar a resposta eletroquímica de diferentes materiais a base de carbono a partir dos seus comportamentos na presença da sonda eletroquímica ferroceno. Os estudos foram conduzidos pela técnica eletroquímica de voltametria cíclica e desta maneira os resultados obtidos trazem uma nova perspectiva sobre os problemas relacionados a cinética eletroquímica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Utilização da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, para caracterização dos processos redox e análise dos mecanismos de reação observados.
- b) Reconhecimento de reações de esfera externa utilizando o ferrocianeto e ferroceno como sondas eletroquímicas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica tem como objetivo principal o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho útil elétrico por meio de reações de oxirredução ou sistemas onde pode-se ocorrer processos de oxirredução ao receberem o trabalho útil elétrico.

Os primeiros estudos eletroquímicos se iniciaram por 1786 e foram realizados por Galvani e em 1796 descobriu-se a pilha voltaica, por Volta. Em 1800 Nicholson e Charlisle fizeram a descoberta da eletrólise da água e liberação de oxigênio protônico

para conduzir eletricidade em soluções ácidas, já em 1835 surgiram as leis de Faraday que continuam sendo válidas até hoje.

Hoje é considerado um sistema eletroquímico quando for composto por, no mínimo dois condutores eletrônicos (que tem como objetivo proporcionar a transferência de elétrons que se encontram entre o meio e o eletrodo que está inserido através da corrente elétrica) imersos em um eletrólito que propiciará o fluxo de carga. (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

Um processo químico heterogêneo envolve a transferência de elétrons para uma superfície, geralmente metálica ou semicondutora e se caracteriza em processo anódico ou catódico. O processo anódico ocorre quando uma espécie química é oxidada (perde elétrons) na superfície do eletrodo, já o processo catódico ocorre quando a espécie química é reduzida (ganha elétrons) na superfície do eletrodo (GENTIL, 1996).

As reações do eletrodo são heterogêneas e ocorrerão na interface entre eletrodo e solução, em uma região onde a distribuição da carga irá se diferenciar do interior do eletrólito. A separação da carga é representada pela capacitância, a dificuldade de transportar a carga é representada pela resistência e para ocorrer essa transferência de elétrons deverá haver uma correspondência de energia entre os orbitais doadores e os orbitais receptores (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

3.1.1 O potencial da célula eletroquímica

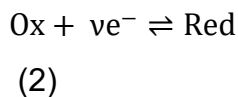
O potencial da célula eletroquímica é calculado a partir dos potenciais de redução das semi-reações do eletrodo ou que ocorrem sobre um eletrodo (inerte). Uma vez que o potencial de uma semi-reação é uma função da energia livre de Gibbs para uma dada reação eletroquímica (ATKINS, 1990; BRETT 1993). Dado que, por convenção, a meia reação à esquerda é considerada a oxidação e que à direita a reação de redução, temos:

$$E_{célula} = E_{redução} - E_{oxidação}$$

(1)

Sendo que a espécie que tiver o maior potencial de redução sofre o processo de redução e a espécie que tiver menor potencial de redução (i.e. maior, potencial de oxidação) sofre oxidação. A equação de Nernst relaciona as atividades das espécies

envolvidas com o potencial do eletrodo, E da meia-reação e seu eletrodo padrão potencial, E^0 , que é o valor do potencial em relação ao padrão eletrodo de hidrogênio quando as atividades de todas as espécies são iguais. Para a meia reação genérica: onde v é o coeficiente estequiométrico de elétrons transferidos para cada espécie.



Considerando o fluxo de elétrons, o grau de avanço da reação eletroquímica e o trabalho realizado para transportar a carga envolvida no processo, a equação de Nernst é apresentada como:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

(3)

Sendo que E é o potencial da célula eletroquímica, E^0 é o valor da diferença entre os potenciais padrão de redução das espécies que se oxidam e se reduzem, R é a constante dos gases reais, T é a temperatura na escala absoluta, n é o número de elétrons envolvidos no processo (que por sua vez é equivalente ao valor do coeficiente estequiométrico) e F é a constante de Faraday ($96.486,5 \text{ C mol}^{-1}$).

No entanto na definição da equação de Nernst sugere que quando o valor de E é positivo, temos uma reação espontânea acontecendo, ao passo que para um valor de E negativo, a reação é considerada não espontânea.

Desta maneira, para que a reação não-espontânea ocorra, é preciso fornecer energia elétrica a partir de uma fonte de tensão externa, ou seja, aplicando um potencial. Assim, a aplicação desse potencial deve ser maior do que o potencial da célula, sendo capaz de converter energia elétrica em energia química (onde a reação eletroquímica ocorre). Aqui nós temos uma célula eletrolítica que é muito usada em estudos de reação de eletrodo.

Até aqui fica razoavelmente compreensível que as razões termodinâmicas para que uma reação eletroquímica ocorra, estão dentro de um intervalo definido de potenciais. O eletrodo com maior potencial de redução passa por uma reação catódica e o eletrodo com maior potencial de oxidação passa por uma reação anódica. Esta condição indica apenas o fluxo de elétrons, de energia química que se converte ou é

convertida; não fornece nenhuma indicação sobre se a reação realmente ocorrerá e, em caso afirmativo, qual será sua velocidade. As respostas são fornecidas não pela termodinâmica, mas pela cinética eletroquímica.

O conceito de velocidade de reação eletroquímica precisa de explicação. A velocidade da reação (i.e., a quantidade de reagente convertido em unidade de tempo) é proporcional à corrente.

O fluxo de corrente polariza o eletrodo, que por sua vez muda o seu potencial para um valor longe do potencial de equilíbrio. A extensão dessa polarização depende da densidade corrente e da natureza da reação que ocorre; se o eletrodo participa ativamente da reação ou é um eletrodo inerte. Assim, na seção a seguir o tópico cinética eletroquímica será brevemente abordado.

3.1.2 Corrente elétrica e cinética eletroquímica

A corrente elétrica é o movimento ordenado de partículas portadoras de carga elétrica, que acontecerá através de um condutor elétrico. Para isso acontecer deve existir uma diferença de potencial que seja capaz de atrair os elétrons e um eletrólito que seja capaz de permitir a sua passagem. Na célula eletroquímica haverá muitos elétrons livres percorrendo direções aleatórias, ao aplicar-se a diferença de potencial entre dois eletrodos, fornecendo energia, um campo elétrico interno se estabelecerá e os elétrons passarão a se movimentar em um único sentido, constituindo assim a corrente elétrica. A corrente elétrica (I) que passa pelo circuito elétrico na célula eletroquímica depende da quantidade de elétrons envolvidos na reação eletroquímica. Já a densidade de corrente (j) depende da área do eletrodo utilizado. A combinação entre o fluxo de elétrons e a densidade de corrente pode ser usada como uma medida da velocidade desta reação (PACCA et al. 2003).

$$j = \frac{I}{A}$$

(4)

Onde A é a área do eletrodo em cm^2 , I é a corrente em mA e j é a densidade de corrente em mA.cm^{-2} .

Se considerarmos uma reação elementar unimolecular, no equilíbrio a reação pode ser descrita como:



(5)

Sendo que na reação direta, a constante de velocidade é k_d e na reação indireta a constante de velocidade é k_b . De forma que a velocidade de consumo de A é $v_A = k_d \times C_A$ e a velocidade de formação de B é $v_B = k_b \times C_B$.

As constantes de velocidades, k_d e k_b têm dimensões de s^{-1} , e uma delas pode mostrar que elas são recíprocas ao tempo de meia vida de A ou B. Assim, a velocidade líquida pode ser escrita como:

$$v_{líquida} = k_d C_A - k_b C_b$$

(6)

No equilíbrio, a velocidade líquida de conversão é zero, e assim tem-se que:

$$\frac{k_d}{k_b} = K = \frac{C_A}{C_B}$$

(7)

A teoria cinética, portanto, prevê uma razão de concentração constante no equilíbrio, assim como a termodinâmica prediz. No limite de equilíbrio, as equações cinéticas convergem para relações da forma termodinâmica.

Assim, a cinética descreve a variação do fluxo de massa no sistema, incluindo tanto a abordagem do equilíbrio como a conservação dinâmica desse estado. A termodinâmica descreve apenas o equilíbrio. A compreensão de um sistema não é desprovida de que a visão cinética e a termodinâmica andem lado a lado no estado de equilíbrio.

Desta maneira para uma reação eletroquímica, $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$, a velocidade da reação levando-se em consideração a corrente e a carga que fluirá pelo sistema eletroquímico seria representada pela equação 8.

$$i = \frac{dQ}{dt} \text{ (Coulomb } s^{-1} cm^{-2})$$

$$\frac{Q}{nF} = N \text{ (quantidade de mols eletrolizada)}$$

(8)

Onde Q é a carga ($Q = i/E$), dt é a variação do tempo e n é o número estequiométrico de elétrons envolvidos no processo.

$$v \left(\frac{\text{mol}}{\text{s cm}^2} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF}$$

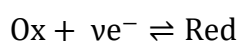
(9)

Interpretar a velocidade de uma reação é mais complexo do que fazer o mesmo para uma reação que ocorre em solução (reação homogênea) ou na fase gasosa. Já uma reação que ocorre sobre um eletrodo é uma reação heterogênea ocorrendo apenas na interface eletrodo-eletrólito. Sua velocidade depende da transferência de massa para o eletrodo e vários efeitos de superfície, além das variáveis cinéticas que são comuns (concentração, pressão, etc.) (BAGOTSKY, 2006).

3.1.3 Modelo de Butler-Volmer para cinética eletródica, sobrepotencial (η) e potencial de Célula (V)

Na prática observa-se que o potencial de um eletrodo altera diretamente a cinética de reações que ocorrem em sua superfície. O hidrogênio evolui rapidamente em alguns potenciais, mas não em outros. O cobre se dissolve a partir de uma amostra metálica em uma faixa de potencial claramente definida; no entanto, o metal é estável fora dessa faixa. Desta maneira, os processos faradaicos ocorrem. Como a diferença de potencial interfacial pode ser usada para controlar a reatividade, é possível prever os valores de k_d e k_b que dependem do potencial (BARD, FAULKNER, 2001)].

Ao considerar o processo mais simples possível, em que as espécies *Ox* e *Red* se envolvem em uma transferência de um elétron na interface dos eletrodos sem estarem envolvidas em nenhuma outra etapa química, observa-se que:



(10)

Sendo a constante de velocidade no sentido direto, k_d e a constante de velocidade no sentido indireto k_b . Nesse ponto, pode-se assumir que a variação de energia livre padrão das espécies envolvidas no processo tenham perfis simétricos em relação ao estado de transição.

Em relação ao potencial que será observado nesse processo redox, pode-se expressar o potencial lido em relação a um eletrodo de referência (idealmente não polarizado), como um eletrodo de Ag/AgCl ou calomelano saturado. Assim, o sistema apresenta duas referências em relação ao potencial; o potencial de equilíbrio do sistema e o potencial padrão da sonda eletroquímica em estudo.

Se o potencial varia de acordo com a equação de Nernst ($\Delta E = E - E^0$), consequentemente esse valor varia de acordo com o avanço da reação $Ox + ve^- \rightarrow Red$ no sentido direto.

Para que uma reação de oxidação ocorra deve existir uma diferença entre as energias de ativação da espécie que sofre oxidação (ΔG_a) e a energia de ativação padrão dessa mesma espécie (ΔG_a^0), sendo que esses valores são modulados pelo coeficiente de transferência eletrônica (α). Sendo que:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^0 - (1 - \alpha)F(E - E^0)$$

(11)

Para a reação de oxidação e para a reação de redução seria:

$$\Delta G_c = \Delta G_c^0 + \alpha F(E - E^0)$$

(12)

Assim, o valor de α pode variar de 0 até 1, indicando que a transferência eletrônica pode depender das energias de ativação das espécies que sofrem oxidação e redução de maneira equânime ou com maior dependência de uma espécie ou da outra. Desta maneira, as constantes de velocidade k_d e k_b podem ser reescritas em função da equação de Arrhenius.

$$K_d = A_d \exp(-\Delta G_c/RT)$$

(13)

$$K_b = A_b \exp(-\Delta G_a/RT)$$

(14)

Substituindo as equações 13 e 14 em 15 e 16, tem-se que:

$$K_d = A_d \exp(-\Delta G_c/RT) \exp[-\alpha f(E - E^{0'})]$$

(15)

$$K_b = A_b \exp(-\Delta G_a/RT) \exp[(1 - \alpha)f(E - E^{0'})]$$

(16)

Onde $f = F/RT$. Os dois primeiros fatores em cada uma dessas expressões formam um produto que é independente do potencial e igual à constante de velocidade em $E = E^{0'}$.

Considerando que a interface está em equilíbrio com uma solução na qual a concentração de espécies Ox (C^*_O) é igual a concentração de espécies Red (C^*_R). Nesta situação, $E = E^{0'}$ e $k_f C^*_O = k_b C^*_R$, de modo que $k_d = k_b$. Assim, $E^{0'}$ é o potencial onde as constantes de velocidade direta e reversa têm o mesmo valor. Essa constante é denominada constante de velocidade de padrão k^0 . Desta maneira, as constantes de velocidade em outros potenciais podem ser expressas em função de k^0 .

$$K_d = k^0 \exp[-\alpha f(E - E^{0'})]$$

(17)

$$K_b = k^0 \exp[(1 - \alpha)f(E - E^{0'})]$$

(18)

A inserção dessas relações em função da constante de velocidade padrão reflete a curva característica da curva de corrente-potencial observada nos voltamogramas.

$$I = F A k^0 [C_O(0, t) e^{-\alpha f(E - E^{0'})} - C_R(0, t) e^{(1 - \alpha)f(E - E^{0'})}]$$

(19)

Essa relação ou relações derivadas dessa equação são comumente aplicadas ao tratamento de dados ou problemas experimentais envolvendo reações heterogêneas (em termos cinéticos). Essa equação é associada a processos com uma etapa e envolvendo um elétron. Desta maneira, essa equação é conhecida como a equação de Butler-Volmer da cinética dos eletrodos.

Pode-se derivar as expressões cinéticas de Butler-Volmer por um método alternativo baseado em potenciais eletroquímicos (8, 10, 12, 19-21). Essas abordagens podem ser mais convenientes para casos mais complexos, como exigir a inserção de mecanismos com múltiplas etapas e mais de um elétron envolvido no processo.

É importante salientar que $E - E^0$ pode representar o valor do sobrepotencial da reação. O sobrepotencial é uma medida de quanto o potencial se afasta do equilíbrio, onde o equilíbrio não caracterizará necessariamente o sistema como estático, será um equilíbrio dinâmico onde as reações continuarão ocorrendo; apenas não haverá diferença de potencial através das interfaces eletrodo-eletrólito.

