



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS FACULDADE  
DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO AMPLA  
UFGD/UFCAT/UEG**

**“COMPÓSITOS DE GRAFENO AMASSADOS DECORADOS POR  
NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: VIABILIDADE DE  
APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS”**

**Leticia Machado Alencar**

Dourados-MS  
2022



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS FACULDADE**  
**DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO AMPLA**  
**UFGD/UFCAT/UEG**

**“Compositos de grafeno amassados decorados por nanopartículas de metais de  
transição: viabilidade de aplicação como sensores eletroquímicos”**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Química – Doutorado em Química em  
Associação – da Universidade Federal da  
Grande Dourados para a obtenção de título de  
Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cauê Alves Martins.

Coorientador: Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues  
de Souza.

**Leticia Machado Alencar**

Pós-graduanda

**Cauê Alves Martins**

Orientador

**Victor Hugo Rodrigues de Souza**

Coorientador

Dourados - MS  
2022



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS FACULDADE  
DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO AMPLA  
UFGD/UFCAT/UEG

### Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer **APROVADO**, para a tese intitulada: “**COMPÓSITOS DE GRAFENO AMASSADOS DECORADOS POR NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: VIABILIDADE DE APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**”, de autoria de Leticia Machado Alencar, apresentada ao Programa de Pós-graduação Doutorado em Associação Ampla UFGD/UFCAT/UEG, da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Cauê Alves Martins (Orientador-UFMS)  
Presidente da Banca Examinadora

Prof. Dr. Magno Aparecido Gonçalves Trindade  
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Tiago André Denck Colman  
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Edson Nossol Membro  
Examinador (UFU)

Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva  
Membro Examinador (FURB)

Dourados/MS, 02 de junho de 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A368c Alencar, Leticia Machado

Compósitos de grafeno amassados decorados por nanopartículas de metais de transição: viabilidade de aplicação como sensores eletroquímicos [recurso eletrônico] / Leticia Machado Alencar. -- 2022.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Cauê Alves Martins.

Coorientador: Victor Hugo Rodrigues de Souza.

Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2022.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. crumpled graphene. 2. sensores eletroquímicos. 3. nanopartículas. 4. grafeno. 5. peróxido de hidrogênio. I. Martins, Cauê Alves. II. Souza, Victor Hugo Rodrigues De. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

## **AGRADECIMENTOS**

O caminho percorrido não foi fácil e nem será fácil, mas foi e será gratificante. Agradeço primeiramente a Deus, pois Ele é o centro de tudo e para tudo em minha vida e secundamente agradeço aos meus orientadores Cauê Alves Martins e Victor Hugo Rodrigues de Souza pela orientação, apoio, confiança e pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho. Quero expressar o meu reconhecimento e admiração pela competência profissional dos dois e minha gratidão pela paciência e por serem profissionais extremamente qualificados.

Agradeço a minha mãe Roseli de Oliveira Machado, heroína que me deu apoio, amor e incentivo nas horas difíceis de desânimo e cansaço. Ao meu pai Luiz Rosa de Alencar, que me fortaleceu e não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Ao meu esposo, melhor amigo e companheiro de todas as horas, Eduardo Arnhold, pelo carinho e compreensão.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa ERG (Electrochemistry Research Group) e GDAM (Grupo de Design e Aplicação de Materiais), pelo apoio nas horas de desespero e auxílio direto e indireto ao trabalho desenvolvido.

Ao Programa de Pós-Graduação Doutorado em Química Associação UEG/UFGD/UFCAT quero deixar uma palavra de agradecimento por todo ambiente inspirador e pela oportunidade de concluir o doutorado. À CAPES e ao INCT pela bolsa concedida.

Agradeço também a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

## RESUMO

Os materiais a base de grafeno têm grande potencial para diversas aplicações como em dispositivos de armazenamento de energia, eletrodos flexíveis para células fotovoltaicas, sensores, nanocompósitos, entre outros. A estrutura do grafeno influencia diretamente no desempenho do material e a produção de materiais 3D à base de grafeno é uma alternativa para manter as propriedades intrínsecas do grafeno 2D e melhorar outras propriedades como a área de superfície específica, porosidade, propriedades mecânicas, etc. Neste sentido, foram sintetizados compósitos a base de grafeno 3D (*crumpled graphene*, CG) mantendo a elevada área ativa e minimizando o comportamento de agregação do material. E para obter efeito sinérgico há a síntese de compósitos, onde o grafeno atua como substrato para imobilizar outros componentes como nanopartículas inorgânicas, alterando as propriedades eletroquímicas da nanoestrutura do carbono. Para a síntese, foi adotada a estratégia de compressão capilar assistida por aerossol que resulta em nanopartículas de metais de transição conectadas diretamente ao CG. A nanoestrutura de carbono controla a nucleação e o crescimento de nanopartículas durante a compressão capilar, tornando as estruturas carbonáceas um dos principais focos de pesquisas para desenvolver materiais para diversas aplicações tecnológicas, tais como sensores eletroquímicos. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar nanoestruturas de grafeno amassado decoradas com nanopartículas de metais de transição, como cobre, paládio e níquel, explorando sua promissora aplicação como um eletrocatalisador eficiente na detecção eletroquímica de peróxido de hidrogênio, glicerol, cafeína. A síntese do CG com os diferentes precursores metálicos foi realizada em uma única etapa usando um forno tubular horizontal, em um processo de spray pirólise. Os materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X e análise termogravimétrica em que se verificou a morfologia atribuída ao grafeno amassado e a presença das nanopartículas dos metais recobrando a superfície do material carbonáceo. Além disso, foram realizadas medidas eletroquímicas para investigação de propriedades eletrocatalíticas dos sensores pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. O nanocompósito de CG:Cu 1:5 apresentou boa sensibilidade e linearidade nas curvas de respostas para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com o limite de detecção e sensibilidade de 0,64 μmol L<sup>-1</sup> e 0,37 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivamente. O compósito de Pd/CG apresentou sensibilidade para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol de 0,742, 0,848 e 8,24x10<sup>-4</sup> A L mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivamente. E os nanocompósitos de CG:Ni-Acet e CG:Ni-Nit apresentaram uma excelente atividade electrocatalítica na oxidação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a sensibilidade de 0,357 e 0,317 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Além disso, os compósitos sintetizados são reprodutíveis, seletivos, estáveis e apresentam rápida resposta electroquímica.

**Palavras-chave:** crumpled graphene; sensores electroquímicos; nanopartículas; grafeno; peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

Graphene-based materials have great potential for a myriad of applications such as energy storage devices, flexible electrodes for photovoltaic cells, sensors, and nanocomposites, among others. The structure of graphene directly influences the performance of the material and the production of 3D graphene-based materials is an alternative to retain the intrinsic properties of 2D graphene and improve other properties such as specific surface area, porosity, mechanical properties, etc. In this sense, nanocomposites based on 3D graphene (crumpled graphene, CG) were synthesized, maintaining the high active area and minimizing the material's aggregation behavior. The synthesis of composites is an alternative to achieve a synergistic effect, where graphene acts as a substrate to immobilize other components such as inorganic nanoparticles, improving the electrochemical properties of the carbon nanostructure. The aerosol-assisted capillary compression strategy adopted to synthesize the composites results in transition metal nanoparticles directly connected to the CG. The carbon nanostructure controls the nucleation and growth of nanoparticles during capillary compression, making carbonaceous structures one of the main research focuses to develop materials for various technological applications, such as electrochemical sensors. In this context, the goal of this work was to synthesize and characterize crumpled graphene nanostructures decorated with nanoparticles of transition metals, such as copper, palladium, and nickel, exploring its promising application as an efficient electrocatalyst in the electrochemical detection of hydrogen peroxide, glycerol, caffeine. The synthesis of CG with the different metallic precursors was carried out in a single step using a horizontal tube furnace, in a spray pyrolysis process. The materials obtained were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray excited photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis in which the morphology attributed to the crumpled graphene and the presence of metal nanoparticles covering the surface of the carbonaceous material were verified. In addition, electrochemical measurements were performed to investigate the electrocatalytic properties of the sensors by the techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The 1:5 CG:Cu nanocomposite showed good sensitivity and linearity in the response curves for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, with detection limit and sensitivity of 0.64 μmol L<sup>-1</sup> and 0.37 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. The Pd/CG composite showed sensitivity for the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, caffeine and glycerol of 0.742, 0.848 and 8.24x10<sup>-4</sup> A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. And the CG:Ni-Acet and CG:Ni-Nit nanocomposites showed excellent electrocatalytic activity in the

oxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with the sensitivity of 0.357 and 0.317 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, respectively. In addition, the synthesized composites are reproducible, selective, stable and have a rapid electrochemical response.

**Keywords:** crumpled graphene; electrochemical sensors; nanoparticles; graphene; hydrogen peroxide.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- CDV** – Deposição química de vapor (do inglês, *chemical vapor deposition*)
- GO** – Óxido de grafeno (do inglês, *graphene oxide*)
- CG** – Grafeno amassado (do inglês, *crumpled graphene*)
- rGO** – Óxido de grafeno reduzido (do inglês, *reduced graphene oxide*)
- CAF** – Cafeína
- NPs** – Nanopartículas
- GIOH** – Glicerol
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- EDS** – Espectroscopia de energia dispersiva
- TEM** – Microscopia eletrônica de transmissão
- XPS** – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X
- FTO** – Substratos de óxido de estanho dopado com flúor
- DRX** – Difração de raios X
- TGA** – Análise termogravimétrica
- VC** – Voltametria cíclica
- ECSA** – Área superficial eletroquimicamente ativa (do inglês, *electrochemically active surface area*)
- LD** – Limite de detecção
- LQ** – Limite de quantificação
- S** – Sensibilidade
- AU** – Ácido úrico
- AA** – Ácido ascórbico
- GF** – Espuma de grafeno (do inglês, *graphene foam*)
- PMMA** – Poli(metacrilato de metila) (do inglês, *poly(methyl methacrylate)*)
- PVA** – Álcool polivinílico (do inglês, *polyvinyl alcohol*)
- PDDA** – Poli(cloreto de dialildimetilamônio) (do inglês, *poly(diallyldimethylammonium chloride)*)
- MOF** – Redes metalorgânicas (do inglês, *metal organic frameworks*)
- CGM** – Microesferas de grafeno amassado (do inglês, *crumpled graphene microsphere*)
- CGR** – Grafeno amassado (do inglês, *crumpled graphene*)
- PGF** – Estruturas porosas de grafeno (do inglês, *porous graphene frameworks*)

**CGB** – Bola amassadas de óxido de grafeno reduzido (do inglês, *crumpled reduced graphene oxide ball*)

**PANI** – Polianilina (do inglês, *polyaniline*)

**ITO** – Óxido de estanho e índio (do inglês, *Indium Tin Oxide*)

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. 1** Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. (adaptado da referência [5]).....21
- Figura 1. 2** Representação do método de deposição química de vapor. (a,b) Deposição CVD de filmes de grafeno (Ni-G, b) usando uma espuma de níquel (espuma de Ni, a) como modelo de andaime 3D. (c) Filme de grafeno desenvolvido após o revestimento de uma fina camada do suporte de PMMA (Ni-G-PMMA). (d) GF revestido com PMMA (GF-PMMA) após a remoção da espuma de níquel com solução quente de HCl (ou FeCl<sub>3</sub>/HCl). (e) GF independente após a dissolução da camada de PMMA com acetona. (f) O composto GF/PDMS após a infiltração de PDMS no GF. Todas as barras de escala são 500 μm. (adaptado da referência [11]) .....22
- Figura 1. 3** Representação esquemática do método de síntese de automontagem assistida por um modelo (adaptado da referência [16]).....23
- Figura 1. 4** Representação do método de automontagem via método hidrotérmico. Fotografias de hidrogéis de grafeno após redução hidrotérmica e aerogéis de grafeno após uma etapa de liofilização.(adaptado da referência [18]). .....23
- Figura 1. 5** Representação do método de automontagem induzida por redução química leve. (a) Fotografias do processo de formação dependente do tempo dos hidrogéis com 10 mL de suspensões de GO (2,0 mg mL<sup>-1</sup>) em pH 3 na presença de 0,5 mmol de FeSO<sub>4</sub>. O hidrogel foi preparado em um frasco amostrador cilíndrico com volume de 25 mL. (b) Fotografia da síntese em escala de hidrogéis usando 1000 mL de GO e 50 mmol de FeSO<sub>4</sub>. (adaptado da referência [20]). .....24
- Figura 1. 6** Representação do método de automontagem induzida por agentes reticulantes. (a) Fotos de GO antes e depois do tratamento. (1) GO, (2) rGO e (3) rGO misturado com suspensões de Ca<sup>2+</sup> ( $m_{Ca}/m_{GO}$  é 0,003), bem como os cilindros de rGO tipo gel montados por Ca<sup>2+</sup> com vários  $m_{Ca}/m_{GO}$  (4) 0,005, (5) 0,010, (6) 0,050, (7) 0,100. (b) Fotos dos cilindros rGO tipo gel montados por (8) Ni<sup>2+</sup> e (9) Co<sup>2+</sup> com relação de peso de metal-íon/GO de 0,010. (c) Fotos das amostras Ca<sup>2+</sup>-rGO secas por (10) evaporação natural e liofilização (11) sem reforço com PVA e (12) com reforço de PVA. (adaptado da referência [25]).....25
- Figura 1. 7** Representação do método de impressão 3D. (c) Esquema do processo de fabricação. Seguindo as setas: pós de sílica pirogênica e catalisador (ou seja, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou solução R-F) foram adicionados em suspensões aquosas de GO conforme preparadas. Após a

mistura, obteve-se uma tinta GO homogênea com propriedades reológicas projetadas. A tinta GO foi extrudada através de um microbico imerso em isooctano para evitar a secagem durante a impressão. A estrutura de micro-rede impressa foi seca supercriticamente para remover o líquido. Em seguida, a estrutura foi aquecida a 1050°C sob N<sub>2</sub> para carbonização. Finalmente, o enchimento de sílica foi gravado usando ácido HF. O espaçamento da haste de centro a centro no plano é definido como L, e o diâmetro do filamento é definido como d. (adaptado da referência [30]) .....26

**Figura 1. 8** (A) Imagens de MEV de baixa ampliação e (B) imagens MEV de partículas únicas de alta ampliação. (C) O tamanho médio das partículas diminuiu de cerca de 800 ou 500 nm para 250 nm quando a concentração de GO foi reduzida de 5,0 ou 1,0 mg/mL para 0,2 mg/mL, respectivamente. (adaptado da referência [36]).....27

**Figura 1. 9** (a) Pós de grafenos amassados dispersos em solventes por agitação suave com a mão. (b) Folhas de grafeno agregadas na maioria dos solventes mesmo após sonicação. Os solventes em 1 a 10 são água, metanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, tetra-hidrofurano, tolueno, ciclo-hexano, diclorobenzeno e etilenoglicol, respectivamente. (adaptado da referência [37]) .....28

**Figura 1. 10** Propriedades de dispersão de quatro aditivos de carbono no óleo lubrificante. Dispersão de quatro aditivos de carbono, todos a 0,1% em peso, em PAO4 (A) imediatamente após a sonicação e (B) 20 h após a sonicação. (adaptado da referência [38]) .29

**Figura 1. 11** Ilustração esquemática do procedimento adotado para sintetizar o grafeno amassado. (adaptado da referência [39]) .....30

**Figura 2. 1** Esquema ilustrativo da síntese de óxido de grafeno. ....42

**Figura 2. 2** (a) Representação esquemática da estratégia adotada para obtenção dos compósitos CG:Cu. (b) Fotografia do método de síntese spray pirólise, em destaque é observado a névoa formada pelo nebulizador ultrassônico e o filtro de papel com o material obtido no final do processo. ....43

**Figura 2. 3** Curvas de TGA e derivadas das curvas de TGA do grafite e do GrO. Os termogramas foram obtidos em atmosfera de N<sub>2</sub> com uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>. ....46

**Figura 2. 4** Difractogramas de raio X do grafite e do GrO. ....46

**Figura 2. 5** (a-b) Imagens de MEV do CG puro. Imagens de MEV dos compósitos CG:Cu com proporção 1:1 (c), 1:3 (d), 1:5 (e) e 1:10 (f). ....47

<b>Figura 2. 6</b> Imagens de MEV e mapeamento EDS para CG:Cu 1:3 (a) e espectros EDS para todos os compósitos (b). .....	49
<b>Figura 2. 7</b> Imagens de MET do CG puro (a-b). E CG:Cu 1:3 (c-d).....	50
<b>Figura 2. 8</b> Histograma das NPs à base de cobre no compósito CG:Cu 1:3. ....	51
<b>Figura 2. 9</b> Medidas de DRX dos compósitos de CG:Cu. ....	52
<b>Figura 2. 10</b> (A) espectros XPS de CG puro e CG:Cu 1:5; (B) espectro de XPS C 1s do CG puro; (C) espectro de XPS C 1s do CG:Cu 1:5; (D) espectro de XPS Cu 2p <sub>3/2</sub> do compósito CG:Cu 1:5;.....	53
<b>Figura 2. 11</b> Caracterização eletroquímica dos compósitos: Voltametrias cíclicas em solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> ; .....	55
<b>Figura 2. 12</b> Voltamogramas que mostram a detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na faixa de 0 a 10 mmol L <sup>-1</sup> (a); curva de calibração calculada a partir dos voltamogramas (b); Voltametrias cíclicas em solução tampão fosfato (pH 7,0) a 50 mV s <sup>-1</sup> ; .....	56
<b>Figura 2. 13</b> a) Detecção cronoamperométrica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em solução tampão fosfato (pH 7,0) para todos os compósitos; b) detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na faixa de concentração de 32 a 803 μmol L <sup>-1</sup> ; c) curva analítica calculada a partir de b). ....	57
<b>Figura 2. 14</b> Possível mecanismo para a detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [67,136,137]......	57
<b>Figura 2. 15</b> Resposta de interferentes na presença de glucose, ácido ascórbico e ácido úrico. Potencial aplicado de -0,18V vs Ag/AgCl.....	59
<b>Figura 2. 16</b> Curvas de calibração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adquiridas ao longo de 30 dias usando o mesmo eletrodo. ....	60
<b>Figura 3. 1</b> Imagens de MEV de Pd/CG em (a) e (b); Imagem de MET de Pd/CG (c); Imagens de mapeamento elementar com paládio, oxigênio e carbono (d).....	65
<b>Figura 3. 2</b> (a) Imagem de MEV do compósito Pd/CG obtida por elétrons secundários. (b) Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados do compósito Pd/CG. ....	66
<b>Figura 3. 3</b> (a) Imagem de MET do compósito Pd/CG. (b) Histograma das NPs de Pd no compósito Pd/CG.....	66
<b>Figura 3. 4</b> A estrutura cristalina de compósito Pd/CG medido por DRX. ....	67
<b>Figura 3. 5</b> Caracterização eletroquímica do compósito: (a) Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução tampão fosfato (pH 7,0) a 50 mV s <sup>-1</sup> ; (b) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (c) Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução tampão fosfato (pH 7,0) a 50 mV s <sup>-1</sup> ; (d) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de cafeína; (e)	

Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (f) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de glicerol..... 69

**Figura 3. 6** (a) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $0,19$  a  $1,54 \text{ mmol L}^{-1}$ . (b) curva de calibração da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (c) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de cafeína de  $9,78$  a  $77 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ . (d) curva de calibração da concentração de cafeína. (e) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de glicerol de  $0,97$  a  $7,71 \text{ mmol L}^{-1}$ . (f) curva de calibração da concentração de glicerol..... 71

**Figura 3. 7** Respostas amperométrica de Pd/CG na presença  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cafeína, glucose, KCl e  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicerol. .... 75

**Figura 3. 8** Medida de tempo de resposta do compósito Pd/CG após a adição dos analitos..... 76

**Figura 4. 1** Imagens de MEV do compósito CG:Ni-Acet com proporção 1:1. (a-c) usando detector de elétrons secundários e (d) elétrons retroespalhados. .... 80

**Figura 4. 2** Imagens de MEV do compósito CG:Ni-Acet com proporção 1:3 (A) e (B). Imagem de MEV obtida por elétrons secundários e por elétrons retro espalhados do compósito em (C) e (D)..... 81

**Figura 4. 3** Imagens de MEV do compósito CG:Ni-Nit com proporção 1:1 (a) e (b). Imagem de MEV obtida por elétrons secundários e por elétrons retro espalhados do compósito em (c) e (d). .... 82

**Figura 4. 4** (A) Imagens do mapeamento elementar EDS do compósito CG:Ni-Nit 1:1 com níquel, oxigênio e carbono. (B) Espectro de EDS para o compósito CG:Ni-Acet 1:1. (C) Espectro de EDS para o compósito CG:Ni-Nit 1:1. .... 83

**Figura 4. 5** Estrutura do compósito CG:Ni-Acet 1:3 e CG:Ni-Nit 1:1 medido por DRX. .... 84

**Figura 4. 6** (a) 300 voltametrias cíclicas do compósito CG:Ni-Acet 1:1; (b) corrente de pico anódica de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em função dos ciclos do compósito CG:Ni-Acet 1:1. (c) 300 voltametrias cíclicas do compósito CG:Ni-Nit 1:1; (d) corrente de pico anódica de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em função dos ciclos do compósito CG:Ni-Nit 1:1. Voltametrias cíclicas em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 85

**Figura 4. 7** (A)  $5^\circ$  e  $100^\circ$  Voltamograma cíclico do CG:Ni-Acet 1:1. (C)  $5^\circ$ ,  $100^\circ$  e  $300^\circ$  Voltamograma cíclico do CG:Ni-Nit 1:1. Todas as curvas em solução de KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50$

mV s<sup>-1</sup>. (B) respostas cronoamperometricas do CG:Ni-Acet 1:1. (D) respostas cronoamperometricas do CG:Ni-Nit 1:1 para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 97 a 771 μmol L<sup>-1</sup>. Potencial aplicado de 0,5 V vs Ag/AgCl e solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>..... 86

**Figura 4. 8** Voltamogramas cíclicas para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa de 0 a 10 mmol L<sup>-1</sup> em solução KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 50 mV s<sup>-1</sup> ..... 88

**Figura 4. 9** (a) Resposta cronoamperometrica de CG:Ni-Acet para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 97 a 771 μmol L<sup>-1</sup>. (b) curva de calibração da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (c) Resposta cronoamperometrica de CG:Ni-Nit para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 97 a 771 μmol L<sup>-1</sup>. (d) curva de calibração da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>..... 89

**Figura 4. 10** Detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa de concentração de 97 μmol L<sup>-1</sup> a 1,88 mmol L<sup>-1</sup>, para o compósito de CG:Ni-Nit 1:1 com 100 e 300 ciclos de ativação..... 91

**Figura 4. 11** Resposta de interferentes na presença de ácido úrico (AU), ácido ascórbico (AA) e KCl. (A) CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 100 VC); (B) CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 300 VC); ..... 92

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1. 1</b> Métodos de síntese usados para diferentes tipos de nanomateriais suportados em grafeno. ....	31
<b>Tabela 2. 1</b> Composição da superfície atômica e posições de pico do XPS para amostras de CG puro e CG:Cu 1:5. ....	53
<b>Tabela 2. 2</b> Limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade para todos os compósitos. ....	58
<b>Tabela 2. 3</b> Comparação da detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para compósitos à base de cobre. ....	58
<b>Tabela 2. 4</b> Valores de sensibilidade ao longo dos 30 dias. ....	60
<b>Tabela 3. 1</b> Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade (S) para todos os analitos. ....	72
<b>Tabela 3. 2</b> Comparação de detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para compósitos à base de Pd. ....	72
<b>Tabela 3. 3</b> Comparação de detecção de cafeína para compósitos à base de grafeno. ....	73
<b>Tabela 3. 4</b> Comparação de detecção de glicerol para compósitos. ....	74
<b>Tabela 4. 1</b> Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade para os compósitos. ....	89
<b>Tabela 4. 2</b> Comparação da detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para compósitos à base de Níquel. ....	90

## SUMÁRIO

<b>“COMPÓSITOS DE GRAFENO AMASSADOS DECORADOS POR NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO: VIABILIDADE DE APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS”</b> .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xvii
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	20
1.1. Grafeno amassado .....	27
1.2. Compósitos à base de grafeno/grafeno amassado e metais de transição .....	30
1.3. Sensores eletroquímicos .....	33
1.4. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	34
1.5. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de cafeína .....	36
1.6. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de glicerol .....	37
OBJETIVOS .....	39
<b>CAPÍTULO 2: SÍNTESE DE GRAFENO AMASSADO TOTALMENTE DECORADO POR NANOPARTÍCULAS À BASE DE COBRE: APLICADO NA DETECÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	40
2. Resumo .....	41
2.1. Experimental .....	41
2.1.1. Síntese do óxido de grafeno .....	41
2.1.2. Síntese do compósito entre grafeno amassado e nanopartículas à base de cobre .....	42
2.1.3. Caracterização dos compósitos .....	44
2.2. Resultados e Discussão .....	45
2.2.1. Caracterização do Grafite e do GrO .....	45
2.2.2. Caracterização dos compósitos CG:Cu .....	46
2.2.3. Desempenho na detecção eletroquímica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	54
2.3. Conclusões .....	61

<b>CAPÍTULO 3: GRAFENO AMASSADO DECORADO COM NANOPARTÍCULAS DE Pd PARA A DETECÇÃO DE DIFERENTES ANALITOS</b> .....	62
3. Resumo.....	63
3.1. Experimental .....	63
3.1.1. Síntese de óxido de grafeno .....	63
3.1.2. Síntese do compósito de grafeno amassado contendo nanopartículas de paládio .....	63
3.1.3. Caracterização dos compósitos .....	63
3.2. Resultados e Discussão .....	64
3.3. Conclusões .....	76
<b>CAPÍTULO 4: CRUMPLED GRAPHENE DECORADO POR NANOPARTÍCULAS DE NiO APLICADO NA DETECÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> .....	77
4. Resumo.....	78
4.3. Experimental .....	78
4.3.1. Síntese do óxido de grafeno .....	78
4.3.2. Síntese do compósito de grafeno amassado e NPs de NiO.....	78
4.3.3. Caracterização dos compósitos .....	79
4.4. Resultados e Discussão .....	79
4.5. Conclusões .....	92
5. Considerações finais.....	93
Referências .....	94
Anexo I.....	107

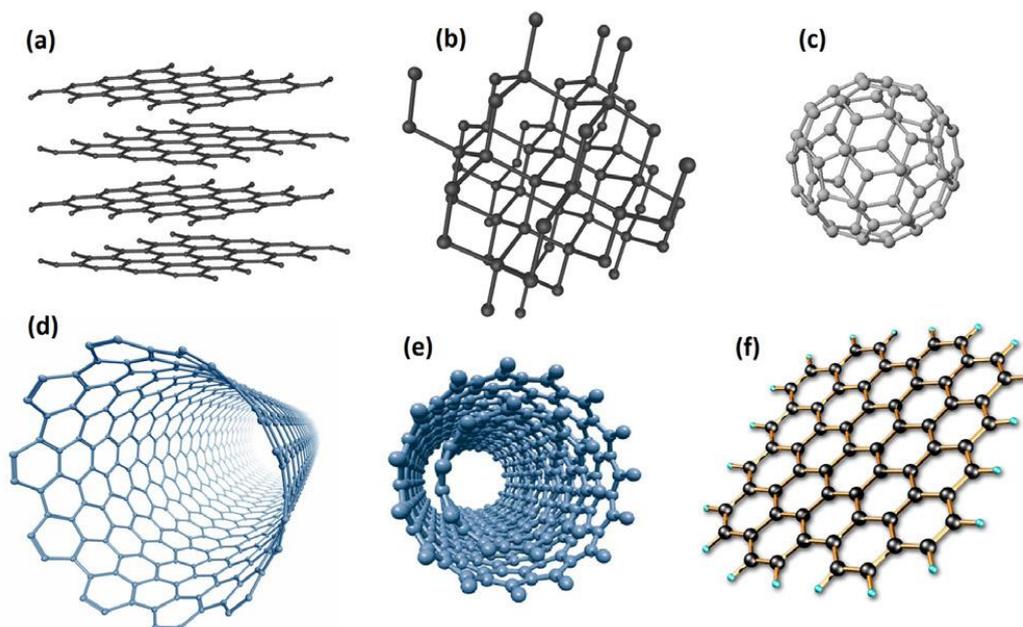
# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um material com espessura atômica composto por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  dispostos em um sistema  $\pi$  conjugado estendido bidimensionalmente (2D), com esses átomos de carbono ligados entre si de forma organizada (formando hexágonos perfeitos) [1]. A forte atração de Van de Waals entre as folhas de grafeno força sua aglomeração, reduzindo a área superficial específica disponível para reações eletroquímicas e compromete a processabilidade do material de carbono [2]. O grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, pelos cientistas A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester, a partir de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva [3]. Muitas propriedades fascinantes foram descobertas, como mobilidade de carga extremamente alta (elétrons e buracos) no valor de  $230000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , condutividade térmica de  $3000 \text{ W/mK}$ , área de superfície específica teórica de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  e condutividade eletrônica em torno de  $\approx 4e^2/h$  mesmo à temperatura ambiente [4].

As folhas de grafeno podem ser consideradas blocos de construção básicos para materiais grafíticos de todas as outras dimensionalidades, como os nanotubos de carbono, fulerenos e o grafite, como mostra a Figura 1.1. A grande problemática na produção de folhas de grafeno é a sua tendência de agregar devido à forte atração de Van der Waals, em que o re-empilhamento das folhas compromete suas propriedades, como a alta área de superfície específica e a processabilidade do material [2].

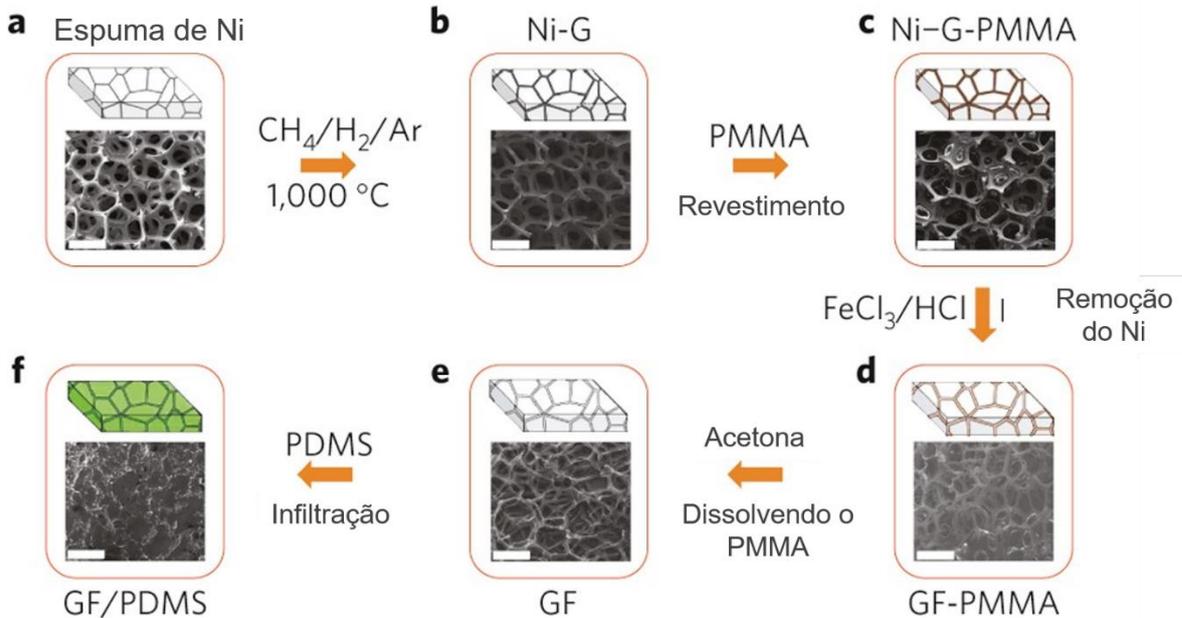
**Figura 1. 1** Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. (adaptado da referência [5])



Então, uma estratégia vem sendo estudada para diminuir a problemática do empilhamento das folhas de grafeno, na qual a ideia é construir estruturas tridimensionais de grafeno para reter algumas propriedades do material de carbono e melhorar outras como área de superfície específica, porosidade, densidade e resistência mecânica [6]. A produção de tais estruturas baseadas em grafeno 3D podem ser realizadas seguindo alguns métodos de síntese como o método de deposição química de vapor (CVD do inglês, *Chemical Vapor Deposition*), este é o método mais utilizado para produzir grafeno com camada e tamanho controlados.

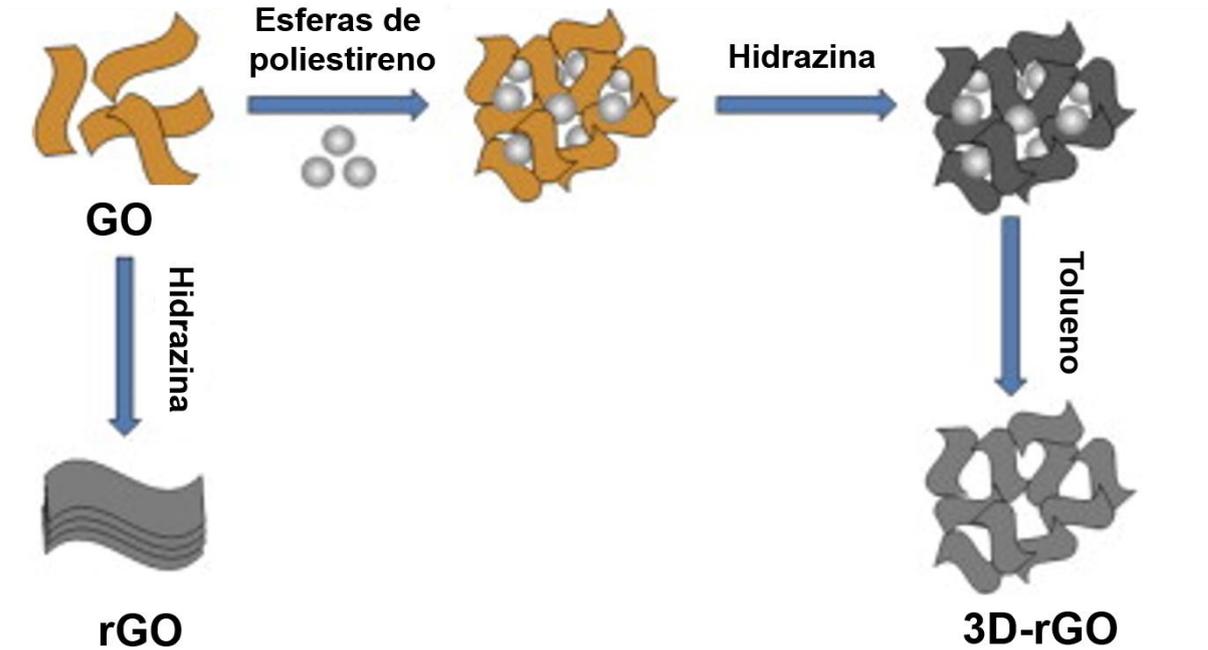
A síntese ocorre através da pirólise de uma fonte de carbono, geralmente um hidrocarboneto como benzeno, etileno, metano, entre outros. Então o precursor é carregado para dentro de um tubo de quartzo pelo gás de arraste, sendo decomposto pela elevada temperatura do forno. As espécies formadas pela decomposição entram em contato com o catalisador metálico (como Co, Ni, Fe e Pt), que age como nucleador no processo de crescimento do grafeno [7–11]. Chen et al. desenvolveram uma estratégia para síntese da espuma de grafeno 3D usando o método CVD assistido por um molde de espuma de níquel usado como catalisador para o crescimento da espuma de grafeno, como mostra a Figura 1.2. Foi feita a decomposição de  $\text{CH}_4$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e os filmes de grafeno foram então precipitados na superfície da espuma de níquel e para obter somente a espuma de grafeno o esqueleto de níquel foi removido utilizando uma solução quente de HCl que corroeu o níquel, formando a espuma de grafeno [11].