Para que o potencial se afaste desse potencial de equilíbrio, deve-se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo este potencial aplicado maior que o potencial de equilíbrio da reação (independentemente de serem termodinamicamente favoráveis ou não). A aplicação desse potencial irá modificar a cinética da reação e possibilitará a movimentação dos íons através do eletrólito. Para reações eletroquímicas, deve-se deslocar o potencial da célula (DAMASKIN; PETRI, 1985).

$$E = E^0 - |\eta| - iR$$

(20)

Onde R é a resistência da solução do eletrólito e iR a queda ôhmica (ineficiência que deve ser minimizada).

No sistema experimental da eletroquímica onde visa-se o controle de potencial de um eletrodo, deve-se utilizar três eletrodos, pois a corrente resultante da aplicação do potencial em uma célula eletroquímica com apenas dois eletrodos é influenciada pelo sobrepotencial e pela queda ôhmica (DAMASKIN; PETRI, 1985).

3.2 ELETRODOS DE CARBONO

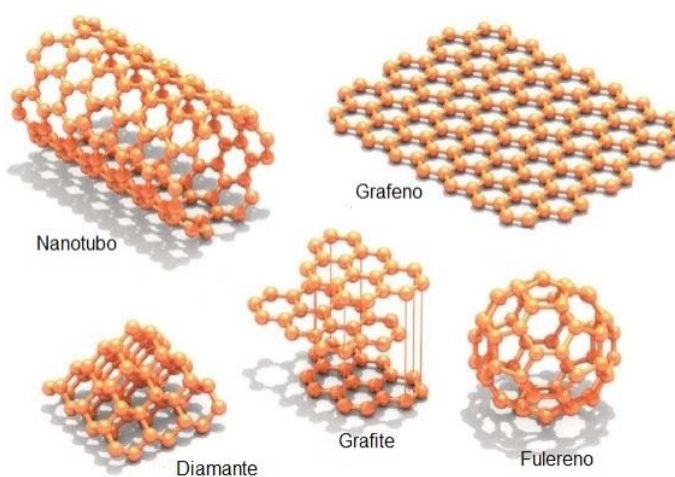
O carbono é um material alotrópico bastante utilizado na confecção de eletrodos para diversas análises eletroquímicas, já que seus diferentes arranjos geométricos

possuem características favoráveis para esse tipo de estudo, como por exemplo: escala de potencial ampla, ser inerte, baixo custo e possuir superfície química bastante rica que se adequa a diferentes aplicações. Além dessas características, esse material também apresenta diferentes microtexturas, uma variedade de dimensionalidade (de 0 a 3D), diferentes níveis de grafitação e existe em diferentes formas (pó, fibras, espumas e compósitos) (WANG et al. 2000).

Além do carbono apresentar propriedades eletroquímicas interessantes, a utilização desse material em menores escalas de tamanho possibilita estudos eletroquímicos em meio que apresenta alta resistividade, como os solventes orgânicos, soluções com baixos teores de eletrólitos suporte ou na sua completa ausência, além de permitir a investigação de processos cinéticos que ocorrem em dimensões ultramicroscópicas (PEREIRA et al. 2006).

Algumas das diferentes formas alotrópicas do carbono são o grafeno, diamante, grafite, fulereno e nanotubos de carbono, essas formas possuem uma infinidade de aplicações, entre elas estão a utilização em revestimentos de cadinhos (MATSUURA, et al. 2009), tratamento de resíduos (CHÁVEZ-GUERRERO et al. 2008), peças automotivas (LIM et al. 2008), armazenamento de hidrogênio (GUAN et al. 2009), além de um grande número de aplicações eletroquímicas para esses materiais. Na Figura 1 pode-se observar algumas dessas diferentes estruturas cristalinas de alótropos do carbono, sendo que cada uma dessas formas alotrópicas irá possuir características físico-químicas próprias.

Figura 1 - Diferentes formas alotrópicas do carbono, sendo estas nanotubos de carbono, grafeno, diamante, grafite e fulereno.



Fonte: Madec - Politecnico di Milano.

O carbono utilizado na confecção dos eletrodos apresenta a estrutura básica de seis anéis aromáticos e ligações sp^2 , sendo diferenciados por suas densidades e planos basais de suas superfícies (FRACKOWIAK et al. 2001).

Esses eletrodos de carbono são facilmente polarizáveis, entretanto, a condutividade elétrica deles é dependente do tratamento térmico utilizado, da microestrutura, hibridização e do número de heteroátomos presentes na sua estrutura (FRACKOWIAK et al. 2001).

As reações eletroquímicas são mais lentas em carbono do que em eletrodos metálicos, sendo que a cinética de transferência do elétron também depende da estrutura e preparação da superfície desse eletrodo. 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 físico-químicas para esses materiais (SEGNINI et al. 2003).

3.2.1 Eletrodos impressos (do inglês, *Screen Printed Electrode*)

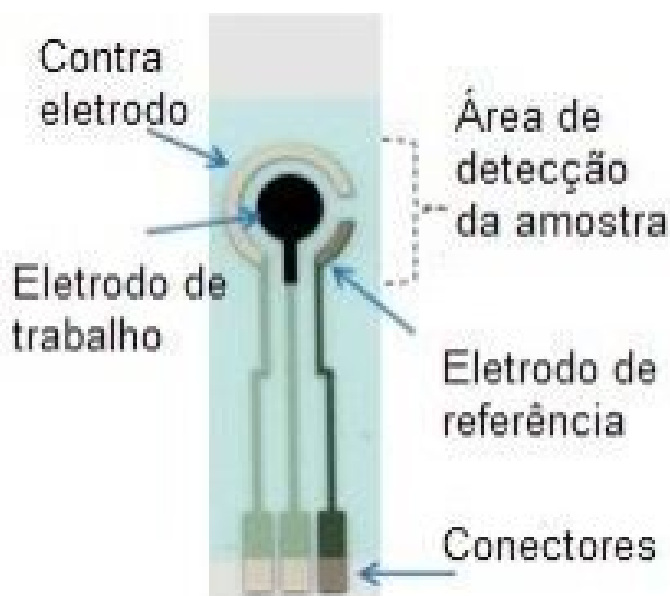
A tecnologia de impressão de eletrodos (denominada *screen-printing*) vem sendo bastante utilizada para fabricação de eletrodos, por possuírem diversas características positivas. Esses eletrodos possuem um alto desempenho analítico e é possível reunir neles as características de modificações de eletrodos sólidos, são compatíveis com instrumentos portáteis facilitando a sua utilização em campo e podem substituir eletrodos que possuem mercúrio, sendo um diferencial do ponto de vista ambiental (NEUHOLD et al. 1995).

Nos últimos anos, o eletrodo impresso substituiu o uso de eletrodo de gota pendente de mercúrio ou filmes de mercúrio sobre metais nobres, principalmente nas análises de metais pesados por *stripping*. Eletrodos impressos não modificados são utilizados com sucesso nas análises por *stripping* de Pb e Cu (DESMOND et al. 1996), Cd, Zn, Au (III) (WANG; ZHANG, 1996) e Cu (III) (WANG; ZHANG, 1994).

Esse eletrodo é composto basicamente por um filme que é depositado em um suporte inerte, normalmente de PVC ou cerâmica de alumina, sendo coberto por mais uma camada isolante para definir a sua área de contato elétrico em uma das extremidade e na outra extremidade a superfície dos eletrodos (HART; WRING, 2018).

Além desse diferencial de possuir os três eletrodos em um único suporte, os eletrodos impressos podem ser confeccionados em grande quantidade, com possibilidade de automação na fabricação e baixo custo de produção (JADAV et al. 2018). A Figura 2 mostra um desenho esquemático em que é possível observar o sistema de três eletrodos (contra eletrodo, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência) impressos em um único suporte.

Figura 2- Esquema ilustrado de um eletrodo impresso de carbono.



Fonte: JADAV, J. et al. 2018, p.153.

Diversos trabalhos utilizando esses eletrodos estão sendo realizados, como por exemplo, a utilização de eletrodos impressos com filme de ouro depositado *in situ* para análise por *stripping* potenciométrico do próprio mercúrio e de chumbo em urina e água potável (WANG; TIAN, 1993). Também já foram utilizados na determinação automática de lactose em análise por injeção em fluxo (MAYER et. al. 1996) e estudos de caracterização de inibidores enzimáticos (GÜNTHER et al. 1995); além de estudos comparativos do comportamento eletroquímico de hidroquinonas (MCALERNON; SLATER, 1994).

3.2.2 Grafeno e Óxido de Grafeno

O grafeno teve definição dada pela *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) em 1994, mas apenas em 2004 os pesquisadores conseguiram isolar e

identificar pequenos fragmentos desse material (DREYER et al. 2010). Grafeno, nome dado à monocamada de grafite, constitui a parte básica de praticamente toda a família de alótropos do carbono. Para se obter o grafite basta empilhar folhas de grafeno deslocadas alternadamente. Já para fulerenos e nanotubos de carbono é necessário enrolar uma folha de grafeno que formará, respectivamente, uma esfera sobre o próprio eixo ou um cilindro (NOVOSELOV, K. et al. 2004).

Grafeno é o material mais fino entre todos os materiais conhecidos, possui uma alta resistência mecânica e além disso também é bastante flexível. Conduz corrente elétrica à temperatura ambiente melhor do que qualquer outro material, desta forma possui propriedades eletrônicas ótimas e é transparente, absorvendo apenas 2,3% da luz que incide sobre ele (NAIR et al. 2008). A Figura 3 mostra que esse material consiste em átomos de carbono hibridizados sp^2 , unidos por ligações σ e arranjados na forma de uma rede hexagonal. Cada átomo de carbono do retículo tem um orbital p_z não hibridizado que contribui para a formação de uma rede deslocalizada de elétrons π (ZHU, Y. et al. 2009).

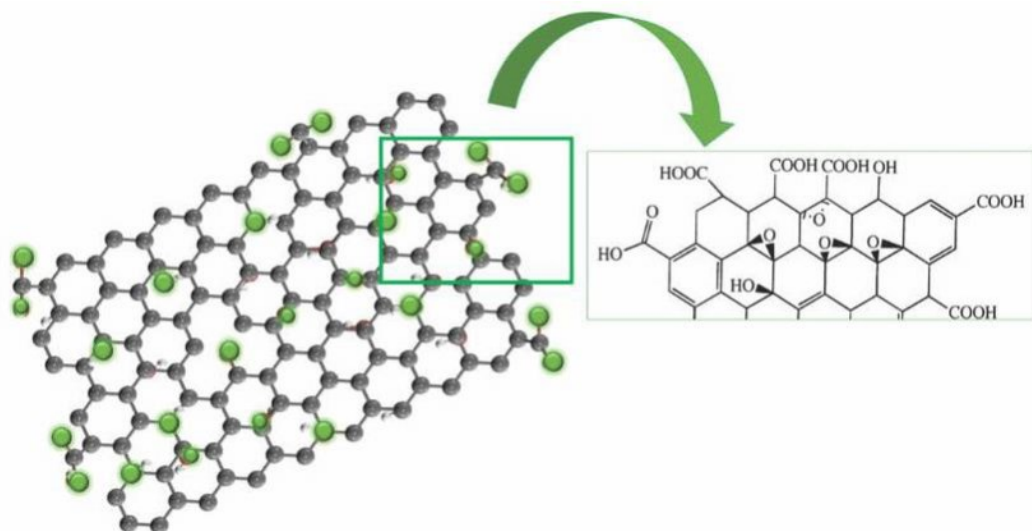
Figura 3 - Estrutura cristalina do grafeno.



Fonte: MATOS, C. 2015.

O óxido de grafeno é o produto da esfoliação química de grafite, é essencialmente uma folha de grafeno contendo grupamentos carboxílicos nas bordas e grupos hidroxílicos, fenólicos e principalmente epóxidos no plano basal (ALLEN, M. et al. 2009), como é possível observar na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura cristalina do óxido de grafeno.



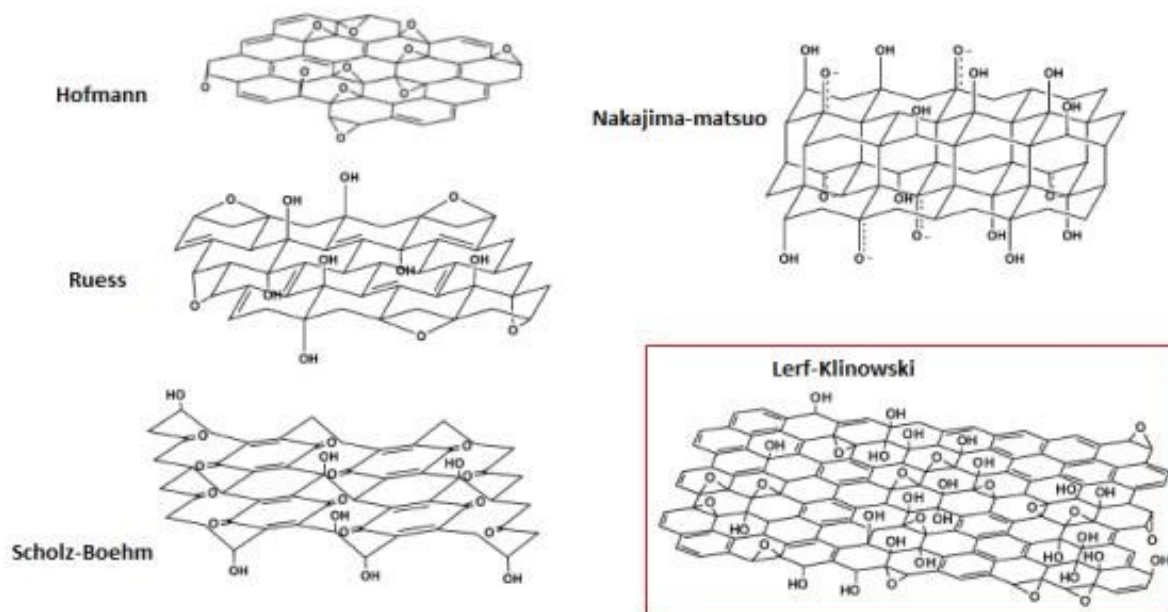
Fonte: MATOS, C. 2015.

O óxido de grafeno é bastante dispersível em inúmeros solventes, principalmente em água, e tal capacidade é atribuída principalmente à sua borda ionizável contendo os grupos -COOH . No seu plano basal, ele é essencialmente hidrofóbico, formado por uma rede de ilhas de anéis policíclicos aromáticos de benzeno não oxidados. Dadas essas características esse material é visto como uma molécula anfifílica, com um plano basal em grande parte hidrofóbico e bordas hidrofílicas (KIM, J. et al. 2010).

Ele é um composto oxigenado que apresenta propriedades térmicas, óticas e mecânicas semelhantes ao grafeno, mas durante a oxidação várias ligações π reagem para incorporar os grupos funcionais citados anteriormente, tornando-o rico em carbonos sp^3 e assim, fazendo esse material um mau condutor elétrico.

Os tipos e posições de grupos oxigenados inseridos durante a oxidação ainda não são muito bem compreendidos, devido ao seu caráter não estequiométrico e à variação de composição dependendo das condições de síntese, além da elevada higroscopia (SZABÓ, T. et al., 2006), por conta disso, diferentes estruturas de óxidos de grafeno já foram caracterizadas, mas ainda hoje não é utilizada uma estrutura única. Algumas dessas estruturas mais representativas podem ser observadas na Figura 5, dando ênfase ao modelo de Lerf-Klinowski (LERF, A. et al. 1998), que aparece sendo o mais reconhecido pela comunidade científica.

Figura 5 - Diferentes modelos estruturais para o óxido de grafeno. Em destaque o modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: DREYER, D. et al. 2010

3.2.3 Carbono Pirolítico

As estruturas de carbono pirolítico possuem propriedades que podem variar consideravelmente de acordo com o processo e as condições de crescimento. Esse tipo de carbono pertence à família dos carbonos turboestráticos, segundo Jenkins (1976) pode-se definir o caráter turboestrático de um material carbonoso como o surgimento de superfícies não-planares ao longo das superfícies planares grafiticas. Os cristalitos hexagonais possuem uma grande desordem orientacional e translacional com ligações entre planos do tipo covalente, rotações aleatórias ou deslocamentos entre as camadas de seus cristalitos os quais são geralmente muito menores do que os do grafite.

Carbono pirolítico possui estrutura semelhante à grafite, que consiste em átomos de carbono que são covalentemente ligados em matrizes hexagonais. Essas matrizes são empilhadas e mantidas juntas pela fraca ligação entre suas camadas. O carbono pirolítico se diferencia entre os outros tipos de carbonos, pois possui camadas desordenadas que resultam em distorções na sua superfície. Essa característica possibilita maior durabilidade ao carbono pirolítico em relação à grafite (RANDIN; YEAGER, 1975).

Esse tipo de carbono possui baixa taxa de corrosão e oxidação, alta biocompatibilidade, inércia química, é constituído unicamente de átomos de carbono ligados covalentemente, é um material nano estruturado e devido a sua desordem

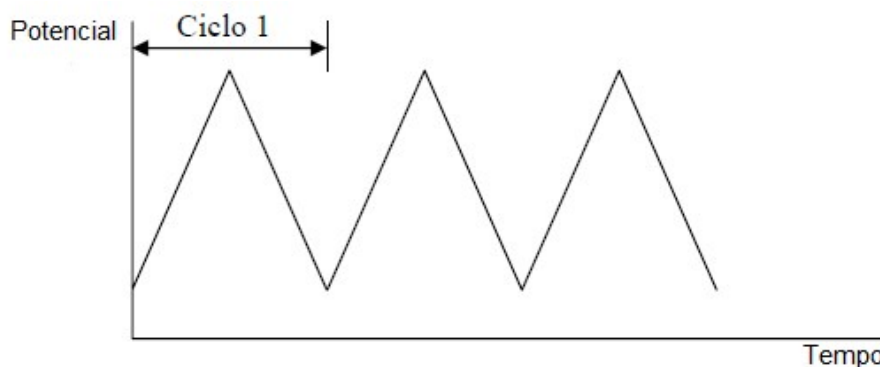
estrutural possui ótimas propriedades mecânicas, sendo muito utilizado em válvulas cardíacas (MCQUILLAN; REID, 1985).

3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizada para análises qualitativas de processos eletroquímicos, pois essa técnica possui uma alta eficiência no fornecimento de informações sobre processos redox, cinética de reações químicas com transferências de elétrons e reações químicas com adsorção.

É uma técnica onde se aplica um potencial sobre o eletrodo de trabalho e mede a corrente elétrica originada. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atuará como a força motriz na reação eletroquímica, esse potencial é controlado e possibilitará a oxirredução na superfície do eletrodo de carbono. Conforme o potencial estiver se tornando mais negativo, o eletrodo se tornará o doador de elétrons e ocorrerá a redução das espécies entre a superfície do eletrodo e o eletrólito. Quando o potencial estiver mais positivo, a reação de oxidação será favorecida. A corrente elétrica surgirá quando o potencial aplicado atingir um valor que tornará possível reações de oxirredução acontecerem e será proporcional à quantidade das espécies que reagem, havendo a formação do tipo de onda triangular (WANG, 2000), como é possível observar na Figura 6.

Figura 6 - Aplicação de potencial para voltametria cíclica com varredura linear.



Fonte: WANG, J. 2000, p.29.

A varredura de potencial linear tem como característica o aumento do potencial até o limite previamente delimitado e então o retorno para o potencial de início. Essa varredura possibilita a oxidação e redução da espécie eletroquimicamente ativa, caso o sistema seja reversível (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

A cinética eletroquímica pode ser analisada por meio da equação de Butler-Volmer e por meio da equação de Nernst. Esta última equação prevê uma separação dos potenciais de pico de $59/n$ mV, onde n é igual ao número de elétrons, para qualquer velocidade de varredura de potenciais utilizada. Portanto, com a variação das velocidades de varredura e a análise da separação dos potenciais de pico, um conjunto de informações acerca da cinética eletródica e dos fenômenos de transporte podem ser analisados com essa técnica (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

3.4 Sonda ELETROQUÍMICA

O ferroceno foi escolhido como sonda eletroquímica por apresentar processos de oxidação e de redução bem definidos. Devido a estabilidade do Fe^{2+} , o ferroceno é caracterizado como uma sonda eletroquímica que apresenta um pico anódico e um pico catódico em seu voltamograma cíclico.

Essa sonda eletroquímica é bastante utilizada em vários estudos eletroquímicos, pois é classificada como mediador de esfera externa, onde este não interage fortemente com a superfície do eletrodo. O ferroceno é de fácil manuseio e amplamente utilizado para reações estequiométricas e catálise redox. É um composto organometálico que se difere da maioria dos compostos orgânicos, pois ele sofre uma oxidação de um elétron em potenciais baixos, a cerca de 50 mV (vs Eletrodo de Calomelano Saturado) (ALBERTO; CARAMORI; ANDRE, 2004).

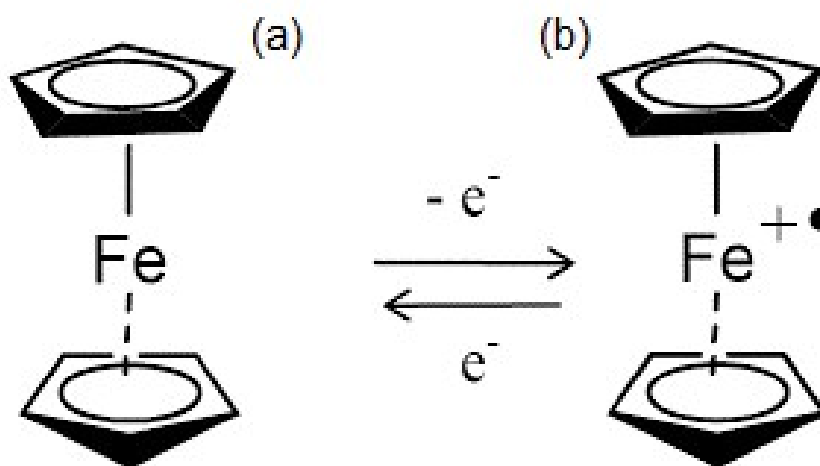
A descoberta dos compostos organometálicos rendeu a Ernst Otto Fischer e Geoffrey Wilkinson o prêmio Nobel de química em 1973 (THAYER, 1975), e hoje ainda são realizadas novas descobertas de utilizações para essa importante estrutura. O ferroceno foi o primeiro metalloceno obtido, ele consiste em dois ânions ciclopentadienila ligados a um íon metálico (Fe) com estado de oxidação +2 (KEALY; PAUSON, 1951). Por possuir 18 elétrons na camada de valência, o ferroceno é o metalloceno mais estável. Além de poder ser oxidado e reduzido de forma reversível por via eletroquímica. (WOODWARD; ROSENBLUM; WHITING, 1952).

A oxidação do ferroceno dá origem a um cátion-radical estável chamado ferrocênio, esse íon é um oxidante suave de um elétron geralmente considerado como um reagente de esfera externa (LU et al. 2002). Esse processo é ilustrado na Figura 7, onde pode-se observar a reação reversível de oxirredução do ferroceno.

O cátion ferrocênio é muito inerte, então possui a característica de transferir elétrons mais rapidamente do que em uma reação de substituição de ligantes, não

havendo quebra nem formação de ligações durante este processo. (MATSUE et al. 1985).

Figura 7 - Reação reversível de oxirredução do ferroceno; (a) estrutura do composto ferroceno. (b) estrutura da espécie cátion-radical ferrocênio.



Fonte: PEREIRA, C. et al. 2013.

Por conta dessas características, o ferroceno tem sido utilizado em diversos estudos, como por exemplo, na caracterização e aplicação de polímeros conjugados com o ferroceno em suas cadeias principais para investigar suas propriedades em fenômenos magnetorresistivos, magneto-ópticos e de óxido-redução (GONÇALVES, 2008) Em outro trabalho foi utilizado ferroceno para o desenvolvimento de sensores amperométricos, ligando esse composto a enzimas para ser utilizado como mediador de elétrons, pois diversos grupos de pesquisa tem publicado recentemente que para obter eficiência na transferência de elétrons nesse tipo de experimento, é necessário remover ou diminuir a camada protetora de proteínas ao redor do sítio ativo da enzima, sem que ela perca a sua seletividade e ao mesmo tempo que aumente a sensibilidade dos biossensores.

No trabalho de Batterjee et al. (2013), analisou-se o comportamento eletroquímico de alguns derivados do ferroceno focando nos seus potenciais redox e efeitos substituintes, e por ser uma oxirredução de apenas um elétron ($n=1$), o ΔE_p esperado era de 59 mV. Nesse trabalho também, os autores afirmaram que o processo estudado era controlado por difusão, por meio de análises da corrente de pico e potenciais de pico em função das velocidades de varredura de potencial aplicadas.

O solvente pode influenciar na cinética eletroquímica do par Fc^+/Fc , como foi observado por Xiong et al. (2011) e por Fryars (2017). A reversibilidade, previamente reportada em meio aquoso, não é observada em alguns solventes orgânicos. Em meio aquoso e na presença de solventes orgânicos observa-se uma instabilidade da espécie cátion-radical ferrocênio, o que causa um deslocamento nos potenciais de redução do ferroceno. Já na voltametria cíclica em velocidades de varreduras de potenciais lentas (10 mVs^{-1} até 50 mVs^{-1}) o comportamento se mostrou reversível e em velocidades de varredura de potenciais mais rápidas o comportamento foi quase reversível.

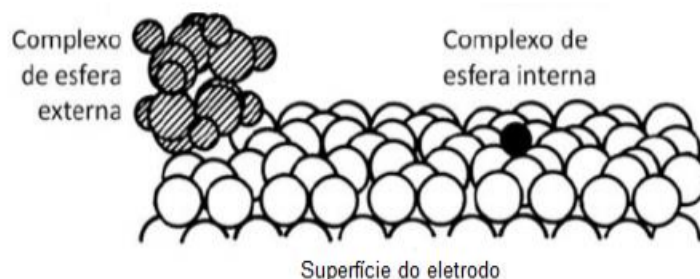
Apesar de o ferroceno ser mais estável, outra sonda eletroquímica bastante comum é o ferricianeto de potássio. Esta também foi uma sonda eletroquímica utilizada nesse trabalho, ela possui um potencial de equilíbrio padrão em $+0,77 \text{ V}$, é bastante utilizada em vários estudos eletroquímicos; como alternativa ao uso do ferroceno. No entanto, o ferricianeto é menos estável, pois sofre oxidação espontaneamente a partir do oxigênio atmosférico dissolvido em solução aquosa.

Além disso, Xiong et al. (2011) observaram que na presença de solventes orgânicos a oxidação do ferrocianeto em solução aquosa é sensível à superfície. Os autores observaram que isso provavelmente ocorre por meio da formação de um complexo de íons em ponte com a superfície do eletrodo. Assim, sugere-se que o mecanismo de transferência de elétrons para a oxidação do ferrocianeto sobre eletrodo de grafite não deve ser visto como sendo puramente de esfera externa.

3.5 REAÇÕES DE ESFERA EXTERNA

Os mediadores de esfera externa implicam um regime cinético para o sistema, o qual deve ocorrer em velocidades rápidas, no caso da eletroquímica sendo tipo de regime de reações de transferência eletrônica. Os íons que compõem as reações de esfera externa diminuem adsorção de acordo com o aumento da força iônica e essas reações podem ser consideradas reversíveis (LIMA, 2013). Mediadores redox de esfera externa não precisam adsorver ou reagir com a superfície do eletrodo para que ocorra a reação de oxirredução, as espécies ativas se aproximam do eletrodo através da difusão (CARRIJO; ROMERO, 2000). Na Figura 8 observa-se um esquema ilustrando mediadores de esfera interna e externa e como cada um deles se comporta em relação a superfície do eletrodo de trabalho utilizado.

Figura 8 – Superfície do eletrodo diferenciando mediadores de esfera interna e externa e como cada um atua na superfície do eletrodo de trabalho.



Fonte: SODRÉ; F. 2012, p.12.

Vale a pena mencionar que a reação de transferência eletrônica heterogênea, i.e. dependente, de uma superfície para que ocorra, pode ser classificada de duas maneiras. Uma incluindo reações que ocorrem pelo simples transporte de massa da espécie eletroativa até a superfície do eletrodo – na interface eletrodo-solução; desta maneira o eletrodo servindo apenas como uma fonte de elétrons. Neste caso, a cinética eletródica é praticamente insensível a fatores como a natureza química do eletrodo e a microestrutura, mas muito sensível a densidade eletrônica dos estados próximos ao potencial formal da reação (desta maneira denominadas reações de esfera externa). E a outra maneira de classificar seria via uma interação específica com a superfície do eletrodo, como por exemplo, uma reação que ocorre por meio de uma espécie que se adsorve especificamente sobre um sítio do eletrodo. Neste caso, a cinética eletródica tende a ser mais sensível a natureza química do eletrodo e microestrutura, assim como a uma variação do potencial formal da reação (denominadas assim, reações de esfera interna) (FISHER et al. 2004)

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Confecção dos Eletrodos

Para este trabalho foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho (este último sendo variado em diferentes tipos de carbono).

O eletrodo de referência Ag/AgCl foi construído, primeiramente, com o preparo de uma solução de HCl 0,3 M na qual se imergiu um fio de prata e um fio de platina que

foram posteriormente ligados a uma fonte de corrente alternada. Com a aplicação de uma diferença de potencial, um filme de cloreto de prata se formou sobre a sua superfície do fio de prata. Em seguida, este fio com filme de AgCl foi montado em um tubo de vidro contendo uma solução de KCl 3,0 M. Esse eletrodo foi armazenado em um frasco falcon e mantido imerso em solução de KCl 3,0 M.

Para construção do contra eletrodo utilizou-se um fio de platina, platinizado com solução de ácido cloro platínico (em um procedimento semelhante ao da preparação do filme de AgCl), que foi montado com um contato elétrico de cobre e embutido em um tubo de vidro.