**Figura 1. 2** Representação do método de deposição química de vapor. (a,b) Deposição CVD de filmes de grafeno (Ni-G, b) usando uma espuma de níquel (espuma de Ni, a) como modelo de andaime 3D. (c) Filme de grafeno desenvolvido após o revestimento de uma fina camada do suporte de PMMA (Ni-G-PMMA). (d) GF revestido com PMMA (GF-PMMA) após a remoção da espuma de níquel com solução quente de HCl (ou FeCl<sub>3</sub>/HCl). (e) GF independente após a dissolução da camada de PMMA com acetona. (f) O composto GF/PDMS após a infiltração de PDMS no GF. Todas as barras de escala são 500 μm. (adaptado da referência [11])



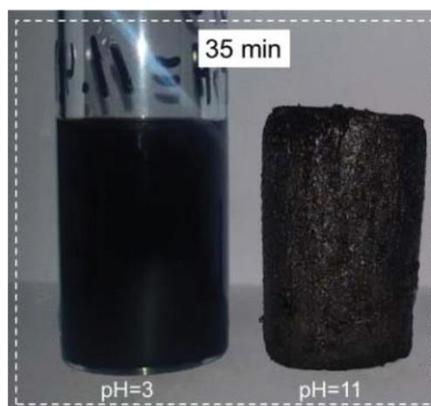
Outro método de síntese de grafeno 3D é o automontagem sobre substratos específicos [12–16]. O método é feito pela montagem de folhas de óxido de grafeno (GO, do inglês *graphene oxide*) na superfície dos moldes e em seguida os moldes são removidos, formando o grafeno 3D [12–16]. Yu et al. sintetizaram 3D-rGO (rGO, do inglês *reduced graphene oxide*) usando GO que foi reduzido por hidrazina, com esferas de poliestireno como modelos de sacrifício, como mostra a Figura 1.3. Foi feita uma dispersão do GO com as esferas, a solução foi reduzida com hidrazina e os produtos foram imersos em tolueno em banho de ultrassom para remover as esferas que estavam empacotadas entre as nanofolhas de rGO, formando assim o 3D-rGO [16].

**Figura 1. 3** Representação esquemática do método de síntese de automontagem assistida por um modelo (adaptado da referência [16]).



Outra forma de sintetizar essas estruturas tridimensionais é por automontagem via método hidrotérmico ou solvotérmico. Este método de redução hidrotérmica tem sido amplamente utilizado para reduzir GO e para induzir a automontagem de folhas de GO [17–19]. García-Bordejé et al. utilizaram o tratamento hidrotérmico para sintetizar grafeno aerogel, como mostra a Figura 1.4 [18]. Neste trabalho, a dispersão de GO foi introduzida em uma autoclave a 180 °C por um tempo de 18 horas, formando um hidrogel monolítico que assumiu a forma do recipiente dentro da autoclave, e finalmente, obtiveram o grafeno aerogel por liofilização do hidrogel [18].

**Figura 1. 4** Representação do método de automontagem via método hidrotérmico. Fotografias de hidrogéis de grafeno após redução hidrotérmica e aerogéis de grafeno após uma etapa de liofilização.(adaptado da referência [18]).



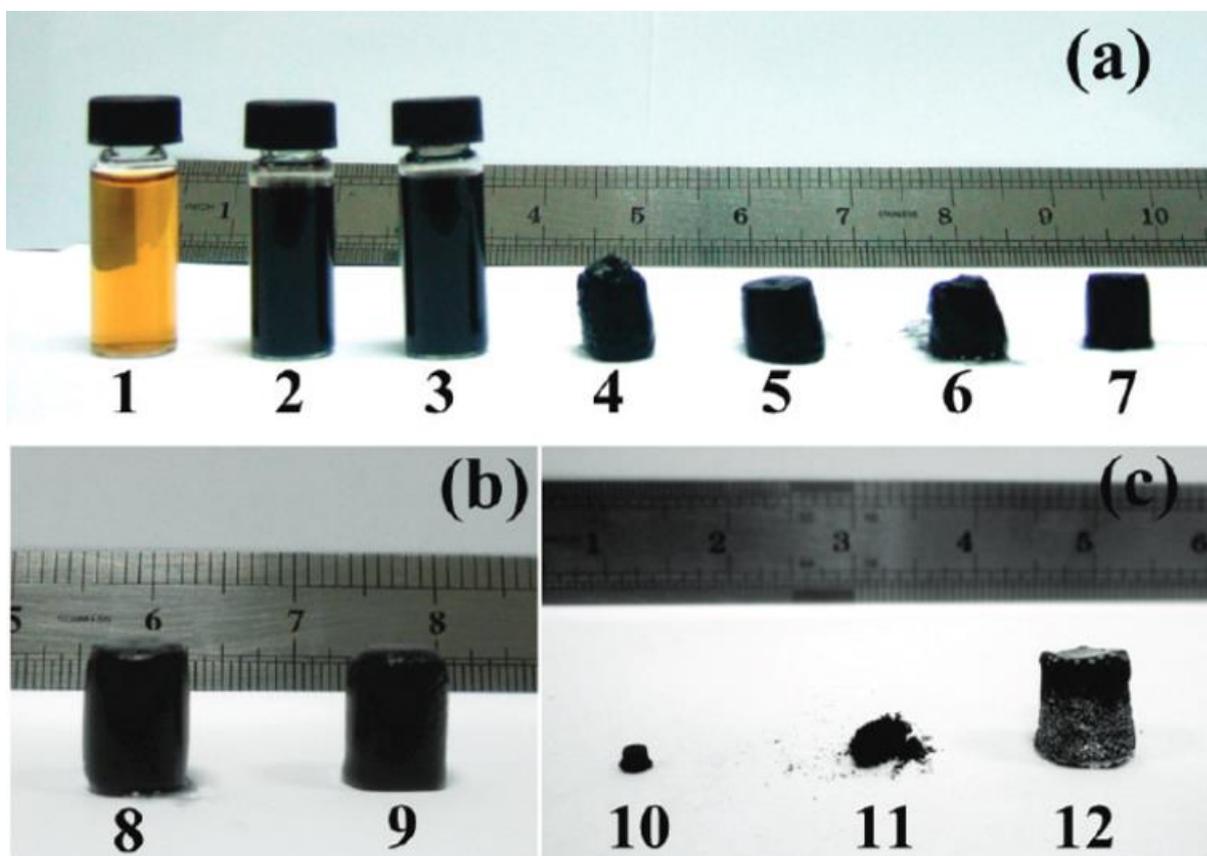
A automontagem induzida por redução química leve é uma outra forma possível de sintetizar materiais tridimensionais. Esta síntese acontece através da redução química leve do GO aquoso, com a automontagem induzida por redução química geralmente realizada abaixo de 100 °C e à pressão atmosférica [20–24]. O grupo de Cong et al. fabricaram um hidrogel de grafeno/óxido de ferro com redes 3D interconectadas, como mostra a Figura 1.5 [20]. Neste procedimento, os íons ferrosos e o agente redutor do GO foram depositados nas folhas de grafeno simultaneamente com a automontagem das folhas de GO [20].

**Figura 1.5** Representação do método de automontagem induzida por redução química leve. (a) Fotografias do processo de formação dependente do tempo dos hidrogéis com 10 mL de suspensões de GO ( $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ) em pH 3 na presença de 0,5 mmol de  $\text{FeSO}_4$ . O hidrogel foi preparado em um frasco amostrador cilíndrico com volume de 25 mL. (b) Fotografia da síntese em escala de hidrogéis usando 1000 mL de GO e 50 mmol de  $\text{FeSO}_4$ . (adaptado da referência [20]).



Existe também o método de automontagem induzida por agentes reticulantes, que são utilizados para melhorar as interações entre as folhas de GO e promover a automontagem. São usados como agentes reticulantes íons metálicos [25,26], biomoléculas [27], moléculas orgânicas [28] e polímeros [29]. O grupo de pesquisa de Huang et al. preparou a dispersão de GO com íons bivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , ou  $\text{Co}^{2+}$ ) pelo método hidrotérmico a 120 °C, para formar um gel com arquitetura 3D. E depois fizeram o fortalecimento por intercalação com álcool polivinílico (PVA do inglês, polyvinyl alcohol) e fizeram em seguida a liofilização, obtendo uma arquitetura 3D sólida de rGO microporoso, como mostra a Figura 1.6 [25].

**Figura 1. 6** Representação do método de automontagem induzida por agentes reticulantes. (a) Fotos de GO antes e depois do tratamento. (1) GO, (2) rGO e (3) rGO misturado com suspensões de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $m_{\text{Ca}}/m_{\text{GO}}$  é 0,003), bem como os cilindros de rGO tipo gel montados por  $\text{Ca}^{2+}$  com vários  $m_{\text{Ca}}/m_{\text{GO}}$  (4) 0,005, (5) 0,010, (6) 0,050, (7) 0,100. (b) Fotos dos cilindros rGO tipo gel montados por (8)  $\text{Ni}^{2+}$  e (9)  $\text{Co}^{2+}$  com relação de peso de metal-íon/GO de 0,010. (c) Fotos das amostras  $\text{Ca}^{2+}$ -rGO secas por (10) evaporação natural e liofilização (11) sem reforço com PVA e (12) com reforço de PVA. (adaptado da referência [25]).



E por último, existe o método de impressão 3D no qual polímeros, cerâmicas ou metais são aquecidos e depositados camada por camada sob controle de um computador construindo a estrutura tridimensional [30–35]. Utilizando esta estratégia, Zhu et al. fabricaram um aerogel de grafeno 3D utilizando uma dispersão composta por GO, solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e sílica pirogênica, como mostra a Figura 1.7 [30]. A dispersão foi impressa em um plano horizontal, seguindo uma série de processos como gelificação, lavagem, secagem, redução térmica e remoção das nanopartículas de sílica que foram usadas como um viscosificante [30].

**Figura 1.7** Representação do método de impressão 3D. (c) Esquema do processo de fabricação. Seguindo as setas: pós de sílica pirogênica e catalisador (ou seja,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ou solução R-F) foram adicionados em suspensões aquosas de GO conforme preparadas. Após a mistura, obteve-se uma tinta GO homogênea com propriedades reológicas projetadas. A tinta GO foi extrudada através de um microbico imerso em isooctano para evitar a secagem durante a impressão. A estrutura de micro-rede impressa foi seca supercriticamente para remover o líquido. Em seguida, a estrutura foi aquecida a  $1050^\circ\text{C}$  sob  $\text{N}_2$  para carbonização. Finalmente, o enchimento de sílica foi gravado usando ácido HF. O espaçamento da haste de centro a centro no plano é definido como L, e o diâmetro do filamento é definido como d. (adaptado da referência [30])

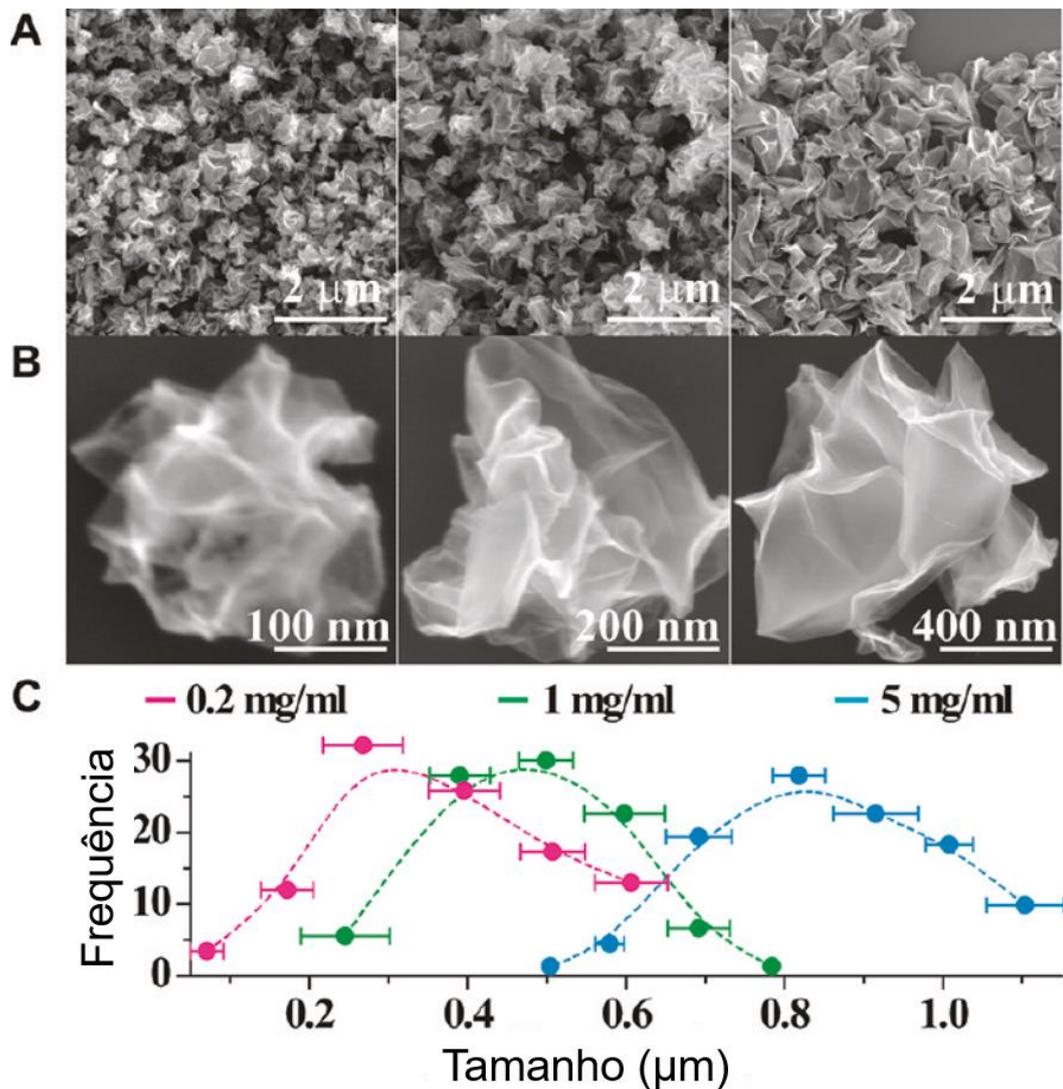


Embora cada um dos métodos apresentados tenha suas vantagens, existem algumas desvantagens como a necessidade de usar modelos para crescer as estruturas de grafeno, procedimentos de síntese envolvendo um grande número de etapas, tempo de síntese extenso, baixa processabilidade, baixa estabilidade mecânica do material, entre outros.

### 1.1. Grafeno amassado

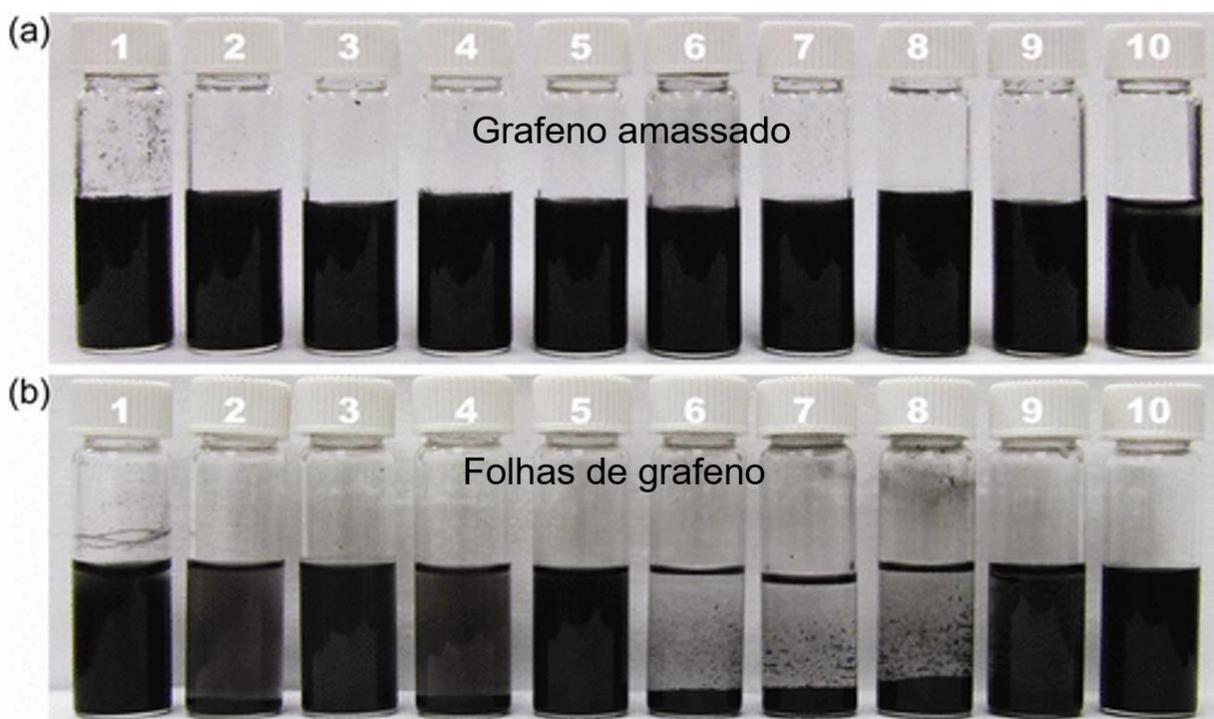
Uma alternativa inteligente para obter estruturas tridimensionais de grafeno é transformar as folhas 2D em bolas amassadas tridimensionais, com morfologia similar a uma bola de papel amassada. Esta estrutura é chamada de grafeno amassado (CG do inglês, *crumpled graphene*) [36]. Essas arquiteturas de grafeno 3D possuem vantagens adicionais, como tamanho facilmente ajustável, como demonstrado por Luo et al. [36]. Esses autores mostraram que o tamanho das partículas amassadas e o grau de amassamento podem ser ajustados pela concentração de GO nas gotículas do aerossol. Uma maior concentração de GO induz partículas amassadas maiores, enquanto o tamanho médio do CG diminui em baixas concentrações de GO, como mostra a Figura 1.8 [36].

**Figura 1.8** (A) Imagens de MEV de baixa ampliação e (B) imagens MEV de partículas únicas de alta ampliação. (C) O tamanho médio das partículas diminuiu de cerca de 800 ou 500 nm para 250 nm quando a concentração de GO foi reduzida de 5,0 ou 1,0 mg/mL para 0,2 mg/mL, respectivamente. (adaptado da referência [36])



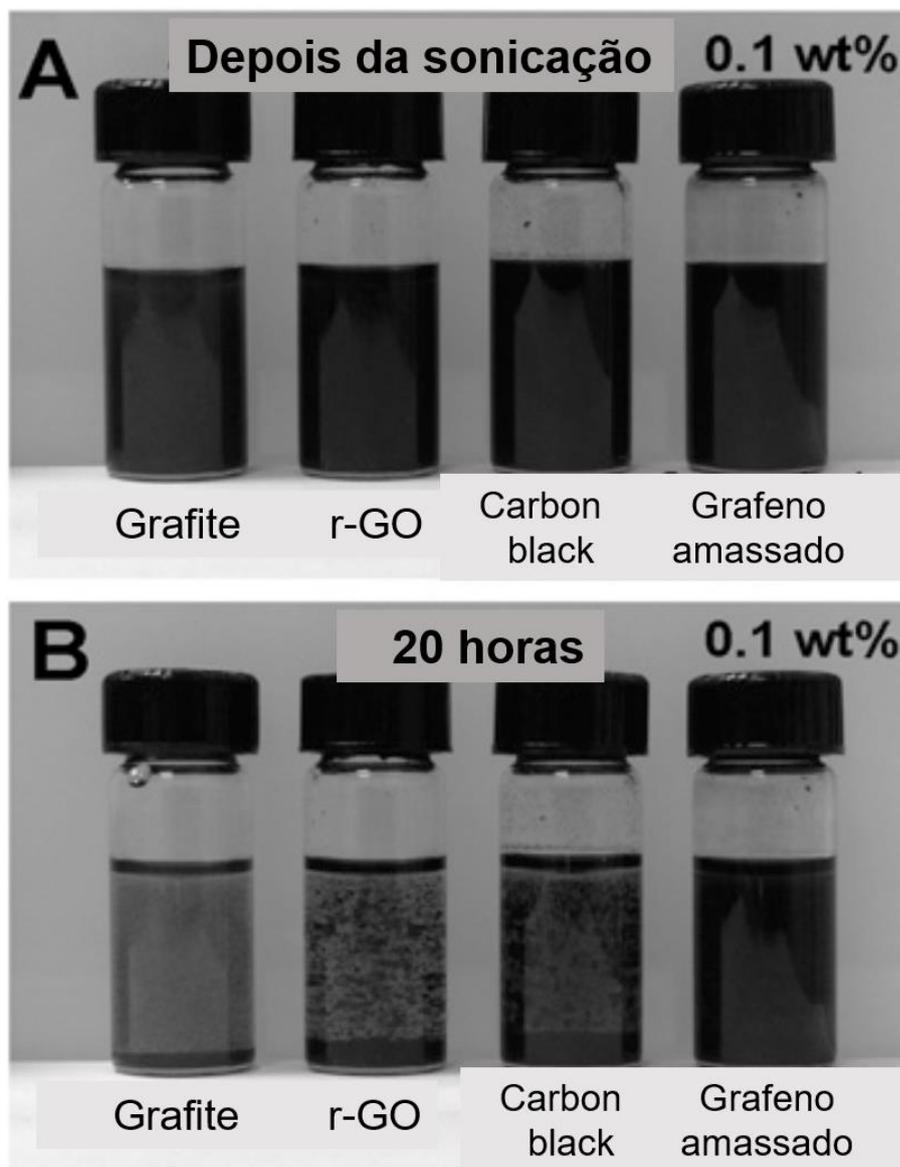
Outra vantagem da estrutura de grafeno amassado é a boa processabilidade em diferentes solventes [37]. Em outro trabalho de Luo et al., eles demonstraram que o grafeno amassado pode ser disperso em 10 solventes que são muito diferentes em termos de densidade e polaridade. As partículas de CG foram dispersas apenas agitando manualmente, em tolueno, acetona e ciclohexano, que são conhecidos por não dispersarem facilmente materiais baseados em grafeno, como mostra a Figura 1.9. Os autores ainda verificaram a persistência da dispersão sem a presença de precipitados [37].

**Figura 1. 9** (a) Pós de grafenos amassados dispersos em solventes por agitação suave com a mão. (b) Folhas de grafeno agregadas na maioria dos solventes mesmo após sonicação. Os solventes em 1 a 10 são água, metanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, tetra-hidrofurano, tolueno, ciclo-hexano, diclorobenzeno e etilenoglicol, respectivamente. (adaptado da referência [37])



Outra característica muito interessante é a boa resistência à agregação [38]. Dou et al. investigaram a resistência à agregação de CG em comparação ao grafite, óxido de grafeno reduzido e *carbon black*. Os materiais foram submetidos a banho ultrassônico em um óleo lubrificante até a completa dispersão e após algumas horas as partículas de grafite, rGO e *carbon black* começaram a se aglomerar e a decantar, enquanto CG permaneceu disperso após 20 horas, como mostra a Figura 1.10 [38]. E além de todas vantagens o CG possui alta área de superfície específica pois o CG não sofre agregação como acontece com folhas de grafeno [38].

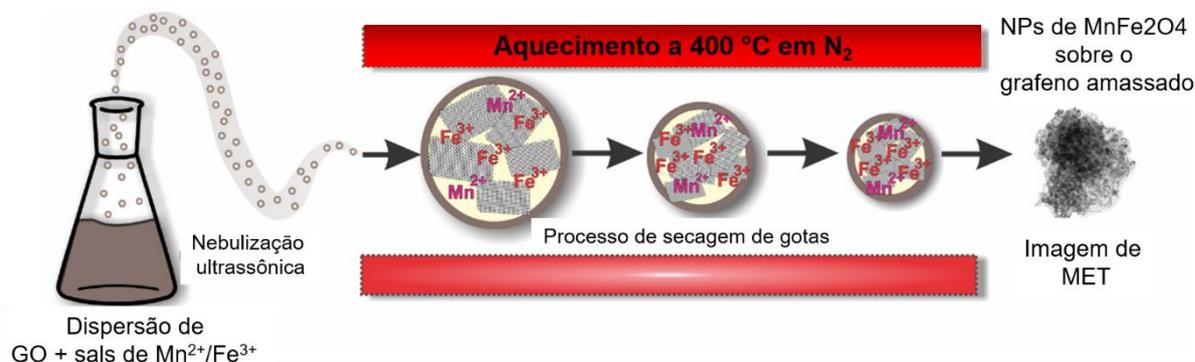
**Figura 1. 10** Propriedades de dispersão de quatro aditivos de carbono no óleo lubrificante. Dispersão de quatro aditivos de carbono, todos a 0,1% em peso, em PAO4 (A) imediatamente após a sonicação e (B) 20 h após a sonicação. (adaptado da referência [38])



Diferentemente dos métodos de obtenção de grafeno 3D citados anteriormente, as estruturas de grafeno amassado são obtidas em uma única etapa a partir de um processo de compressão capilar assistida por aerossol, como mostra a Figura 1.11[39]. O método é rápido para a produção do material seco (< 1 hora), possibilita o controle do amassamento das estruturas em função da concentração dos reagentes e possibilita a síntese de compósitos com CG e metais de transição, no qual o método força a nucleação de nanopartículas metálicas sobre a superfície amassada do grafeno. A título de comparação, a síntese tradicional de nanocompósitos metálicos pelo método hidrotérmico requer várias horas de síntese (24 horas

em média), adição de agentes de precipitação e extenso processo de processamento para purificar os produtos[39].

**Figura 1. 11** Ilustração esquemática do procedimento adotado para sintetizar o grafeno amassado. (adaptado da referência [39])



Resumidamente, as propriedades do grafeno amassado resultam na modificação e aumento dos recursos de grafeno, como estabilidade eletroquímica, molhabilidade e número de defeitos, permitindo que essas propriedades sejam ajustadas para atender aplicações específicas, sendo possível controlar e melhorar as propriedades de nanocompósitos à base de grafeno no decorrer da síntese. A combinação de vários materiais com propriedades distintas pode resultar em materiais melhorados com efeitos sinérgicos, como ao combinar metais de transição ao grafeno amassado.

## 1.2. Compósitos à base de grafeno/grafeno amassado e metais de transição

A síntese de compósitos é uma das opções para ajustar as propriedades do grafeno. As propriedades desses novos materiais podem ser aprimoradas ainda mais explorando diferentes metais, óxidos metálicos e NPs semicondutoras, levando a compósitos baseados em grafeno com qualidades únicas, visando aplicações catalíticas de armazenamento de energia, fotocatalíticas, sensores e optoeletrônicas [4]. As nanopartículas adicionadas ao grafeno são capazes de quebrar as forças de atração de van der Waals e as interações da camada  $\pi$ - $\pi$  encontradas entre as camadas de grafeno que aumentam o empilhamento de grafeno [40,41]. Nanomateriais com suporte de grafeno são sintetizados por uma variedade de métodos. A maioria dos processos envolve a síntese inicial do grafeno seguida pela preparação dos nanomateriais suportados pelo grafeno, como o método hidrotérmico de uma etapa, o processo

de compressão capilar assistida por aerossol, o método de deposição química de vapor e muitos outros, apresentados na Tabela 1.1.

**Tabela 1. 1** Métodos de síntese usados para diferentes tipos de nanomateriais suportados em grafeno.

<b>NPs suportadas em grafeno</b>	<b>Tipo de síntese</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
<b>Nanoclusters de SnO<sub>2</sub> suportados em grafeno - SnO<sub>2</sub>-rGO</b>	Hidrotermal de uma etapa	Detecção de peróxido de hidrogênio em soro de sangue humano	[40]
<b>Nanocompósitos de grafeno – NPs metálicas (Au, Pt, Ag)</b>	Deposição química de vapor	Detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[42]
<b>Nanocompósitos de Au-grafeno</b>	Abordagem eletroquímica simples	Detecção de glucose	[43]
<b>Pd suportado em grafeno</b>	Método de Hummers aprimorado	Determinação de hidrazina	[44]
<b>Cu<sub>2</sub>O – grafeno reduzido</b>	Método de Hummers modificado	Detecção de amarelo pôr do sol em bebidas e alimentos	[45]
<b>Óxido de Cu-Fe em espuma de níquel à base de grafeno</b>	Método hidrotermal, processo de pirólise	Determinação de glucose	[46]
<b>NPs de CuO em grafeno dopado com enxofre</b>	Método de precipitação modificado solvotérmico assistido por microondas	Detecção de glucose	[47]
<b>Grafeno PDDA decorado com NPs de Pd-Pt</b>	Método de Hummers modificado, método de precipitação	Detecção de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico em urina humana e soro de sangue	[48]

<b>MOFs de hemina/CS-rGO)</b>	<b>Cu-</b>	Método de Hummers modificado	Detecção de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[49]
<b>3D-GR/PtAu</b>		compressão capilar assistida por aerossol	Célula a combustível de metanol	[50]
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CGM</b>		Automontagem compressão capilar assistida por aerossol	Ensaio colorimétrico de ácido ascórbico	[51]
<b>3D CGR-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>		Spray pirólise	Supercapacitor	[52]
<b>CG-Pt</b>		Tratamento de lavagem	Redução de 4-nitrofenol	[53]
<b>Fe-Co óxidos/CGR</b>		Spray pirólise	Supercapacitor	[54]
<b>NiCoS/PGF</b>		Método hidrotermal	Armazenamento de energia	[55]
<b>Pd-CGB</b>		Processo contínuo de jato redutor de alta temperatura	Sensor de H <sub>2</sub>	[56]
<b>cGO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>		Método hidrotermal	Supercapacitor	[57]
<b>CG-RO</b>		Spray pirólise	Evolução de oxigênio	[58]
<b>CGR/PANI/MoS<sub>2</sub></b>		Processo de spray	Armazenamento de íons de metal alcalino de alto desempenho	[59]
<b>CG:Mn:Fe</b>		Spray pirólise	Sensor de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e supercapacitor	[60]

Dentre os diferentes compósitos, materiais híbridos contendo nanopartículas de metais nobres como o Pd são catalisadores eficazes para eletrocatalise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tem sido amplamente utilizado para aplicação em sensores [61], para redução de O<sub>2</sub> em aplicação em células a combustível [62] e na detecção de analitos com um processo redox lento, como NADH [63] e hidrazina [64]. Óxidos metálicos, como o de cobre, são importantes semicondutores do tipo p e demonstra potenciais aplicações nas áreas de sensoriamento e conversão de energia solar

devido aos seus potenciais redox adequados e excelente estabilidade no ar e em soluções [65,66]. Para as aplicações de detecção eletroquímica, a adsorção do analito na superfície do eletrodo e a transferência imediata de carga desempenham papéis essenciais [67]. Os óxidos metálicos como o NiO é um promissor candidato a sensores eletroquímicos devido ao seu baixo preço, abundância natural e propriedades catalíticas [68]. O NiO é um composto semiconductor de tipo p com um amplo band-gap, sendo considerado um potencial agente modificador devido à sua atividade eletrocatalítica favorável e compatibilidade biológica. Compósitos de grafeno com NiO proporcionam rápida transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as nanopartículas de NiO e evita aglomeração, sendo dois fatores chave para a construção de plataformas de detecção eletroquímica [69]. Portanto, a combinação de nanoestruturas envolvendo folhas de grafeno amassadas decoradas com nanopartículas de metais de transição, tem potencial para a aplicação em sensores eletroquímicos.

### **1.3. Sensores eletroquímicos**

Os métodos eletroquímicos se destacam por propiciarem vantagens como boa seletividade e estabilidade, alta sensibilidade, gera pouco resíduo, apresenta baixo custo, é de fácil portabilidade, tem facilidade de automação e há possibilidade de miniaturização. Com essas vantagens, os métodos eletroquímicos estão sendo amplamente aplicados para sensoriamento [70,71].

Sensor eletroquímico pode ser definido como um dispositivo capaz de medir a concentração de determinado analito que está presente no ambiente através do controle de potencial ou corrente. Geralmente, o sensor eletroquímico é composto por três eletrodos, o de trabalho, o auxiliar e o de referência. Quando o analito entra em contato com o sensor, ocorre uma transferência de elétrons entre as moléculas do analito e o eletrodo de trabalho, resultando reações de oxidação e/ou redução, e como resultado dessa transferência de elétrons, gera-se uma corrente elétrica (ou potencial) proporcional à concentração analito [72].

Com relação às técnicas eletroquímicas utilizadas para a finalidade de detectar um analito, podemos citar a voltametria linear, a voltametria cíclica, a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada, a cronoamperometria, etc. Uma técnica considerada de simples operação e que está sendo muito utilizada é a cronoamperometria. Nas medidas de cronoamperometria, os eletrodos de trabalho - que no caso são os sensores - são mantidos em potencial fixo e que propiciam sinais de corrente faradaica proporcionais à concentração do analito, em função de processos eletródicos que ocorrem na interface

eletrodo/solução. Como no caso de sensores amperométricos o potencial é mantido constante durante a medida de corrente, temos que destacar também a importância da avaliação da seletividade dos sensores, pois amostras complexas podem conter diferentes espécies químicas eletroativas no potencial selecionado. Uma forma de superar os problemas relacionados à seletividade dos sensores amperométricos é a modificação da superfície eletródica através do uso de materiais baseados em grafeno.

#### **1.4. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um intermediário muito importante em reações ambientais e biológicas [73]. Geralmente, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está envolvido com as células cancerígenas, proliferação e morte celular [74]. Alguns trabalhos mostram que quantidade excessiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podem induzir danos oxidativos irreversíveis, levando ao envelhecimento [75], neuro degeneração [76], dano ao DNA [77] e promoção de tumor [78–80]. O peróxido de hidrogênio desempenha um papel significativo nas indústrias química e farmacêutica como agente oxidante, branqueador e esterilizante [81]. Portanto, a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é uma tarefa importante em muitos estudos biológicos, médicos e clínicos. Por isso, muitos trabalhos estão sendo realizados para o desenvolvimento de sensores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Encontram-se trabalhos baseados em óxido de grafeno e Cu, como reportado por Gopalakrishnan et al., que decoraram óxido de grafeno reduzido com nanocubos de óxido de cobre imersos em uma matriz de quitosana [66]. Li et al. sintetizaram um nanohíbrido composto de nanocristais de Ag@Cu<sub>2</sub>O suportados em óxidos de grafeno reduzido dopado com N e os estudos eletroquímicos revelaram que o compósito exibe atividade eletrocatalítica significativamente melhorada para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em comparação com sensores baseados em Ag documentados na literatura [82]. Zhong et al. decoraram um filme de hidrogel de óxido de grafeno reduzido com Cu<sub>2</sub>O através de um método de eletrodeposição e utilizaram o filme como sensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [83]. Kumar et al. utilizaram uma técnica de deposição eletroquímica para a síntese de um composto de Cu<sub>2</sub>O/grafeno e os estudos amperométricos mostraram uma boa sensibilidade e um bom limite de detecção para a determinação não enzimática de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [84]. Cheng et al. estudaram compostos de Cu<sub>2</sub>O suportados por óxido de grafeno bidimensionais e tridimensionais sintetizados por meio de estratégias hidrotermais. As medidas eletroquímicas demonstraram que o 3D Cu<sub>2</sub>O-GA possui alta atividade eletrocatalítica para a redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e excelente desempenho para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [85].

Há também trabalhos de compósitos de grafeno com Pd, como reportado por Liu et al., que construíram um sensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não enzimático baseado em nanoestruturas híbridas de nanopartículas de paládio/grafeno, onde o material diminuiu notavelmente o sobrepotencial da reação, aumentou a taxa de transferência de elétrons devido ao bom contato entre as NPs de Pd e as folhas de grafeno, apresentou uma excelente repetibilidade, seletividade e estabilidade a longo prazo [86]. Guler e Dilmac produziram um sensor baseado em Pd@rGO-APTES e obtiveram uma excelente resposta eletroquímica para a redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [87]. Dong et al. construíram um sensor de nanocompósitos de Au-Pd e rGO via adsorção física [88]. Os nanocompósitos tridimensionais possuem uma alta área superficial eletroativa e uma excelente condutividade elétrica, o que resultou em atividade eletrorredutora favorável para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, explorado para o diagnóstico precoce de diferentes tipos de câncer [88]. Abdelwahab et al. sintetizaram um compósito de nanoclusters de paládio decorado com grafeno ativado eletroquimicamente com boa estabilidade a longo prazo e excelente reprodutibilidade [89]. Xu et al. projetaram um novo tipo de micro eletrodo nano híbrido flexível, modificando a fibra de carbono com NPs de AuPd decoradas com grafeno *quantum dots* e exploraram o material para a aplicação em sistema de detecção eletroquímica de peróxido de hidrogênio em biomarcador de câncer em células e tecidos de câncer de mama humano. O microeletrodo nano híbrido exibiu bons resultados com alta sensibilidade, boa seletividade e biocompatibilidade [90].

Nanocompósitos derivados de metais de transição (por exemplo, Ni, Mn, Co e Fe) tem atraído recentemente grande interesse no desenvolvimento de sensores não enzimáticos, pois são ricos em camadas metálicas bivalentes e trivalentes e intercamadas aniônicas, podendo conduzir uma reação redox reversível dentro de uma determinada faixa de potencial. Portanto o metal de transição Ni tem sido aplicado para sensores eletroquímicos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como no trabalho de Kumar et al. que sintetizaram compósitos de FeS<sub>2</sub>/rGO dopados com níquel e o material sintetizado foi utilizado para detecção eficiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exibindo bom resultado eletrocatalítico e boa sensibilidade [91]. Zhou et al. montaram um sensor não enzimático de NiMn em óxido de grafeno para o monitoramento de açúcares e peróxido de hidrogênio [92]. Os híbridos de NiMn-LDH/GO exibiram uma sensibilidade notável para a oxidação de glicose e para redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com baixo limite de detecção [92]. Yin et al. sintetizou um sensor isento de enzimas baseado em NPs de Ni<sub>3</sub>N em aerogéis de grafeno 3D [93]. Os resultados mostraram que os compósitos de 3D Ni<sub>3</sub>N/GA exibiram excelente desempenho eletroquímico para a redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com ampla faixa de detecção, tempo de resposta rápido, boa sensibilidade e baixo limite de detecção. O sensor também pode ser usado para detecção de glicose e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em

soro de sangue humano [93]. Deepalakshmi et al. fabricaram novas estruturas do tipo *core-shell* de nitreto de níquel-cobalto encapsulado com grafeno dopado com nitrogênio e foram empregadas como eletrodo altamente sensível e seletivo na detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo tempo de resposta curto, uma ampla faixa de detecção, uma alta sensibilidade e um baixo limite de detecção [94]. Shabnam et al. desenvolveram um sensor não enzimático usando grafeno dopado com nitrogênio decorado com nanopartículas de cobre-níquel [95]. O compósito de CuNi-NGr sintetizado apresentou excelente interação electrocatalítica com glicose e peróxido de hidrogênio devido ao efeito sinérgico do cobre, níquel e N-grafeno. O eletrodo apresentou excelente reprodutibilidade, estabilidade e seletividade para detectar glicose e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simultaneamente em meio aquoso. O sensor mostrou-se eficaz na análise de glicose e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentes na urina humana com excelente recuperação [95].

### **1.5. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de cafeína**

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, CAF) é um alcaloide xantina encontrada em grãos de café, folhas de chá, grãos de cacau e em várias outras plantas. A cafeína excita o sistema nervoso central humano, aumenta a excreção de cálcio na urina e promove a secreção de cálcio no intestino delgado, levando à perda de massa óssea [96]. Os efeitos fisiológicos da CAF são proporcionais à sua ingestão. Em doses moderadas, a CAF pode ajudar a melhorar o foco, mas em doses excessivas pode causar efeitos indesejados, como doenças cardiovasculares, depressão e hiperatividade [97,98]. Diante dos riscos à saúde enfrentados por uma grande população é necessário desenvolver uma metodologia precisa, simples, rápida e econômica para a determinação de CAF. Até agora, vários métodos diferentes foram propostos para a determinação de CAF, incluindo cromatografia [99,100], espectrofotometria [101] e métodos eletroquímicos [71,102–104]. Diferentes tipos de materiais têm sido empregados para a modificação de eletrodos para detectar CAF. Qiao et al. sintetizaram nanofolhas híbridas de platina-grafeno e o eletrodo modificado foi aplicado na determinação de cafeína em amostras reais [105]. Serrano et al. utilizaram eletrodos impressos de carbono, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanofibras de carbono e de grafeno como sensores para a detecção simultânea dos dois analgésicos mais consumidos, paracetamol e ibuprofeno e do estimulante cafeína [106]. Seus desempenhos analíticos foram comparados e o eletrodo impresso à base de nanofibras de carbono é o mais adequado para a determinação voltamétrica dos analitos na água em níveis vestigiais [106]. Murugan e Kumar desenvolveram um sensor eletroquímico através da incorporação de sulfeto de estanho e dióxido de titânio em folhas de óxido de grafeno para

a determinação separada e simultânea de paracetamol, triptofano e cafeína [107]. O eletrodo fabricado apresentou baixo limite de detecção, ampla faixa linear e excelente reprodutibilidade, seletividade e estabilidade [107]. Wong et al. projetaram um sensor combinando de óxido de grafeno, *carbon black* e NPs de cobre para a detecção eletroquímica de isoproterenol, acetaminofeno, ácido fólico, propranolol e cafeína, e uma resposta anódica aumentada foi observada em todos os casos, como consequência do efeito sinérgico obtido a partir do emprego das diferentes nanoestruturas [108]. O sensor eletroquímico proposto apresentou boa estabilidade de resposta na determinação simultânea dos analitos em amostras sintéticas de fluidos corporais humanos [108]. Velmurugan et al. fabricaram nanocubos de Cu<sub>2</sub>O envoltos em Co(OH)<sub>2</sub> em óxido de grafeno reduzido e utilizaram o material para sensor eletroquímico de cafeína e observaram que o material é sensível, seletivo e estável [109].

### **1.6. Sensores eletroquímicos aplicados para detecção de glicerol**

Devido à crescente importância do biodiesel como combustível alternativo em muitos países, é necessário estabelecer padrões para a descrição da qualidade do produto. Um maior teor de glicerol (GIOH) pode causar problemas durante o armazenamento ou no sistema de combustível, ou pode ainda levar a incrustação do injetor e menor desempenho do motor, com formação de maiores emissões de aldeídos [110]. Assim, é importante desenvolver métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a quantificação de GIOH em biodiesel. O glicerol também é um constituinte químico natural de muitos alimentos sendo atualmente medido em suco de frutas, vinho, óleo vegetal, cerveja, tabaco, mel, etc. O teor de glicerol é cada vez mais considerado um indicador de qualidade útil para esses produtos alimentícios. Por exemplo, sua determinação é de interesse como indicador de fermentação e sua produção está relacionada à presença de microrganismos em produtos alimentícios [111]. Várias técnicas analíticas têm sido propostas para determinar GIOH, como as eletroquímicas [112,113], espectrofotometria [114], quimioluminescência [115] e cromatográficas [116]. Métodos eletroquímicos tem se mostrado uma ferramenta eficaz, assim o desenvolvimento de compósitos utilizados como eletrodos trabalho é de suma importância. Li et al. fabricaram um sensor em que NPs de ouro foram eletrodepositadas no fundo das cavidades de SiO<sub>2</sub> em contato direto com os eletrodos de ITO [117]. O eletrodo funcionou em uma ampla faixa linear e com baixo limite de detecção para a detecção de glicerol [117]. Neiva et al. sintetizaram NPs de níquel estabilizadas por polivinilpirrolidona e o eletrodo modificado foi aplicado como sensor amperométrico de glicerol, mostrando boa sensibilidade e um baixo limite de detecção [118]. Neiva et al.

sintetizaram diferentes nanocompósitos entre NPs de óxido de grafeno reduzido e  $\text{Ni(OH)}_2$  [119]. Os filmes finos dos nanocompósitos apresentaram multifuncionalidade e foram aplicados como eletrodos para baterias alcalinas, como material eletrocromico e como componente ativo para sensor eletroquímico de glicerol [119]. Em todos os casos, os filmes dos nanocompósitos apresentaram melhores desempenhos quando comparados às nanopartículas de  $\text{Ni(OH)}_2$  puras [119]. Em outro trabalho de Neiva et al., os autores sintetizaram NPs de níquel em estrutura hexagonal compactada e o material foi aplicado como sensor amperométrico de glicerol em meio  $\text{NaOH}$  [120]. Arévalo et al. desenvolveram um sensor eletroquímico muito sensível para determinação de glicerol baseado em NPs de óxido de cobre suportadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas com compósito de pectina [121]. Este complexo material apresentou bom desempenho, estabilidade, reprodutibilidade, repetitividade e um bom limite de detecção e faixa de concentração linear para quantificar glicerol em amostras de biodiesel [121].

Considerando a importante contribuição de compósitos em configuração 3D para o sensoriamento eletroquímico de moléculas de interesse sócio-ambiental, este trabalho se dedicou à síntese e caracterização de compósitos de grafeno amassado com diferentes proporções de óxido de grafeno e metais de transição, bem como à aplicação destes materiais para o desenvolvimento de potenciais sensores eletroquímicos. Este trabalho considera a avaliação fundamental com relação aos efeitos estruturais e morfológicos dos materiais avançados, o comportamento eletroquímico, bem como a aplicação para detecção e quantificação de moléculas de interesse ambiental e tecnológico.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

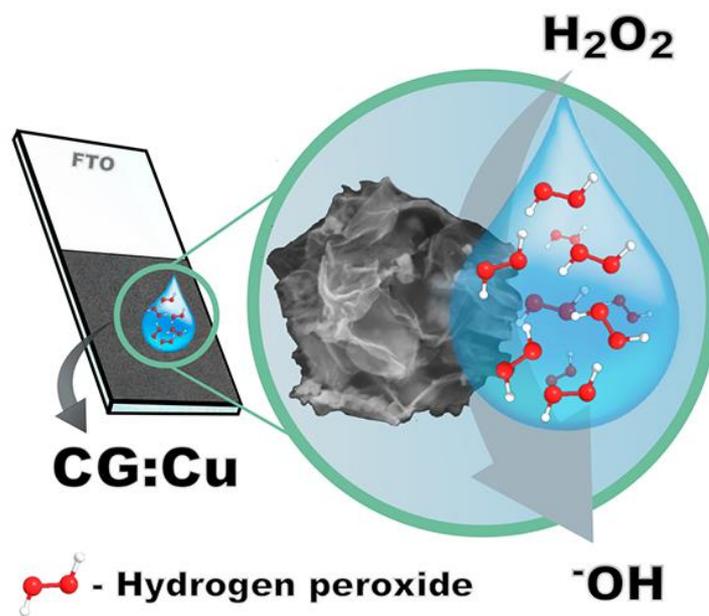
Preparar compósitos a base de grafeno amassado decorados com nanopartículas de metais de transição (Cu, Pd e Ni) e avaliar suas potencialidades para aplicação na detecção eletroquímica de diferentes analitos.

### **Objetivos Específicos**

- Sintetizar diferentes compósitos de grafeno amassado em diferentes proporções de óxido de grafeno e metais de transição;
- Caracterizar as propriedades estruturais e morfológicas do material final;
- Investigar as propriedades eletroquímicas de todos os compósitos;
- Explorar a aplicação em sensor eletroquímico.

# CAPÍTULO 2

Síntese de grafeno amassado totalmente decorado por nanopartículas à base de cobre: Aplicado na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$



## 2. Resumo

Sintetizamos compósitos de grafeno amassado com estrutura 3D decorados por nanopartículas à base de cobre, caracterizamos a estrutura e a morfologia dos compósitos através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difratometria de raios X, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e medidas de análise térmica. Exploramos a aplicação dos compósitos como sensor eletroquímico para peróxido de hidrogênio.

### 2.1. Experimental

#### 2.1.1. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, que se resume em duas etapas: 1ª etapa de pré-oxidação do grafite e 2ª etapa de oxidação com permanganato de potássio [122].

##### 2.1.1.1. Etapa de pré-oxidação do grafite

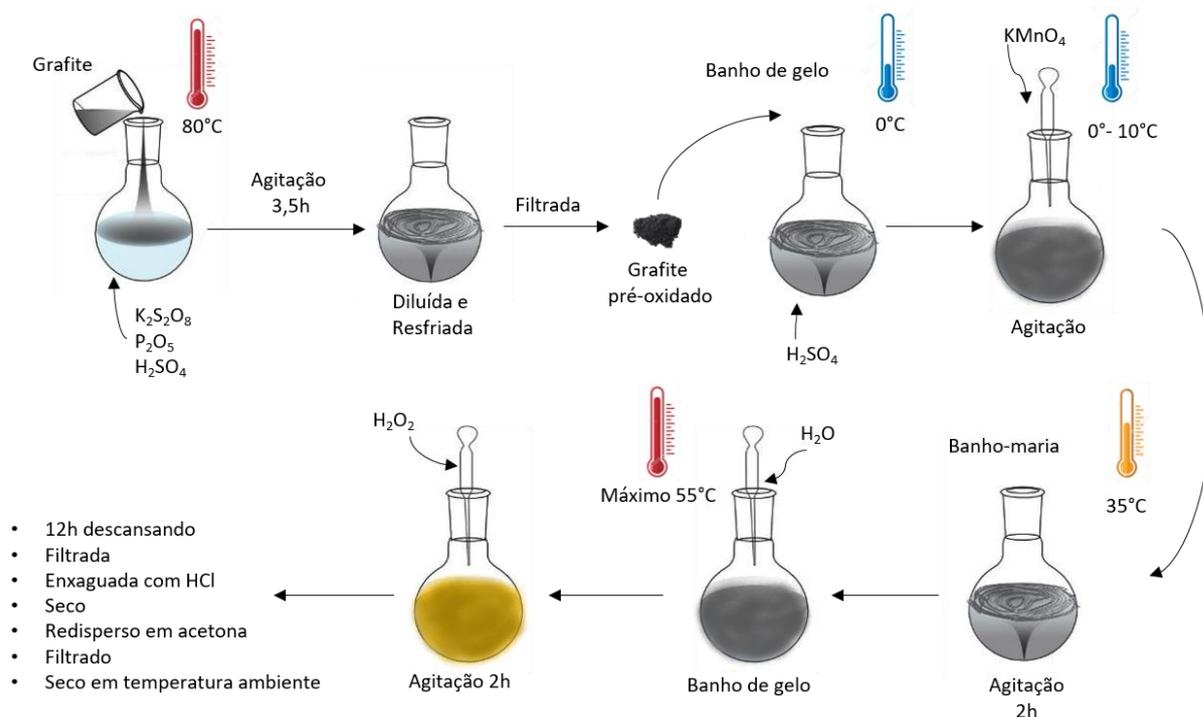
Em um balão de fundo redondo foi adicionado 12,5 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sigma-Aldrich, 96%) que foi aquecido a 80 °C, seguido da adição de 2,5 g de persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Sigma-Aldrich, 99%) e 2,5 g de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , Sigma-Aldrich, 99%) sob agitação e aquecimento até dissolução completa. Em seguida, foram adicionadas 3 g de grafite em pó (Nacional de Grafite LTDA – Grafine 996100) à dispersão, que foi mantida a 80 °C por 3,5 h. Após esta etapa a mistura foi resfriada e diluída com água deionizada (250 mL). A solução foi filtrada e depois lavada com água deionizada para remoção dos reagentes residuais.

##### 2.1.1.2. Etapa de oxidação do grafite

O grafite pré-oxidado seco foi transferido para um erlenmeyer contendo 115 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e resfriado em um banho de gelo até estabilização da temperatura entre 0 e 5 °C. Em seguida, adicionou-se lentamente 15 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , Sigma-Aldrich) mantendo a temperatura controlada durante o processo de adição e sob agitação magnética. Após esta etapa o sistema foi aquecido a 35 °C em banho maria durante o período de 2 h sob agitação magnética. Após esse período, a mistura foi novamente colocada em banho de gelo e diluída cuidadosamente com 250 mL de água deionizada para não ultrapassar a temperatura de 55 °C. Em seguida, retirou-se a mistura do banho de gelo e manteve-se sob agitação magnética durante 2 h. No erlenmeyer contendo a mistura, foi adicionado de forma lenta 15 mL de

peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 30%) mantendo-se agitação magnética vigorosa. Após a adição a mistura apresentou uma coloração amarelo brilhante. A agitação foi interrompida e a mistura mantida em repouso durante 12 h. O material obtido foi filtrado e lavado com 1,25 L de solução de ácido clorídrico 3,4%. O material sólido obtido da filtragem foi seco e redisperso em acetona, filtrado e seco em temperatura ambiente. A representação esquemática do processo de síntese para obtenção de óxido de grafeno é apresentada na Figura 2.1.

**Figura 2. 1** Esquema ilustrativo da síntese de óxido de grafeno.

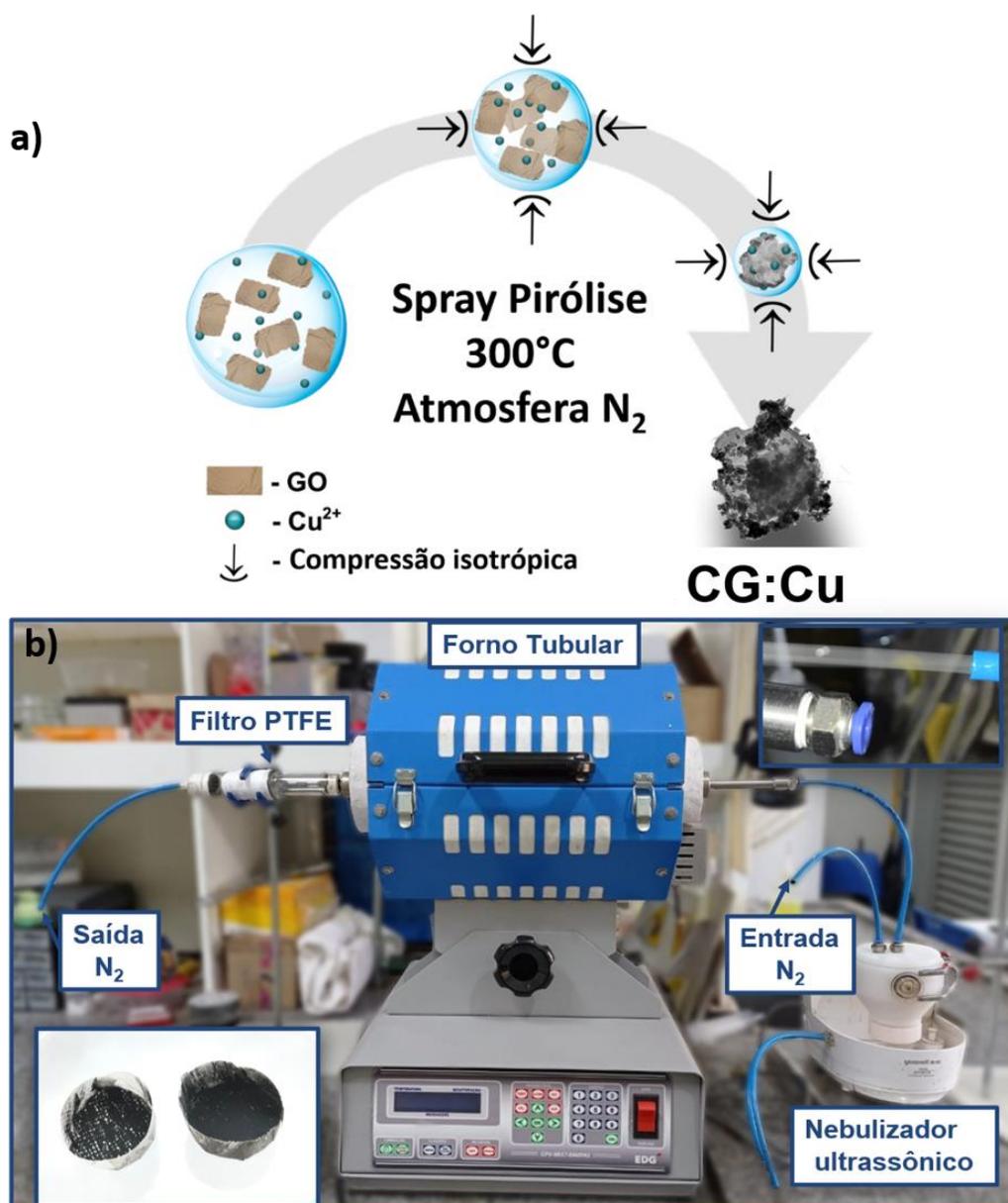


### 2.1.2. Síntese do compósito entre grafeno amassado e nanopartículas à base de cobre

Previamente, preparamos uma dispersão de óxido de grafeno (1,0 mg mL<sup>-1</sup>) em água deionizada através do processo de agitação magnética durante 1,0 h, seguido da dispersão desta mistura no banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada à 3000 rpm durante 5 minutos para remover possíveis resquícios de óxido de grafite presentes na dispersão. O sobrenadante obtido foi transferido para um béquer, ao qual foi adicionado uma solução de cloreto de cobre II di-idratado (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) sob agitação magnética. Compósitos com diferentes proporções de CG: NPs à base de cobre, denominados

como CG:Cu 1:1, 1:3, 1:5 e 1:10, foram obtidos mantendo a massa de GO em 50 mg e alterando a massa do cloreto de cobre para 50, 150, 250 e 500 mg, respectivamente. Posteriormente, a mistura foi nebulizada e a nevoa foi então arrastada por gás inerte ( $N_2$ ) para o interior do tubo de quartzo adaptado a um forno tubular aquecido a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Um filtro de papel foi adaptado na saída do tubo de quartzo para recolher o material sintetizado. Ao finalizar a nebulização da solução, o CG decorado foi removido do filtro, lavado com água deionizada e acetona para remoção dos sub produtos da reação. A síntese está descrita no esquema e na foto da Figura 2.2.

**Figura 2. 2** (a) Representação esquemática da estratégia adotada para obtenção dos compósitos CG:Cu. (b) Fotografia do método de síntese spray pirólise, em destaque é observado a névoa formada pelo nebulizador ultrassônico e o filtro de papel com o material obtido no final do processo.



### 2.1.3. Caracterização dos compósitos

Imagens de microscopia eletrônica de varredura e medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram registradas usando o instrumento MEV-FEG/Tescan em uma voltagem de 10 kV e detector de elétrons secundários e retroespalhados, as amostras foram preparadas a partir de dispersões dos compósitos em acetona, seguido da transferência da dispersão para um substrato de silício. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram adquiridas usando o instrumento JEOL JEM-2100F a 200 kV. A distribuição de tamanho das NPs foi determinada a partir de imagens de HRTEM usando o software AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. As medidas de difração de raio X foram obtidas usando o instrumento Shimadzu DRX-6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System com pressão menor que  $5 \times 10^{-7}$  Pa. A linha Mg K $\alpha$  foi utilizada ( $h\nu = 1254.6 \text{ eV}$ ) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução C 1s, O 1s, Cu 2p $_{3/2}$  e Cl 2p foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de  $\pm 5\%$ . Os espectros foram deconvoluidos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1 e 2,0 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de  $\pm 0,1 \text{ eV}$ .

As medidas de análise térmica (TG) foram realizadas em um equipamento TGA/SDT Q 600, em atmosfera de ar sintético, com uma rampa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab modelo PGSTAT 204) usando uma configuração de célula de três eletrodos com um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência e os compósitos de CG:Cu foram depositados sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) usado como eletrodo de trabalho. Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir da dispersão dos compósitos em água (1 mg/ 1 mL) e em seguida gotejados sobre os substratos FTO com área de  $0,625 \text{ cm}^2$ , proporcionando uma carga de material de  $128 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$  em seguida o eletrodo foi seco em estufa à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (KOH, Sigma-Aldrich). As detecções de peróxido de hidrogênio foram realizadas por cronoamperometria em 30 mL de solução tampão fosfato (K $_2$ HPO $_4$ /KH $_2$ PO $_4$ , pH 7,0, Neon) com agitação magnética suave. A adição sucessiva de 20  $\mu\text{L}$  de solução de H $_2$ O $_2$  à solução tampão foi feita a cada 50

segundos na faixa de concentração de 65 a 520  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 32 a 803  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Um estudo de interferentes foi realizado a partir de cronoamperogramas com adição sucessiva de glicose, ácido ascórbico e ácido úrico, todos na concentração de 0,1  $\text{mmol L}^{-1}$ .

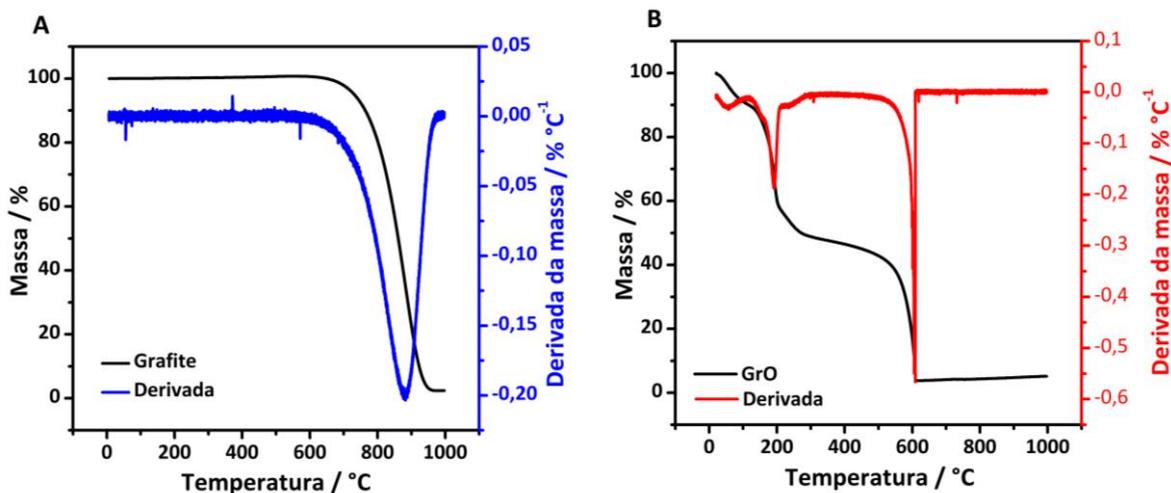
## **2.2. Resultados e Discussão**

### **2.2.1. Caracterização do Grafite e do GrO**

Nesta etapa será discutida a caracterização do grafite utilizado na síntese de óxido de grafeno e o GrO produto final da preparação de óxido de grafeno sintetizado pelo método de Hummers modificado. O comportamento térmico dos materiais foi estudado através de análises termogravimétricas, conforme Figura 2.3. O grafite apresentou uma maior estabilidade térmica, proveniente de sua alta estabilidade estrutural, tendo apenas um único evento de perda de massa em aproximadamente 700 °C, atribuída à combustão do carbono presente em sua estrutura. O grafite exige mais energia térmica devido à sua rede de carbono 3D ser forte, consistindo em um grande número de camadas empilhadas de grafeno mantidas por forças adicionais de Van der Waals [123,124].

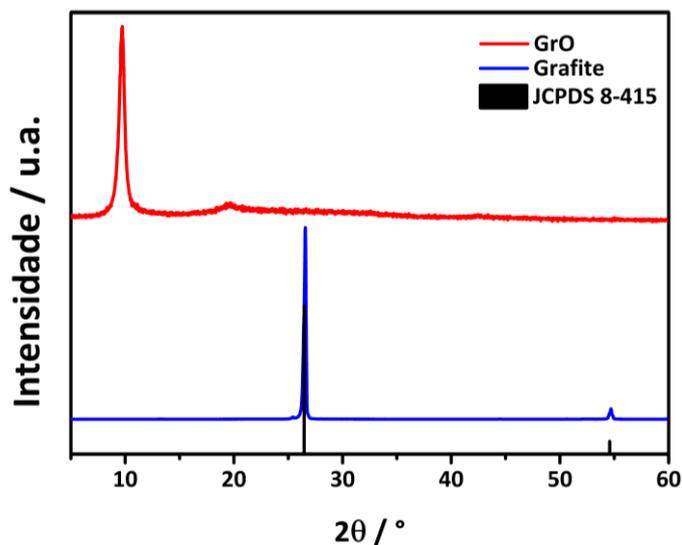
O GrO apresentou um maior número de eventos de perda de massa: i) ~12% em até 100 °C relativo à perda de água; ii) ~43% entre 100 e 250 °C, referentes à perda de grupamentos hidroxil, carboxil e epoxil que foram introduzidos em sua estrutura após a reação de oxidação do grafite; iii) ~42% de eliminação de massa, iniciando em 480 °C, atribuído à pirólise oxidativa da estrutura de carbono [125–127]. A menor temperatura de combustão do carbono para o GrO indica que menos energia térmica é necessária para superar o carbono hibridizado  $\text{sp}^3$  mais fraco e com uma alta densidade de defeitos após a reação de oxidação rigorosa em comparação com o grafite. O GrO também possui alto nível de grupos de oxigênio, o que é uma razão adicional para o menor nível de energia para sua decomposição [124].

**Figura 2. 3** Curvas de TGA e derivadas das curvas de TGA do grafite e do GrO. Os termogramas foram obtidos em atmosfera de N<sub>2</sub> com uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>.



Foram realizadas análises de DRX do grafite e do GrO (Figura 2.4). Analisando o difratograma do grafite, observa-se claramente a presença de dois picos em 26,4° e 54,5°, relativos aos planos (002) e (004) do grafite (PDF número 8-415). O difratograma do GrO mostra o aparecimento de um pico em aproximadamente 10°, referente ao plano (002) do GrO, indicando que houve a oxidação do material de partida [128,129].

**Figura 2. 4** Difratogramas de raio X do grafite e do GrO.

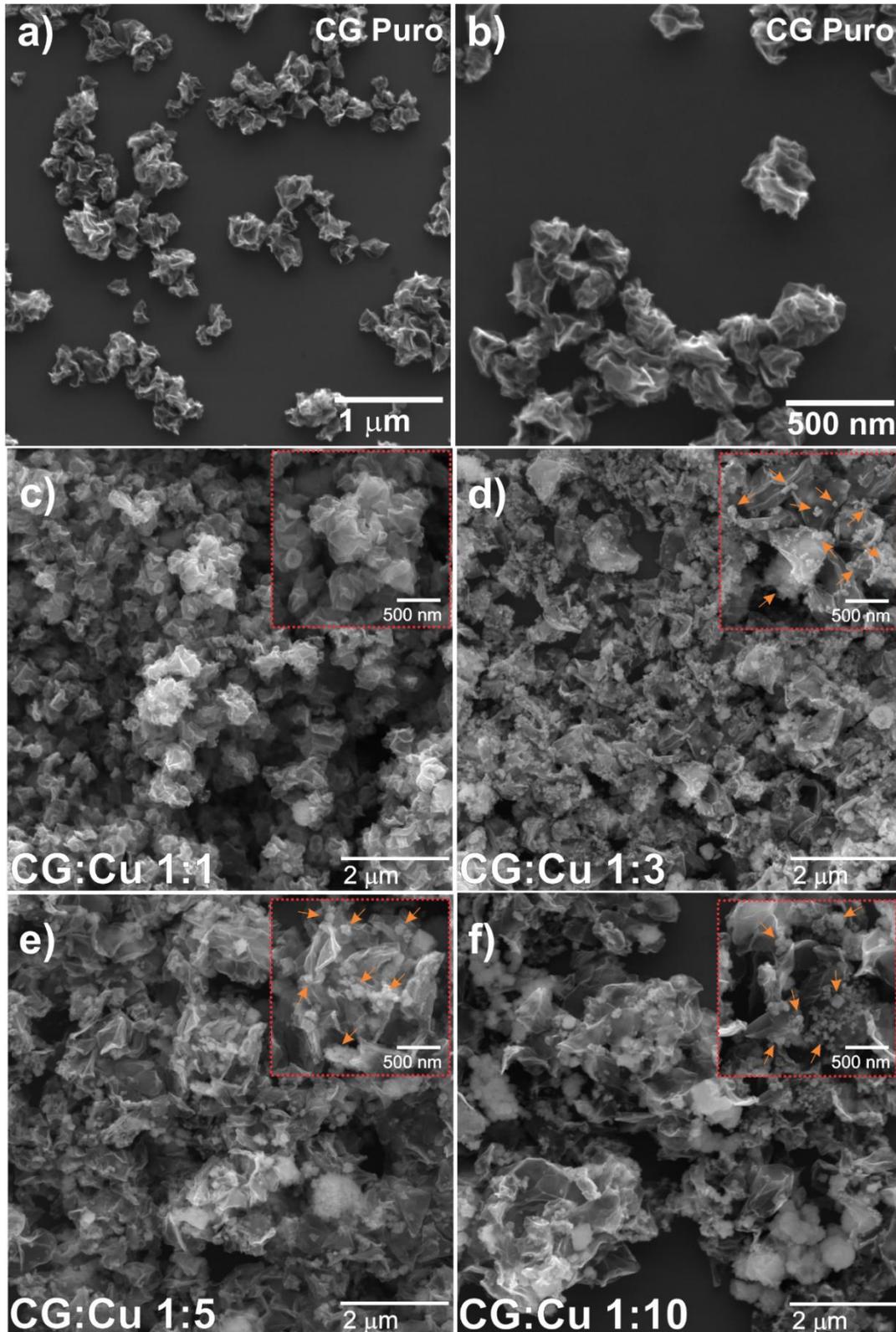


### 2.2.2. Caracterização dos compósitos CG:Cu

A compressão capilar assistida por aerossol de GO é um processo bem conhecido para promover a transição de materiais planos à base de grafeno em partículas semelhantes a bolas

de papel, resultando em estruturas tridimensionais com excelentes propriedades [36]. A Figura 2.5 (a-b) mostra o CG puro contendo cristas e vértices ao longo de sua estrutura 3D.

**Figura 2. 5** (a-b) Imagens de MEV do CG puro. Imagens de MEV dos compostos CG:Cu com proporção 1:1 (c), 1:3 (d), 1:5 (e) e 1:10 (f).



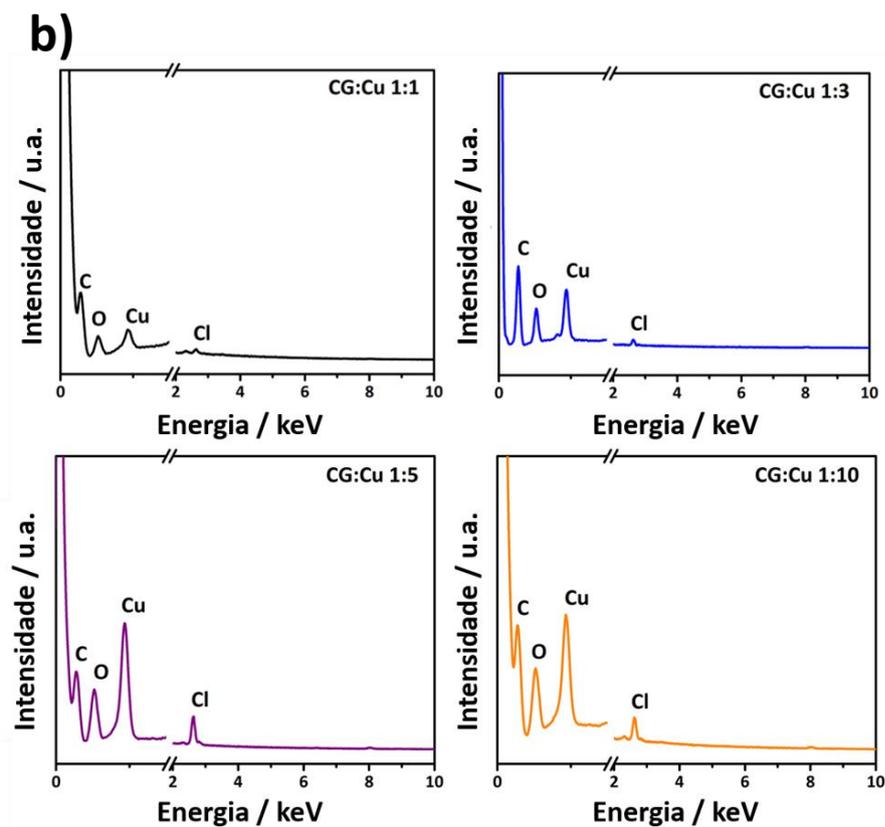
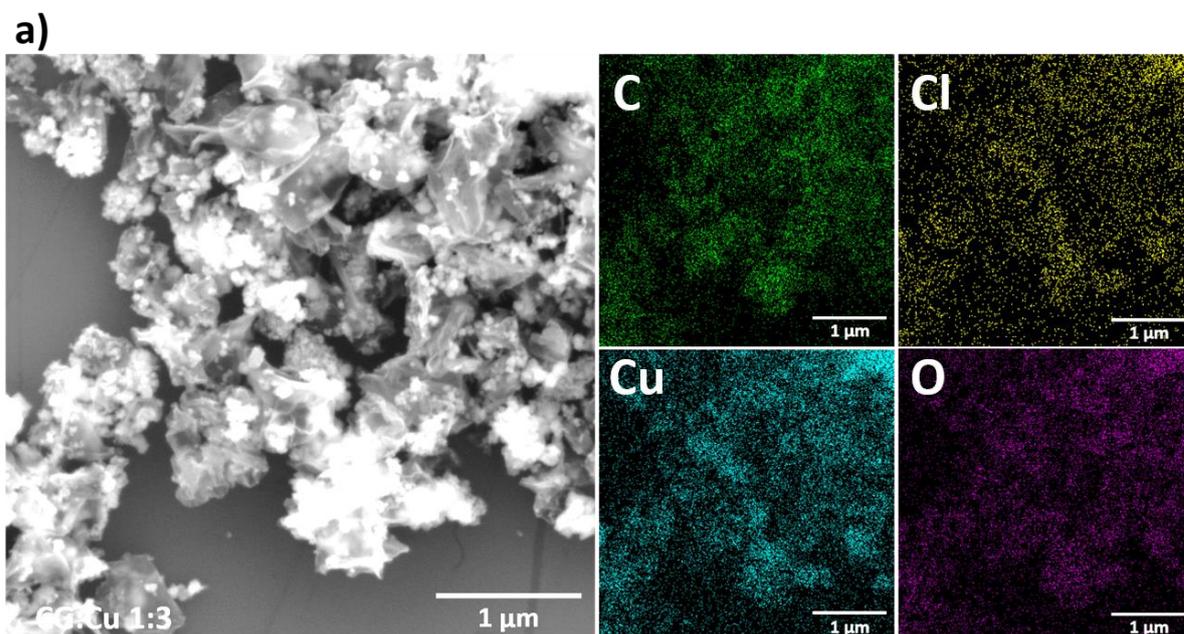
A Figura 2.5 (c) mostra a morfologia do composto CG:Cu 1:1. Devido à baixa razão de massa, nenhuma nanopartícula à base de cobre é visível nas imagens de MEV, prevalecendo as cristas e vértices característicos do CG puro. Como podemos ver na Figura 2.5 (b), o tamanho do CG puro amassado está abaixo de 500 nm, consistente com o trabalho de Luo et al [36]. O tamanho do CG pode ser facilmente ajustado pela concentração de GO nas gotículas do aerossol, o tamanho das partículas amassadas ficam maiores quando há uma maior concentração de GO [36].