Já para a construção do eletrodo de trabalho, um tarugo de carbono (pirolítico) foi embutido em politetrafluoretileno (PTFE) com contato elétrico de cobre. Depois de construir os eletrodos, os seus contatos elétricos foram verificados com auxílio de um multímetro.

Os eletrodos impressos foram comprados da Metrohm Autolab e utilizados nos experimentos sem nenhuma modificação. Para a utilização do óxido de grafeno como eletrodo de trabalho, uma suspensão contendo 1mg/mL de óxido de grafeno da Sigma aldrich foi preparada e depositada por gotejamento de 10 μ L sobre a superfície de carbono pirolítico. Essa superfície foi previamente lixada com alumina e a limpeza foi realizada com etanol (CASTRO, 2018). Uma fotografia de cada eletrodo utilizado no trabalho pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – Fotografia dos eletrodos utilizados nos experimentos. Da esquerda para direita: eletrodo de grafeno, eletrodo de carbono pirolítico, contra eletrodo de platina, eletrodo de referência e eletrodo impresso.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018

4.1.2 Soluções

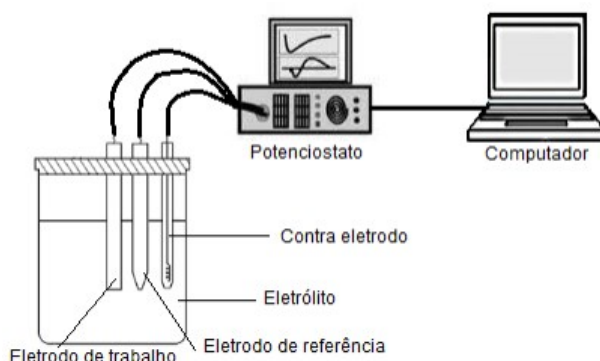
Após a construção dos eletrodos, iniciou-se o preparo de soluções necessárias para realização do experimento. Primeiramente uma solução de H_2SO_4 0,5 M (Sigma aldrich) foi preparada para ser utilizada como eletrólito suporte e realizar as varreduras de condicionamento do eletrodo de trabalho.

Em seguida preparou-se a solução de ferroceno, na qual foi pesada uma massa de reagente que posteriormente foi solubilizada em etanol 2,44 M (Tedia) em um balão de 25 mL, a concentração dessa solução foi de 1 mM. Para o preparo da solução de ferricianeto, pesou-se uma massa do reagente e o solubilizou em H_2SO_4 0,5 M em um balão de 25 mL, a concentração dessa solução foi de 1 mM. As análises eletroquímicas foram realizadas em um PGSTAT 204 (Potenciostato/Galvanostato Autolab 204) da Metrohm, através do software INOVA 2.2.3 e o tratamento de dados foi realizado pelo software OriginPro8.

4.2 MÉTODO

Para iniciar a parte experimental foi montada uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (eletrodo de referência, eletrodo de trabalho, contra eletrodo) dentro de uma caixa metálica (gaiola de Faraday) para minimizar a interferência de outros campos elétricos durante a realização dos experimentos. A célula eletroquímica foi fixada em um suporte e os conectores fizeram o contato entre os eletrodos e o potenciostato, que estava conectado ao computador como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Esquema de célula eletroquímica utilizada nos experimentos: eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono), eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl) e contra eletrodo (eletrodo de platina).



Para o condicionamento com a solução de ácido sulfúrico, utilizou-se um volume de 15 mL de H_2SO_4 0,5 M e os potenciais foram da faixa de 1 V, realizando 50 ciclos com velocidade de 100 mVs^{-1} .

Nas primeiras análises foi utilizado o ferricianeto como sonda eletroquímica, pois ele é recorrente em experimentos eletroquímicos, porém a solução contendo ferricianeto se oxida facilmente com o oxigênio presente no ar. Desta maneira, foi necessário modificar a sonda eletroquímica para uma que não se oxidasse tão facilmente pelo oxigênio presente no ar. A sonda eletroquímica escolhida foi o ferroceno, pois apresenta o mesmo centro metálico que o ferricianeto e características eletroquímicas similares, o que não afetaria a reprodutibilidade e repetibilidade dos procedimentos ou comparação inicial dos resultados.

Após os ciclos do condicionamento na presença de H_2SO_4 0,5 M foi adicionado uma alíquota da solução de ferroceno previamente preparada; sendo que a concentração final de ferroceno na célula foi de $9,09 \times 10^{-5} \text{ M}$. A janela de potencial aplicada, após a adição de ferroceno, foi de 400 mVs^{-1} até -400 mVs^{-1} , com velocidades de varredura variando de 5 mVs^{-1} até 50 mVs^{-1} . Foram realizados 5 ciclos para cada velocidade de varredura de potencial. Na presença do ferroceno foram observadas correntes referentes a oxidação e a redução do composto. Desta maneira, a primeira análise realizada foi em relação a proporcionalidade da corrente observada em relação a concentração do composto na célula eletroquímica. Em relação a esses processos de oxidação e redução alguns fenômenos associados a transferência eletrônica e ao transporte de massa foram analisados em função da aplicação de diferentes velocidades de varredura dos potenciais.

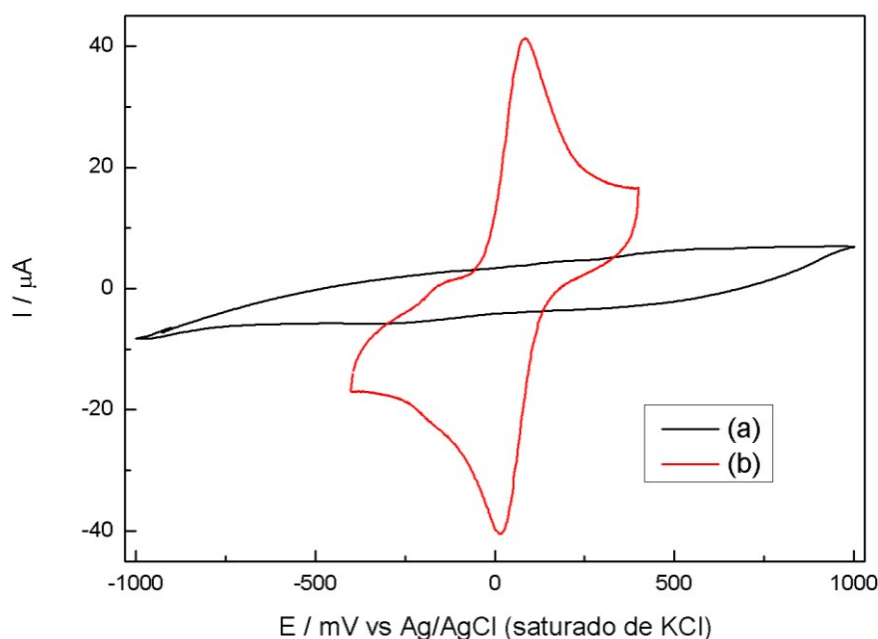
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros experimentos foram realizados utilizando eletrodo de carbono pirolítico na presença e na ausência do íon ferricianeto. Desta maneira, primeiramente foi realizado o condicionamento dos eletrodos com H_2SO_4 na concentração de 0,5 M, assim obteve-se o voltamograma cíclico considerado como o “branco” para cada eletrodo, ou seja, o voltamograma onde não há reação de oxidação ou de redução ocorrendo. As etapas de condicionamento são importantes para posterior comparação de dados de quando houver a adição da sonda eletroquímica no eletrólito e melhor entendimento dos seus devidos comportamentos eletroquímicos.

A Figura 11 apresenta o voltamograma cíclico de condicionamento do eletrodo de carbono pirolítico e eletrodo de referência de Ag/AgCl em uma janela de potencial de 1 V e na velocidade de varredura de potencial de 100 mVs^{-1} . No total, foram realizados 50 ciclos, onde utilizou-se apenas o último ciclo, por representar a varredura no estado estacionário.

Posteriormente foram realizadas as varreduras na presença da sonda eletroquímica ferricianeto, na mesma velocidade de varredura de potencial utilizada no condicionamento do eletrodo, agora no intervalo de potenciais de -400 mV a 400 mV, assim possibilitando a visualização dos processos de oxidação do ferrocianeto a ferricianeto, na varredura em direção a potenciais mais positivos e de redução do ferricianeto a ferrocianeto na varredura reversa e seus respectivos potenciais de pico.

Figura 11 – Comportamento voltamétrico do eletrodo de carbono pirolítico na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferricianeto 1 mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs^{-1} e janela de potencial de 1 V para (a) e -400 mV a 400 mV para (b).



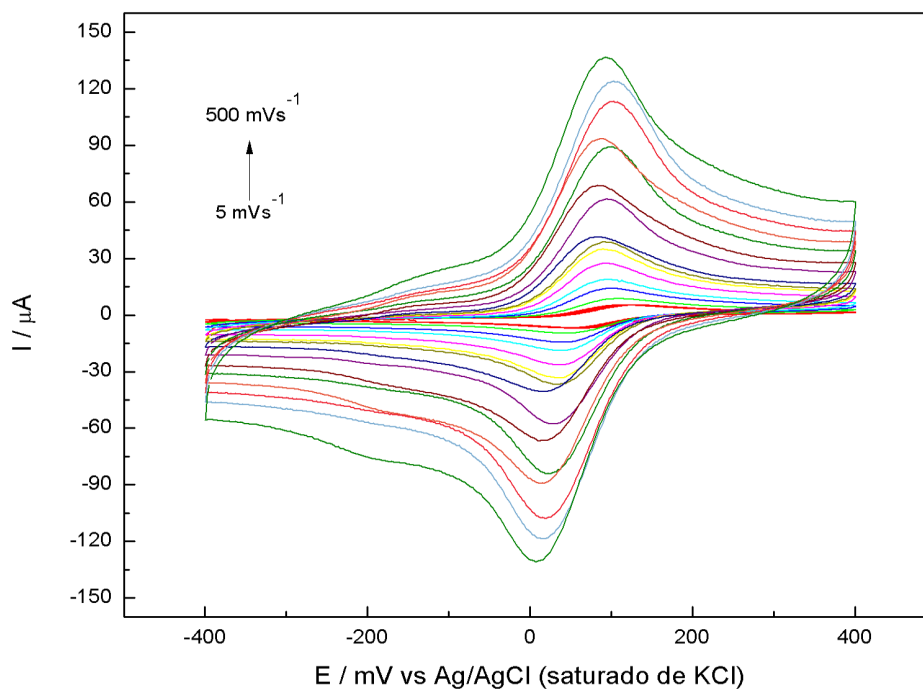
Fonte: elaborada pela autora, 2019

É possível observar um pico anódico e um pico catódico apenas na presença da sonda eletroquímica, esse comportamento ocorre devido a reação de oxidação e redução de um elétron da espécie eletroativa e por conta da característica de reversibilidade presente nessa sonda eletroquímica.

Para compreender melhor a cinética eletroquímica dessas reações, foi necessário utilizar diferentes velocidades de varredura de potencial; para que a partir da relação entre a corrente de pico observada e diferentes velocidades de varredura de potencial, um comportamento linear viesse a indicar um processo limitado pela transferência eletrônica (embora o governo seja difusional; i.e. depende do gradiente de concentração de espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo). O processo limitado pela transferência eletrônica é previsto para reações de esfera externa; onde não há uma forte interação das espécies eletroativas com a superfície do eletrodo.

A Figura 12 apresenta os voltamogramas da variação da velocidade de varredura para o eletrodo de carbono pirolítico na presença de ferricianeto de potássio 1 mM e H_2SO_4 0,5 M. No intervalo de potenciais avaliado, -400 mV a 400 mV, a corrente de pico aumenta com o acréscimo da velocidade de varredura de potenciais. Ao mesmo tempo é possível observar um deslocamento dos potenciais de pico para valores mais positivos.

Figura 12 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo de carbono pirolítico na presença de 1 mM de ferricianeto de potássio em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -400 mV a 400 mV.



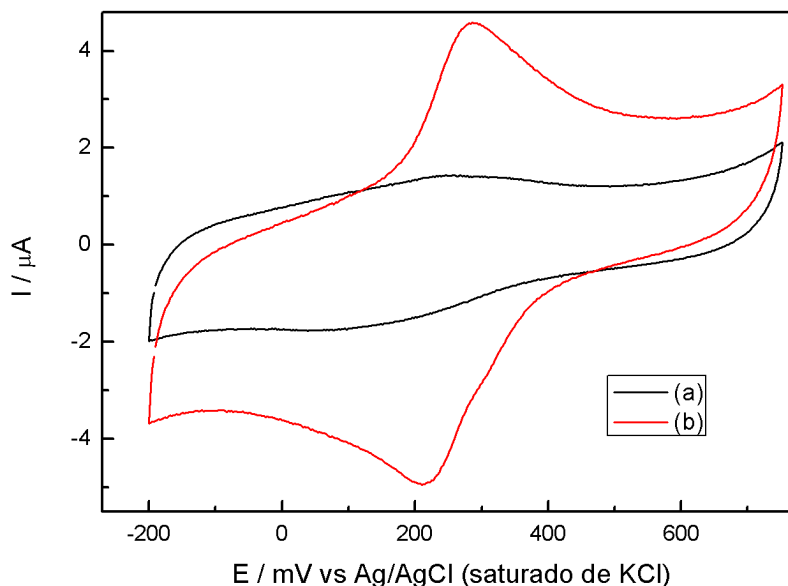
Fonte: elaborada pela autora, 2019

Nas velocidades de varredura de potencial mais baixas, o potencial do pico de oxidação foi em torno de 90 mV e em velocidades de varredura mais altas o valor do potencial de pico foi em torno de 93 mV. Já para os picos de redução, os potenciais nas velocidades de varredura mais baixas se mantiveram próximos a 78 mV e em velocidades de varredura mais altas sendo em torno de 8 mV. Com esses dados observa-se que a variação de potencial de oxidação foi mínima, podendo ser considerado constante, mostrando que o ΔE_p se manteve próximo ao esperado (59 mV) para um processo que envolve apenas um elétron ($n = 1$), sendo este valor experimental igual a 85 mV. Essa diferença de valor do ΔE_p encontrado experimentalmente com o valor teórico, pode ser atribuído a contribuições do carregamento da dupla camada elétrica e/ou a resistência da solução e do material eletródico.

Uma vez que o ferricianeto de potássio se apresentou muito instável, a partir da solução preparada diariamente, optou-se por usar a sonda eletroquímica ferroceno para otimizar o tempo das análises realizadas, pois o ferricianeto se oxida facilmente com o oxigênio na presença do ar.

O segundo material de carbono utilizado como eletrodo de trabalho foi o eletrodo impresso (SPE). Seguindo o procedimento anterior, foi obtido o voltamograma cíclico de condicionamento para esse eletrodo com o H_2SO_4 na concentração 0,5 M sendo o eletrólito suporte e realizando 50 ciclos com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs^{-1} , no intervalo de potenciais de -200 mV até 750mV, mas para confecção do gráfico foi utilizado apenas o último ciclo por representar a varredura em seu estado estacionário. A Figura 13 apresenta o voltamograma cíclico com a sonda eletroquímica ferroceno presente na solução, na mesma velocidade de varredura de potencial utilizada no condicionamento, com o objetivo de mostrar onde é possível observar os picos de potenciais das reações de oxidação e redução.