Em compósitos com maior proporção do sal precursor de cobre (Figura 2.5 (d), (e) e (f)), nota-se a presença de NPs sobre a superfície do CG. Vale ressaltar que a nucleação e o crescimento de NPs à base de cobre ocorre preferencialmente sobre a superfície do grafeno amassado em uma alta razão de CG:Cu, como podemos observar nas Figuras 2.5 (c), (d) e (e), enquanto a presença de aglomeração de partículas prevalece na razão CG:Cu de 1:10 (f).

Adicionalmente, a homogeneidade da distribuição de cobre foi analisada por MEV e EDS na Figura 2.6.

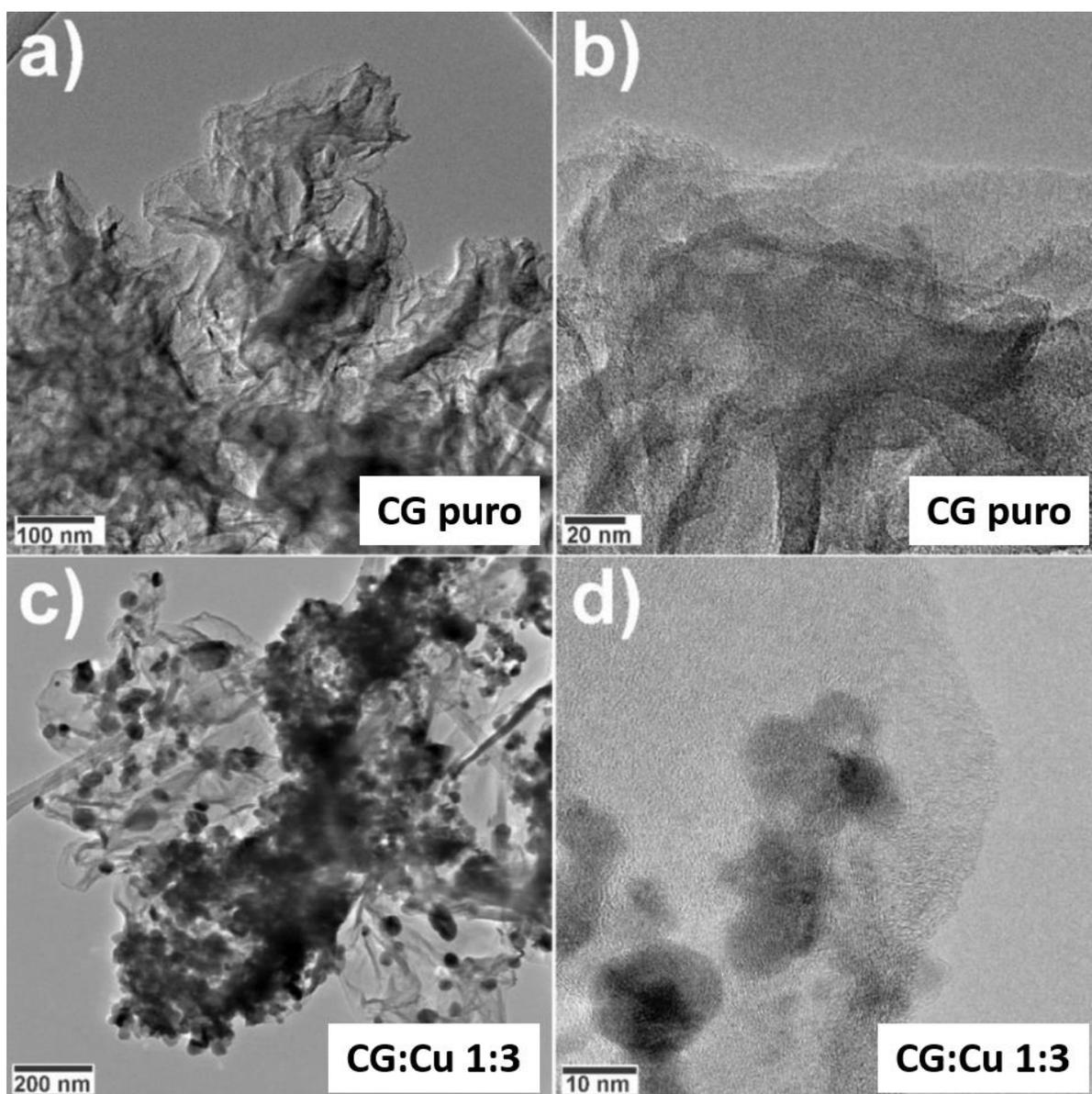
A distribuição homogênea do cobre sobre o grafeno amassado é observada na análise elementar para o composto CG:Cu 1:3 na Figura 2.6 (a). A presença de carbono, oxigênio e cloro também é observada. Os espectros de EDS dos compósitos mostram um aumento do pico de cobre do compósito 1:1 para o 1:10, conforme ilustrado na Figura 2.6 (b). Comportamento semelhante é detectado para o pico de cloro, o que pode ser indicativo de que o cloro faz parte da estrutura das nanopartículas à base de cobre.

**Figura 2. 6** Imagens de MEV e mapeamento EDS para CG:Cu 1:3 (a) e espectros EDS para todos os compósitos (b).



A imagem de MET de CG puro mostrada na Figura 2.7 (a) detalha as estruturas internas da morfologia do compósito, semelhante a uma bola de papel amassada. A imagem de campo claro de alta resolução mostrada na Figura 2.7 (b) deixa claro que o GO está fortemente amassado, resultando em uma estrutura ligeiramente aberta com muitas cristas e vértices.

**Figura 2. 7** Imagens de MET do CG puro (a-b). E CG:Cu 1:3 (c-d).

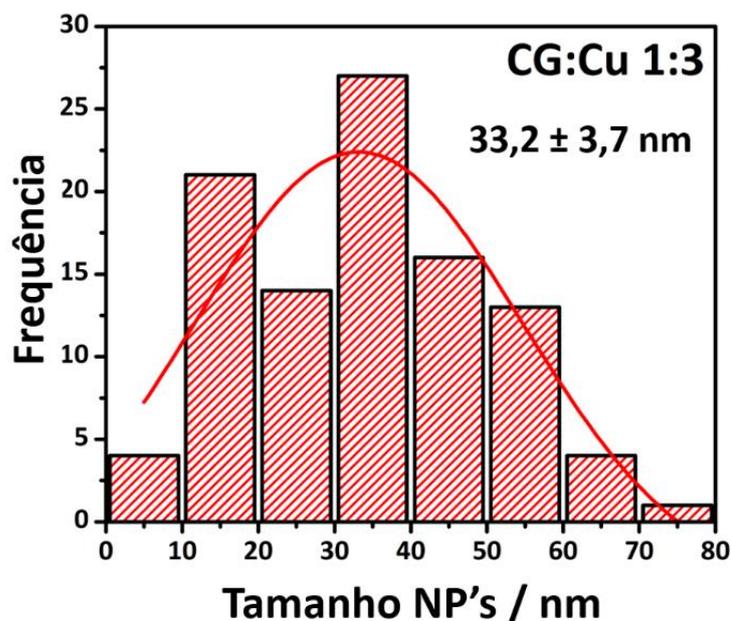


As NPs com diferentes tamanhos e formas estão distribuída de forma não uniforme na superfície do CG na amostra de CG:Cu 1:3 (Figura 2.7 (c)). Essas NPs também são envoltas por grafeno amassado, como consequência do método assistido por aerossol adotado para sintetizar os compósitos (Figura 2.7 (d)).

Durante a evaporação da água e a compressão isotrópica do óxido de grafeno em grafeno amassado, a superfície do carbono atua como um centro de nucleação para o crescimento de

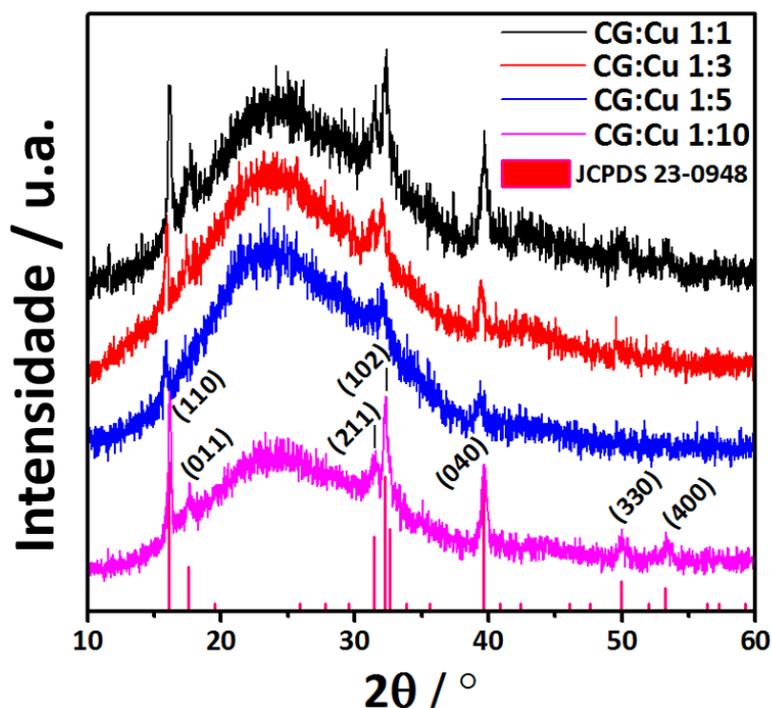
nanopartículas à base de cobre. O histograma de distribuição de tamanho das NPs mostrado na Figura 2.8 evidencia a distribuição de tamanho médio de  $33,2 \pm 3,7$  nm no composto CG:Cu 1:3.

**Figura 2. 8** Histograma das NPs à base de cobre no composto CG:Cu 1:3.



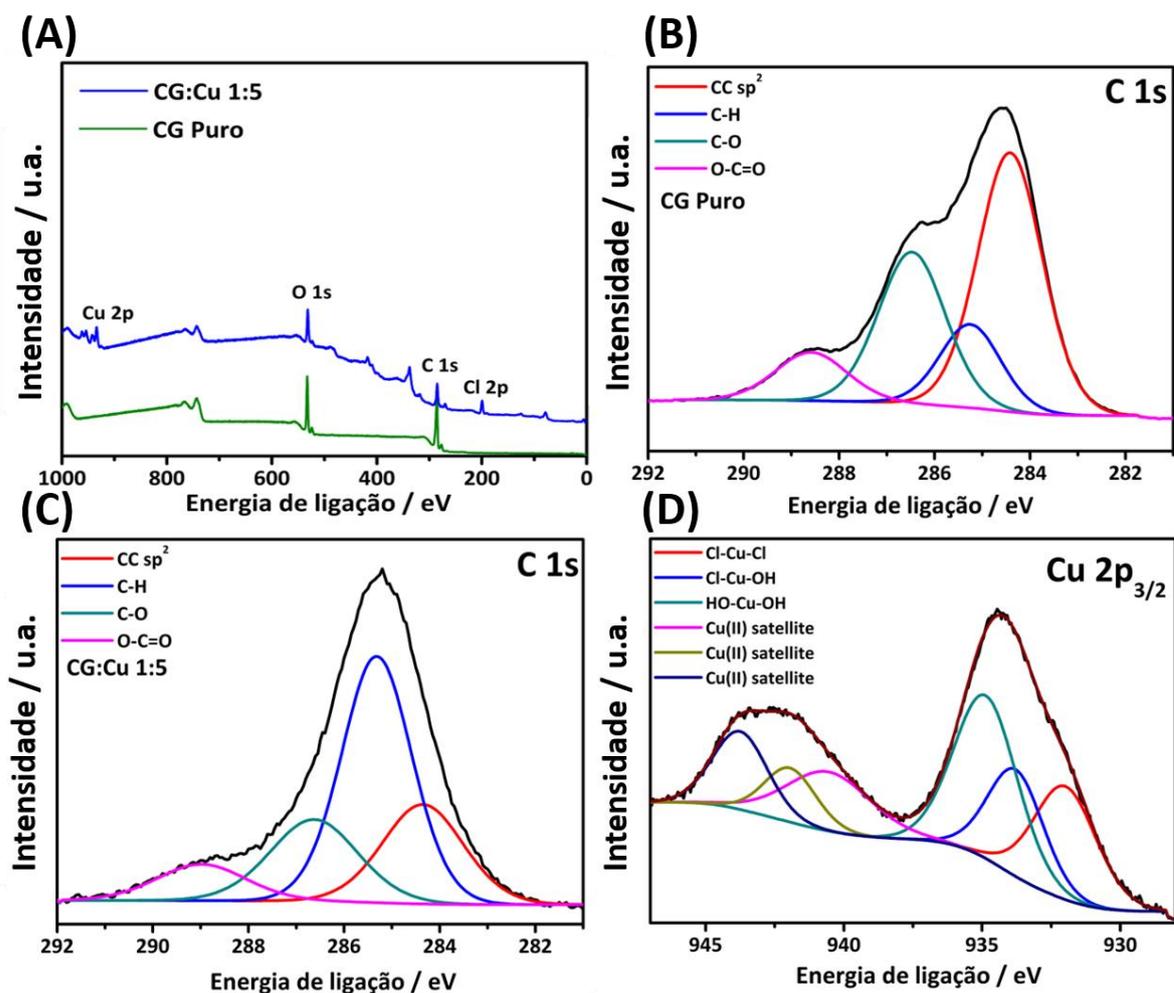
Os difratogramas de raios X dos compostos sintetizados estão representadas na Figura 2.9. Os picos de difração em  $16,2^\circ$ ,  $17,7^\circ$ ,  $31,6^\circ$ ,  $32,4^\circ$ ,  $39,7^\circ$ ,  $50,0^\circ$  e  $53,3^\circ$  ( $2\theta$ ) são atribuídos aos planos (110), (011), (211), (102), (040), (330) e (400) do hidróxido de cloreto de cobre ortorrômbico ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) (PDF número 23-0948). Não há picos de difração correspondentes a outras estruturas cristalinas à base de cobre, indicando que este método pode ser usado para sintetizar NPs de hidróxido de cloreto de cobre puro para decorar a nanoestruturas de carbono. Como o cloro faz parte da estrutura cristalina das nanopartículas, a presença de cloro observada nas medidas de EDS é explicada aqui. A síntese eficiente de hidróxido de cloreto de cobre ortorrômbico puro se deve à não necessidade de reagentes de precipitação, que são geralmente adicionados em métodos hidrotérmicos ou de coprecipitação usados para produzir NPs à base de óxido de cobre [130].

Figura 2. 9 Medidas de DRX dos compósitos de CG:Cu.



Os espectros XPS de alta resolução mostrados na Figura 2.10 representam a composição química da superfície de CG puro e CG:Cu 1:5. Uma descrição detalhada de todos os picos é exibida na Tabela 2.1. O espectro completo do CG puro apresenta picos que variam de 282 a 290 eV e de 529 a 535 eV, correspondente a C (1s) e O (1s), respectivamente. A redução térmica incompleta do óxido de grafeno para grafeno amassado reduzido é notada devido à presença de picos de oxigênio. A ausência de um pico em torno de 400 eV confirma que nenhum nitrogênio usado como gás inerte é incorporado à nanoestrutura de carbono. O espectro de XPS (Figura 2.10 (A)) também apresenta picos variando de 196 a 204 eV e de 930 a 945 eV, correspondendo a Cl (2p) e Cu(2p<sub>3/2</sub>), respectivamente. A Figura 2.10 (B) da região de alta resolução do C 1s do CG puro é composta pelos picos em 284,4 eV, característica de C=C (sp<sup>2</sup>) da estrutura do grafeno, e picos em 285,2, 286,4 e 288,6 eV, característicos de C-C (sp<sup>3</sup>), C-O e O-C=O, respectivamente, relacionados ao solvente e ao acetato remanescentes nos materiais. Comparando o XPS do CG puro com o do compósito (Figura 2.10 (C)), nota-se que o pico mais intenso no compósito é referente a C-H que são relacionadas às ligações sp<sup>3</sup> do C e que podem ser atribuídos aos diferentes tipos de defeitos que o grafeno pode apresentar na formação do compósito [131,132].

**Figura 2. 10** (A) espectros XPS de CG puro e CG:Cu 1:5; (B) espectro de XPS C 1s do CG puro; (C) espectro de XPS C 1s do CG:Cu 1:5; (D) espectro de XPS Cu 2p<sub>3/2</sub> do compósito CG:Cu 1:5;



**Tabela 2. 1** Composição da superfície atômica e posições de pico do XPS para amostras de CG puro e CG:Cu 1:5.

Porcentagem Atômica / %				
	Cl(2p)	C(1s)	O(1s)	Cu(2p <sub>3/2</sub> )
<b>CG puro</b>	---	75,6	24,4	---
<b>CG:Cu 1:5</b>	13,2	47,9	25,8	13,1
Elemento	Posição do Pico / eV		Atribuição	
<b>Cl(2p)</b>	199,3		Cu-Cl(2p <sub>3/2</sub> )	
	201,0		Cu-Cl(2p <sub>1/2</sub> )	
<b>C(1s)</b>	284,4	284,4	C=C arom.	
	285,3	285,3	C-H	
	286,5	286,7	C-O	

	288,6	288,6	O-C=O
<b>O(1s)</b>		530,4	O-Cu
	531,5	531,5	O=C / -OH
	531,9	532,3	O-C
	533,4	533,7	O-C=O
<b>Cu(2p<sub>3/2</sub>)</b>	932,0		Cl-Cu-Cl
	933,8		Cl-Cu-OH
	934,9		HO-Cu-OH

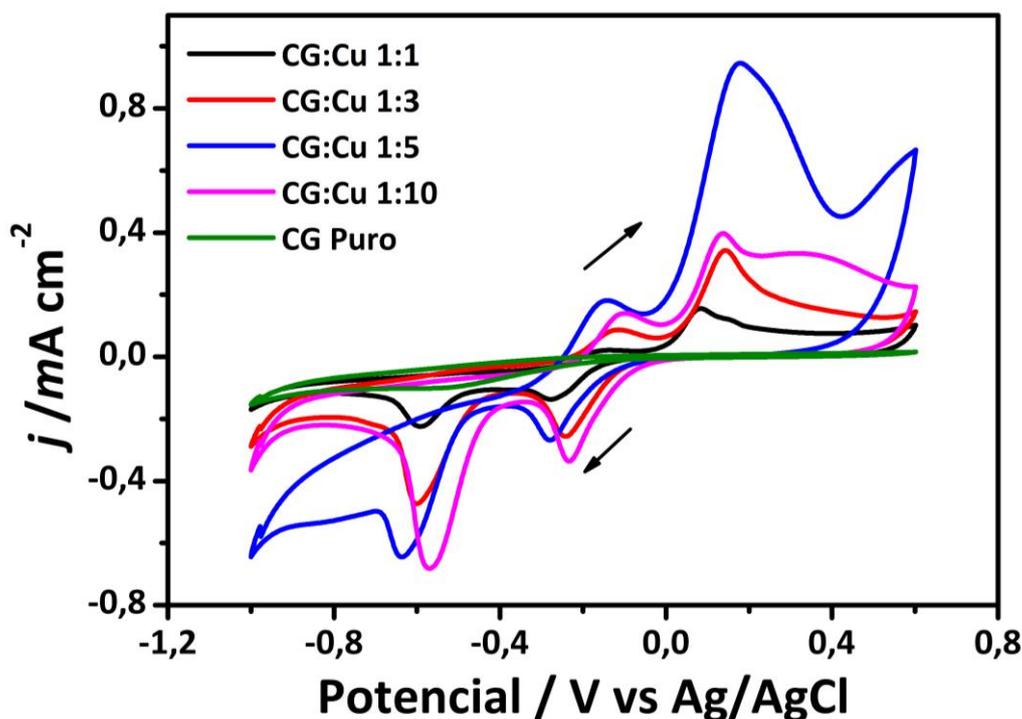
Os espectros de XPS do compósito obtidos em alta resolução na região de Cu2p<sub>2/3</sub>, estão presentes na Figura 2.10 (D). Analisando o espectro, nota-se a presença de um pico em aproximadamente 932,0 eV (referente a Cl-Cu-Cl), outro pico em 933,8 eV (referente a Cl-Cu-OH) e em 934,9 eV (referente a HO-Cu-OH). Adicionalmente, os picos satélites em 943,8, 942,0 e 940,4 eV se referem à Cu<sup>2+</sup> (do CuO), que segundo a literatura devem aparecer entre as linhas principais Cu2p<sub>2/3</sub> e Cu2p<sub>1/2</sub> (933,1 e 953,0 eV) [133–135].

### 2.2.3. Desempenho na detecção eletroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O perfil de voltametria cíclica dos compósitos e do CG puro em hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> é mostrado na Figura 2.11. Nenhuma corrente Faradaica é notada para o CG puro, o que é típico para materiais baseados em grafeno nessa faixa de potencial. Dois pares redox bem definidos estão representados para todos os compósitos, o que corresponde à conversão para os diferentes estados de oxidação do cobre: de Cu/Cu(I) a -0,15/0,60 V (vs Ag/AgCl); e para Cu(I)/Cu(II) a 0,17/-0,28 V (vs Ag/AgCl) [136]. A densidade de corrente Faradaica aumenta do compósito CG:Cu 1:1 para CG:Cu 1:5, o que pode refletir um aumento na área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA do inglês, *electrochemically active surface area*) devido à maior quantidade de precursor metálico adicionado durante a síntese dos compósitos. Esta tendência é diferente para o CG:Cu 1:10, com um claro decréscimo na densidade de corrente. A superfície do grafeno amassado não é suficiente para controlar o crescimento de nanopartículas sobre sua superfície em alta concentração de metal precursor, resultando em aglomeração de nanopartículas, conforme observado na Figura 2.5 (f). Tal comportamento tende a reduzir o ECSA e conseqüentemente diminui a densidade de corrente. Nota-se também na Figura 2.11 que o potencial de pico anódico é deslocado para potenciais mais positivos com

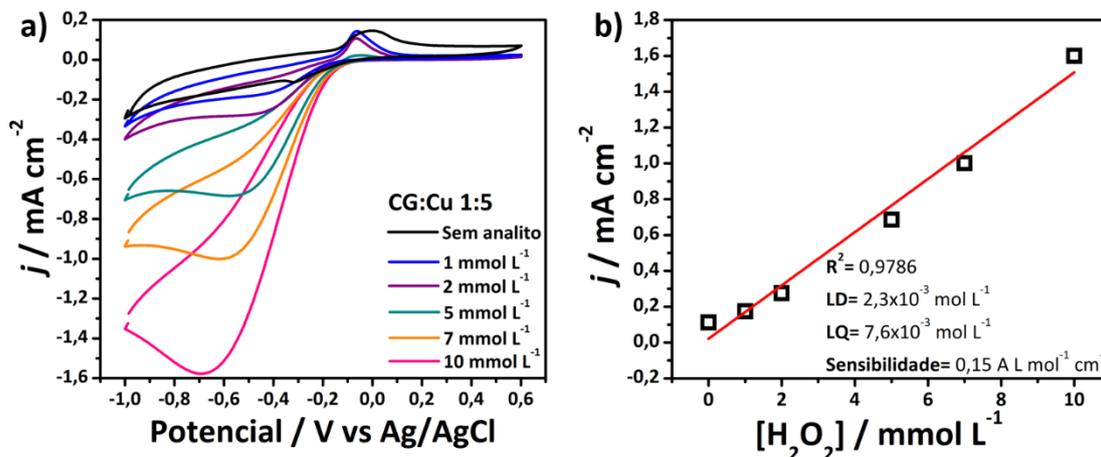
o aumento da proporção de cobre, sugerindo que o processo em superfície demanda mais energia para ocorrer.

**Figura 2. 11** Caracterização eletroquímica dos compostos: Voltametrias cíclicas em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ;



Os voltamogramas na ausência e na presença de diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  variando de 1 a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  para o composto CG:Cu 1:5 são apresentados na Figura 2.12 (a) como um comportamento ilustrativo de todos os materiais. O incremento na densidade de corrente catódica é claramente observado quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é aumentada, sugerindo que CG:Cu pode ser um sensor eletroquímico adequado. A superfície CG decorada com Cu catalisa a reação de redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , permitindo uma clara diferenciação entre os voltamogramas próximo ao potencial de início. Essa vantagem nos levou a aplicar um baixo potencial de  $-0,18 \text{ V}$  para as medidas cronoamperométricas.

**Figura 2. 12** Voltamogramas que mostram a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na faixa de 0 a 10 mmol L<sup>-1</sup> (a); curva de calibração calculada a partir dos voltamogramas (b); Voltametrias cíclicas em solução tampão fosfato (pH 7,0) a 50 mV s<sup>-1</sup>;

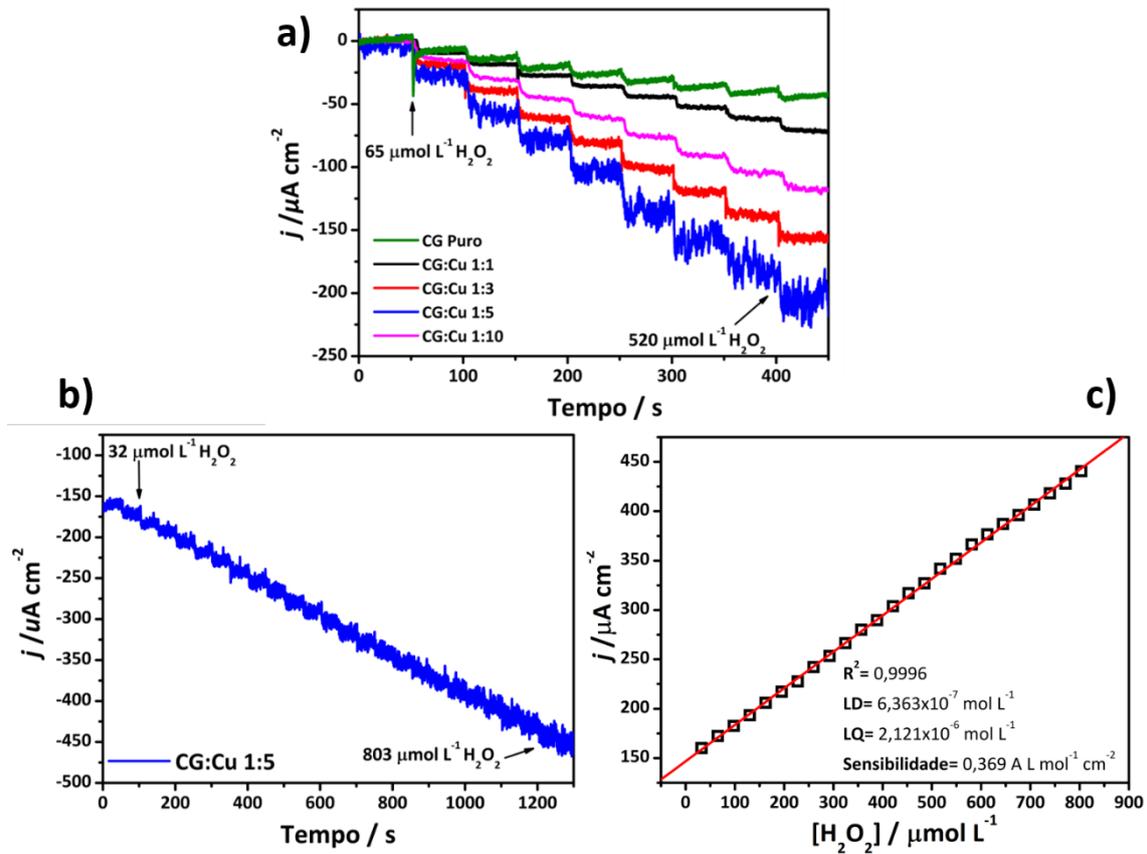


O LD foi calculado através da Equação 2.1, onde  $s$  é o desvio padrão das medidas em branco e  $S$  é a sensibilidade obtida da resposta linear para cada material.

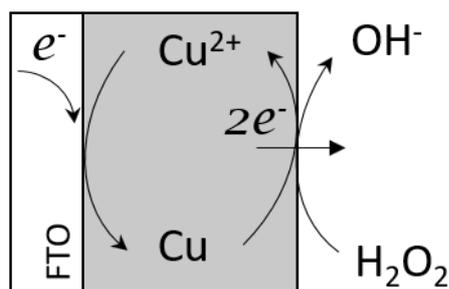
$$LD = \frac{3s}{S} \quad \text{Eq. 2.1}$$

O desempenho para a detecção não enzimática de todos os compósitos foi investigado pela técnica de cronoamperometria como é mostrado na Figura 2.13 (a). Os valores de densidade de corrente em estado pseudoestacionário vs. tempo de resposta para oito adições sucessivas de soluções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (variando de 65 a 520  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) a cada 50 segundos a -0,18 V foram coletados. O compósito CG:Cu 1:5 apresenta uma melhor resposta para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação aos outros compósitos, sugerindo um sinergismo entre as NPs e o grafeno amassado. Outras medidas de cronoamperometria para o composto CG:Cu 1:5 em menor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (32 a 803  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) estão representadas na Figura 2.13 (b). Sinais bem definidos não notados nas primeiras adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Uma boa faixa linear com o coeficiente de determinação de 0,9996 é observada na Figura 2.13 (c), com valores ainda menores de LD de 0,64  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e  $S$  de 0,37 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Um possível mecanismo para a detecção cronoamperométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com base em trabalhos anteriores [67,136,137] é mostrado na Figura 2.14. O compósito CG:Cu aumenta a redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à OH<sup>-</sup>. A detecção eletroquímica da redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é auxiliada pelo par redox Cu/Cu<sup>2+</sup> e do ponto da eletrocatalise, a adsorção efetiva dos reagentes na interface eletrodo/eletrolito e o transporte de carga rápido no eletrodo são cruciais para a redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De fato, o grafeno amassado melhora a condutividade eletrônica das NPs à base de cobre, além de evitar sua agregação superficial.

**Figura 2. 13** a) Detecção cronoamperométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução tampão fosfato (pH 7,0) para todos os compósitos; b) detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de concentração de 32 a 803  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; c) curva analítica calculada a partir de b).



**Figura 2. 14** Possível mecanismo para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [67,136,137].



Os compósitos de CG:Cu apresentam o limite de detecção (LD) na ordem de  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sendo o menor encontrado para CG:Cu 1:5 ( $0,61 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), conforme apresentado na Tabela 2.2. A maior intensidade na resposta densidade de corrente vs tempo pode ser creditada pela alta quantidade e boa distribuição de NPs decorando o grafeno amassado, conforme evidenciado ao longo dos valores de sensibilidade e LD exibidos na Tabela 2.2.

Observa-se pelos valores de LD que não é necessária uma quantidade elevada de NPs de hidróxido de cloreto de cobre e sim um sinergismo entre as NPs e as folhas de grafeno amassado. O valor de LD diminui até a proporção de CG:Cu 1:5 e aumenta para o material com proporção de CG:Cu 1:10, evidenciando que a quantidade de aglomerados na superfície do CG acaba diminuindo a eficiência do material para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabela 2. 2** Limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade para todos os compósitos.

	<b>LD / mol L<sup>-1</sup></b>	<b>LQ / mol L<sup>-1</sup></b>	<b>Sensibilidade / A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup></b>
<b>CG:Cu 1:1</b>	1,70x10 <sup>-6</sup>	5,8x10 <sup>-6</sup>	0,14
<b>CG:Cu 1:3</b>	0,78x10 <sup>-6</sup>	2,6x10 <sup>-6</sup>	0,30
<b>CG:Cu 1:5</b>	0,61x10 <sup>-6</sup>	2,0x10 <sup>-6</sup>	0,39
<b>CG:Cu 1:10</b>	1,00x10 <sup>-6</sup>	3,4x10 <sup>-6</sup>	0,23

Uma comparação dos valores de LD e S com trabalhos relatados para materiais à base de cobre é apresentada na Tabela 2.3. O desempenho de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do compósito aqui sintetizado está de acordo com outros materiais à base de cobre.

**Tabela 2. 3** Comparação da detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para compósitos à base de cobre.

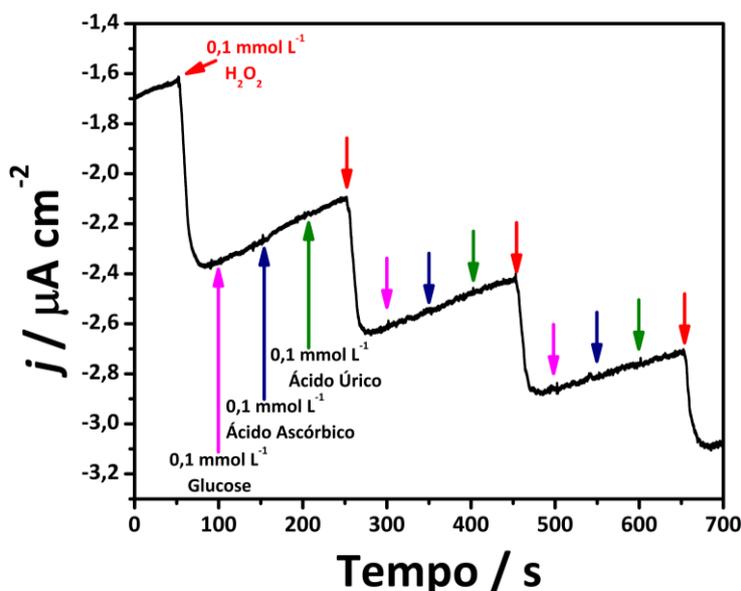
<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>LD (μmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>S (A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Cu<sub>2</sub>O/CuO@rGO</b>	0,71	0,43	[138]
<b>rGO/Ag-Au/Cu<sub>2</sub>O</b>	0,10	1,40x10 <sup>-4</sup>	[139]
<b>CuO/rGO/Cu<sub>2</sub>O/Cu</b>	0,050	0,37	[140]
<b>Cu<sub>2</sub>O/plaqueta de grafeno</b>	0,034	53	[141]
<b>Ag@Cu<sub>2</sub>O/N-rGO</b>	0,010	1,30	[142]
<b>CuO-rGO</b>	0,0043	58	[143]
<b>CG:Cu 1:5</b>	0,64	0,37	<i>Este trabalho</i>

Vale ressaltar que o procedimento de uma etapa adotado na síntese de compósitos produz rapidamente os compósitos no estado seco, sem adição de qualquer agente precipitante, longos períodos de síntese ou com múltiplas etapas, conforme frequentemente descrito na

literatura [130]. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que compósitos de grafeno amassado e NPs de hidróxido de cloreto de cobre são descritos e aplicados para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Adicionalmente, investigamos a interferência na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o composto CG:Cu 1:5 através de três adições consecutivas de glucose, ácido ascórbico e ácido úrico após cada adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme ilustrado na Figura 2.15. Esses analitos interferentes foram escolhidos por serem substâncias presentes em sangue e fluidos humanos, podendo causar interferência na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A superfície de CG:Cu reduz seletivamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de todos os interferentes, sugerindo que a transferência de elétrons, a interação eletrônica e possíveis reações químicas ocorrem sem serem detectadas ou não ocorrem nesta condição experimental.

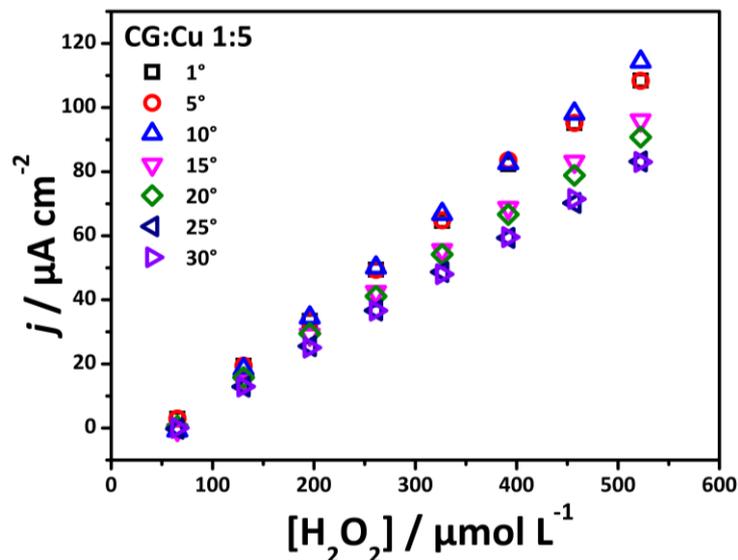
**Figura 2. 15** Resposta de interferentes na presença de glucose, ácido ascórbico e ácido úrico. Potencial aplicado de  $-0,18\text{V vs Ag/AgCl}$ .