Figura 13 – Comportamento voltamétrico do eletrodo impresso na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferroceno 1mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs^{-1} e janela de potencial de -200 mV a 750 mV



Fonte: elaborada pela autora, 2019

Mesmo utilizando uma sonda eletroquímica diferente (ferroceno), o comportamento do voltamograma cíclico manteve uma morfologia similar ao comportamento da Figura 9, onde se utilizou ferricianeto como sonda eletroquímica.

No trabalho de Nossol (2009), é possível observar a característica de reversibilidade utilizando a sonda eletroquímica ferroceno. Ele também observou que devido à diminuição de resistência na superfície do eletrodo composto por pasta de carbono, ocorreu um aumento de corrente de pico e diminuição no ΔE_p . A esse fenômeno, os autores atribuíram a complexidade da interação entre o carbono e o aglutinante utilizado no seu trabalho.

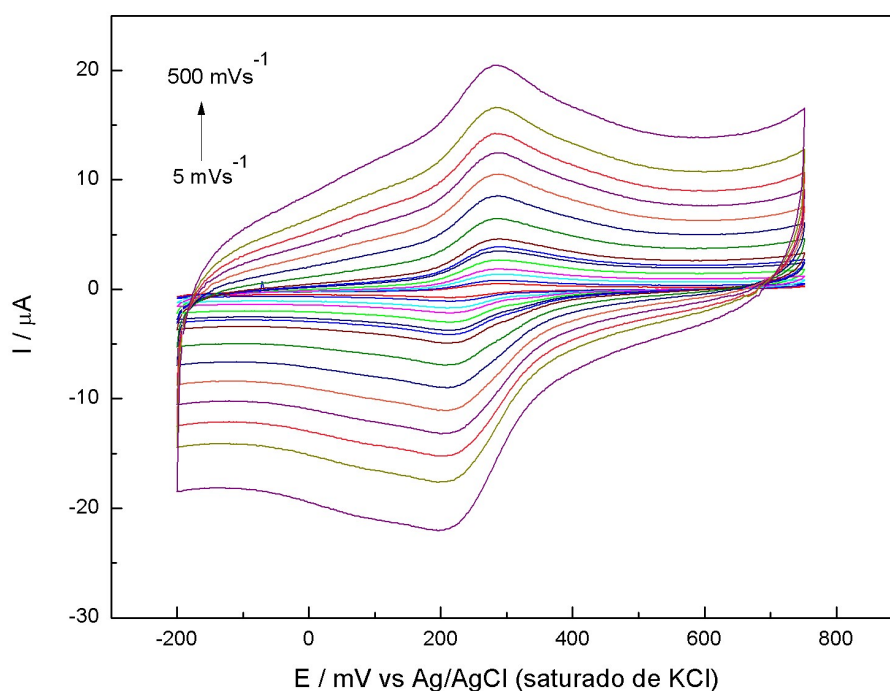
Em contraste com o mecanismo de esfera interna, é quase impossível obter evidências inequívocas da operação do mecanismo de esfera externa. Onde a transferência de elétrons entre dois complexos é muito mais rápida do que as velocidades de reação de substituição em ambos, então o mecanismo de esfera externa é fortemente indicado.

Outros exemplos de reações redox mostram que a transferência de elétrons em reações de esfera externa quase sempre acontece, como observado para o ferroceno

e o cátion ferrocênio. Vale a pena mencionar também que as reações redox de esfera externa são consideradas reações rápidas. No entanto, existem condições como a presença de ligantes deslocalizados que fazem com que essa transferência eletrônica seja lenta, como pode ser observado para moléculas com cobalto (III) (BURGGESS, 1999).

A Figura 14 apresenta a variação da velocidade de varredura de potencial de 5 mVs^{-1} até 500 mVs^{-1} ; com o objetivo de verificar se o comportamento eletroquímico apresentaria alguma mudança de acordo com o aumento das velocidades de varredura de potencial.

Figura 14 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo impresso na presença de 1 mM de ferroceno em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -200 mV a 750 mV.



Fonte: elaborado pela autora, 2019.

Os potenciais de pico de oxidação observados foram de 283 mV para velocidades de varreduras de potencial mais altas e 260 mV para velocidades mais baixas. Já para a redução, os potenciais de pico em velocidades de varredura de potencial mais altas foram 202 mV e 227 mV para velocidades de varredura de potencial mais baixas. Assim o seu ΔE_p foi igual a 81mV.

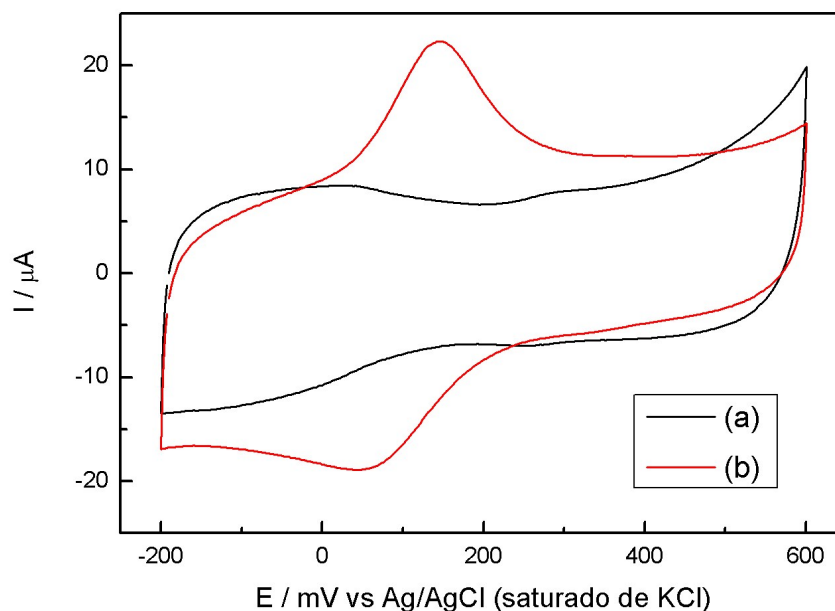
O valor esperado teoricamente seria de 59 mV, porém quando se observa a equação 20, percebe-se que há algumas interferências externas que podem afetar esse valor de potencial de pico observado experimentalmente. As interferências podem se dar por conta de uma não compensação da queda ôhmica, pois uma alta resistência provoca uma queda de iR e tem como consequência uma maior separação dos picos anódicos e catódicos, gerando assim maiores valores de ΔE_p .

Essas interferências também podem ser causadas pelo efeito da dupla camada, a resistência da própria solução utilizada que difere da anterior (nesse caso a solução possuía ferroceno) e o próprio material do eletrodo de trabalho que possui resistências diferentes; mesmo sendo materiais de carbono, todos os eletrodos de trabalho utilizados apresentam uma estrutura cristalina que os diferencia um do outro, atribuindo a eles propriedades físico-químicas diferentes.

Apesar de apresentar o valor de ΔE_p maior do que o esperado teoricamente (59 mV), o processo ocorre com a transferência de um elétron da espécie eletroativa sendo oxidado e posteriormente, na varredura reversa, reduzido. Como observado na Figura 12 há um pico referente a oxidação de ferroceno para a espécie cátion-radical ferrocênio e um pico referente a redução da espécie ferrocênio para ferroceno, caracterizando seu comportamento, normalmente atribuído como sendo reversível (BURGGESS, 1999; XIONG, 2011; HUI, 2016). Ao contrário do que foi observado para o ferricianeto, aqui a variação dos potenciais de pico aparentemente permaneceu constante com a velocidade de varredura dos potenciais, indicando que a interação do ferroceno com a superfície do eletrodo é de fato muito fraca.

O último material de carbono estudado foi o grafeno e mantendo a sequência experimental realizada anteriormente. Inicialmente, o eletrodo de grafeno foi condicionado, realizando-se 50 ciclos em ácido sulfúrico na concentração 0,5 M e na velocidade de varredura de potencial de 100 mVs⁻¹, no intervalo de potenciais de -200 mV até 750 mV, utilizando o último ciclo para construção do gráfico por apresentar a varredura em seu estado estacionário. Em seguida a sonda eletroquímica ferroceno foi adicionada na solução de ácido sulfúrico presente na célula eletroquímica, para então iniciar a varredura na mesma velocidade de varredura de potencial do condicionamento (100 mVs⁻¹) e assim construiu-se a Figura 15.

Figura 15 – Comportamento voltamétrico do eletrodo de grafeno na ausência (a) e presença (b) da sonda eletroquímica ferroceno 1 mM. Com velocidade de varredura de potencial de 100 mVs^{-1} e janela de potencial de -200 mV a 750 mV.



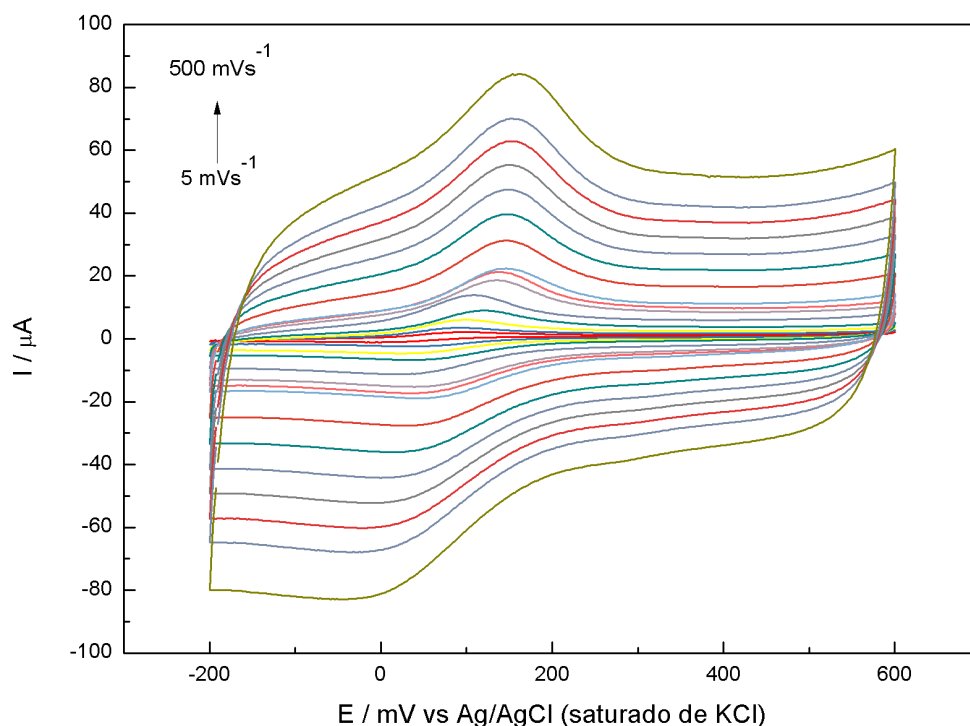
Fonte: elaborada pela autora, 2019

O voltamograma cíclico do eletrodo de grafeno na presença da sonda eletroquímica ferroceno exibe características eletroquímicas referentes a um processo de oxidação e redução envolvendo um elétron, assim como os voltamogramas cíclicos utilizando o eletrodo impresso e o eletrodo de carbono pirolítico (neste caso, usando ferricianeto de potássio como sonda eletroquímica) como eletrodos de trabalho.

A Figura 16 apresenta a variação da velocidade de varredura de potencial de 5 mVs^{-1} até 500 mVs^{-1} , no intervalo de -200mV até 750 mV, e obteve-se um conjunto de voltamogramas cíclicos onde é possível observar o aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura de potencial e que os potenciais de pico permanecem praticamente constantes. Assim como no voltamograma cíclico utilizando o eletrodo impresso, visualizado na Figura 14, o voltamograma cíclico com o eletrodo de grafeno (Figura 16) apresenta um pico anódico e um pico catódico mesmo com a velocidade de varredura de potencial sendo modificada de valores mais baixos para valores mais altos. Os valores de pico de potencial e corrente para oxidação de ferroceno para ferrocênio tendem a aumentar conforme se aumenta a velocidade de

varredura. Na redução do ferrocênio para o ferroceno, os valores de picos de potencial e corrente diminuíram conforme a velocidade de varredura de potencial aumentava.

Figura 16 - Voltamograma cíclico utilizando eletrodo de óxido de grafeno na presença de 1 mM de em diferentes velocidades de varredura de potencial. Janela de potencial de -200 mV a 750 mV.



Fonte: elaborada pela autora, 2019

Os potenciais de pico de oxidação em velocidades mais baixas se mantiveram em 85 mV e em velocidades mais altas em 158 mV. Já os potenciais de pico de redução se mantiveram em velocidades mais baixas no valor de 24 mV e em velocidades mais altas -7 mV. Desta forma, seu ΔE_p foi de 166 mV.

A alta variação entre os potenciais de pico também foi visualizada na Figura 14, onde sob as mesmas condições experimentais se analisou o comportamento da sonda eletroquímica ferroceno com o eletrodo de trabalho impresso. Nas Figuras 14 e 16 pode-se observar que algumas influências externas podem ter afetado os experimentos. Como já citado anteriormente, uma causa para valores de pico de potenciais serem altos é a falta de compensação da queda ôhmica, há também a interferência da dupla camada, resistência do reagente utilizado na solução e do material utilizado como eletrodo. Apesar de possuírem a mesma composição química

(carbono), suas estruturas cristalinas são diferentes e isso afeta nas propriedades físico-químicas do material.

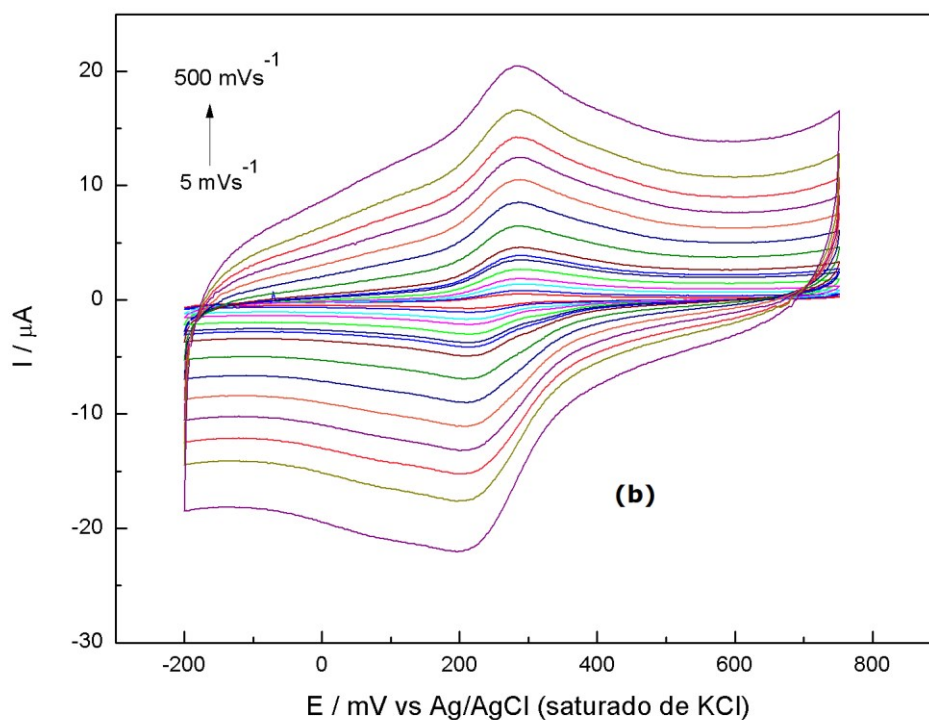
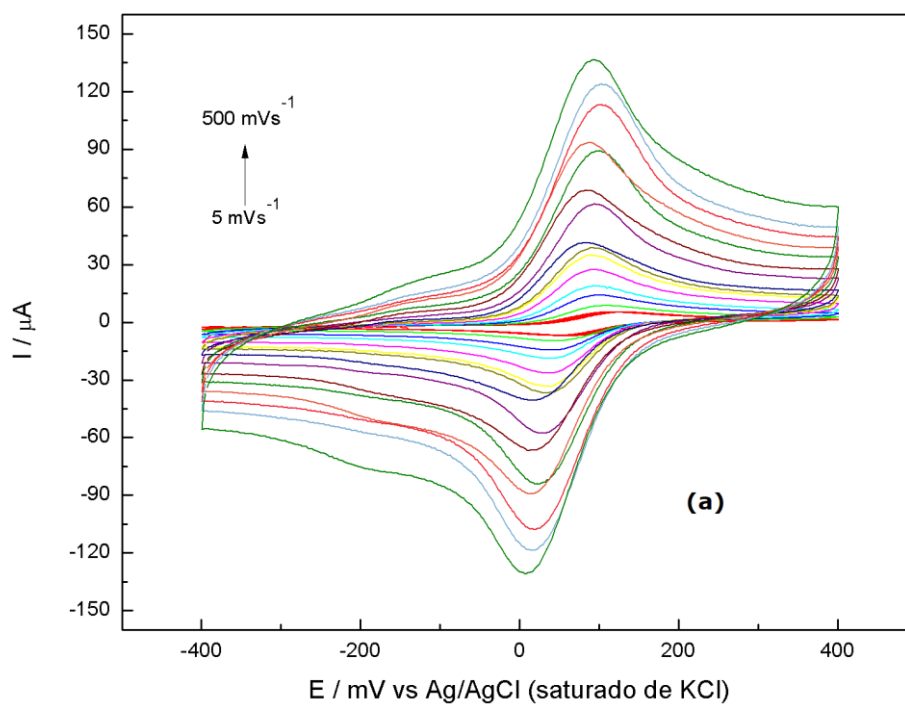
Por possuírem um comportamento similar (morfologicamente falando), pode-se perceber que as estruturas dos eletrodos não estão influenciando, diretamente, na resposta dessa sonda eletroquímica, já que a oxidação e redução ocorrem seguindo uma morfologia comum em todos os voltamogramas cíclicos analisados, de maneira que o diferencial pode ser associado ao aumento da capacitância com a mudança de material e atividade frente a reações de fundo, como H_2/H^+ e etanol. Além de também poder ser associado a escala temporal da reação de transferência de carga e a velocidade de varredura de potenciais da voltametria cíclica.

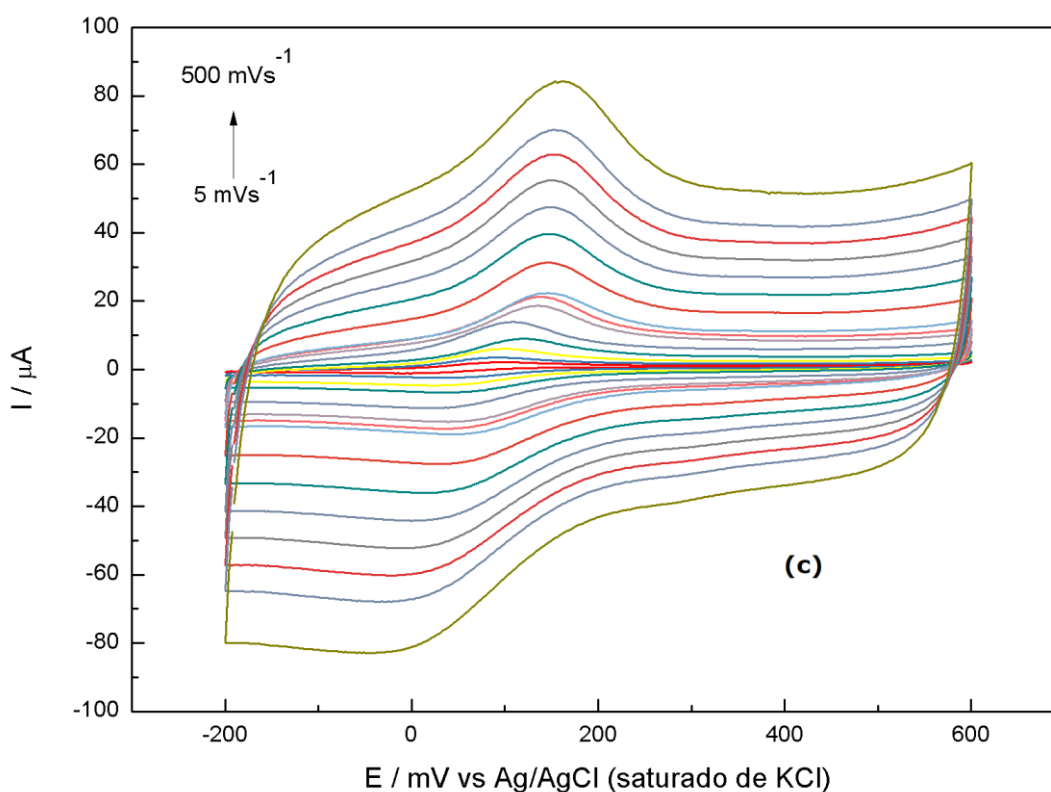
Os voltamogramas cíclicos dos três eletrodos citados anteriormente foram comparados na Figura 17 e observou-se que mesmo utilizando o ferricianeto de potássio como sonda eletroquímica nos primeiros experimentos e ferroceno nos demais experimentos, os resultados são similares e a morfologia dos voltamogramas cíclicos também se mantém similar.

Na Figura 17 (a), onde se utilizou o eletrodo de carbono pirolítico com a sonda eletroquímica ferricianeto, é possível observar a oxidação para ferricianeto $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e a redução da espécie para ferrocianeto $[Fe(CN)_6]^{4-}$, cada uma das reações sendo visualizadas por meio dos picos presentes no voltamograma cíclico e assim ilustrando a reversibilidade dessa sonda eletroquímica.

Já na Figura 17 (b) e na Figura 17 (c), utilizando eletrodo impresso e eletrodo de óxido de grafeno, respectivamente na presença da sonda eletroquímica ferroceno, foi possível observar a oxidação do ferroceno para o cátion-radical ferrocênio e a redução dessa espécie novamente para o ferroceno caracterizando sua reversibilidade, como é possível notar nos voltamogramas cíclicos por conta da presença de dois picos, sendo um deles correspondente a oxidação e outro a redução. Como já se foi citado anteriormente, a reversibilidade é uma característica que está presente nas sondas redox desse trabalho e esse comportamento foi visualizado com três materiais de carbono utilizados como eletrodos de trabalho da célula eletroquímica.

Figura 17 – (a) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono pirolítico com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura (b) Voltamograma cíclico do eletrodo impresso com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura (c) Voltamograma cíclico do eletrodo de óxido de grafeno com espécies eletroativas no pico de oxidação e redução em diferentes velocidades de varredura.





Fonte: elaborada pela autora, 2019

Uma segunda etapa para o estudo da cinética eletroquímica dessas reações foi realizar a regressão linear com os valores de corrente de pico e velocidades de varredura de potenciais. Essa análise de dados é observada em diversos trabalhos da área, pois com ela é possível extrair informações a respeito da transferência eletrônica e a eventual influência de transporte de massa durante o processo. Neste sentido, tomando o potencial de pico analisados nos processos anódicos e catódicos, construiu-se a Figura 18 com a corrente de pico em função da velocidade de varredura de potenciais, sendo estas correntes de pico as de oxidação e de redução separadamente.

Para melhorar a compreensão desta análise realizou-se a divisão das velocidades de varredura de potenciais do carbono pirolítico na presença da sonda eletroquímica ferricianeto de potássio, observada na Figura 10, por três faixas que foram variadas dentro de valores previamente determinados. Essas faixas de velocidades de varredura foram separadas entre velocidades baixas (5 mVs^{-1} até 50 mVs^{-1}), médias (70 mVs^{-1} até 200 mVs^{-1}) e altas (250 mVs^{-1} até 500 mVs^{-1}).

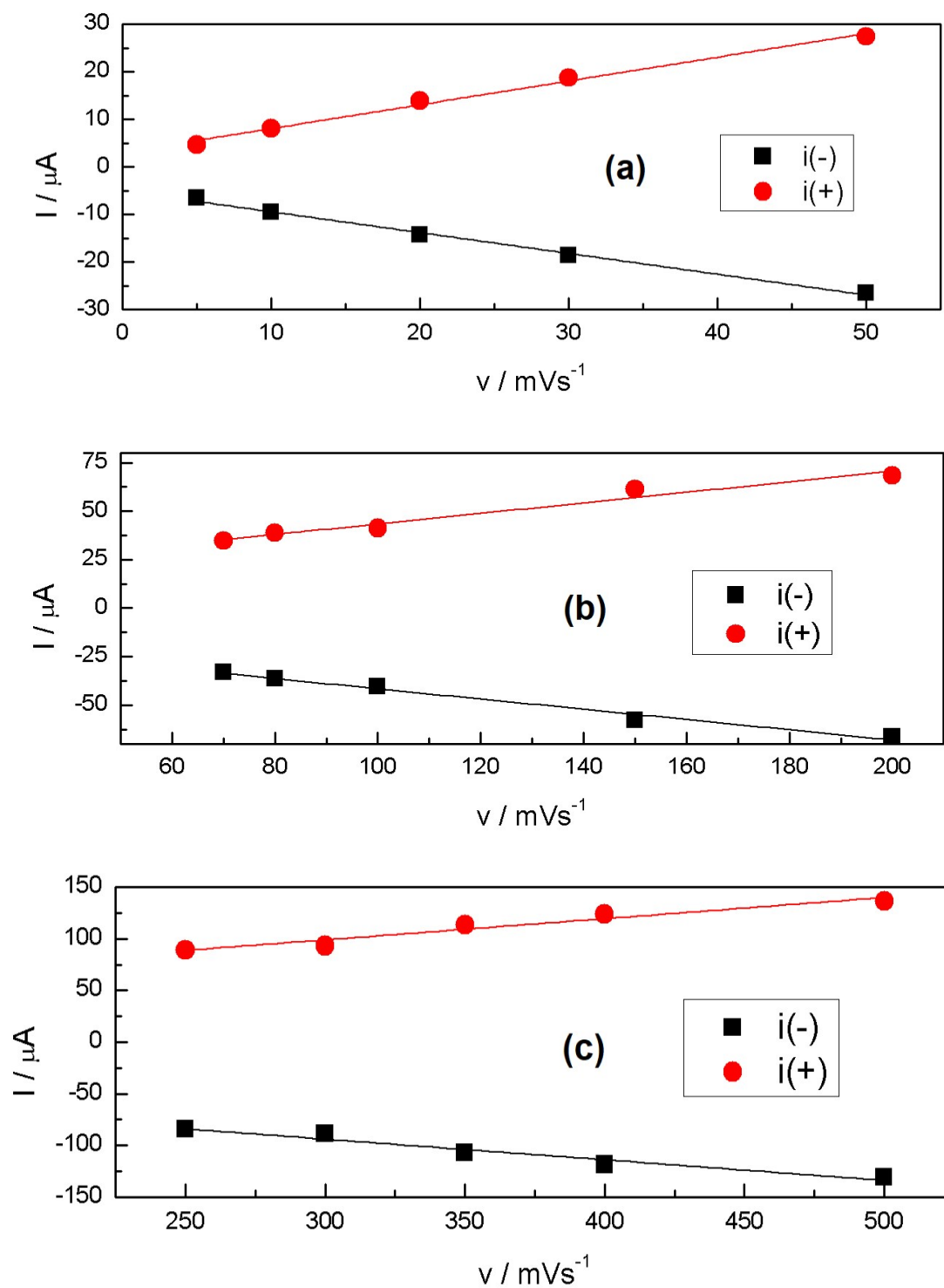
A corrente de pico pode variar linearmente com a velocidade de varredura dos potenciais, indicando que a etapa determinante da reação de oxidação ou redução seja

a transferência de elétrons ou ainda a corrente de pico pode variar com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que para que a transferência eletrônica ocorra, o transporte de massa é a etapa que vai determinar esse processo. De qualquer maneira, considerou-se que a difusão é o processo sempre presente, uma vez que outros fenômenos de transporte como a convecção e a migração foram minimizados, com a ausência de agitação e o uso de um eletrólito suporte concentrado, respectivamente.

Na literatura não é comum uma análise mais detalhada do comportamento dessa sonda eletroquímica em materiais de carbono, pois apresentam uma abordagem muito mais ampla. Utilizam-se de uma longa faixa de velocidade e não é realizada nenhuma análise em faixas de velocidade mais restritas, a fim de correlacionar melhor esses resultados, havendo a possibilidade de se observar na maioria dos casos um comportamento gráfico que poderá não se aproximar dos resultados experimentais. Por outro lado, a resposta dependente da superfície ainda pode ser incerta. Assim, Kamoshida et al. (2019), investigaram espectroscopicamente espécies intermediárias adsorvidas usando ferricianeto sobre diamante dopado com boro com terminações hidrofílicas e hidrofóbicas. Assim foi possível observar que as bandas de espécies adsorvidas enfraquecidas, indicando que os grupos funcionais de oxigênio inibiram especificamente a adsorção das espécies intermediárias.

Os estudos sobre a variação das velocidades de varredura de potenciais se repetiram por todas as outras análises a fim de manter um padrão que possibilitasse uma comparação de resultados. Assim obteve-se uma sequência de valores para as correntes e potenciais do processo de oxirredução que ocorreu com a sonda eletroquímica ferricianeto de potássio. Para a análise desses dados foi realizada a regressão linear apresentada na Figura 18 e utilizou-se do coeficiente de determinação de cada equação para relacionar as variáveis corrente de pico e velocidade de varredura de potenciais como um indicativo prévio de como o processo de oxirredução foi determinado e como o coeficiente angular se comportou ao longo de todas as faixas de velocidade.