Registramos curvas de calibração de peróxido de hidrogênio a cada 5 dias durante um mês para investigar a estabilidade do material, conforme mostrado na Figura 2.16. Após a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o eletrodo modificado foi lavado com água e armazenado ao ar. A sensibilidade para cada medida é apresentada na Tabela 2.4. O eletrodo modificado apresenta boa repetibilidade nos primeiros 15 dias, com vida útil razoável para detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Um pequeno desvio nas curvas é notado em altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 2.16), que pode ser resultado da diminuição da atividade eletroquímica das NPs de hidróxido de cloreto de cobre com o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em alta concentração, os sítios ativos da superfície CG:Cu

experimentam um aumento de utilização porque o catalisador reduz mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enquanto o potencial é aplicado, diminuindo a vida útil e estabilidade do material a longo prazo.

**Figura 2. 16** Curvas de calibração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adquiridas ao longo de 30 dias usando o mesmo eletrodo.



**Tabela 2. 4** Valores de sensibilidade ao longo dos 30 dias.

	1°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
S / A L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>	0,28	0,28	0,19	0,22	0,14	0,15	0,15

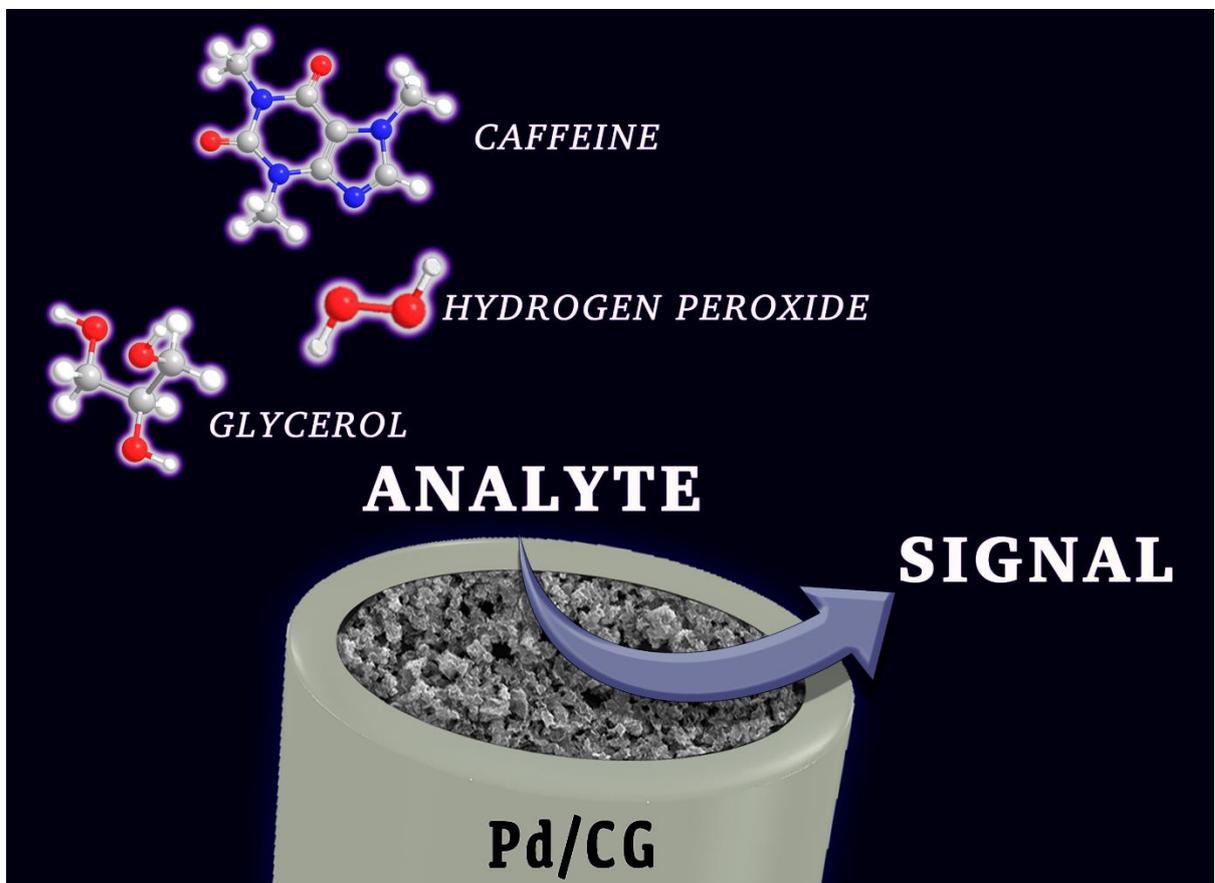
Em resumo, a nebulização em uma única etapa do óxido de grafeno e dos precursores de cobre levou a formação de NPs bem distribuídas no grafeno amassado. A tridimensionalidade do CG evita a aglomeração superficial, normalmente encontrada para o crescimento de NPs em grafeno 2D [144]. Esta característica permite aumentar a deposição de NPs na superfície sem comprometer a área superficial. Em relação à aplicação, a arquitetura do grafeno amassado pode aprisionar o analito por mais tempo, no eletrodo de trabalho, enquanto as NPs à base de cobre catalisam a reação eletroquímica. Esse efeito de “gaiola” aumenta a frequência de colisão entre reagentes e sítios ativos, acelerando a reação e diminuindo as chances de os analitos passarem intactos pela estrutura 3D. Como um dos exemplos deste efeito, esta estratégia foi previamente sugerida para estruturas 3D de sílica mesoporosa [145], com uma síntese complexa e em várias etapas, mas nunca foi relatada para grafeno amassado. Adicionalmente à aplicação como sensor eletroquímico, a sinergia entre o sítio ativo do hidróxido de cloreto de cobre ortorrômbico e a arquitetura 3D do grafeno amassado possibilita seu uso em catálise heterogênea e conversão eletroquímica em geral.

### 2.3. Conclusões

Reportamos um método eficiente para produzir compósitos de grafeno amassado totalmente decorado por nanopartículas de hidróxido de cloreto de cobre em uma única etapa. As nanopartículas à base de cobre estão diretamente conectadas ao grafeno amassado, uma vez que a nanoestrutura de carbono atua como uma plataforma para nucleação e crescimento das nanopartículas. Também controlamos a densidade de nanopartículas decorando o grafeno através do controle da quantidade de precursor de sal de cobre, o que é fundamental para o desempenho do sensor de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O sinergismo entre grafeno amassado e nanopartículas à base de cobre resulta em boa sensibilidade, seletividade, repetibilidade e linearidade nas respostas à detecção eletroquímica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como mostram o limite de detecção e sensibilidade de  $0,64 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,37 \text{ A L mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. Os eletrodos modificados são facilmente mantidos em condições secas e temperatura ambiente. Diferentemente de sensores enzimáticos, os compósitos grafeno amassado com nanopartículas de hidróxido de cloreto de cobre apresentam longa durabilidade para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

# CAPÍTULO 3

**Grafeno amassado decorado com nanopartículas de Pd para a detecção de diferentes analitos**



### **3. Resumo**

Sintetizamos compósitos 3D de grafeno amassado decorado por nanopartículas de paládio. Esses compósitos foram utilizados para detecção eletroquímica de peróxido de hidrogênio, cafeína e glicerol.

#### **3.1. Experimental**

##### **3.1.1. Síntese de óxido de grafeno**

O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, que se resume em duas etapas: 1ª etapa de pré-oxidação do grafite e 2ª etapa de oxidação com permanganato de potássio. O método de síntese e a caracterização do CG puro foi previamente descrito no Capítulo 2.

##### **3.1.2. Síntese do compósito de grafeno amassado contendo nanopartículas de paládio**

Uma dispersão de óxido de grafeno ( $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ) em água deionizada foi preparada através do processo de agitação magnética durante 1,0 h, seguido de dispersão em banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada à 3000 rpm durante 5 minutos para remover possíveis resquícios de óxido de grafite presentes na dispersão. O sobrenadante foi transferido para um béquer, ao qual foi adicionado à solução de ácido tetracloropaladínico ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , Sigma-Aldrich) em concentração de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , mantendo sob agitação magnética. Posteriormente, a mistura foi nebulizada e a névoa arrastada por gás inerte para o interior do tubo de quartzo adaptado a um forno tubular aquecido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um filtro de papel foi adaptado na saída do tubo de quartzo para recolher o material sintetizado. Ao finalizar a nebulização da solução, o CG decorado foi removido do filtro, lavado com água deionizada e acetona para remoção dos contra-íons do precursor metálico.

##### **3.1.3. Caracterização dos compósitos**

As imagens de MEV e medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raio X foram realizadas no equipamento MEV-FEG/Tescan em uma voltagem de 10 kV e detector de elétrons secundários e retroespalhados, as amostras foram preparadas a partir de dispersões dos compósitos em acetona, seguido da transferência da dispersão para um substrato de silício. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram realizadas em um equipamento JEOL JEM-2100F a 200 kV. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi

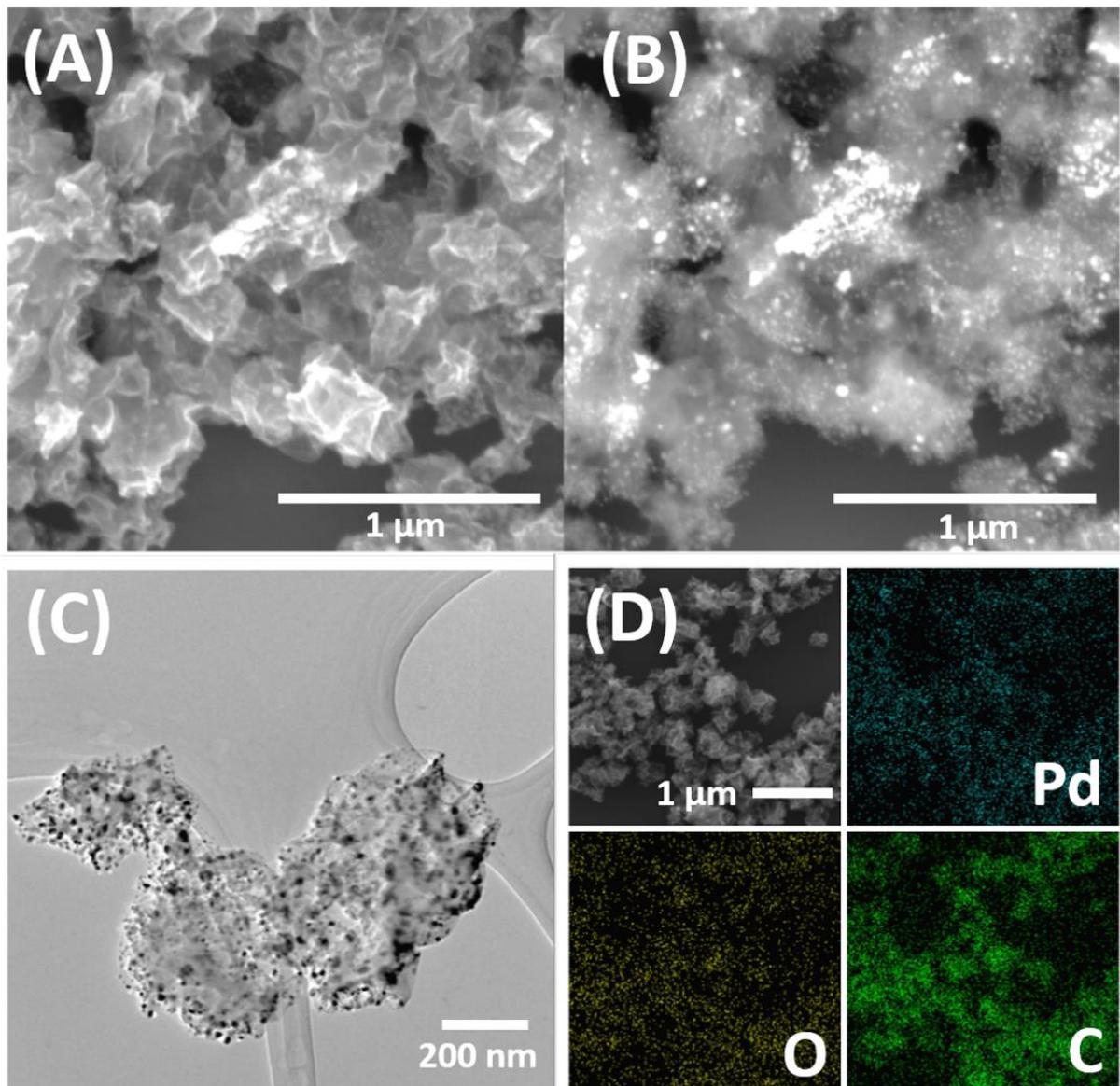
determinada a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução usando o software AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. As análises de difratometria de raios X foram obtidas usando o instrumento Shimadzu DRX-6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostático (Autolab modelo PGSTAT 204) usando uma configuração de célula de três eletrodos com um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e o composto de Pd/CG imobilizada em eletrodo de carbono vítreo de  $0,07 \text{ cm}^2$ , para produzir um *loading* de  $50 \text{ \mu g cm}^{-2}$ . As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e em solução tampão fosfato ( $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 7,0, Neon). As detecções de peróxido de hidrogênio e cafeína foram realizadas em solução tampão fosfato pH 7,0 e a detecção de glicerol foi realizada em hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (KOH, Sigma-Aldrich) por cronoamperometria. A adição sucessiva de  $20 \text{ \mu L}$  de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cafeína e glicerol à solução foi feita a cada 50 segundos em diferentes faixas de concentração. Um estudo de interferentes foi realizado a partir de cronoamperogramas com adição sucessiva de glucose e cloreto de potássio na concentração de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 3.2. Resultados e Discussão

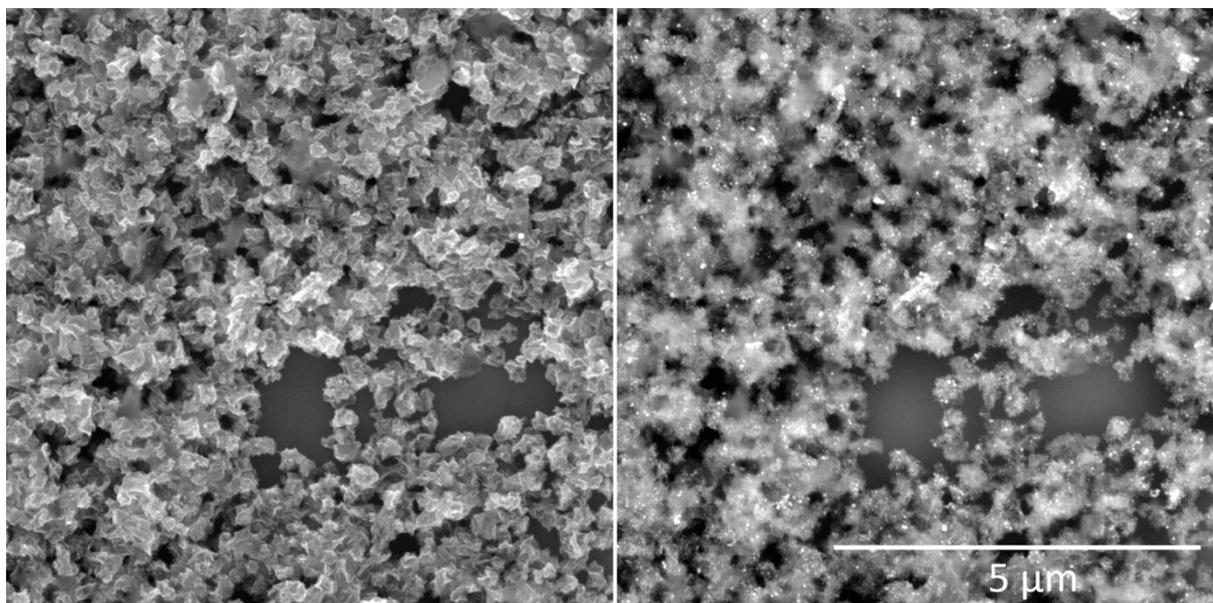
O método de spray pirólise da solução de GO mais o precursor metálico em um tubo de quartzo aquecido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  produziu com êxito nanoestruturas de grafeno amassado decorado com nanopartículas de Pd. As imagens de MEV obtidas por elétrons secundários mostram estruturas semelhantes a bolas de papel amassado onde notamos a presença de cristas e vértices que são semelhantes as observadas para o CG puro (Figura 3.1 (a)). As imagens de MEV obtida por elétrons retro espalhados e de MET de campo claro mostradas na Figura 3.1 (b) e (c) sugerem que as NPs de Pd estão distribuídas uniformemente por todo grafeno amassado. As imagens de mapeamento elementar adquirido por EDS mostram que as nanopartículas de Pd foram bem depositadas nas folhas de GO amassadas, como mostra a Figura 3.1 (d). As cores azul, amarelo e verde indicam os elementos paládio, oxigênio e carbono, respectivamente.

**Figura 3. 1** Imagens de MEV de Pd/CG em (a) e (b); Imagem de MET de Pd/CG (c); Imagens de mapeamento elemental com paládio, oxigênio e carbono (d).

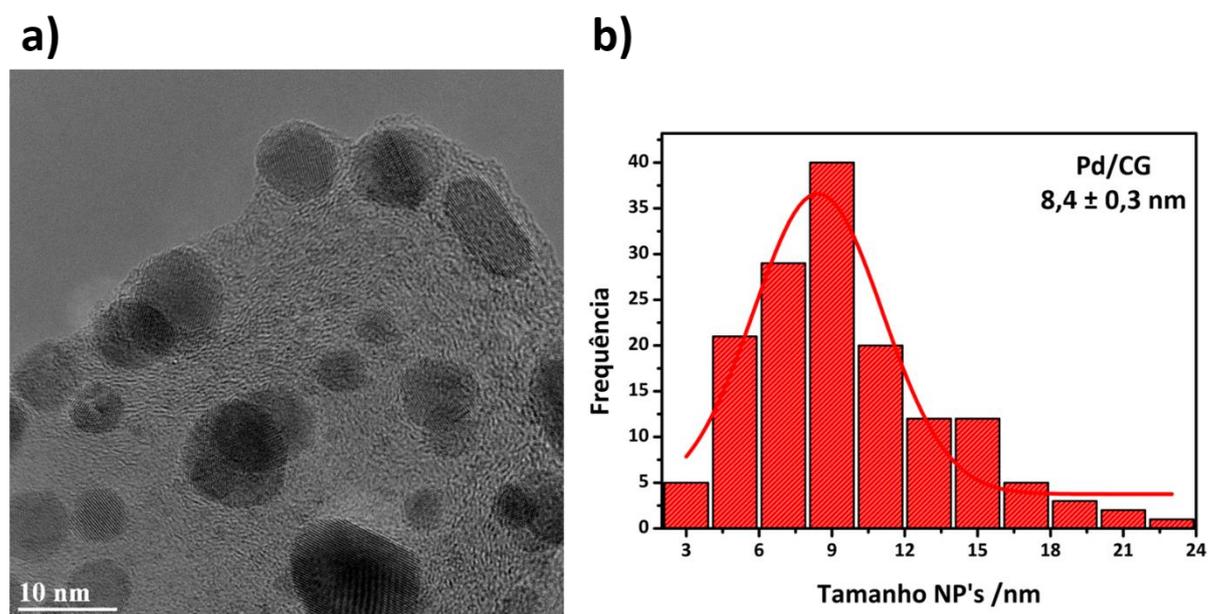


A Figura 3.2 mostra imagens de MEV obtidas por elétrons secundários e por elétrons retro espalhados, revelando uma distribuição de diversos grafenos amassados decorados com nanopartículas de Pd e todos com morfologia e tamanhos semelhantes. A distribuição do tamanho das NPs de Pd no compósito Pd/CG foram estimados a partir de 100 partículas usando as imagens de MET, como ilustra a Figura 3.3. (a). O histograma mostrado na Figura 3.3 (b) revela estreita faixa de distribuição de tamanho, com média de  $8,4 \pm 0,3$  nm.

**Figura 3. 2** (a) Imagem de MEV do compósito Pd/CG obtida por elétrons secundários. (b) Imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados do compósito Pd/CG.



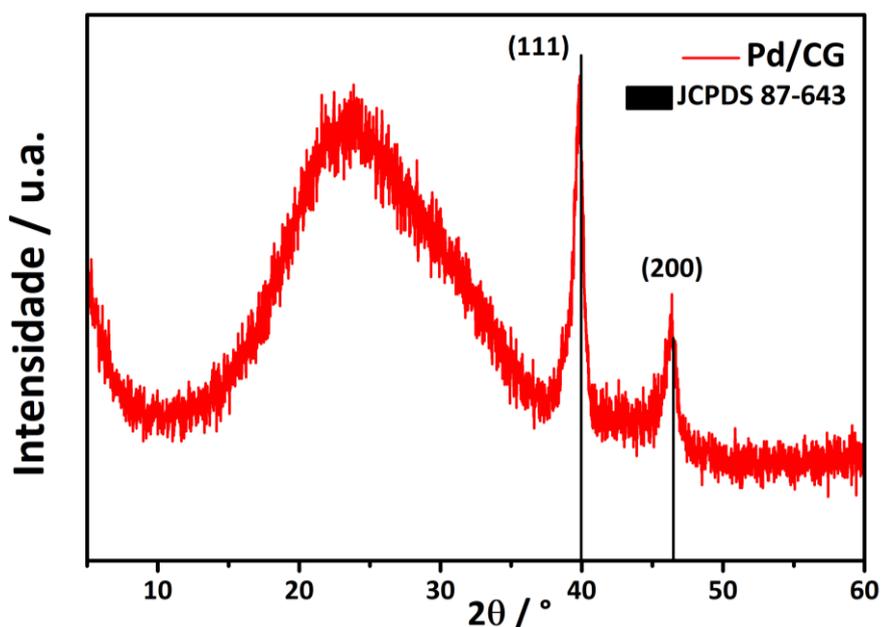
**Figura 3. 3** (a) Imagem de MET do compósito Pd/CG. (b) Histograma das NPs de Pd no compósito Pd/CG.



O perfil cristalino do material sintetizado está representado na Figura 3.4. Os picos de difração de  $39,9^\circ$  e  $46,4^\circ$  são atribuídos aos planos (111) e (200) do Pd em sistema cúbico (PDF número 87-643). Não foram observados picos de difração correspondentes a outras estruturas cristalinas baseadas de Pd. Sugerindo que o método de síntese é adequado para sintetizar NPs de Pd em sistema cúbico decorando grafeno amassado. Os resultados indicam a formação de

um ambiente propício durante a síntese de spray pirólise que leva a uma redução simultânea do GO e do sal precursor de Pd [146]. As sínteses pelo método hidrotérmal descritas na literatura, mostram a formação de NPs de Pd metálico, sugerindo que a rota hidrotérmica produz Pd<sup>0</sup> suportados em rGO [146–150], assim como sugere o presente trabalho.

**Figura 3. 4** A estrutura cristalina de compósito Pd/CG medido por DRX.



### 3.2.1. Detecção eletroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol

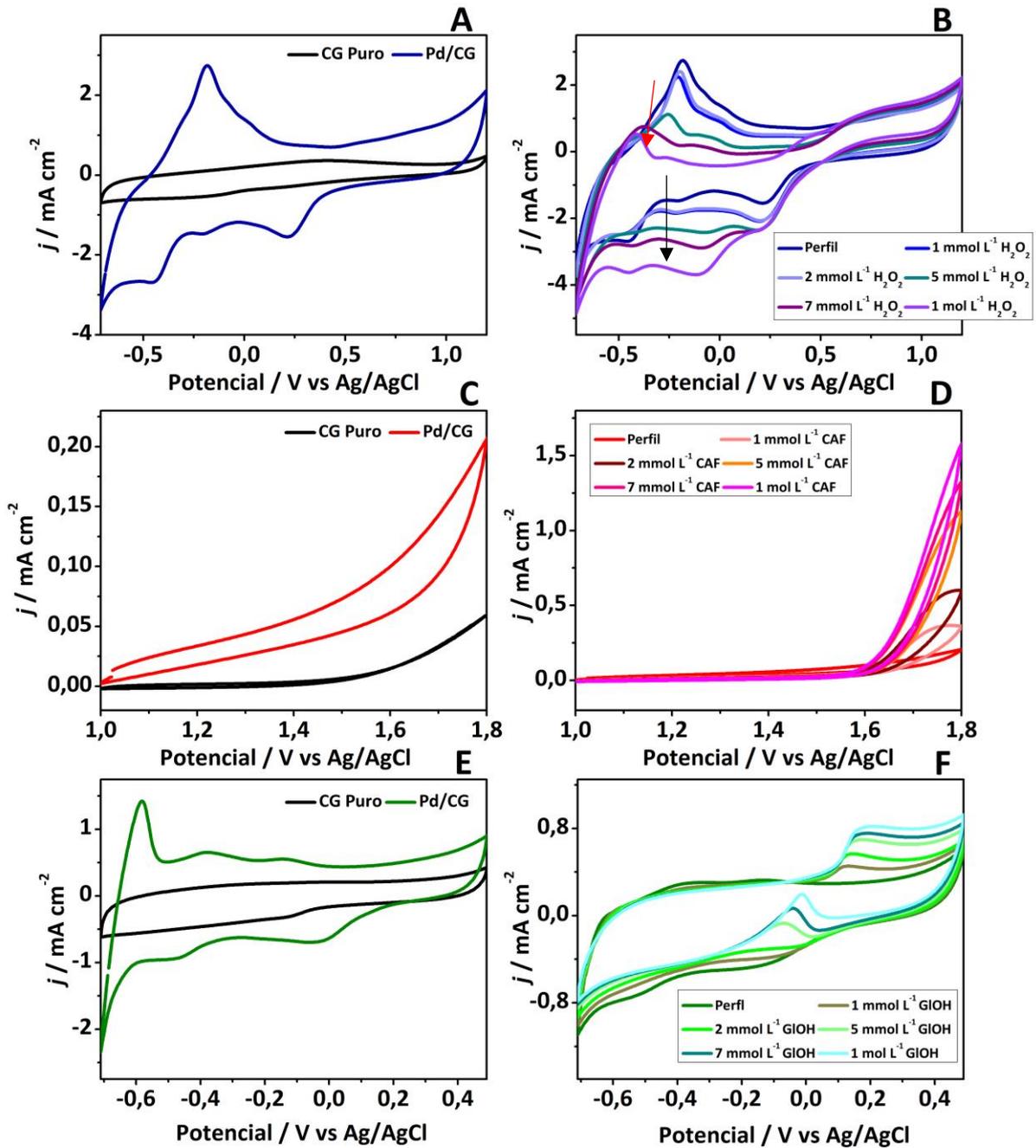
Investigamos o uso de Pd/CG como sensor amperométrico para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e cafeína em meio neutro e glicerol em meio alcalino. Antes da detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram feitas voltametrias cíclicas do compósito Pd/CG e do CG puro em tampão PBS. Podemos observar na Figura 3.5 (a) voltamogramas característicos de NPs de Pd em solução tampão pH 7 [87], com características eletroquímicas equivalentes às de NPs de Pd confirmadas através da formação de óxidos na superfície a partir de ~0,50 V durante a varredura em direção a potenciais positivos, e redução de óxidos na superfície acentuados em 0,25 V durante a varredura inversa. A evidência de eventos superficiais referentes ao Pd indica a presença do metal sobre a superfície de CG. A voltametria é uma resposta da média da superfície, sendo a caracterização *in situ* mais importante, que prova a modificação superficial do compósito. Embora importante, as caracterizações *ex situ* (como MEV, MET e outras) apenas evidenciam uma região muito restrita da superfície e que não condiz com o cenário real, quando o material está imerso em eletrólito e submetido à aplicação de potencial ou corrente.

Os voltamogramas da Figura 3.5 (b) mostram a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas concentrações de 1, 2, 5, 7  $\text{mmol L}^{-1}$  e 1  $\text{mol L}^{-1}$  ao eletrólito suporte tampão fosfato (pH 7,0). O pico de corrente catódica observado em -0,2 V corresponde à redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que aumenta com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como representado pela seta preta na Figura 3.5 (b). A adsorção do analito é a primeira etapa da reação de redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em superfície eletródica. Desta forma, a adsorção preferencial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  frente à H permite a reação de redução, como mostra a supressão da região de dessorção de hidrogênio (seta vermelha na Figura 3.5(b)) à medida que a concentração e  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta. A atividade catalítica de Pd/CG frente à redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se deve as propriedades eletroquímicas e a estrutura tridimensional que combinam, forte adsorção em Pd [87,89,151] à elevada área superficial e boa distribuição de partículas, como sugerem a caracterização do material descrita nos itens anteriores.

Para a detecção de cafeína foi utilizada uma faixa de potencial com valores mais positivos em que não observamos nenhum perfil característico de Pd e nem do CG puro em meio neutro (Figura 3.5 (c)). Isso foi feito pois a cafeína não apresentou um sinal bem definido de oxidação, então o deslocamento da faixa de potencial facilita a identificação das variações de corrente. Desse modo, o aumento da concentração de cafeína para as sucessivas adições resulta em um aumento de corrente anódica, como mostra a Figura 3.5 (d). Esta oxidação irreversível da cafeína envolvendo um processo de 4 elétrons com a formação do análogo do ácido úrico [152].

Para o estudo de detecção de glicerol foi utilizado como eletrólito 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH, como mostra o voltamograma cíclico característico de Pd na Figura 3,5 (e). É possível observar a formação de óxido de superfície começando aproximadamente em -0,1 V durante a varredura de potencial positivo e redução de óxidos com pico em  $\sim 0,0$  V durante a varredura reversa, além da região de dessorção de H entre -0,6 e -0,2 V e de adsorção na mesma faixa de potencial no sentido negativo da varredura [153]. A Figura 3.5 (f) mostra voltamogramas de Pd/CG na presença de glicerol. A oxidação glicerol em meio alcalino é um processo de diversas etapas, com a formação de subprodutos os quais podem ser reoxidados [153]. Dentre os possíveis produtos estão gliceraldeído, ácido oxálico, dihidroxiacetona, tartronato, entre outros [153]. A presença das NPs de Pd promove a reação em superfície com baixas concentrações de glicerol. Apesar da reação já ter sido estudada sobre superfície de Pd [145,154], a elevada área superficial eletroquimicamente ativa formada pela presença de CG permite a reação em concentrações na ordem de  $\text{mmol L}^{-1}$ .

**Figura 3.5** Caracterização eletroquímica do compósito: (a) Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução tampão fosfato (pH 7,0) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (b) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (c) Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução tampão fosfato (pH 7,0) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (d) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de cafeína; (e) Voltametrias cíclicas de CG puro e Pd/CG em solução de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; (f) Voltametrias cíclicas de Pd/CG com adição de glicerol.



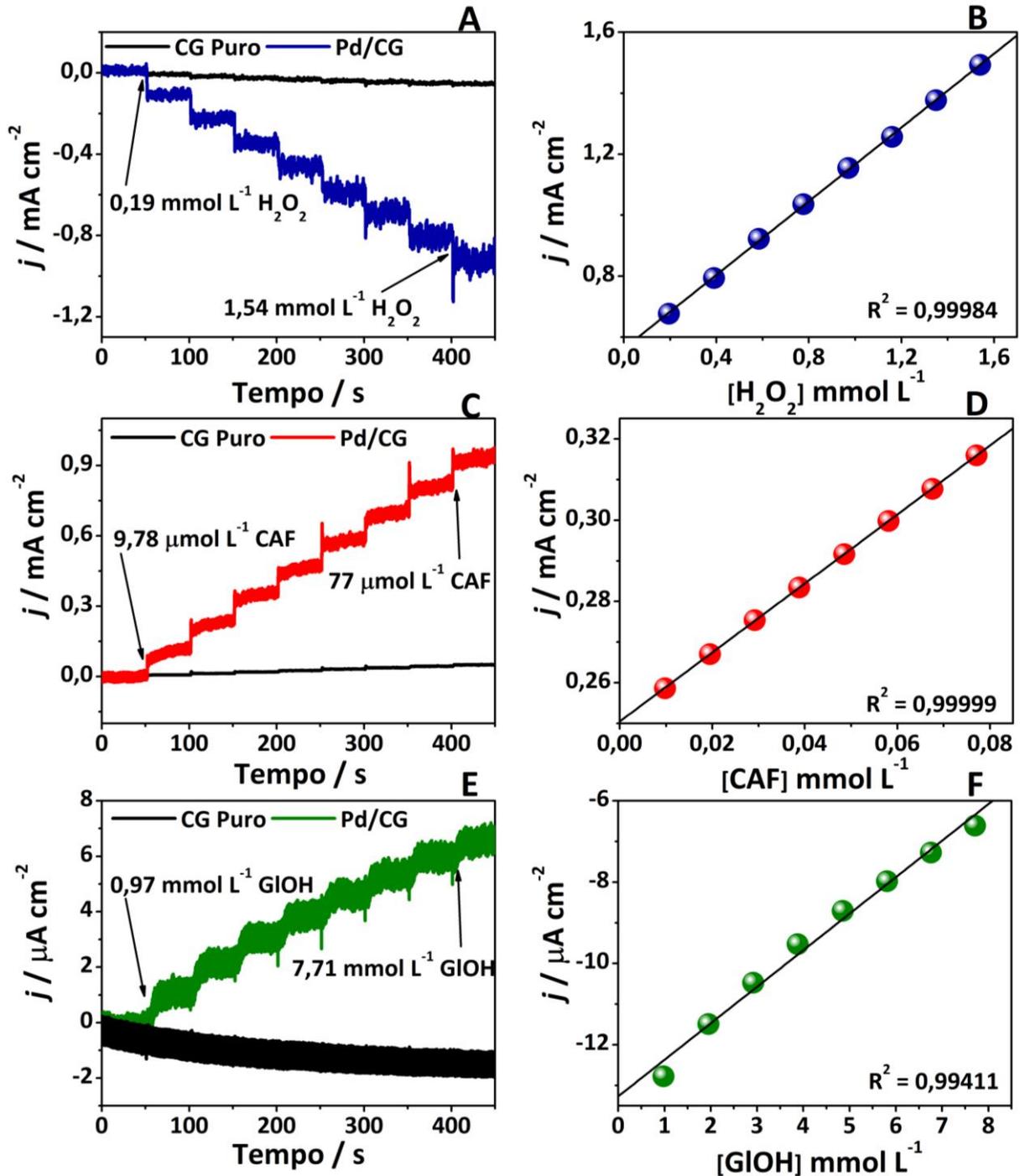
Após confirmada a potencialidade de aplicação do compósito na detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol, foi definido o potencial a ser utilizado na cronoamperometria: para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi aplicado o potencial de -0,2 V vs. Ag/AgCl; para a cafeína 1,8 V vs. Ag/AgCl; e para o glicerol o potencial aplicado foi 0,25 V vs. Ag/AgCl. Após 150 segundos de estabilização na cronoamperometria, foram adicionados 20 µL do analito de modo a gerar uma concentração final de 0,19 mmol L<sup>-1</sup> para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 9,78 µmol L<sup>-1</sup> para cafeína e 0,97 mmol L<sup>-1</sup> para glicerol. Mais 8 adições sucessivas foram feitas a cada 50 s. Os cronoamperogramas e as curvas de calibração para os três analitos estudados são mostrados nas Figuras 3.6 (a) (c) (e). Observa-se um aumento de corrente catódica para cada adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 3.6 (a)) devido à redução peróxido de hidrogênio a OH<sup>-</sup> [87]. As correntes anódicas aumentam para sucessivas adições de cafeína e glicerol, como mostras as Figuras 3.6 (c) e (e) devido à oxidação desses analitos. As medidas potenciosmétricas utilizando CG puro mostradas nas Figuras 3.6 (a), (c) e (e) revelam a contribuição individual do CG. A superfície do grafeno já apresenta promissora aplicação como sensor livre de metais para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e cafeína, que é intensamente mais pronunciado para o compósito contendo Pd. Vale ressaltar que o CG puro não apresenta atividade alguma frente à eletro-oxidação de glicerol, de modo a não contribuir para corrente Faradaica nesta reação. Finalmente, com base nas variações de corrente desses cronoamperogramas foram construídas as curvas analíticas mostradas nas Figuras 3.6 (b), (d) e (f).

Utilizando os valores de densidade de corrente por concentração do analito na célula, foi calculado o limite de detecção, limite de quantificação e a sensibilidade para cada analito, onde a sensibilidade é a razão do coeficiente angular do gráfico de incremento de corrente e concentração do analito. Os valores de LD, LQ e S estão presentes na Tabela 3.1 e foram calculados com base nas equações 3.1 e 3.2, onde  $s$  é o desvio padrão das medidas em branco e  $S$  é a sensibilidade obtida da resposta linear para cada material. Os valores de desvio padrão do branco foram extraídos a partir do ruído de 10 cronoamperogramas antes das adições dos analitos.

$$LD = \frac{3s}{S} \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$LQ = \frac{10s}{S} \quad \text{Eq. 3.2}$$

**Figura 3. 6** (a) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,19 a 1,54  $\text{mmol L}^{-1}$ . (b) curva de calibração da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (c) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de cafeína de 9,78 a 77  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . (d) curva de calibração da concentração de cafeína. (e) Resposta cronoamperometrica de Pd/CG para detecção de glicerol de 0,97 a 7,71  $\text{mmol L}^{-1}$ . (f) curva de calibração da concentração de glicerol.