Figura 18 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo de carbono pirolítico na presença de ferricianeto, onde as correntes foram postas em função das velocidades de varredura (i_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas.



Fonte: elaborado pela autora, 2019

Após a linearização de corrente de pico versus velocidade de varredura de potencial foi possível obter as suas equações da reta e assim observar seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). As equações foram dispostas na Tabela 1 para melhor comparação dos dados.

Observou-se maior R^2 nas regressões lineares com faixas de velocidade menores, se aproximando mais do valor 1. Esse fator permite afirmar que há forte correlação entre a corrente de pico e velocidades mais baixas (a), ou seja, as reações de oxidação e redução entre as velocidades de varredura de potencial de 5 mVs^{-1} e 50 mVs^{-1} estão sendo determinadas por transferência eletrônica. Isso quer dizer que em velocidades mais baixas as espécies eletroativas apenas se aproximam da interface do eletrodo por difusão e não há necessidade de uma interação mais específica com a superfície do eletrodo para que essas reações de oxidação e redução ocorram.

Tabela 1 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo de trabalho de carbono pirolítico na presença da sonda eletroquímica ferricianeto.

Equações da reta dos gráficos		
(a)	Oxidação: $y = 3,075 + 0,500x$	$R^2 = 0,989$
	Redução: $y = -5,007 - 0,438x$	$R^2 = 0,993$
(b)	Oxidação: $y = 16,243 + 0,2722x$	$R^2 = 0,958$
	Redução: $y = -15,121 - 0,2643x$	$R^2 = 0,979$
(c)	Oxidação: $y = 37,375 + 0,205x$	$R^2 = 0,932$
	Redução: $y = -34,185 - 0,199x$	$R^2 = 0,938$

Fonte: elaborado pela autora, 2019

Quando se analisa as equações da reta (b) e (c) e seus respectivos R^2 nota-se que os valores apresentam uma forte correlação. No entanto o coeficiente angular das retas muda significativamente. Isso poderia indicar que a constante de velocidade da reação está variando.

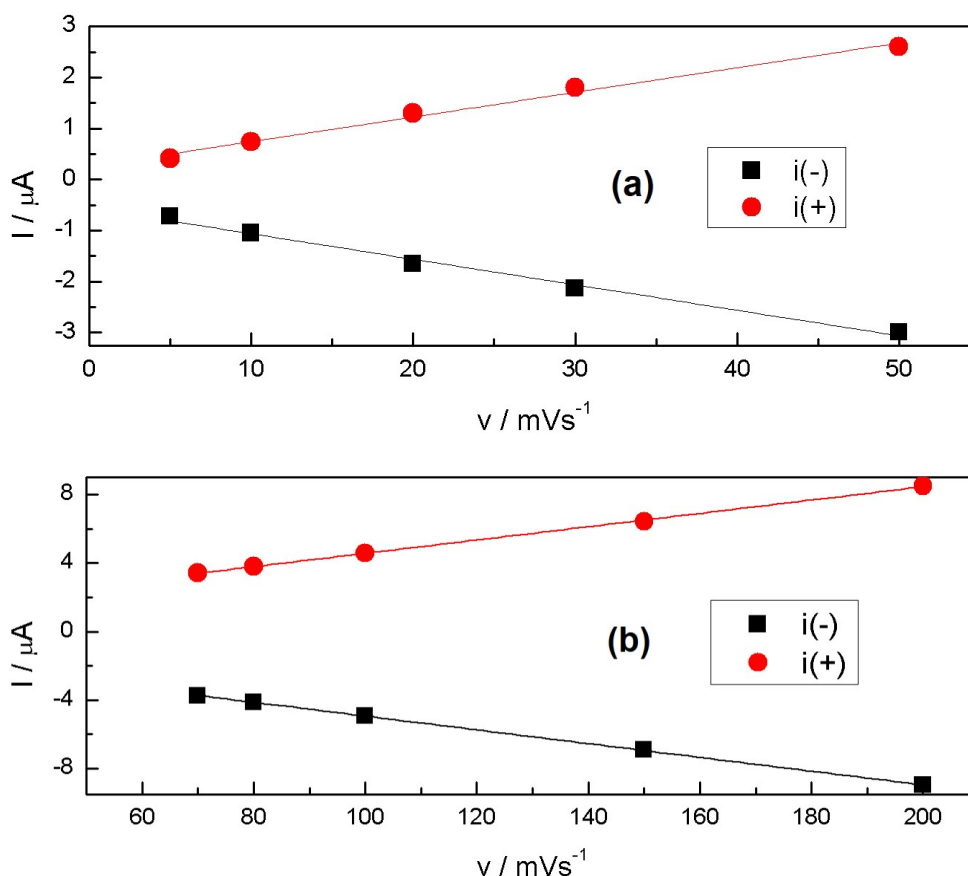
Logo, percebe-se que conforme se aumenta a velocidade de varredura de potencial, a constante de velocidade da reação diminui, mostrando que a cinética eletroquímica está sendo afetada pelo transporte de massa das espécies eletroativas da superfície do eletrodo para o seio da solução. Nessa etapa a velocidade está afetando diretamente a reação de oxirredução, as espécies eletroativas estão interagindo mais fortemente com a superfície do eletrodo, mudando o fluxo de espécies

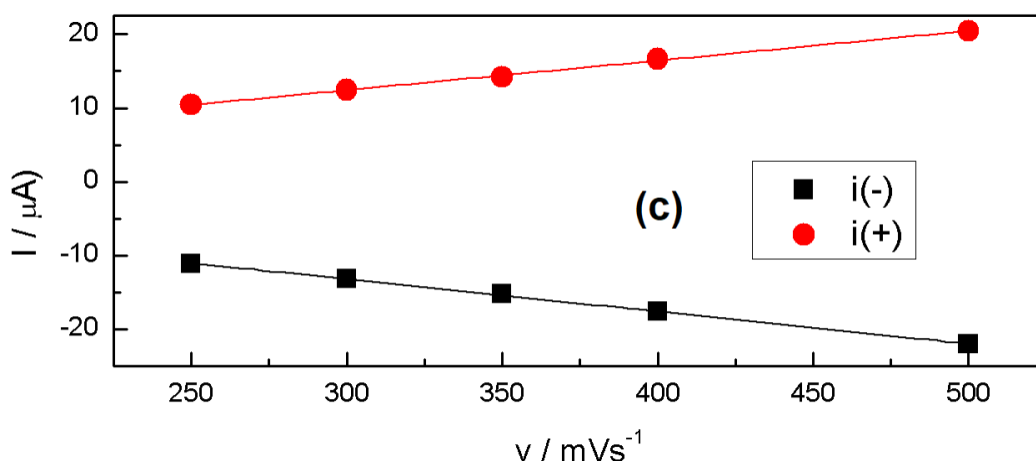
oxidadas e reduzidas na interface do eletrodo e assim aumentando sua corrente de pico.

Em seguida utilizando o eletrodo impresso com a presença de outra sonda eletroquímica (ferroceno), o mesmo procedimento de separações de velocidades por faixas de velocidades de varredura baixas (5 mVs^{-1} até 50 mVs^{-1}), médias (70 mVs^{-1} até 200 mVs^{-1}) e altas (250 mVs^{-1} até 500 mVs^{-1}) anteriormente citado foi mantido com a finalidade de um comparativo para certificar que a repetibilidade do comportamento iria ocorrer. Após as varreduras, uma série de valores de corrente de pico e potenciais na oxirredução foram gerados.

Na Figura 19, foram utilizados os mesmos procedimentos para construção da Figura 18, onde utilizou-se a regressão linear para tratamento dos dados e a corrente foi posta em função da velocidade de varredura de potenciais, sendo estas correntes de pico de oxidação e de redução separadamente.

Figura 19 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo impresso na presença de ferroceno, com as correntes de pico em função das velocidades de varredura (I_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas.





Fonte: elaborada pela autora, 2019

Para uma melhor visualização e interpretação dos dados, as equações da reta da Figura 19 e seus respectivos R^2 foram dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo impresso na presença da sonda eletroquímica ferroceno.

Equações da reta dos gráficos		
(a)	Oxidação: $y = 0,257 + 0,048x$ Redução: $y = -0,562 - 0,049x$	$R^2 = 0,989$ $R^2 = 0,987$
(b)	Oxidação: $y = 0,675 + 0,038x$ Redução: $y = -0,912 - 0,040x$	$R^2 = 0,999$ $R^2 = 0,999$
(c)	Oxidação: $y = 0,366 + 0,401x$ Redução: $y = -0,044 - 0,043x$	$R^2 = 0,997$ $R^2 = 0,999$

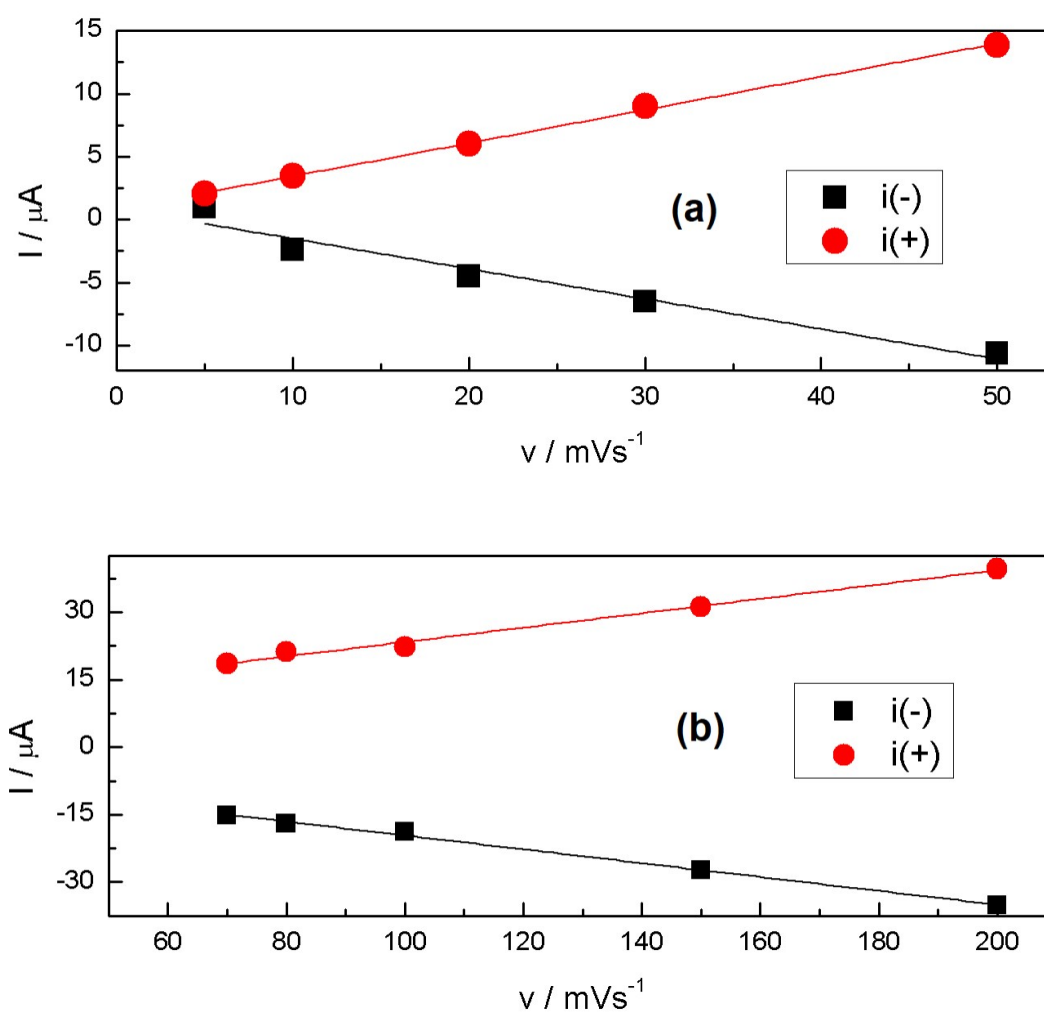
Fonte: elaborada pela autora, 2019

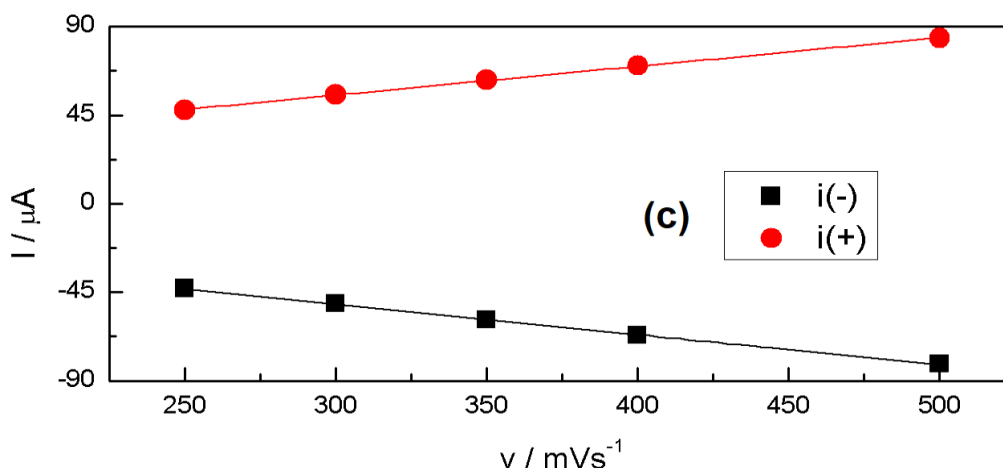
Novamente, quando se analisa os valores de R^2 das equações (a), (b) e (c), nota-se uma forte correlação entre corrente de pico e a velocidade de varredura dos potenciais pois os valores são bem próximos de 1. Esse fator expressa que o processo está sendo governado por transferência eletrônica. Já quando se observa as equações das retas, para os conjuntos de dados (a) e (b) é possível perceber uma diferença menor entre os coeficientes angulares, isso demonstra que para o caso da oxidação e da redução do ferroceno a variação na tangente é menor e assim uma variação na constante de velocidade é menos acentuada. No entanto, para os conjuntos de dados em (c), quando comparado com (a) e (b), a tangente aumenta quase 10 vezes,

indicando que para velocidades de varredura de potenciais mais altas alguma mudança no mecanismo de reação pode ter ocorrido.

A Figura 20, apresenta a correlação entre corrente de pico de oxidação e redução para o eletrodo de óxido de grafeno em função da velocidade de varredura dos potenciais e suas respectivas regressões lineares.

Figura 20 – Regressão linear utilizando dados da varredura com eletrodo de óxido de grafeno na presença de ferroceno, com as correntes de pico em função das velocidades de varredura (i_p vs v). (a) correntes da oxirredução em função de velocidades mais baixas (b) correntes da oxirredução em função das velocidades médias (c) correntes da oxirredução em função das velocidades mais altas.