**Tabela 3. 1** Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade (S) para todos os analitos.

	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	S ( $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,3	1,2	742,0
<b>Cafeína</b>	78,5	261,0	848,0
<b>Glicerol</b>	49,8	166,0	0,8

Nota-se que todas as curvas levaram a respostas lineares para toda a faixa de concentração de analito, com valores de  $R^2$  iguais a 0,99984, 0,99999 e 0,99411 para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol, respectivamente. Os menores valores de LD e LQ foram para o analito H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que mostra o melhor desempenho do compósito Pd/CG. Uma hipótese para este desempenho poderia estar relacionada ao tamanho da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, por ser uma molécula menor, encontra mais disponibilidade dos sítios eletroativos do material para se reduzir. Moléculas maiores produzem diferentes vias reacionais, geralmente oxidadas em elevados potenciais de início. A Tabela 3.2 mostra os valores de LD e S de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de outros trabalhos da literatura. Como pode ser visto o desempenho eletroquímico do sensor amperométrico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não enzimático sintetizado em uma única etapa com NPs de Pd é promissor. Embora o resultado não sendo o melhor para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comparado com os da literatura, vale ressaltar que o procedimento de síntese para o compósito aqui apresentado é uma metodologia rápida sem múltiplas etapas e sem adição de agente de precipitação [60].

**Tabela 3. 2** Comparação de detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para compósitos à base de Pd.

<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>S (<math>\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Pd/TNM@rGO NPs</b>	0,0025	476	[155]
<b>Pd-PEI/GO/GC</b>	0,2		[156]
<b>PdAg/rGO</b>	6,0	247,6	[157]
<b>rGO/Ag/Pd NPs/GCE</b>	1,1	342	[158]
<b>Pd-NPs/BGFs/GCE</b>	1,5		[159]
<b>Co-PdCu/GCE</b>	0,0012		[160]
<b>Nf/Pd@Ag/rGO-NH<sub>2</sub>/GCE</b>	0,7	1307	[161]
<b>Pd/PDDA/PGR</b>	0,9		[162]

<b>Au-Pd/rGO</b>	0,004		[88]
<b>NG-hAuPd</b>	0,02	5095	[163]
<b>Pd-HPs/rGO/GCE</b>	9,5	216,2	[164]
<b>Pd core-Pt NDS-rGO</b>	0,027	672,7	[165]
<b>PVP-rGO-Pd NPs</b>	0,025	694,3	[166]
<b>Nf/Pd@rGO-APTES/GCE</b>	0,21	1164	[87]
<b>Pd-NPs/GN/GCE</b>	0,0002		[86]
<b>Pd/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO</b>	2,12	621,6	[167]
<b>AuPtPd/rGO</b>	0,002		[168]
<b>Pd/CG</b>	0,378	742	<i>Este trabalho</i>

As comparações dos resultados para a detecção de cafeína com o compósito de Pd/CG apresentou um resultado de detecção não tão satisfatório quando comparado com outros sensores de cafeína com materiais à base de grafeno relatados anteriormente (Tabela 3.3). Apesar do desempenho não ser tão satisfatório para a detecção de cafeína, o potencial do material não está sendo todo explorado, pois existe a hipótese de que as NPs de Pd internas no material não estão sendo acessadas devido a algum tipo de impedimento estérico devido ao tamanho da molécula de cafeína, merecendo uma investigação mais aprofundada [60]. Pode-se também explorar outras técnicas eletroquímicas para a detecção como a voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial. Existe a possibilidade de que a técnica de cronoamperometria não seja a mais adequada para a detecção de cafeína.

**Tabela 3. 3** Comparação de detecção de cafeína para compósitos à base de grafeno.

<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>S (<math>\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Nafion-Gr/GCE</b>	0,12		[169]
<b>Nafion/GO/GCE</b>	0,2		[170]
<b>GNP-CHIT-IL/r-GO/GCE/r-GO</b>	0,0044		[171]
<b>C-SPE/RGO/Nafion-array</b>	0,22		[172]

<b>CuO-Gr/CPE</b>	0,01		[173]
<b>GR-NF/GCE</b>	0,031		[174]
<b>rGO/Cu<sub>2</sub>O/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE</b>	0,391		[109]
<b>e-rGO/<math>\beta</math>-CD/MnO<sub>2</sub></b>	22,6		[175]
<b>Poly(FA)/GR/GCE</b>	0,08		[176]
<b>CuNPs-GO-CB-PEDOT:PSS/GCE</b>	3,4		[108]
<b>Au-PIn-RGO/GCE</b>	0,26		[177]
<b>GC-SnS/TiO<sub>2</sub>@GO electrode</b>	0,0044		[107]
<b>Pt-GR/GCE</b>	0,112		[105]
<b>Pd/Crumpled</b>	78,5	848	<i>Este trabalho</i>

O LD e S de outros sensores de glicerol relatados na literatura estão resumidos na Tabela 3.4. O LD do sensor Pd/CG para glicerol foi maior em comparação com Au(111)/SiO<sub>2</sub>cavity/ITO [117] e NPs de Ni hexagonal [120], no entanto observamos que são sínteses bem mais complexas, como no trabalho de Li et al. em que NPs de Au foram eletrodepositadas no fundo das cavidades de SiO<sub>2</sub> altamente ordenada em um eletrodo de óxido de estanho dopado com índio [117]. E no trabalho de Neiva et al. em que sintetizaram através do tratamento térmico NPs de níquel hexagonais compactadas e estabilizadas por polivilpirrolidona. Ressaltando que o procedimento de síntese do compósito Pd/CG é de uma única etapa, tempo de síntese rápido e sem adição de agente precipitante [60,178]. Portanto esses resultados sugerem que o sensor de Pd/CG possui uma atividade eletrocatalítica para a oxidação de glicerol.

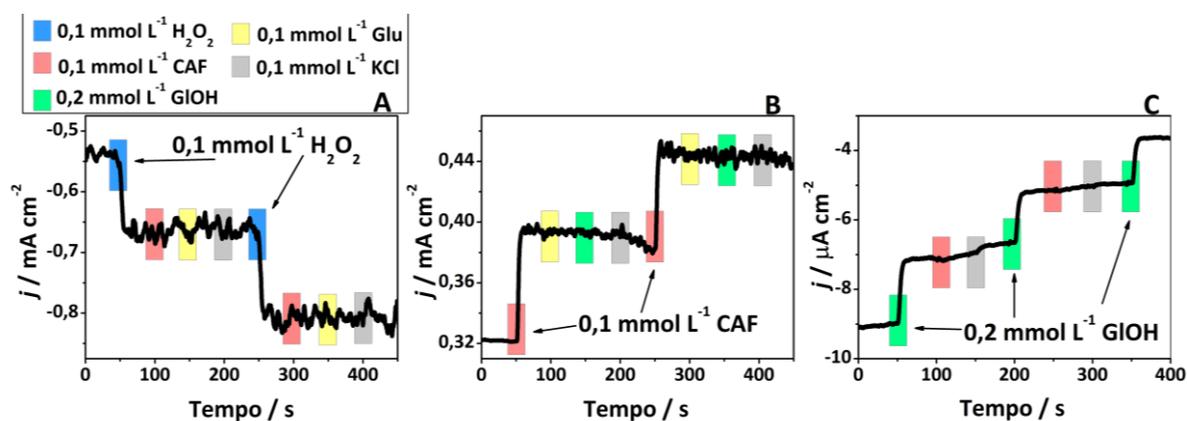
**Tabela 3. 4** Comparação de detecção de glicerol para compósitos.

<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>S (<math>\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>CuONP/Pe(MWCNT)/GC</b>	53,4		[121]
<b>hcp-nano Ni/CG</b>	33		[112]

<b>Au(111)/SiO<sub>2</sub>cavity/ITO</b>	0,149		[117]
<b>Hexagonal close packed (hcp) nickel nanoparticles</b>	2,4		[120]
<b>Nickel nanoparticles stabilized by polyvinylpyrrolidone</b>	95		[118]
<b>Pd/CG</b>	49,8	0,824	<i>Este trabalho</i>

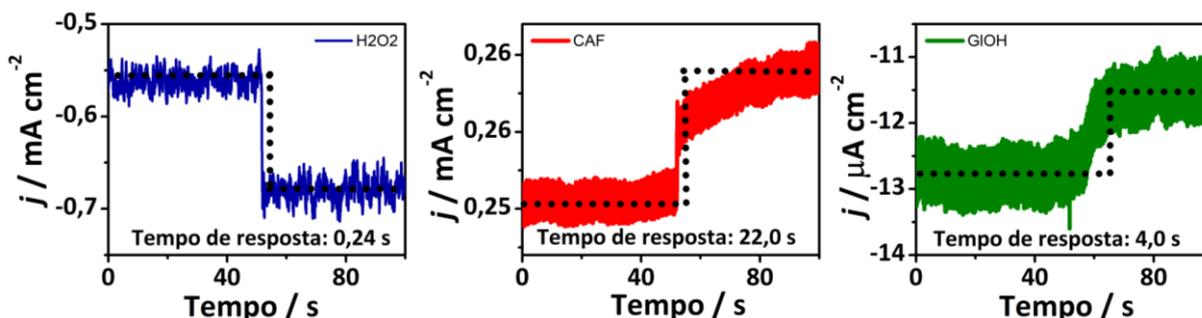
Após identificar a potencialidade do uso de Pd/CG como sensor eletroquímico, nós investigamos a seletividade do compósito frente a efeitos dos interferentes na detecção amperométrica. A Figura 3.7 (a) mostra a resposta amperométrica do sensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com os interferentes: 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de cafeína, 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de glucose e 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de KCl em PBS (pH 7) no potencial -0,2 V vs. Ag/AgCl. A Figura 3.7 (b) mostra o cronoamperograma do sensor de cafeína com os interferentes 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de glucose, 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de glicerol e 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de KCl em PBS (pH 7) no potencial 1,8 V vs. Ag/AgCl. A Figura 3.7 (c) mostra a medida do sensor de glicerol com os interferentes 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de cafeína e 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de KCl em KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> no potencial 0,25 V vs. Ag/AgCl. Como visto na Figura 3.7, o sensor não apresentou nenhuma resposta observável a esses possíveis interferentes, sugerindo que as possíveis reações químicas com esses interferentes ocorrem sem serem detectadas ou não ocorrem nestas condições experimentais e não impedem a detecção dos analitos de interesse. Isso demonstra boa seletividade para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol.

**Figura 3. 7** Respostas amperométrica de Pd/CG na presença 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína, glucose, KCl e 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de glicerol.



A Figura 3.8 mostra os gráficos de tempo de resposta da amostra de Pd/CG após a adição dos analitos, calculado considerando o tempo de estabilidade do material. O tempo de resposta dos analitos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol foi de 0,24, 22,0 e 4,0 segundos, respectivamente. O tempo de resposta rápido do sensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é atribuído ao tamanho da molécula tornando a transferência de elétrons mais rápida e consequentemente ficando estável mais rapidamente.

**Figura 3. 8** Medida de tempo de resposta do compósito Pd/CG após a adição dos analitos.



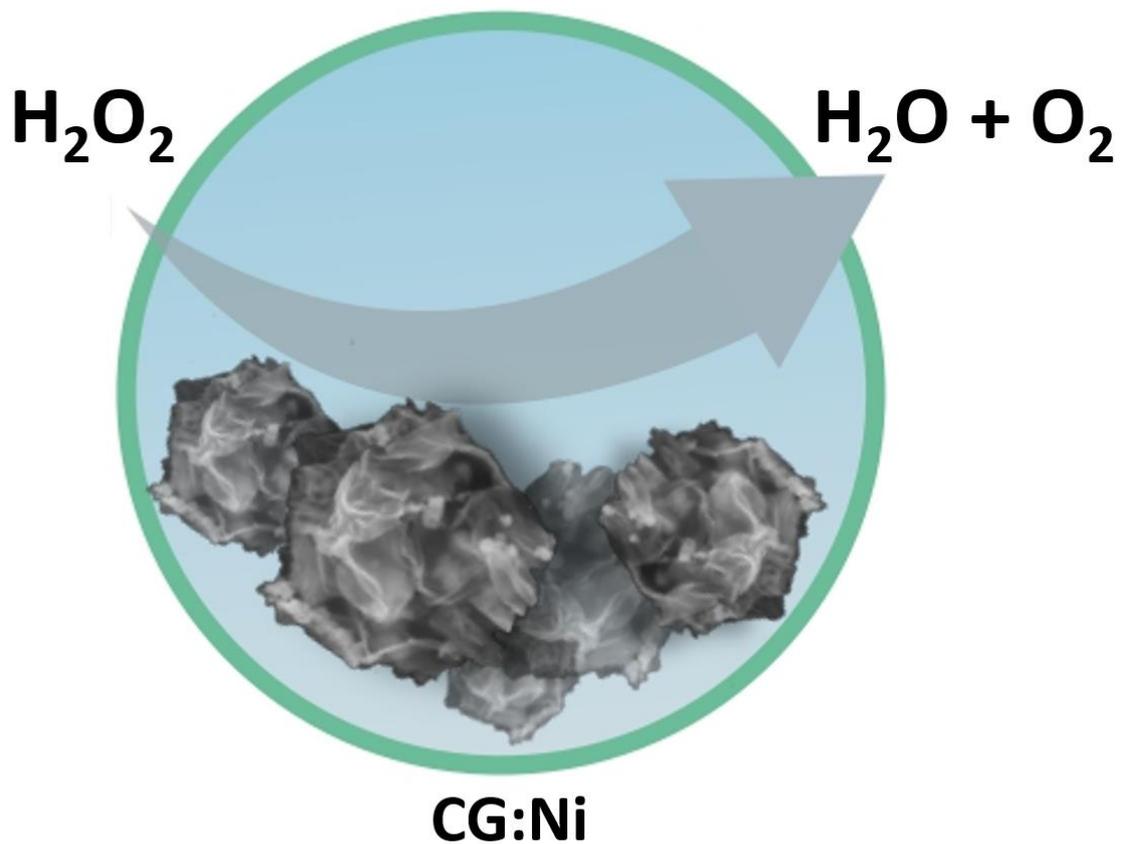
Portanto o melhor desempenho eletroquímico do compósito foi para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O grafeno amassado com as NPs de Pd forneceu o menor limite de detecção, maior sensibilidade para o analito de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, boa seletividade e baixo tempo de resposta comparando com a cafeína e o glicerol. Outras condições químicas e configurações eletroquímicas ainda podem ser explorados para que este material seja ainda mais eficiente para os demais analitos estudados.

### 3.3. Conclusões

Este capítulo relata a síntese de grafeno amassado com nanopartículas de Pd pelo método de spray pirólise. A análise de DRX revelou a formação bem sucedida de NPs de Pd, enquanto as imagens de MEV e MET mostraram a decoração bem sucedida de grafeno amassado com as NPs de Pd, formando o compósito Pd/CG. A análise amperométrica do compósito mostrou a sensibilidade de 742, 848 e 0,824  $\mu\text{A L mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$  para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cafeína e glicerol, respectivamente. Também obtivemos uma boa seletividade do compósito com os diferentes interferentes e um ótimo tempo de resposta para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,24 s que pode ser atribuído à excelente condutividade elétrica do CG e as NPs de Pd.

# CAPÍTULO 4

**Crumpled Graphene decorado por nanopartículas de NiO aplicado na detecção de  $H_2O_2$**



## 4. Resumo

Neste capítulo, apresento resultados referentes à síntese, caracterização e aplicação eletroanalítica de grafeno amassado decorados por nanopartículas de NiO. As amostras foram sintetizadas em uma única etapa usando o processo de spray pirólise. Foram produzidas amostras com precursor de  $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$  (acetato de níquel tetra hidratado) e com  $N_2NiO_8 \cdot 6H_2O$  (nitrato de níquel hexa hidratado) no qual foi feita uma comparação entre as estruturas dos compósitos. Finalmente, exploramos a aplicação dos compósitos como sensor eletroquímico de peróxido de hidrogênio.

### 4.3. Experimental

#### 4.3.1. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers modificado, que se resume em duas etapas: 1º etapa de pré-oxidação do grafite e 2º etapa de oxidação com permanganato de potássio [122]. O método de síntese utilizado neste capítulo foi previamente descrito no Capítulo 2.

#### 4.3.2. Síntese do compósito de grafeno amassado e NPs de NiO

Primeiramente, uma dispersão de óxido de grafeno ( $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ) em água deionizada foi mantida em agitação magnética durante 1,0 h, seguido da dispersão desta mistura no banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada à 3000 rpm durante 5 minutos para remover possíveis resquícios de óxido de grafite presentes na dispersão. O sobrenadante obtido foi transferido para um béquer, ao qual foi adicionado à solução de acetato de níquel II ( $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ , Sigma-Aldrich) em concentração de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , mantendo sob agitação magnética. Compósitos com diferentes proporções de CG/NPs de NiO foram denominados como CG:Ni-Acet 1:1, 1:3 e 1:5, todos obtidos mantendo a massa de GO em 50 mg e alterando a massa do acetato de níquel II para 50, 150 e 250, respectivamente. Posteriormente, a mistura foi nebulizada e a nevoa foi arrastada por gás inerte para o interior do tubo de quartzo adaptado a um forno tubular aquecido a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um filtro de papel foi adaptado na saída do tubo de quartzo para recolher o material sintetizado. Ao finalizar a nebulização da solução, o CG decorado foi removido do filtro, lavado com água deionizada e acetona para remoção dos contra-íons do precursor metálico. E para a síntese do compósito realizado com o precursor metálico de nitrato de níquel II ( $N_2NiO_8 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich), a

solução e as proporções foram feitas da mesma forma que as amostras com acetato de níquel, modificamos somente a temperatura do forno de tubular para 500 °C. As amostras foram denominadas como CG:Ni-Nit 1:1, 1:3 e 1:5.

### 4.3.3. Caracterização dos compósitos

Imagens de microscopia eletrônica de varredura e medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram registradas usando o instrumento MEV-FEG/Tescan. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foram adquiridas usando o instrumento JEOL JEM-2100F a 200 kV. A distribuição de tamanho das NPs foi determinada a partir de imagens de HRTEM usando o software AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. As medidas de difração de raio X foram obtidas usando o instrumento Shimadzu DRX-6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (Autolab modelo PGSTAT 204) usando uma configuração de célula de três eletrodos com um fio de platina como contra eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e os compósitos de CG:Ni-Acet/CG:Ni-Nit foram imobilizadas no eletrodo de carbono vítreo de 0,07 cm<sup>2</sup> para produzir um *loading* de 50  $\mu\text{g cm}^{-2}$ , utilizados como eletrodos de trabalho. As medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria foram realizadas em solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A adição sucessiva de 20  $\mu\text{L}$  de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à solução foi feita a cada 50 segundos na faixa de concentração de 97 a 771  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 97  $\mu\text{mol L}^{-1}$  a 1,88 mmol L<sup>-1</sup>. Um estudo de interferentes foi realizado a partir de cronoamperogramas com adição sucessiva de ácido úrico (AU), ácido ascórbico (AA) e cloreto de potássio, todos na concentração de 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

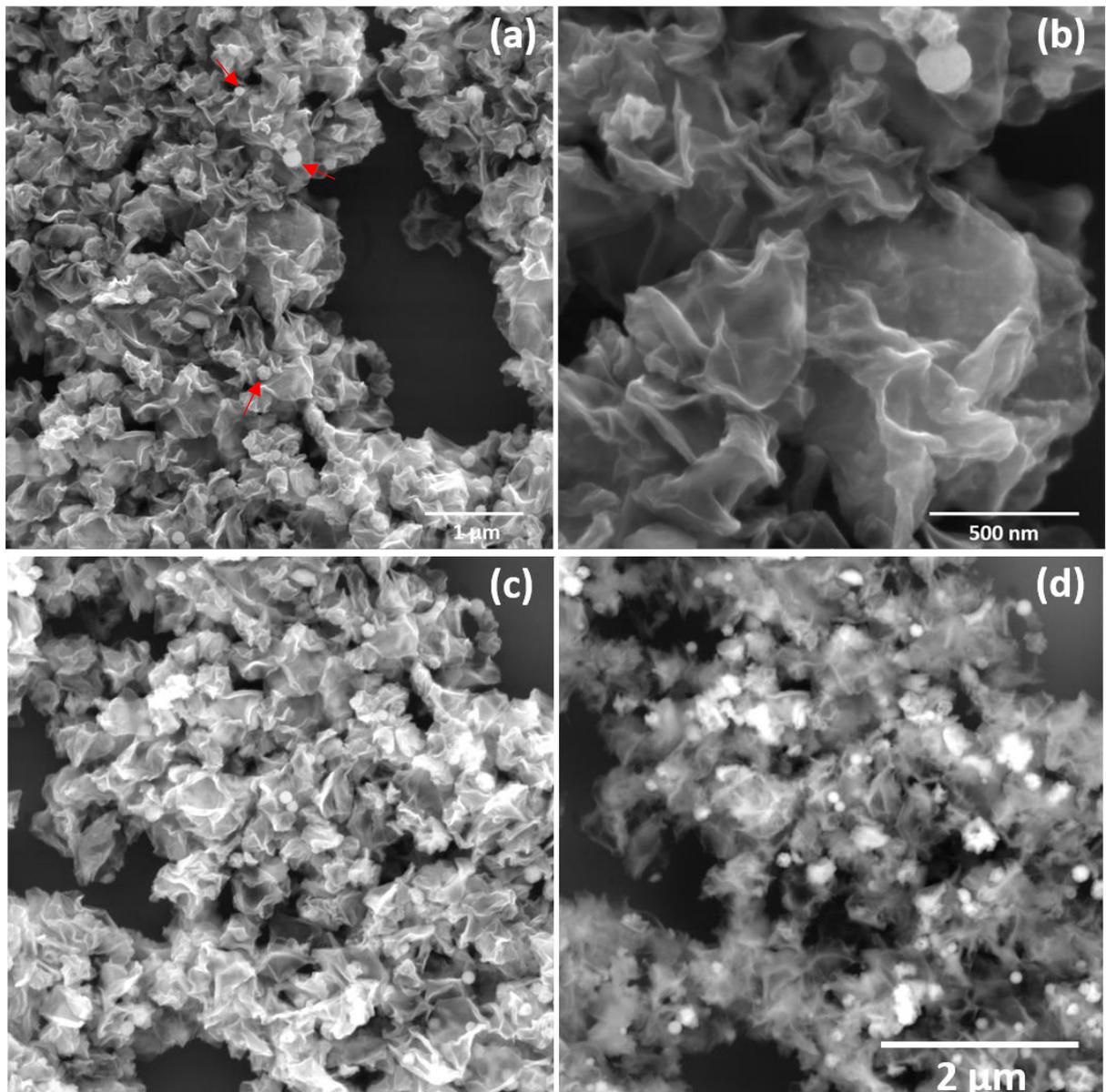
## 4.4. Resultados e Discussão

### 4.2.1. Caracterização dos compósitos CG:Ni-Acet e CG:Ni-Nit

O método de síntese por compressão capilar assistida por aerossol da solução precursora resultou em estruturas tridimensionais de folhas de grafeno, em que observamos a presença de cristas e vértices em todos os materiais, característicos do CG puro. A Figura 4.1 (a) e (b) mostram a morfologia do compósito CG:Ni-Acet na proporção 1:1. Observamos que o tamanho médio das estruturas estão abaixo de 500 nm, resultado que está em consonância com trabalhos já relatados [36,38,60]. É observada a presença de NPs sobre a superfície do CG (Figura 4.1

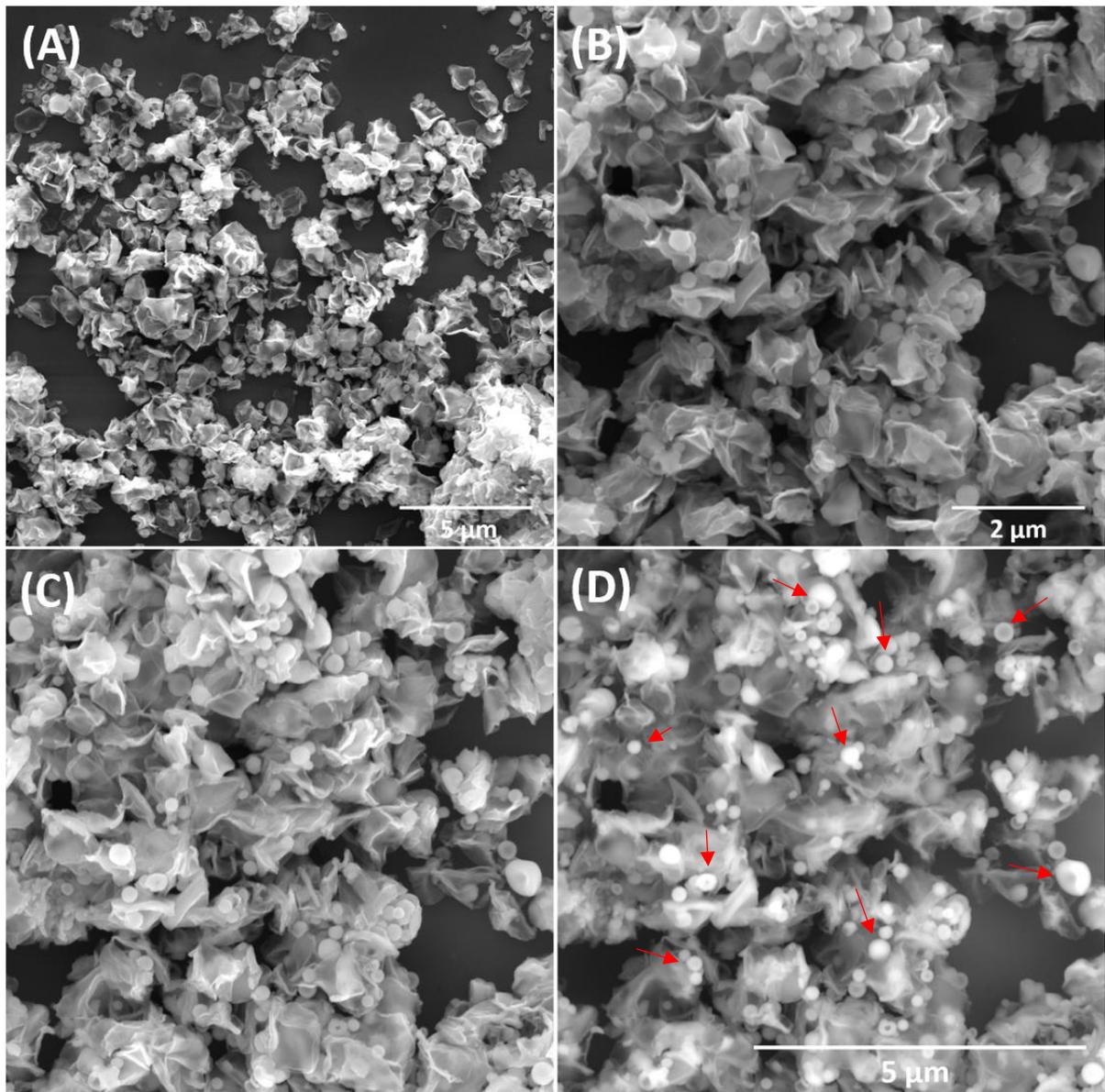
(b)). A nucleação e o crescimento das NPs ocorrem preferencialmente sobre a superfície de grafeno amassado, mas há presença de alguns aglomerados de partículas (indicado pelas setas), mesmo para os materiais sintetizados com menores quantidades do sal precursor de acetato de níquel. As Figuras 4.1 (c) e (d) mostram imagens de MEV obtidas por elétrons retro espalhados. Observamos com mais destaque a presença de alguns aglomerados de NPs entre as folhas de grafeno de amassado.

**Figura 4. 1** Imagens de MEV do compósito CG:Ni-Acet com proporção 1:1. (a-c) usando detector de elétrons secundários e (d) elétrons retroespalhados.



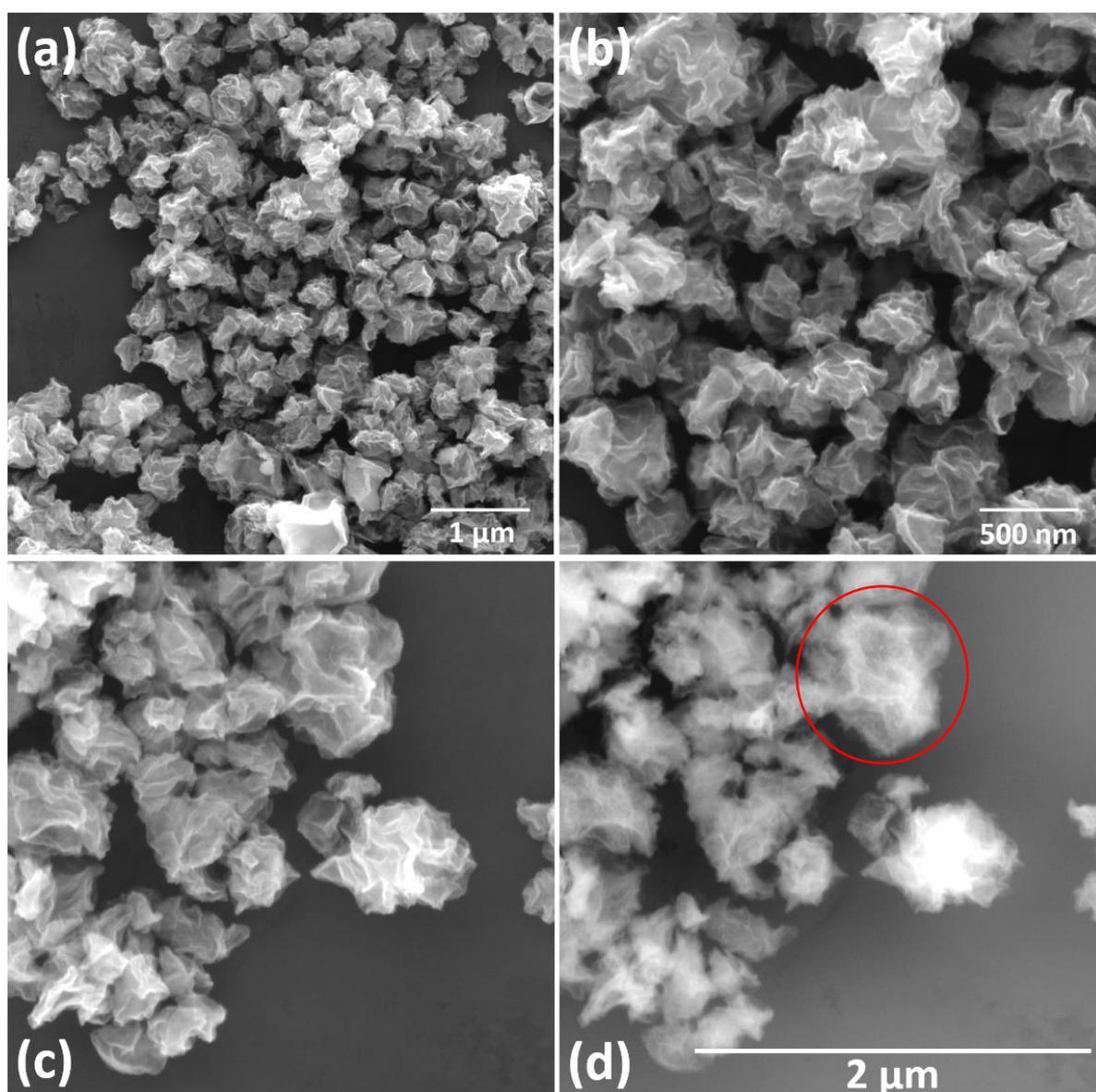
A Figura 4.2 mostra o compósito de CG:Ni-Acet sintetizado com maiores quantidades do sal precursor de acetato de níquel e revela maior presença de aglomerados fora da superfície do grafeno amassado. Nota-se também que as folhas de grafeno não estão totalmente amassadas como podemos observar na Figura 4.2 (b) e as deformações das folhas grafeno não estão parecidas com as de um CG puro, com menor presença de cristais e vértices. As Figuras 4.2 (c) e (d) mostram imagens de MEV obtidas por elétrons retro espalhados e revelam a presença de alguns aglomerados de NPs entre as folhas de grafeno de amassado com mais detalhes (indicados pelas setas).

**Figura 4. 2** Imagens de MEV do compósito CG:Ni-Acet com proporção 1:3 (A) e (B). Imagem de MEV obtida por elétrons secundários e por elétrons retro espalhados do compósito em (C) e (D).



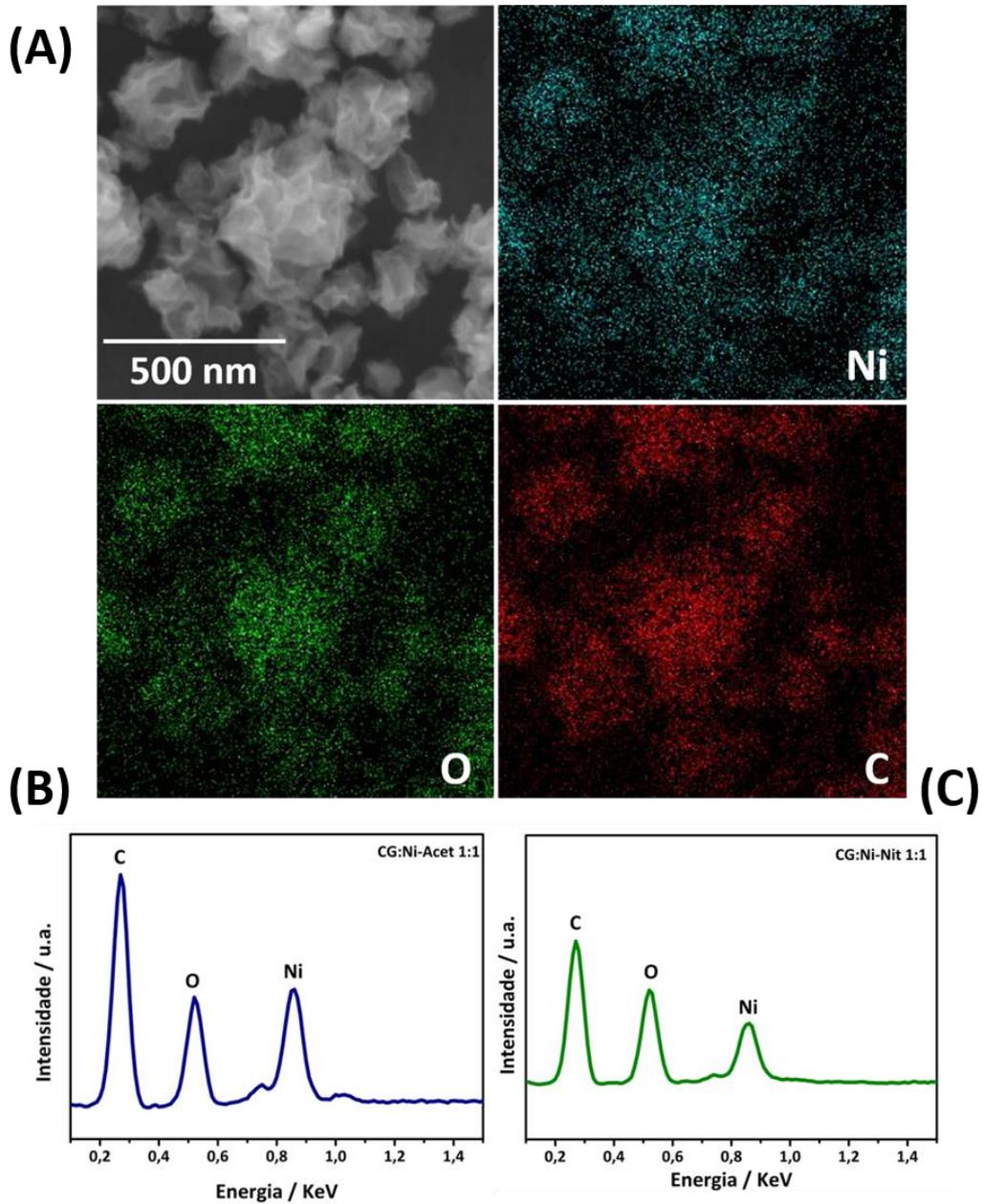
As Figuras 4.3 (a) e (b) mostram imagens de MEV do composto de CG:Ni-Nit com a proporção de 1:1. As folhas de grafeno amassadas são bem definidas, com a presença dos vértices e cristas característicos. Nota-se que nesta proporção e com este sal precursor de nitrato de níquel não há a presença de partículas aglomeradas. A Figura 4.3 (d) com a imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados, é possível observar as NPs na superfície do grafeno amassado (região em destaque), confirmando a teoria que a nucleação das NPs ocorre realmente na superfície do grafeno amassado.

**Figura 4.3** Imagens de MEV do composto CG:Ni-Nit com proporção 1:1 (a) e (b). Imagem de MEV obtida por elétrons secundários e por elétrons retro espalhados do composto em (c) e (d).



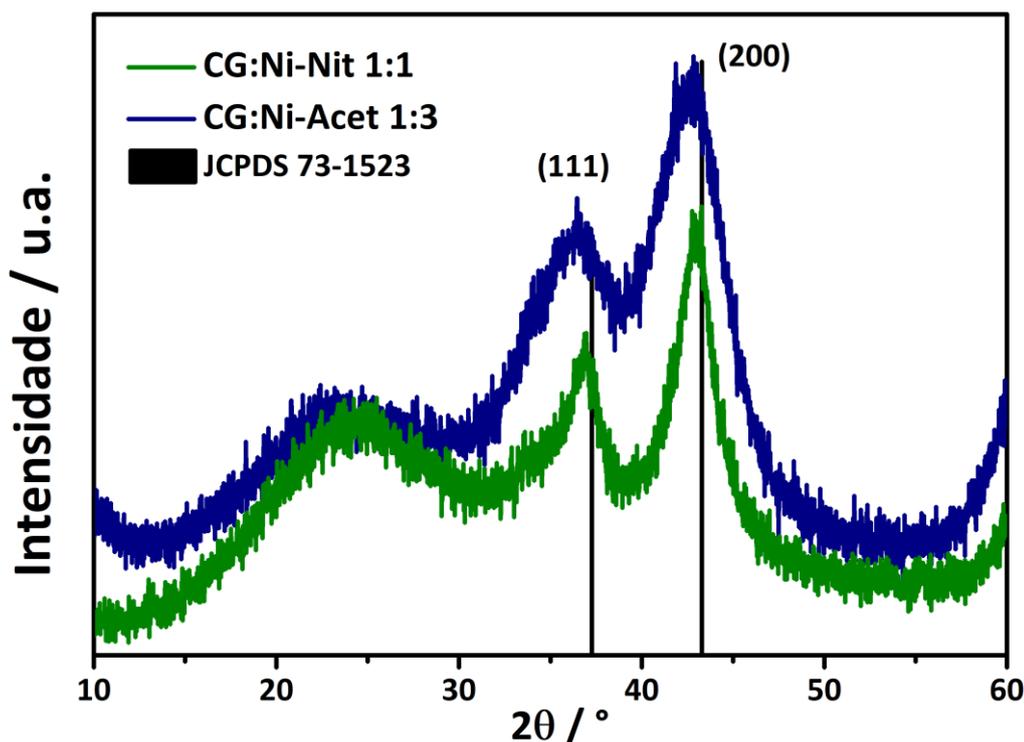
A distribuição homogênea das NPs em toda a superfície do grafeno amassado no compósito CG:Ni-Nit 1:1 é confirmado a partir do mapeamento elemental adquirido por espectroscopia de energia dispersiva, conforme ilustrado na Figura 4.5 (a). Os espectros de EDS dos dois compósitos (Figura 4.5 (b) e (c)) mostram somente os picos correspondentes a níquel, carbono e oxigênio, indicando que não há a presença de resíduos da síntese de óxido de grafeno.

**Figura 4. 4** (A) Imagens do mapeamento elemental EDS do compósito CG:Ni-Nit 1:1 com níquel, oxigênio e carbono. (B) Espectro de EDS para o compósito CG:Ni-Acet 1:1. (C) Espectro de EDS para o compósito CG:Ni-Nit 1:1.



A Figura 4.5 mostra os perfis de DRX dos compósitos CG:Ni-Acet 1:3 e CG:Ni-Nit 1:1 sintetizados, com os picos de difrações em  $2\theta = 37,26$  e  $43,28$  que foram atribuídos a (111), (200) das NPs de NiO, que estão em concordância com o difratograma padrão do JCPDS 73-1523 (NiO), que indica a formação de NiO cristalino cúbico. Os picos de difração alargados para os compósitos sugerem a formação de pequenas partículas de óxido de níquel.

**Figura 4. 5** Estrutura do compósito CG:Ni-Acet 1:3 e CG:Ni-Nit 1:1 medido por DRX.

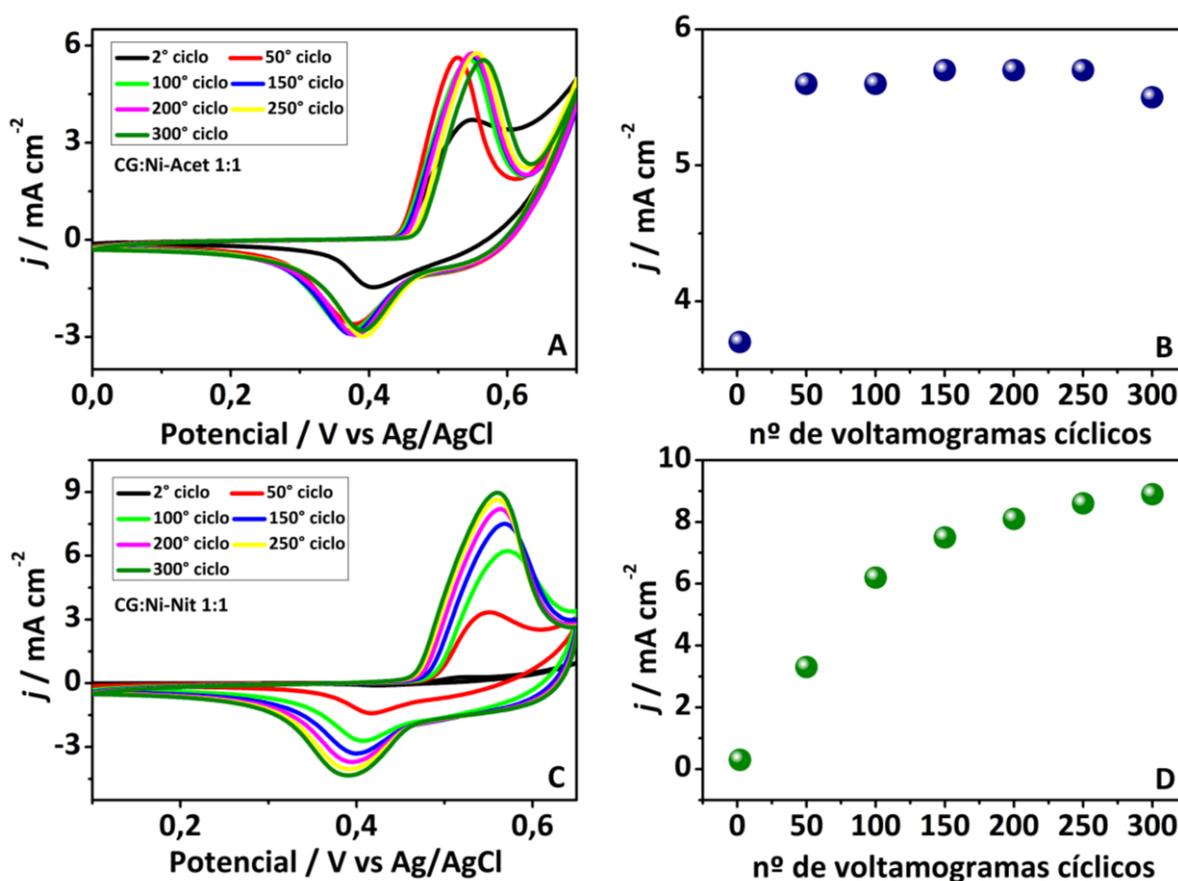


#### 4.2.2. Desempenho de detecção eletroquímica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Todos os nanocompósitos foram estudados como sensores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os eletrodos foram submetidos a voltametria cíclica em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KOH e os voltamogramas são apresentados na Figura 4.6. Todos os compósitos apresentaram o par redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH e pode ser observado que o material CG:Ni-Acet 1:1 atinge um pico de corrente estável em menos de 100 ciclos. Por outro lado, o material CG:Ni-Nit 1:1 continua tendo um aumento de corrente de pico, como pode ser observado na Figura 4.6 (B) e (D). Este aumento de intensidade do pico de corrente ou aumento da área superficial eletroquimicamente ativa pode estar relacionada com possíveis modificações na morfologia e a estrutura do Ni(OH)<sub>2</sub> [179] ou ao aumentando do número de sítios eletroativos devido à limpeza da superfície [119]. Nota-se que o material de CG:Ni-Nit 1:1 possui uma maior intensidade de corrente do que o CG:Ni-Acet 1:1, o que pode ser resultado de alguns fatores: como a morfologia do material, em que o material com

acetato contém mais aglomerados de NPs e o tamanho das NPs que recobrem o CG dificultando a conversão do NiO em Ni(OH)<sub>2</sub>. A instabilidade de corrente de pico do material sintetizado com nitrato pode estar relacionada com o tamanho das NPs e a possibilidade de o CG recobrir as NPs, e com as ciclagens as NPs ficam expostas. Com relação ao potencial de pico anódico, observamos para os dois materiais uma variação do potencial indicando que pode estar havendo alguma mudança na estrutura cristalina das NPs [179–181].

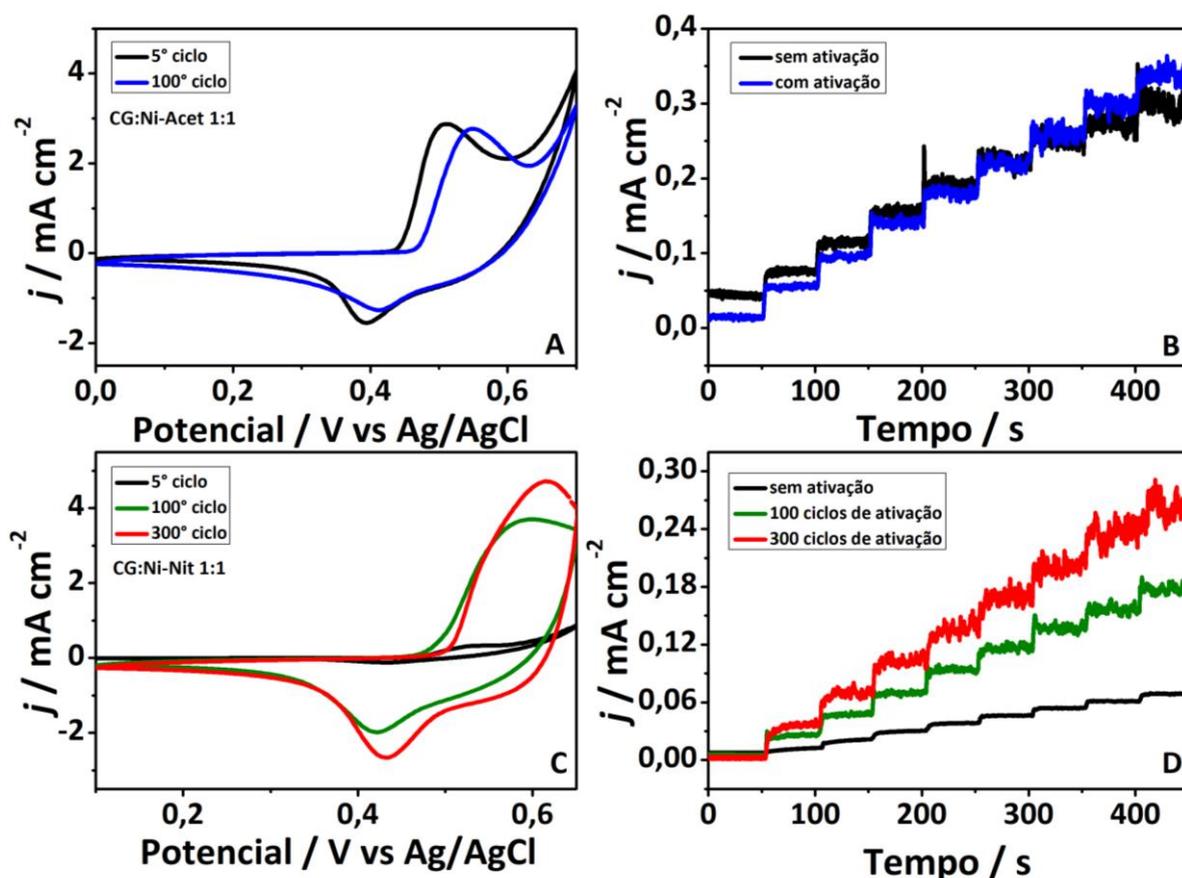
**Figura 4. 6** (a) 300 voltametrias cíclicas do composto CG:Ni-Acet 1:1; (b) corrente de pico anódica de Ni(OH)<sub>2</sub> em função dos ciclos do composto CG:Ni-Acet 1:1. (c) 300 voltametrias cíclicas do composto CG:Ni-Nit 1:1; (d) corrente de pico anódica de Ni(OH)<sub>2</sub> em função dos ciclos do composto CG:Ni-Nit 1:1. Voltametrias cíclicas em solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 50 mV s<sup>-1</sup>.



Decidimos então usar a voltametria cíclica como método de ativação do material, fixando o número de 100 voltamogramas cíclicos para a ativação do CG:Ni-Acet e 100 e 300 voltamogramas para o CG:Ni-Nit. Então para comprovar a melhora na atividade eletroquímica do material depois da ativação, fizemos a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por cronoamperometria em duas situações: sem ativar o composto (com apenas 5 voltamogramas cíclicos apenas para ver o perfil eletroquímico do material) e com ativação de 100 e 300 voltamogramas cíclicos antes de fazer a medida de detecção. A Figura 4.7 (a) mostra os VC obtidos no 5º ciclo e no 100º ciclo

para o compósito de CG:Ni-Acet 1:1. Observamos um deslocamento de potencial de pico para potenciais superiores, podendo ser indicativo de alguma mudança na estrutura cristalina das NPs e observamos que não há um aumento na corrente de pico. Para o compósito de CG:Ni-Nit 1:1 (Figura 4.7 (c)), os VC obtidos no 5°, 100° e 300° ciclos revelam o aumento da corrente de pico, sendo característico do aumento de sítios eletroativos, aumentando a área superficial eletroquimicamente ativa. As Figuras 4.7 (b) e (d) mostram as medidas de cronoamperometria com o material ativado e com o material sem ativação, respectivamente. O potencial utilizado na cronoamperometria foi de 0,5 V vs. Ag/AgCl e após 150 segundos de estabilização, foi adicionado 20  $\mu\text{L}$  do  $\text{H}_2\text{O}_2$  de modo a gerar uma concentração na célula de 97  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com mais 8 adições sucessivas a cada 50 s.

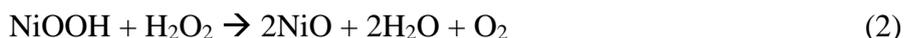
**Figura 4. 7** (A) 5° e 100° Voltamograma cíclico do CG:Ni-Acet 1:1. (C) 5°, 100° e 300° Voltamograma cíclico do CG:Ni-Nit 1:1. Todas as curvas em solução de KOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  a 50 mV  $\text{s}^{-1}$ . (B) respostas cronoamperometricas do CG:Ni-Acet 1:1. (D) respostas cronoamperometricas do CG:Ni-Nit 1:1 para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 97 a 771  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Potencial aplicado de 0,5 V vs Ag/AgCl e solução de KOH 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .



Com base nas variações de corrente desses cronoamperogramas, foram construídas as curvas analíticas e utilizando os valores de incremento de corrente por concentração do analito na célula, foram calculados o limite de detecção, limite de quantificação e sensibilidade para a

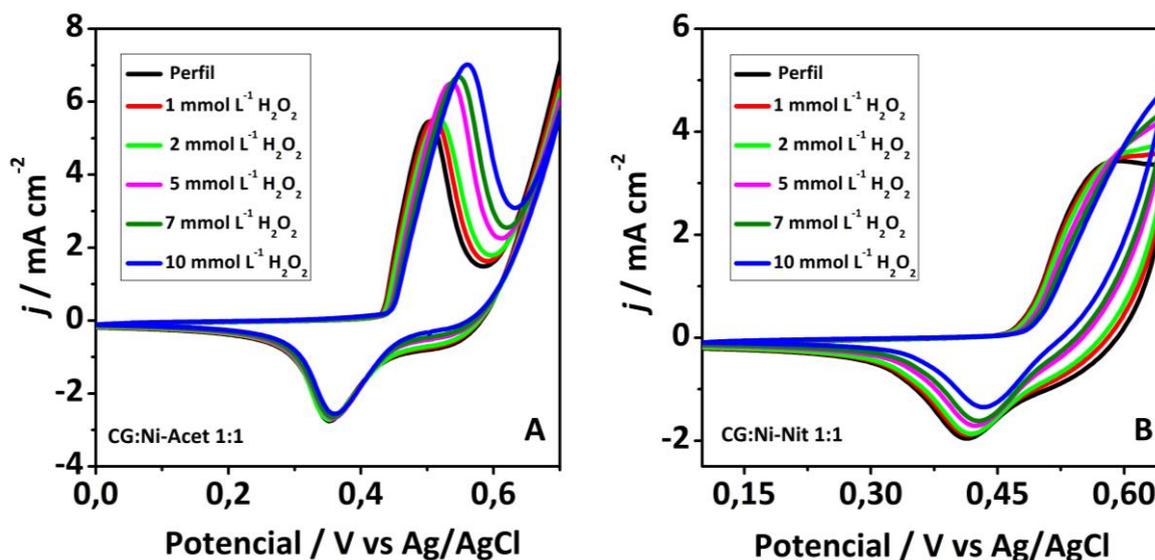
detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Obtivemos para o compósito de CG:Ni-Acet 1:1, sem ativar, a sensibilidade de 0,415 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, enquanto que com a ativação de 100 ciclos identificamos a sensibilidade um pouco menor de 0,324 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Para o compósito de CG:Ni-Nit 1:1 estudamos 2 procedimentos de ativação, um com 100 ciclagens e outro com 300 ciclagens. Para o compósito sem ativar a sensibilidade foi de 0,083 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>, enquanto que com ativação de 100 ciclagens foi de 0,317 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> e com 300 ciclos de ativação foi de 0,340 A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>. Com esses valores de sensibilidade comprovamos que o processo de ativação é significativo para utilizar o material CG:Ni-Nit 1:1 na detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois a sensibilidade aumentou cerca de 4 vezes para o processo com 100 ciclos, isso porque a limpeza eletroquímica remove remanescentes de síntese da superfície dos sítios ativos de NiO, resultando em maior área superficial eletroquimicamente ativa para detectar e oxidar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comparando as sensibilidades dos dois processos de ativação do material CG:Ni-Nit 1:1, observamos que com o aumento de ciclagens a sensibilidade aumentou somente 2%, não sendo tão vantajoso o aumento de número de ciclos voltamétricos para ativar o material.

A Figura 4.8 (a) e (b) mostra os voltamogramas cíclicos dos compósitos na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1 a 10 mmol L<sup>-1</sup>, no qual os compósitos apresentam boa resposta e tem um aumento de pico de corrente o que sugere um promissor desempenho catalítico para a oxidação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A via eletroquímica responsável pelo efeito catalítico dos compósitos de NiO com CG para oxidação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser descrita da seguinte forma [68]:



Observa-se um perfil típico de electrocatálise, no qual o NiOOH é a espécie electrocatalítica. O NiOOH oxida o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. [68,182]. Nota-se também que para o material de CG:Ni-Nit 1:1 há uma maior diminuição de intensidade do pico catódico com as adições do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comparado com o CG:Ni-Acet 1:1, é um indicativo de um maior consumo do NiOOH neste material.

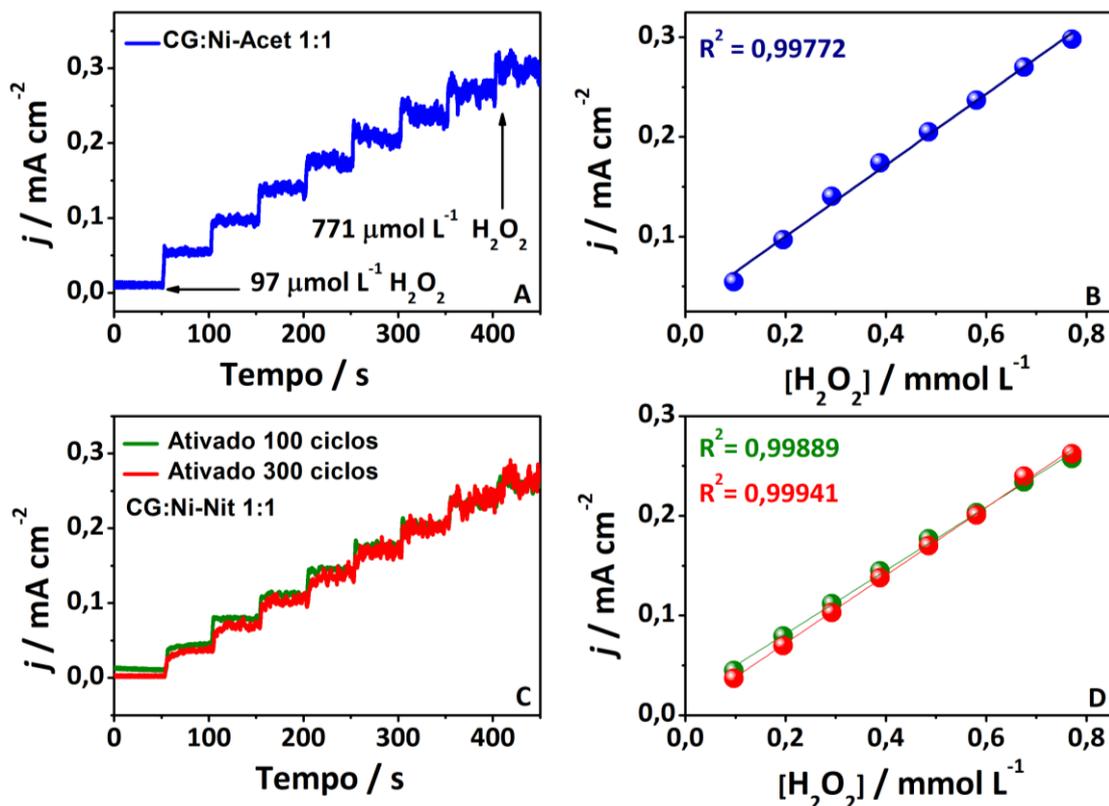
**Figura 4. 8** Voltamogramas cíclicas para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de 0 a 10  $\text{mmol L}^{-1}$  em solução  $\text{KOH}$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$



Notamos que além da corrente de pico anódica aumentar, o potencial de pico muda para valores mais positivos com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que é devido à oxidação electrocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quanto mais analito na superfície do eletrodo mais energia é preciso para ocorrer a oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

As respostas amperométrica dos compostos de CG:Ni-Acet 1:1 e CG:Ni-Nit 1:1 para as adições sucessivas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estão exibidas na Figura 4.9. Notamos que os degraus mostrados nas Figura 4.9 (a) e (c) são mais uniformes na região de menor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os ruídos se tornam maiores com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O nível de ruído pode estar associado a mais espécies intermediárias adsorvidas no eletrodo devido ao aumento da concentração e ao tempo de reação prolongado, esta característica é mais notável para o material de CG:Ni-Nit 1:1 com os 300 ciclos de ativação, podendo ser uma evidência de perda de estabilidade do material. Conforme mostrado nas Figuras 4.9 (b) e (d), os materiais sintetizados mostram uma boa resposta linear na faixa de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 97 a 771  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com um coeficiente de determinação de 0,99772 para o CG:Ni-Acet 1:1 e 0,99889 e 0,99941 para o CG:Ni-Nit 1:1, com 100 e 300 ciclos de ativação, respectivamente. A sensibilidade, o limite de detecção e limite de quantificação foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.1.

**Figura 4. 9** (a) Resposta cronoamperometrica de CG:Ni-Acet para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 97 a 771 μmol L<sup>-1</sup>. (b) curva de calibração da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (c) Resposta cronoamperometrica de CG:Ni-Nit para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 97 a 771 μmol L<sup>-1</sup>. (d) curva de calibração da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Tabela 4. 1** Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade para os compósitos.

	LD (μmol L <sup>-1</sup> )	LQ (μmol L <sup>-1</sup> )	S (A L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
<b>CG:Ni-Acet 1:1</b>	0,12	0,42	0,415
<b>CG:Ni-Nit 1:1</b> (ativação com 100 VC)	1,50	5,00	0,317
<b>CG:Ni-Nit 1:1</b> (ativação com 300 VC)	1,38	4,61	0,340

A Tabela 4.2 mostra os valores de LD e S em comparação a outros sensores de compósitos baseados em grafeno e com níquel. Esses resultados mostram que os compósitos de CG com NiO funcionam como um eletrocalisador sensível para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nossos sensores exibem sensibilidade maior para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em comparação com HNONS@Tr-rGO [182], Ni<sub>3</sub>N/GA [93] e NiMn-LDH/GO [92]. As sensibilidades do NiO/GR, CuNi-NGr [95] e NiCo<sub>2</sub>N/NG [94] foram relativamente maiores que a dos nossos sensores, no entanto são materiais com sínteses mais complexas e com a presença de mais de um metal de transição. No geral, o desempenho dos sensores de CG:Ni-Acet 1:1 e CG:Ni-Nit 1:1 se deve à estrutura

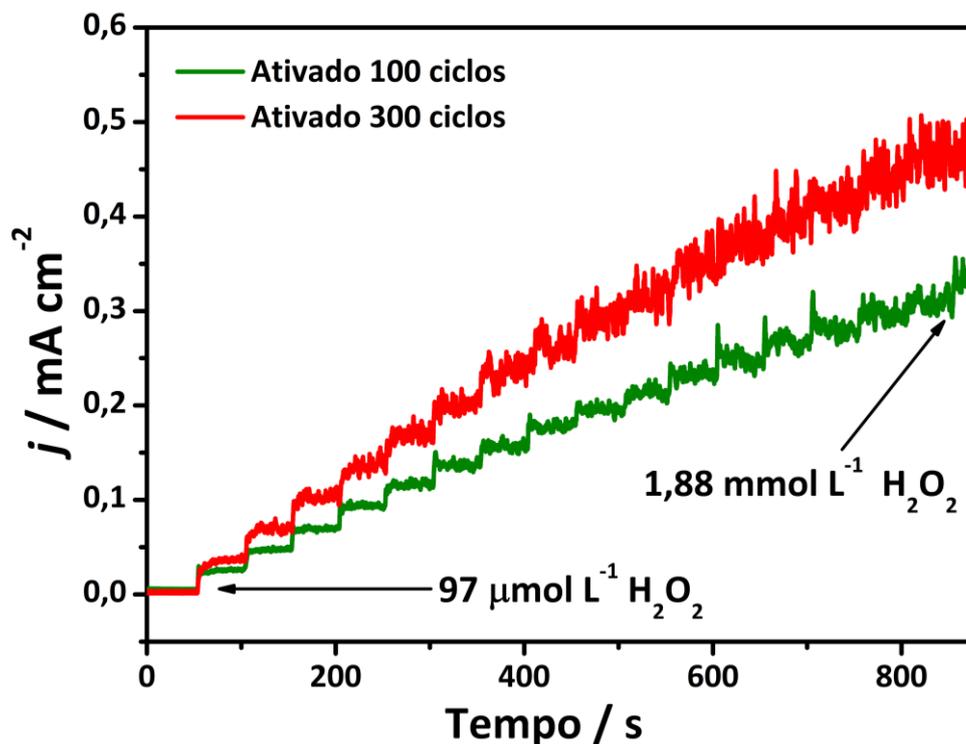
tridimensional do grafeno amassado o que evita aglomeração das NPs e agregação do próprio grafeno, mantendo os sítios ativos à base de NiO disponíveis e aumentando a área superficial eletroquimicamente ativa.

**Tabela 4. 2** Comparação da detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para compósitos à base de Níquel.

<b>Eletrodo de Trabalho</b>	<b>LD (μmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>S (A L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Referência</b>
<b>NiO/GR</b>	0,766	0,591	[68]
<b>CuNi-NGr</b>	10	0,954	[95]
<b>HNONS@Tr-rGO</b>	0,3	0,222	[182]
<b>NiCo<sub>2</sub>N/NG</b>	0,2	2,848	[94]
<b>Ni<sub>3</sub>N/GA</b>	1,80	0,101	[93]
<b>NiMn-LDH/GO</b>	4,4	0,096	[92]
<b>NF/NFG-2</b>	0,5		[91]
<b>CG:Ni-Acet 1:1</b>	0,12	0,415	<i>Este trabalho</i>
<b>CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 100 VC)</b>	1,5	0,317	<i>Este trabalho</i>
<b>CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 300 VC)</b>	1,38	0,340	<i>Este trabalho</i>

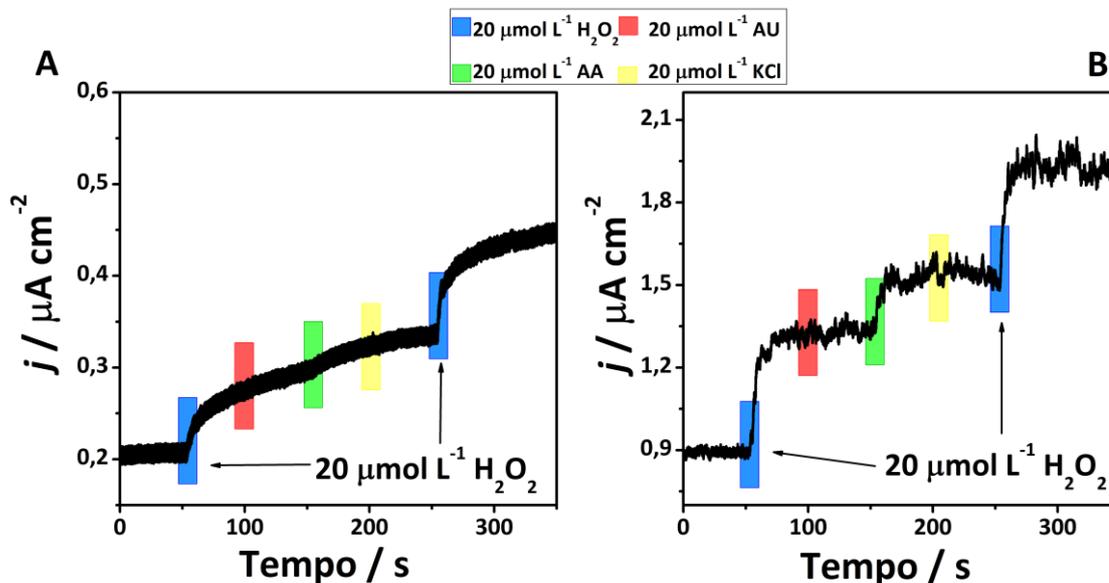
As reprodutibilidades dos resultados foram testadas usando 3 eletrodos dos nanocompósitos de CG:Ni-Acet 1:1 e CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 100 VC) na detecção de peróxido de hidrogênio em solução de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os desvios padrões das respostas de limites de detecção foram de 2,52x10<sup>-8</sup> e 2,88x10<sup>-7</sup>, respectivamente. A estabilidade do eletrodo de CG:Ni-Nit 1:1 com 100 e 300 VC de ativação (Figura 4.10) foi avaliada realizando uma medida de cronoamperometria com 18 adições consecutivas, e nota-se que a integridade das respostas de corrente manteve-se até a 15<sup>o</sup> adição com ruído menos pronunciável para o material com ativação de 100 VC e para o material com 300 VC de ativação a estabilidade foi prejudicada em torno da décima adição.

**Figura 4. 10** Detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de concentração de  $97 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $1,88 \text{ mmol L}^{-1}$ , para o compósito de CG:Ni-Nit 1:1 com 100 e 300 ciclos de ativação.



A seletividade do eletrodo de CG:Ni-Nit 1:1 (com ativação de 100 e 300 VC) para  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada por meio de medidas amperométricas, como mostra a Figura 4.11. O estudo de interferência foi realizado por adição sucessiva de  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  de espécies de interferentes (ácido úrico AU, ácido ascórbico AA e KCl) em solução de KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com potencial aplicado de  $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . A Figura 4.11 mostra que as respostas amperométricas para as espécies de interferentes foram insignificantes para o material com 100 VC de ativação, mas para o material com os 300 VC de ativação houve a detecção significativa do ácido ascórbico, prejudicando assim a análise da detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em soluções que contenham essa espécie. Esta resposta está relacionada a alta atividade eletrocatalítica do material nestas condições. Os outros interferentes não foram detectados devido ao potencial de oxidação ser outro, uma possível solução para não ocorrer a interferência desses analitos que estão presentes em sangue e fluídos humanos seria fazer um novo estudo utilizando o material sintetizado para a redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e não para a oxidação.

**Figura 4. 11** Resposta de interferentes na presença de ácido úrico (AU), ácido ascórbico (AA) e KCl. (A) CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 100 VC); (B) CG:Ni-Nit 1:1 (ativação com 300 VC);



#### 4.5. Conclusões

Os novos nanocompósitos de CG com NiO desenvolvidos são sensíveis para a detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  devido ao efeito sinérgico das nanopartículas NiO e as folhas de grafeno amassado. Os compósitos apresentam atividade electrocatalítica na oxidação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com boa resposta linear, ampla faixa linear de detecção e baixo limite de detecção. Além disso, os compósitos são sintetizados em uma única etapa pelo método de spray pirolise obtendo o compósito de grafeno amassado totalmente decorado por nanopartículas de NiO. Assim acredita-se que os nanocompósitos de CG:Ni-Acet e CG:Ni-Nit sejam um material promissor na área de sensores não enzimáticos.

## 5. Considerações finais

O método de síntese de spray pirólise é eficiente para produção de estruturas tridimensionais de grafeno totalmente decoradas por nanopartículas de metais de transição, formando compósitos de grafeno amassado decorado com hidróxido de cloreto de cobre, com nanopartículas de paládio e com óxido de níquel. Todos os compósitos foram utilizados para aplicação em sensores eletroquímicos de  $H_2O_2$ , e o melhor desempenho eletroquímico para esta detecção foi para o material de Pd/CG, com uma sensibilidade de 30% maior em comparação com os compósitos de CG:Cu 1:5 e CG:Ni-Acet 1:1. Isso evidencia que o metal de transição mais nobre como o Pd é um catalisador mais eficiente para a detecção de  $H_2O_2$ . É notável a possibilidade de utilizar todos os compósitos para sensores eletroquímicos em amostras reais e a grande possibilidade de aplicação dos compósitos em diversos outros estudos.

## Referências

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, in: *Nanosci. Technol.*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009: pp. 11–19. [https://doi.org/10.1142/9789814287005\\_0002](https://doi.org/10.1142/9789814287005_0002).
- [2] H.-F. Wang, C. Tang, Q. Zhang, A review of graphene-based 3D van der Waals hybrids and their energy applications, *Nano Today*. 25 (2019) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.02.006>.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [4] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>.
- [5] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, *Quím. Nova*. 36 (2013) 1533–1539. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>.
- [6] Y. Wu, J. Zhu, L. Huang, A review of three-dimensional graphene-based materials: Synthesis and applications to energy conversion/storage and environment, *Carbon*. 143 (2019) 610–640. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.053>.
- [7] M.T. Pettes, H. Ji, R.S. Ruoff, L. Shi, Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few-Layer Graphene and Ultrathin Graphite, *Nano Lett.* 12 (2012) 2959–2964. <https://doi.org/10.1021/nl300662q>.
- [8] Z. Liu, Z. Tu, Y. Li, F. Yang, S. Han, W. Yang, L. Zhang, G. Wang, C. Xu, J. Gao, Synthesis of three-dimensional graphene from petroleum asphalt by chemical vapor deposition, *Mater. Lett.* 122 (2014) 285–288. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.077>.
- [9] X. Dong, X. Wang, L. Wang, H. Song, H. Zhang, W. Huang, P. Chen, 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 3129–3133. <https://doi.org/10.1021/am300459m>.
- [10] M. Usman, L. Pan, A. Farid, S. Riaz, A.S. Khan, Z.Y. Peng, M.A. Khan, Ultra-fast and highly sensitive enzyme-free glucose sensor based on 3D vertically aligned silver nanoplates on nickel foam-graphene substrate, *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019) 113342. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113342>.
- [11] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.-M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nat. Mater.* 10 (2011) 424–428. <https://doi.org/10.1038/nmat3001>.
- [12] B.G. Choi, M. Yang, W.H. Hong, J.W. Choi, Y.S. Huh, 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities, *ACS Nano*. 6 (2012) 4020–4028. <https://doi.org/10.1021/nn3003345>.
- [13] H. Wang, D. Zhang, T. Yan, X. Wen, J. Zhang, L. Shi, Q. Zhong, Three-dimensional macroporous graphene architectures as high performance electrodes for capacitive deionization, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 11778–11789. <https://doi.org/10.1039/C3TA11926B>.
- [14] K. Yang, J. Wang, B. Chen, Facile fabrication of stable monolayer and few-layer graphene nanosheets as superior sorbents for persistent aromatic pollutant management in water, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 18219–18224. <https://doi.org/10.1039/C4TA04300F>.
- [15] Y. Qiao, X. Cheng, Y. Liu, R. Han, M. Ma, Q. Li, H. Dong, X. Li, S. Yang, Architecture design of nitrogen-doped 3D bubble-like porous graphene for high performance sodium ion batteries, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 2017–2023. <https://doi.org/10.1039/C7QI00574A>.