Fonte: elaborada pela autora, 2019

Os dados de equações das retas de (a), (b) e (c) foram dispostos na Tabela 3 com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Tabela 3 – Equações da reta das regressões lineares de (a), (b) e (c) com seus respectivos R^2 utilizando o eletrodo de trabalho de óxido de grafeno na presença da sonda eletroquímica ferroceno.

Equações da reta dos gráficos		
(a)	Oxidação: $y = 0,808 + 0,263x$	$R^2 = 0,989$
	Redução: $y = -0,871 - 0,238x$	$R^2 = 0,986$
(b)	Oxidação: $y = 7,429 + 0,159x$	$R^2 = 0,967$
	Redução: $y = -4,192 - 0,153x$	$R^2 = 0,985$
(c)	Oxidação: $y = 11,383 + 0,146x$	$R^2 = 0,985$
	Redução: $y = -4,802 - 0,154x$	$R^2 = 0,823$

Fonte: elaborada pela autora, 2019

Analisando a equação da reta (a), (b) e (c) e seus respectivos valores de R^2 , nota-se que em todas as faixas de velocidades de varredura de potenciais os valores de R^2 encontram-se próximos de 1. Isso demonstra que independente da velocidade de varredura de potenciais a correlação entre corrente de pico e velocidade de varredura é muito forte.

Conforme essa velocidade aumenta (b) e (c), a constante de velocidade é ligeiramente diminuída, podendo indicar uma mudança no mecanismo da reação de oxidação e redução do ferroceno sobre o eletrodo de grafeno. Eventualmente o transporte de massa das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo passa a ser determinante para o processo.

No entanto, como foi citado anteriormente, os mediadores de esfera externa não dependem da superfície do eletrodo para que a reação de oxirredução ocorra, já que as espécies ativas se aproximam do eletrodo através da difusão. Com a junção dos dados, pode-se observar que os dados obtidos, quando comparados aos da literatura, podem classificar de maneira muito generalizada ferroceno como um mediador de esfera externa; uma vez esse comportamento é diretamente dependente da faixa de velocidade na qual se é trabalhada.

Com esses resultados, fica mais claro que se a voltametria cíclica for realizada em uma ampla faixa de velocidades, o comportamento observado será um comportamento geral, dando a falsa impressão de linearidade presente no todo por conta do grande número de pontos escolhidos para construção da reta. Quando há uma maior divisão entre os valores de velocidade que a voltametria cíclica é realizada, esse aspecto muda e é claramente visível na análise dos dados anteriormente citados nesse trabalho, podendo ser replicável e comparado em diferentes materiais de carbono.

6 CONCLUSÃO

Os experimentos desse trabalho mostram que estudos eletroquímicos utilizando voltametria cíclica e as sondas eletroquímicas ferricianeto de potássio e ferroceno apresentaram que o mecanismo de reação de oxidação e redução dessas espécies é facilmente associado a transferência eletrônica em velocidades de varredura mais baixas, ao passo que em velocidades mais altas pode se inferir a mudança no mecanismo; i.e. o processo depende, eventualmente, do transporte de massa.

Os valores de R^2 mostram uma forte correlação entre corrente de pico e velocidade de varredura, mas os valores dos coeficientes angulares mostram que as constantes de velocidade mudam, indicando que o mecanismo de reação pode estar sendo afetado.

Em comparação com estudos previamente reportados na literatura, a transferência eletrônica, estritamente, só é observada em velocidades de varreduras mais baixas. Sendo que quem velocidades de varredura de potenciais médias e altas, essa transferência eletrônica é provavelmente afetada pelo transporte de massa de espécies eletroativas.

Foi observado que essa outra componente que determina o processo de oxirredução em velocidades de varredura de potencial altas é a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo (i.e. difusão), visto que com o aumento

de velocidade de varredura de potencial, o tempo de interação entre os íons presentes na interface do eletrólito e a interface do eletrodo de trabalho utilizado diminui. Isso faz com que as espécies eletroativas não consigam estar presentes em uma concentração suficiente para serem adsorvidas na superfície do eletrodo, por isso, os valores de corrente, independente da variação de velocidade de varredura de potenciais, e a linearidade em velocidades baixas, médias e altas não se mantêm constantes.

O ferroceno é classificado como uma sonda eletroquímica de esfera externa, mas por meio da análise de dados que foram obtidos, nos experimentos reunidos nesse trabalho, é possível confrontar essa classificação.

Em superfícies heterogêneas, como os materiais a base de carbono, com rugosidades diferentes, com centros catalíticos irregulares, não é comum se pensar em como uma reação eletroquímica pode ocorrer de forma específica ou ainda em qual parte do eletrodo essa reação pode estar ocorrendo de maneira mais “rápida”. O que se observa experimentalmente é equivalente a uma somatória de efeitos e que a individualização de técnicas como a voltametria permite observar somente um processo global.

Desta maneira, uma tentativa de responder a essas questões é o uso de sondas eletroquímicas e comparar os resultados obtidos com resultados da literatura; mesmo que as condições experimentais sejam bastantes diversificadas. Assim, não é comum análises mais detalhadas usando como base equações conhecidas da eletroquímica, como o a equação de Butler-Volmer, Randles-Sevcik ou Cottrell, pois estas foram elaboradas seguindo um modelo teórico que nem sempre está alinhado com as condições experimentais propostas por vários autores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTO, F. N.; CARAMORI, P. A.; ANDRE, D. V. **Ferrocene**: 50 Years of Transition Metal Organometallic Chemistry — From Organic and Inorganic to Supramolecular Chemistry. *ChemInform*, v. 35, n. 43, 1 out. 2004.

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B., **Honeycomb Carbon**: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 2009

ATKINS, P.W., **Electrode Dynamics**. Oxford University Press, Oxford. 4th ed., 1990.

BAGOTSKY, V.S., **Fundamentals of Eletrochemistry**. Wiley & Sons, Hoboken. 2nd ed., 2006.

BANKS, C.E., et al. **Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes**: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chemical Communications*, n. 7, p. 829–841, 2005.

BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. **Exploring the electrocatalytic sites of carbon nanotubes for NADH detection**: an edge plane pyrolytic graphite electrode study, *Analyst*, vol. 130, no. 9, p. 1232, 2005.

BARD, A.J.; FAUKNER, L.R., **Electrochemical Methods**: Fundamentals and Applications. Wiley & Sons, Hoboken. 2nd ed., 2001.

BATTERJEE, S. M.; MARZOUK, M. I.; AAZAB, M. E. **The electrochemistry of some ferrocene derivatives**: redox potential and substituent effects. p. 291–297, 2003.

BROWNSON, D.A.C., BANKS, C.E. **Graphene electrochemistry**: an overview of potential applications. *Analyst*, 135, 2768–2778, 2010.

BURGESS, J. **Kinetics and mechanisms**: redox reactions. Woodhead Publishing, p. 153–169, 1999.

CABRAL, M.F.; BARRIOS, J.D.; et al. **Computational, electrochemical, and spectroscopic, studies of acetylcholinesterase covalently attached to carbon nanotubes**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 103, 2013.

CAMARGOS, J.S.F.; SEMMER, A.O.; SILVA, A.N. **Características e Aplicações do Grafeno e do Óxido de Grafeno e as Principais Rotas para Síntese**. The Journal of Engineering and Exact Sciences, v.3, 2017.

CARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R. **Catalytic and electrocatalytic oxidation of organic substrates**. Cerium as oxidant. v. 23, n. 3, p. 331–337, 2000.

CASTRO, K. L. S. **Electrochemical Response of Glassy Carbon Electrodes Modified using Graphene Sheets of Different Sizes**. International Journal of Electrochemical Science, v. 13, p. 71–87, 2018.

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.

DAMASKIN, B.; PETRI, O. **Fundamentos Da Electroquímica Teórica**, 1985.

DONG, L.-X.; CHEN, Q. **Properties, synthesis, and characterization of graphene**. Frontiers of Materials Science in China, v. 4, n. 1, p. 45–51, 2010.

DESMOND, D.; LANE, B.; ALDERMAN, J.; HALL, G.; ALVAREZ ICAZA, M.; GARDE, A.; RYAN, J.; BARRY, L.; SYEHLA, G.; ARRIGAN, D. W. M., SCHNIFFNER, L. **An ASIC-based system for stripping voltammetric determination of trace metals**. Sens. Actuators, B34, 466, 1996.

DREYER, D. R.; RUOFF, R. S.; BIELAWSKI, C. W. **From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future**. Angewandte Chemie - International Edition, v. 49, n. 49, p. 9336–9344, 2010.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. **The chemistry of graphene oxide**. Chem. Soc. Rev., v.39, p.228-240. 2010

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

FRYARS, S.; LIMANTON, E.; GAUFFRE, F. Diffusion of redox active molecules in deep eutectic solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2017.
GAGNÉ, R.R.; KOVAL, C.A.; LISENSKY, G.C. **Inorg. Chem.** 1980, 19, 2854-2855. n. 12, p. 2854–2855, 1980.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

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.

GÜNTHER, A.; BILITEWSKI, U. **Characterisation of inhibitors of acetylcholinesterase by an automated amperometric flow-injection system**. Anal. Chim. Acta v. 117, p. 300, 1995.

JENKINS, G. M.; KAMAWAMURA, K.; **Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glass and Char**, Cambridge University Press: Cambridge, 1976.

KAMOSHIDA, N. et al. In situ ATR-IR study of Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redox system on boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 93, p. 50–53, 2019.

KEALY, T. J.; PAUSON, P. L. A. **New Type of Organo-Iron Compound**. *Nature*. v. 168, p. 1039, 15 dez. 1951.

KIM, J.; COTE, L. J.; KIM, F.; YUAN, W.; SHULL, K. R.; HUANG, J., **Graphene oxide sheets at interfaces**. Journal of the American Chemical Society, 2010.
LERF A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI J. **Structure of graphite oxide revisited**. J Phys Chem B. v.102. p.4477–4482. 1998.

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.

LIMA, L. C. DA C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. 2013.

LU, C. et al. **The inclusion complex of ferrocene with a dithiolene functionalized β -cyclodextrin**. Journal of Inclusion Phenomena, v. 43, n. 1–2, p. 19–23, 2002.

MARCUS, R. A. **Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory**. Annual Review of Physical Chemistry, v. 15, n. 1, p. 155–196, 1 out. 1964.

MARCUS, R. A.; SUTIN, N. **Electron Transfers in Chemistry and Biology**. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics, v. 811, n. 3, p. 265–322, 1985.

MATOS, C.F. **Materiais Nanocompósitos Multifuncionais Formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. Tese de Doutorado, UFPR, 2015.

MATSUE, D.; EVANS, D.; OSA, T. KOBAYASHI, N. **Electron-Transfer Reactions Associated with Host-Guest Complexation. Oxidation of Ferrocenecarboxylic Acid in the Presence of betaCyclodextrin**, J. Am. Chem. Soc., vol. 107, no. 4, pp. 3411–3417, 1985.

MAYER, M.; GERINCH, M.; KUENNECKE, W.; BILITEWSKI, U. **Automated determination of lactulose in milk using an enzyme reactor and flow analysis with integrated dialysis**. Anal. Chim. Acta.,n. 37, p. 324, 1996.

MCALERNON, P.; Slater, J. M. **Behaviour of Hydroquinone at Surface Active Screen-printed Carbon Electrodes**. Anal. Proc.n.31, p. 365, 1994.

MCCREERY, R.L., BARD, A.J. **Electroanalytical Chemistry**. New York, v. 17,p. 221-374, 1991

MCQUILLAN, A. J.; REID, M. R. **Cyclic voltammetric studies of a thionine coated pyrolytic graphite electrode**. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 194, n. 2, p. 237–245, 1985.

NAIR, R. R. et al. **Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene**. Science, v. 320, n. 5881, p. 1308 LP-1308, 6 jun. 2008.

NEUHOLD, C. G. et al. **Thick film voltammetric sensors for trace copper based on a cation-exchanger-modified surface**. Talanta, v. 42, n. 11, p. 1791–1798, 1995.

NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2009.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. **Electric field effect in atomically thin carbono films**. Science, 2004.

OGUDE, A. N.; BRADLEY, J. D. **Ionic conduction and electrical neutrality in operating electrochemical cells.** Journal of Chemical Education, v. 71, n. 1, p. 29-34, 1994.

PACCA, A. L. J. et al. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, ISSN-e 2175-7941, vol. 20, n. 2, p. 151-167, 2003.

PALITEIRO, C.; GOODENOUGH, J. B. **The Reduction of Oxygen on Pyrolytic graphite.** v. 233, p. 147–159, 1987.

PEREIRA, C. M. P.; VENZKE, D.; TROSSINI, G. H. G. **Síntese de heterociclos bioativos derivados do ferroceno.** Química Nova, v. 36, n. 1, p. 143–152, 2013.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry.** 1993.

HART, J. P.; WRING, A. S. **Screen-printed voltammetric and amperometric electrochemical sensors for decentralized testing.** Electroanalysis, v. 6, n. 8, p. 617–624, 11 jun. 2018.

RANDIN, J. P.; YEAGER, E. **Differential capacitance study on the edge orientation of pyrolytic graphite and glassy carbon electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 58, n. 2, p. 313–322, 1975.

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.

SODRÉ, F. **Química de Solos: Uma introdução.** jan. 2012.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. **Produção, propriedades e potencial do grafeno.** Carbon. 2010, vol. 48: 2127- 2150.

SZABO, T.; BERKESI, O.; FORGO, P.; JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DEKANY, I. **Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides.** Chem. Mater., v. 18, p. 2740–2749. 2006.

TICIANELLI, A. E.; GONZALES, R. E. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações.** 2. Ed. – São Paulo, 2005.

THAYER, J. S. **Organometallic Chemistry: A Historical Perspective**. Academic Press. v. 13, p. 1–45, 1975.

WANG, J. **Analytic Electrochemistry**. 2.ed, 2000, p. 113-114

WANG, L. Z.; ZHANG, Y. T. **Elevated Aflatoxin Exposure and Increased Risk of Hepatocellular Carcinoma**. Fenxi Huaxue. v. 24, p. 285, 1996.

WANG, L. Z.; ZHANG, Y. T. **Measurements of interdiffusion in compositionally modulated amorphous Ni/Si multilayers by in situ X-ray diffraction**. Fenxi Huaxue, v. 22, p. 1185, 1994.

WANG, J.; TIAN, B. **Screen-printed electrodes for stripping measurements of trace Mercury**. Anal. Chem. v. 65, p. 1529, 1993.

WOODWARD, R. B.; ROSENBLUM, M.; WHITING, M. C. **A New Aromatic System**. Journal of the American Chemical Society, v. 74, n. 13, p. 3458–3459, 1 jul. 1952.

XIONG, L. et al. **Voltammetry at graphite electrodes: The oxidation of hexacyanoferrate (II) (ferrocyanide) does not exhibit pure outer-sphere electron transfer kinetics and is sensitive to pre-exposure of the electrode to organic solvents**. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 144–149, 2011.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S., **Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications**. Advanced materials, 2010.