- [16] B. Yu, D. Kuang, S. Liu, C. Liu, T. Zhang, Template-assisted self-assembly method to prepare three-dimensional reduced graphene oxide for dopamine sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 205 (2014) 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.038>.
- [17] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process, *ACS Nano.* 4 (2010) 4324–4330. <https://doi.org/10.1021/nn101187z>.
- [18] E. García-Bordejé, S. Víctor-Román, O. Sanahuja-Parejo, A. M. Benito, W. K. Maser, Control of the microstructure and surface chemistry of graphene aerogels via pH and time manipulation by a hydrothermal method, *Nanoscale.* 10 (2018) 3526–3539. <https://doi.org/10.1039/C7NR08732B>.
- [19] Z. Huang, H. Chen, Y. Huang, Z. Ge, Y. Zhou, Y. Yang, P. Xiao, J. Liang, T. Zhang, Q. Shi, G. Li, Y. Chen, Ultra-Broadband Wide-Angle Terahertz Absorption Properties of 3D Graphene Foam, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1704363. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704363>.
- [20] H.-P. Cong, X.-C. Ren, P. Wang, S.-H. Yu, Macroscopic Multifunctional Graphene-Based Hydrogels and Aerogels by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process, *ACS Nano.* 6 (2012) 2693–2703. <https://doi.org/10.1021/nn300082k>.
- [21] W. Chen, S. Li, C. Chen, L. Yan, Self-Assembly and Embedding of Nanoparticles by In Situ Reduced Graphene for Preparation of a 3D Graphene/Nanoparticle Aerogel, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5679–5683. <https://doi.org/10.1002/adma.201102838>.
- [22] T. Liu, M. Huang, X. Li, C. Wang, C.-X. Gui, Z.-Z. Yu, Highly compressible anisotropic graphene aerogels fabricated by directional freezing for efficient absorption of organic liquids, *Carbon.* 100 (2016) 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.038>.
- [23] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2219–2223. <https://doi.org/10.1002/adma.201204530>.
- [24] J. Li, S. Zhao, G. Zhang, Y. Gao, L. Deng, R. Sun, C.-P. Wong, A facile method to prepare highly compressible three-dimensional graphene-only sponge, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 15482–15488. <https://doi.org/10.1039/C5TA03595C>.
- [25] X. Jiang, Y. Ma, J. Li, Q. Fan, W. Huang, Self-Assembly of Reduced Graphene Oxide into Three-Dimensional Architecture by Divalent Ion Linkage, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 22462–22465. <https://doi.org/10.1021/jp108081g>.
- [26] X. Wang, L.-L. Lu, Z.-L. Yu, X.-W. Xu, Y.-R. Zheng, S.-H. Yu, Scalable Template Synthesis of Resorcinol–Formaldehyde/Graphene Oxide Composite Aerogels with Tunable Densities and Mechanical Properties, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2397–2401. <https://doi.org/10.1002/anie.201410668>.
- [27] Y. Xu, Q. Wu, Y. Sun, H. Bai, G. Shi, Three-Dimensional Self-Assembly of Graphene Oxide and DNA into Multifunctional Hydrogels, *ACS Nano.* 4 (2010) 7358–7362. <https://doi.org/10.1021/nn1027104>.
- [28] P.M. Sudeep, T.N. Narayanan, A. Ganesan, M.M. Shaijumon, H. Yang, S. Ozden, P.K. Patra, M. Pasquali, R. Vajtai, S. Ganguli, A.K. Roy, M.R. Anantharaman, P.M. Ajayan, Covalently Interconnected Three-Dimensional Graphene Oxide Solids, *ACS Nano.* 7 (2013) 7034–7040. <https://doi.org/10.1021/nn402272u>.
- [29] J.-Y. Hong, B.M. Bak, J.J. Wie, J. Kong, H.S. Park, Reversibly Compressible, Highly Elastic, and Durable Graphene Aerogels for Energy Storage Devices under Limiting Conditions, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 1053–1062. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403273>.

- [30] C. Zhu, T.Y.-J. Han, E.B. Duoss, A.M. Golobic, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6962. <https://doi.org/10.1038/ncomms7962>.
- [31] C. Zhu, T. Liu, F. Qian, T.Y.-J. Han, E.B. Duoss, J.D. Kuntz, C.M. Spadaccini, M.A. Worsley, Y. Li, Supercapacitors Based on Three-Dimensional Hierarchical Graphene Aerogels with Periodic Macropores, *Nano Lett.* 16 (2016) 3448–3456. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04965>.
- [32] Q. Zhang, F. Zhang, S.P. Medarametla, H. Li, C. Zhou, D. Lin, 3D Printing of Graphene Aerogels, *Small.* 12 (2016) 1702–1708. <https://doi.org/10.1002/smll.201503524>.
- [33] Y. Jiang, Z. Xu, T. Huang, Y. Liu, F. Guo, J. Xi, W. Gao, C. Gao, Direct 3D Printing of Ultralight Graphene Oxide Aerogel Microlattices, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1707024. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707024>.
- [34] K. Huang, J. Yang, S. Dong, Q. Feng, X. Zhang, Y. Ding, J. Hu, Anisotropy of graphene scaffolds assembled by three-dimensional printing, *Carbon.* 130 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.120>.
- [35] J. Sha, Y. Li, R. Villegas Salvatierra, T. Wang, P. Dong, Y. Ji, S.-K. Lee, C. Zhang, J. Zhang, R.H. Smith, P.M. Ajayan, J. Lou, N. Zhao, J.M. Tour, Three-Dimensional Printed Graphene Foams, *ACS Nano.* 11 (2017) 6860–6867. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01987>.
- [36] J. Luo, H.D. Jang, T. Sun, L. Xiao, Z. He, A.P. Katsoulidis, M.G. Kanatzidis, J.M. Gibson, J. Huang, Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets, *ACS Nano.* 5 (2011) 8943–8949. <https://doi.org/10.1021/nn203115u>.
- [37] J. Luo, J. Kim, J. Huang, Material Processing of Chemically Modified Graphene: Some Challenges and Solutions, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2225–2234. <https://doi.org/10.1021/ar300180n>.
- [38] X. Dou, A.R. Koltonow, X. He, H.D. Jang, Q. Wang, Y.-W. Chung, J. Huang, Self-dispersed crumpled graphene balls in oil for friction and wear reduction, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (2016) 1528–1533. <https://doi.org/10.1073/pnas.1520994113>.
- [39] L.H. Nonaka, T.S.D. Almeida, C.B. Aquino, S.H. Domingues, R. V. Salvatierra, V.H.R. Souza, Crumpled Graphene Decorated with Manganese Ferrite Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing and Electrochemical Supercapacitors, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4859–4869. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01012>.
- [40] C. Zhang, L. Li, J. Ju, W. Chen, Electrochemical Sensor Based on Graphene-Supported Tin Oxide Nanoclusters for Nonenzymatic Detection of Hydrogen Peroxide, *Electrochimica Acta.* 210 (2016) 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.151>.
- [41] X. Zhao, N. Li, M. Jing, Y. Zhang, W. Wang, L. Liu, Z. Xu, L. Liu, F. Li, N. Wu, Monodispersed and spherical silver nanoparticles/graphene nanocomposites from gamma-ray assisted in-situ synthesis for nitrite electrochemical sensing, *Electrochimica Acta.* 295 (2019) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.039>.
- [42] F. Pogacean, C. Socaci, S. Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L. Magerusan, G. Katona, R. Turcu, G. Borodi, Graphene based nanomaterials as chemical sensors for hydrogen peroxide – A comparison study of their intrinsic peroxidase catalytic behavior, *Sens. Actuators B Chem.* 213 (2015) 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.124>.
- [43] H. Shu, G. Chang, J. Su, L. Cao, Q. Huang, Y. Zhang, T. Xia, Y. He, Single-step electrochemical deposition of high performance Au-graphene nanocomposites for nonenzymatic glucose sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 220 (2015) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.094>.
- [44] A. Ejaz, M.S. Ahmed, S. Jeon, Highly efficient benzylamine functionalized graphene supported palladium for electrocatalytic hydrazine determination, *Sens. Actuators B Chem.* 221 (2015) 1256–1263. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.093>.

- [45] Q. He, J. Liu, X. Liu, Y. Xia, G. Li, P. Deng, D. Chen, Novel Electrochemical Sensors Based on Cuprous Oxide-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Modified Electrode toward Sensitive Detection of Sunset Yellow, *Molecules*. 23 (2018) 2130. <https://doi.org/10.3390/molecules23092130>.
- [46] H. Jeong, L.K. Kwac, C.G. Hong, H.G. Kim, Direct growth of flower like-structured CuFe oxide on graphene supported nickel foam as an effective sensor for glucose determination, *Mater. Sci. Eng. C*. 118 (2021) 111510. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111510>.
- [47] Y. Tian, Y. Liu, W. Wang, X. Zhang, W. Peng, CuO nanoparticles on sulfur-doped graphene for nonenzymatic glucose sensing, *Electrochimica Acta*. 156 (2015) 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.016>.
- [48] J. Yan, S. Liu, Z. Zhang, G. He, P. Zhou, H. Liang, L. Tian, X. Zhou, H. Jiang, Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on graphene anchored with Pd–Pt nanoparticles, *Colloids Surf. B Biointerfaces*. 111 (2013) 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.06.030>.
- [49] L. Wang, H. Yang, J. He, Y. Zhang, J. Yu, Y. Song, Cu-Hemin Metal-Organic-Frameworks/Chitosan-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Peroxidase-Like Bioactivity for Electrochemical Sensing, *Electrochimica Acta*. 213 (2016) 691–697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.162>.
- [50] H.D. Jang, S.K. Kim, H. Chang, J.-H. Choi, B.-G. Cho, E.H. Jo, J.-W. Choi, J. Huang, Three-dimensional crumpled graphene-based platinum–gold alloy nanoparticle composites as superior electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Carbon*. 93 (2015) 869–877. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.009>.
- [51] S. Fan, M. Zhao, L. Ding, H. Li, S. Chen, Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/crumpled graphene microsphere as peroxidase mimetic for colorimetric assay of ascorbic acid, *Biosens. Bioelectron*. 89 (2017) 846–852. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.108>.
- [52] C. Lee, E.H. Jo, S.K. Kim, J.-H. Choi, H. Chang, H.D. Jang, Electrochemical performance of crumpled graphene loaded with magnetite and hematite nanoparticles for supercapacitors, *Carbon*. 115 (2017) 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.019>.
- [53] X. Chen, B. Chen, Facile fabrication of crumpled graphene oxide nanosheets and its Platinum nanohybrids for high efficient catalytic activity, *Environ. Pollut*. 243 (2018) 1810–1817. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.009>.
- [54] C. Lee, S.K. Kim, J.-H. Choi, H. Chang, H.D. Jang, Electrochemical performances of iron-cobalt oxides nanoparticles loaded crumpled graphene for supercapacitor, *J. Alloys Compd*. 735 (2018) 2030–2037. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.393>.
- [55] S.N. Tiruneh, B.K. Kang, S.H. Kwag, U.B. Humayoun, D.H. Yoon, Nickel cobalt sulfide anchored in crumpled and porous graphene framework for electrochemical energy storage, *Curr. Appl. Phys*. 18 (2018) S37–S43. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.018>.
- [56] M.M. Mohammadi, A. Kumar, J. Liu, Y. Liu, T. Thundat, M.T. Swihart, Hydrogen Sensing at Room Temperature Using Flame-Synthesized Palladium-Decorated Crumpled Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *ACS Sens*. 5 (2020) 2344–2350. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01040>.
- [57] A. Baral, A. Nandi, N. Bose, N. Mukherjee, Crumpled graphene oxide/spinel cobalt oxide composite based high performance supercapacitive energy storage device, *J. Energy Storage*. 42 (2021) 103021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103021>.
- [58] H. Han, I. Kim, S. Park, Thermally templated cobalt oxide nanobubbles on crumpled graphene sheets: A promising non-precious metal catalysts for acidic oxygen evolution, *Electrochimica Acta*. 382 (2021) 138277. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138277>.

- [59] C. Lee, K. Lee, T. Ha, J.-H. Choi, S.K. Kim, H. Chang, S.W. Lee, H.D. Jang, Fabrication of 3D structured composites of crumpled graphene, polyaniline and molybdenum disulfide nanosheets for high performance alkali metal ion storage, *Adv. Powder Technol.* 32 (2021) 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.12.023>.
- [60] L.H. Nonaka, T.S.D. Almeida, C.B. Aquino, S.H. Domingues, R. V. Salvatierra, V.H.R. Souza, Crumpled Graphene Decorated with Manganese Ferrite Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Sensing and Electrochemical Supercapacitors, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4859–4869. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01012>.
- [61] J.-M. You, D. Kim, S.K. Kim, M.-S. Kim, H.S. Han, S. Jeon, Novel determination of hydrogen peroxide by electrochemically reduced graphene oxide grafted with aminothiophenol–Pd nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* 178 (2013) 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.006>.
- [62] W. Yang, S. Yang, J. Guo, G. Sun, Q. Xin, Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell, *Carbon.* 45 (2007) 397–401. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.003>.
- [63] J. Liu, W. Zhou, T. You, F. Li, E. Wang, S. Dong, Detection of Hydrazine, Methylhydrazine, and Isoniazid by Capillary Electrophoresis with a Palladium-Modified Microdisk Array Electrode, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3350–3353. <https://doi.org/10.1021/ac9604696>.
- [64] D. Guo, H. Li, Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surfaces, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 999–1003. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.07.014>.
- [65] J.S. Kumar, M. Jana, P. Khanra, P. Samanta, H. Koo, N.C. Murmu, T. Kuila, One pot synthesis of Cu<sub>2</sub>O/RGO composite using mango bark extract and exploration of its electrochemical properties, *Electrochimica Acta.* 193 (2016) 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.069>.
- [66] A. Gopalakrishnan, N. Vishnu, S. Badhulika, Cuprous oxide nanocubes decorated reduced graphene oxide nanosheets embedded in chitosan matrix: A versatile electrode material for stable supercapacitor and sensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 834 (2019) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.051>.
- [67] S. Li, Y. Zheng, G.W. Qin, Y. Ren, W. Pei, L. Zuo, Enzyme-free amperometric sensing of hydrogen peroxide and glucose at a hierarchical Cu<sub>2</sub>O modified electrode, *Talanta.* 85 (2011) 1260–1264. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.05.033>.
- [68] Z. Yu, H. Li, X. Zhang, N. Liu, X. Zhang, NiO/graphene nanocomposite for determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with a low detection limit, *Talanta.* 144 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.070>.
- [69] J. Gao, P. He, T. Yang, L. Zhou, X. Wang, S. Chen, H. Lei, H. Zhang, B. Jia, J. Liu, Electrodeposited NiO/graphene oxide nanocomposite: An enhanced voltammetric sensing platform for highly sensitive detection of uric acid, dopamine and ascorbic acid, *J. Electroanal. Chem.* 852 (2019) 113516. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113516>.
- [70] B. Uslu, S.A. Ozkan, *Electroanalytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals: A Review of Recent Trends and Developments*, *Anal. Lett.* 44 (2011) 2644–2702. <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.553010>.
- [71] L. Machado Alencar, R. Backes dos Santos, T. de Jesus Guedes, W. Torres Pio dos Santos, J. Batista Gomes de Souza, V. Souza Ferreira, R. Amorim Bezerra da Silva, Fast and Selective Simultaneous Determination of Acetaminophen, Aspirin and Caffeine in Pharmaceutical Products by Batch Injection Analysis with Multiple Pulse Amperometric Detection, *Electroanalysis.* 30 (2018) 296–303. <https://doi.org/10.1002/elan.201700721>.
- [72] D. Lowinsohn, M. Bertotti, *Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes*

- microscópicos, *Quím. Nova.* 29 (2006) 1318–1325. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>.
- [73] V.A. Guarino, W.M. Oldham, J. Loscalzo, Y.-Y. Zhang, Reaction rate of pyruvate and hydrogen peroxide: assessing antioxidant capacity of pyruvate under biological conditions, *Sci. Rep.* 9 (2019) 19568. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55951-9>.
- [74] N.R. Asad, L.M.B.O. Asad, C.E.B. de Almeida, I. Felzenszwalb, J.B. Cabral-Neto, A.C. Leitão, Several pathways of hydrogen peroxide action that damage the *E. coli* genome, *Genet. Mol. Biol.* 27 (2004) 291–303. <https://doi.org/10.1590/S1415-47572004000200026>.
- [75] W. Dröge, H.M. Schipper, Oxidative stress and aberrant signaling in aging and cognitive decline, *Aging Cell.* 6 (2007) 361–370. <https://doi.org/10.1111/j.1474-9726.2007.00294.x>.
- [76] S. DiMauro, E.A. Schon, Mitochondrial Disorders in the Nervous System, *Annu. Rev. Neurosci.* 31 (2008) 91–123. <https://doi.org/10.1146/annurev.neuro.30.051606.094302>.
- [77] W. Troll, R. Wiesner, The Role of Oxygen Radicals as a Possible Mechanism of Tumor Promotion, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 25 (1985) 509–528. <https://doi.org/10.1146/annurev.pa.25.040185.002453>.
- [78] T. Finkel, M. Serrano, M.A. Blasco, The common biology of cancer and ageing, *Nature.* 448 (2007) 767–774. <https://doi.org/10.1038/nature05985>.
- [79] H. Ohshima, M. Tatemichi, T. Sawa, Chemical basis of inflammation-induced carcinogenesis, *Arch. Biochem. Biophys.* 417 (2003) 3–11. [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(03\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(03)00283-2).
- [80] D.J. Rossi, C.H.M. Jamieson, I.L. Weissman, Stems Cells and the Pathways to Aging and Cancer, *Cell.* 132 (2008) 681–696. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2008.01.036>.
- [81] P. Pędziwiatr, F. Mikołajczyk, D. Zawadzki, K. Mikołajczyk, A. Bedka, Decomposition of hydrogen peroxide - kinetics and review of chosen catalysts, *Acta Innov.* (2018) 45–52. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.26.5>.
- [82] J. Li, J. Jiang, Z. Xu, M. Liu, S. Tang, C. Yang, D. Qian, Facile synthesis of Ag@Cu<sub>2</sub>O heterogeneous nanocrystals decorated N-doped reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity for ultrasensitive detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B Chem.* 260 (2018) 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.068>.
- [83] Q. Zhong, Zhiyong Zhao, Zhihua Liu, Yujun Qin, Fabrication of Cu<sub>2</sub>O/rGO Hydrogel Film and its Application as Electrochemical Hydrogen Peroxide Sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2020) 8721–8731. <https://doi.org/10.20964/2020.09.68>.
- [84] J.S. Kumar, N.C. Murmu, P. Samanta, A. Banerjee, R.S. Ganesh, H. Inokawa, T. Kuila, Novel synthesis of a Cu<sub>2</sub>O–graphene nanoplatelet composite through a two-step electrodeposition method for selective detection of hydrogen peroxide, *New J. Chem.* 42 (2018) 3574–3581. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04510G>.
- [85] C. Cheng, C. Zhang, X. Gao, Z. Zhuang, C. Du, W. Chen, 3D Network and 2D Paper of Reduced Graphene Oxide/Cu<sub>2</sub>O Composite for Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide, *Anal. Chem.* 90 (2018) 1983–1991. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04070>.
- [86] H. Liu, X. Chen, L. Huang, J. Wang, H. Pan, Palladium Nanoparticles Embedded into Graphene Nanosheets: Preparation, Characterization, and Nonenzymatic Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Electroanalysis.* 26 (2014) 556–564. <https://doi.org/10.1002/elan.201300428>.
- [87] M. Guler, Y. Dilmac, Palladium nanoparticles decorated (3-aminopropyl)triethoxysilane functionalized reduced graphene oxide for electrochemical determination of glucose and hydrogen peroxide, *J. Electroanal. Chem.* 834 (2019) 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.052>.
- [88] W. Dong, Y. Ren, Z. Bai, Y. Yang, Q. Chen, Fabrication of hexahedral Au-Pd/graphene nanocomposites biosensor and its application in cancer cell H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection,

- [89] A.A. Abdelwahab, M. Abdel-Hakim, M. Abdelmottaleb, A.S. Elshahawy, Palladium Nanoclusters Uniformly Enveloped Electrochemically Activated Graphene for Highly Sensitive Hydrogen Peroxide Sensor, *Electroanalysis*. 31 (2019) 1672–1679. <https://doi.org/10.1002/elan.201900119>.
- [90] Q. Xu, H. Yuan, X. Dong, Y. Zhang, M. Asif, Z. Dong, W. He, J. Ren, Y. Sun, F. Xiao, Dual nanoenzyme modified microelectrode based on carbon fiber coated with AuPd alloy nanoparticles decorated graphene quantum dots assembly for electrochemical detection in clinic cancer samples, *Biosens. Bioelectron.* 107 (2018) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.02.026>.
- [91] S. Kumar, C.-H. Tsai, Y.-P. Fu, A multifunctional Ni-doped iron pyrite/reduced graphene oxide composite as an efficient counter electrode for DSSCs and as a non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensor, *Dalton Trans.* 49 (2020) 8516–8527. <https://doi.org/10.1039/D0DT01231A>.
- [92] J. Zhou, M. Min, Y. Liu, J. Tang, W. Tang, Layered assembly of NiMn-layered double hydroxide on graphene oxide for enhanced non-enzymatic sugars and hydrogen peroxide detection, *Sens. Actuators B Chem.* 260 (2018) 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.072>.
- [93] D. Yin, X. Bo, J. Liu, L. Guo, A novel enzyme-free glucose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on 3D graphene aerogels decorated with Ni<sub>3</sub>N nanoparticles, *Anal. Chim. Acta.* 1038 (2018) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.086>.
- [94] T. Deepalakshmi, D.T. Tran, N.H. Kim, K.T. Chong, J.H. Lee, Nitrogen-Doped Graphene-Encapsulated Nickel Cobalt Nitride as a Highly Sensitive and Selective Electrode for Glucose and Hydrogen Peroxide Sensing Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 35847–35858. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15069>.
- [95] L. Shabnam, S.N. Faisal, A.K. Roy, A.I. Minett, V.G. Gomes, Nonenzymatic multispecies sensor based on Cu-Ni nanoparticle dispersion on doped graphene, *Electrochimica Acta*. 224 (2017) 295–305. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.056>.
- [96] L.K. Massey, S.J. Whiting, Caffeine, urinary calcium, calcium metabolism and bone, *J. Nutr.* 123 (1993) 1611–1614. <https://doi.org/10.1093/jn/123.9.1611>.
- [97] M. K. McMullen, J. M. Whitehouse, G. Shine, A. Towell, Habitual coffee and tea drinkers experienced increases in blood pressure after consuming low to moderate doses of caffeine; these increases were larger upright than in the supine posture, *Food Funct.* 2 (2011) 197–203. <https://doi.org/10.1039/C0FO00166J>.
- [98] A. Carolina Torres, M.M. Barsan, C.M.A. Brett, Simple electrochemical sensor for caffeine based on carbon and Nafion-modified carbon electrodes, *Food Chem.* 149 (2014) 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.114>.
- [99] A.U. Kulikov, A.G. Verushkin, Simultaneous Determination of Paracetamol, Caffeine, Guaifenesin and Preservatives in Syrups by Micellar LC, *Chromatographia*. 67 (2008) 347–355. <https://doi.org/10.1365/s10337-007-0510-5>.
- [100] R.R. Cunha, S.C. Chaves, M.M.A.C. Ribeiro, L.M.F.C. Torres, R.A.A. Muñoz, W.T.P.D. Santos, E.M. Richter, Simultaneous determination of caffeine, paracetamol, and ibuprofen in pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography with UV detection and by capillary electrophoresis with conductivity detection, *J. Sep. Sci.* 38 (2015) 1657–1662. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401387>.
- [101] A. Domínguez Vidal, J.F. García Reyes, P. Ortega Barrales, A. Molina Díaz, Uv Spectrophotometric Flow-Through Multiparameter Sensor for the Simultaneous Determination of Acetaminophen, Acetylsalicylic Acid, and Caffeine, *Anal. Lett.* 35 (2002) 2433–2447. <https://doi.org/10.1081/AL-120016535>.

- [102] B.C. Lourenção, R.A. Medeiros, R.C. Rocha-Filho, L.H. Mazo, O. Fatibello-Filho, Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode, *Talanta*. 78 (2009) 748–752. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.040>.
- [103] B.J. Sanghavi, A.K. Srivastava, Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, aspirin and caffeine using an in situ surfactant-modified multiwalled carbon nanotube paste electrode, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 8638–8648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.093>.
- [104] M. Amiri-Aref, J.B. Raoof, R. Ojani, A highly sensitive electrochemical sensor for simultaneous voltammetric determination of noradrenaline, acetaminophen, xanthine and caffeine based on a flavonoid nanostructured modified glassy carbon electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 192 (2014) 634–641. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.006>.
- [105] J. Qiao, L. Zhang, S. Gao, N. Li, Facile Fabrication of Graphene-Supported Pt Electrochemical Sensor for Determination of Caffeine, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 190 (2020) 529–539. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03104-z>.
- [106] N. Serrano, Ò. Castilla, C. Ariño, M.S. Díaz-Cruz, J.M. Díaz-Cruz, Commercial Screen-Printed Electrodes Based on Carbon Nanomaterials for a Fast and Cost-Effective Voltammetric Determination of Paracetamol, Ibuprofen and Caffeine in Water Samples, *Sensors*. 19 (2019) 4039. <https://doi.org/10.3390/s19184039>.
- [107] E. Murugan, K. Kumar, Fabrication of SnS/TiO<sub>2</sub>@GO Composite Coated Glassy Carbon Electrode for Concomitant Determination of Paracetamol, Tryptophan, and Caffeine in Pharmaceutical Formulations, *Anal. Chem.* 91 (2019) 5667–5676. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05531>.
- [108] A. Wong, A.M. Santos, T.A. Silva, O. Fatibello-Filho, Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen, folic acid, propranolol and caffeine using a sensor platform based on carbon black, graphene oxide, copper nanoparticles and PEDOT:PSS, *Talanta*. 183 (2018) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.066>.
- [109] M. Velmurugan, N. Karikalán, S.-M. Chen, C. Karuppiáh, Core-shell like Cu<sub>2</sub>O nanocubes enfolded with Co(OH)<sub>2</sub> on reduced graphene oxide for the amperometric detection of caffeine, *Microchim. Acta*. 183 (2016) 2713–2721. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1914-4>.
- [110] V.B. Veljković, I.B. Banković-Ilić, O.S. Stamenković, Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49 (2015) 500–516. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.097>.
- [111] C. Cordella, J.-F. Antinelli, D. Cabrol-Bass, Computer-aided determination of glycerol in food products with GlycerolSoft, a tool for assessing the quality of food, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 115–122. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00209-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00209-7).
- [112] R. M.A. Tehrani, S. Ab Ghani, Electrocatalysis of free glycerol at a nanonickel modified graphite electrode and its determination in biodiesel, *Electrochimica Acta*. 70 (2012) 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.044>.
- [113] P.L. Faccendini, M.É. Ribone, C.M. Lagier, Selective application of two rapid, low-cost electrochemical methods to quantify glycerol according to the sample nature, *Sens. Actuators B Chem.* 193 (2014) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.076>.
- [114] S.G. Silva, F.R.P. Rocha, A flow injection procedure based on solenoid micro-pumps for spectrophotometric determination of free glycerol in biodiesel, *Talanta*. 83 (2010) 559–564. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.09.061>.
- [115] M. B. Lima, M. Insausti, C.E. Domini, M.F. Pistonesi, M.C. Ugulino de Araújo, B.S. Fernández Band, Automated flow-batch method for fluorescent determination of free glycerol in biodiesel samples using on-line extraction, *Talanta*. 89 (2012) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.055>.

- [116] R.A. Frieler, D.J. Mitteness, M.Y. Golovko, H.M. Gienger, T.A. Rosenberger, Quantitative determination of free glycerol and myo-inositol from plasma and tissue by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. B.* 877 (2009) 3667–3672. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.09.015>.
- [117] N. Li, Q. Zhou, X. Li, W. Chu, J. Adkins, J. Zheng, Electrochemical detection of free glycerol in biodiesel using electrodes with single gold particles in highly ordered SiO<sub>2</sub> cavities, *Sens. Actuators B Chem.* 196 (2014) 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.017>.
- [118] E.G.C. Neiva, M.F. Bergamini, M.M. Oliveira, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor, *Sens. Actuators B Chem.* 196 (2014) 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.041>.
- [119] E.G.C. Neiva, M.M. Oliveira, M.F. Bergamini, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films applied in batteries, electrochromism and sensors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep33806>.
- [120] E.G.C. Neiva, M.M. Oliveira, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, Nickel nanoparticles with hcp structure: Preparation, deposition as thin films and application as electrochemical sensor, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.036>.
- [121] F.J. Arévalo, Y. Osuna-Sánchez, J. Sandoval-Cortés, A. Di Tocco, A.M. Granero, S.N. Robledo, M.A. Zon, N.R. Vettorazzi, J.L. Martínez, E.P. Segura, A. Iliná, H. Fernández, Development of an electrochemical sensor for the determination of glycerol based on glassy carbon electrodes modified with a copper oxide nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes/pectin composite, *Sens. Actuators B Chem.* 244 (2017) 949–957. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.093>.
- [122] F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L.J. Cote, K. Sohn, J. Huang, Self-Propagating Domino-like Reactions in Oxidized Graphite, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2867–2873. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000736>.
- [123] S. Gadipelli, Z.X. Guo, Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Prog. Mater. Sci.* 69 (2015) 1–60. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>.
- [124] F. Farivar, P. Lay Yap, R.U. Karunagaran, D. Losic, Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters, *C.* 7 (2021) 41. <https://doi.org/10.3390/c7020041>.
- [125] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4632–4638. <https://doi.org/10.1039/B901421G>.
- [126] J. Shen, M. Shi, N. Li, B. Yan, H. Ma, Y. Hu, M. Ye, Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite, *Nano Res.* 3 (2010) 339–349. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-1037-x>.
- [127] E.S. Orth, J.E.S. Fonsaca, S.H. Domingues, H. Mehl, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites, *Carbon.* 61 (2013) 543–550. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.032>.
- [128] H.-M. Ju, S.H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee, Structures of thermally and chemically reduced graphene, *Mater. Lett.* 64 (2010) 357–360. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.016>.
- [129] L.-Y. Meng, S.-J. Park, Influence of pH condition on colloidal suspension of exfoliated graphene oxide by electrostatic repulsion, *J. Solid State Chem.* 186 (2012) 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.023>.

- [130] A. Gopalakrishnan, N. Vishnu, S. Badhulika, Cuprous oxide nanocubes decorated reduced graphene oxide nanosheets embedded in chitosan matrix: A versatile electrode material for stable supercapacitor and sensing applications, *J. Electroanal. Chem.* 834 (2019) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.051>.
- [131] R. Larciprete, P. Lacovig, S. Gardonio, A. Baraldi, S. Lizzit, Atomic Oxygen on Graphite: Chemical Characterization and Thermal Reduction, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9900–9908. <https://doi.org/10.1021/jp2098153>.
- [132] W. Xie, L.-T. Weng, K.M. Ng, C.K. Chan, C.-M. Chan, Clean graphene surface through high temperature annealing, *Carbon*. 94 (2015) 740–748. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.046>.
- [133] S. Elzey, J. Baltrusaitis, S. Bian, V. H. Grassian, Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3162–3169. <https://doi.org/10.1039/C0JM03705B>.
- [134] J. Boita, M. do Carmo Martins Alves, J. Morais, A reaction cell for time-resolved in situ XAS studies during wet chemical synthesis: the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  case, *J. Synchrotron Radiat.* 21 (2014) 254–258. <https://doi.org/10.1107/S1600577513028786>.
- [135] S. Poulston, P.M. Parlett, P. Stone, M. Bowker, Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O Studied Using XPS and XAES, *Surf. Interface Anal.* 24 (1996) 811–820. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199611\)24:12<811::AID-SIA191>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199611)24:12<811::AID-SIA191>3.0.CO;2-Z).
- [136] V. Mani, R. Devasenathipathy, S.-M. Chen, S.-F. Wang, P. Devi, Y. Tai, Electrodeposition of copper nanoparticles using pectin scaffold at graphene nanosheets for electrochemical sensing of glucose and hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*. 176 (2015) 804–810. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.098>.
- [137] F. Xu, M. Deng, G. Li, S. Chen, L. Wang, Electrochemical behavior of cuprous oxide–reduced graphene oxide nanocomposites and their application in nonenzymatic hydrogen peroxide sensing, *Electrochimica Acta*. 88 (2013) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.070>.
- [138] D. Wu, Z. Xu, T. Zhang, Y. Shao, P. Xi, H. Li, C. Xu, Cu<sub>2</sub>O/CuO@rGO heterostructure derived from metal–organic-frameworks as an advanced electrocatalyst for non-enzymatic electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor, *RSC Adv.* 6 (2016) 103116–103123. <https://doi.org/10.1039/C6RA23551D>.
- [139] D. Li, L. Meng, P. Xiao, D. Jiang, S. Dang, M. Chen, Enhanced non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide based on Cu<sub>2</sub>O nanocubes/Ag-Au alloy nanoparticles by incorporation of RGO nanosheets, *J. Electroanal. Chem.* 791 (2017) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.010>.
- [140] C. Zhao, X. Wu, P. Li, C. Zhao, X. Qian, Hydrothermal deposition of CuO/rGO/Cu<sub>2</sub>O nanocomposite on copper foil for sensitive nonenzymatic voltammetric determination of glucose and hydrogen peroxide, *Microchim. Acta*. 184 (2017) 2341–2348. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2229-9>.
- [141] J.S. Kumar, N.C. Murmu, P. Samanta, A. Banerjee, R.S. Ganesh, H. Inokawa, T. Kuila, Novel synthesis of a Cu<sub>2</sub>O–graphene nanoplatelet composite through a two-step electrodeposition method for selective detection of hydrogen peroxide, *New J. Chem.* 42 (2018) 3574–3581. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04510G>.
- [142] J. Li, J. Jiang, Z. Xu, M. Liu, S. Tang, C. Yang, D. Qian, Facile synthesis of Ag@Cu<sub>2</sub>O heterogeneous nanocrystals decorated N-doped reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity for ultrasensitive detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B Chem.* 260 (2018) 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.068>.

- [143] J.S. Kumar, S. Ghosh, N.C. Murmu, N. Mandal, T. Kuila, Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using Copper Oxide-Reduced Graphene Oxide Heterostructure, (2019). <https://doi.org/info:doi/10.1166/jnn.2019.16834>.
- [144] C.A. Martins, P.S. Fernández, F. de Lima, H.E. Troiani, M.E. Martins, A. Arenillas, G. Maia, G.A. Camara, Remarkable electrochemical stability of one-step synthesized Pd nanoparticles supported on graphene and multi-walled carbon nanotubes, *Nano Energy*. 9 (2014) 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.07.009>.
- [145] T.S.D. Almeida, K.-E. Guima, R.M. Silveira, G.C. da Silva, M.A.U. Martines, C.A. Martins, A Pd nanocatalyst supported on multifaceted mesoporous silica with enhanced activity and stability for glycerol electrooxidation, *RSC Adv*. 7 (2017) 12006–12016. <https://doi.org/10.1039/C6RA28864B>.
- [146] C.A. Franchini, J. Llorca, A. Kuznetsov, A.M. Silva, Outstanding dispersion of CeO<sub>2</sub> on reduced graphene oxide. Implications for highly dispersed Pd catalysts, *Diam. Relat. Mater*. 109 (2020) 108061. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108061>.
- [147] H. Wang, H. Chen, H.-Q. Wang, C.-R. Ou, R. Li, H.-B. Liu, Synthesis of ultrafine low loading Pd–Cu alloy catalysts supported on graphene with excellent electrocatalytic performance for formic acid oxidation, *Int. J. Hydrog. Energy*. 45 (2020) 10735–10744. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.019>.
- [148] Z. Deng, J. Wang, Y. Nie, Z. Wei, Tuning the interface of Ni@Ni(OH)<sub>2</sub>/Pd/rGO catalyst to enhance hydrogen evolution activity and stability, *J. Power Sources*. 352 (2017) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.111>.
- [149] X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, Synthesis of “Clean” and Well-Dispersive Pd Nanoparticles with Excellent Electrocatalytic Property on Graphene Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3693–3695. <https://doi.org/10.1021/ja110313d>.
- [150] J.C. Ng, C.Y. Tan, B.H. Ong, A. Matsuda, Effect of Synthesis Methods on Methanol Oxidation Reaction on Reduced Graphene Oxide Supported Palladium Electrocatalysts, *Procedia Eng.* 184 (2017) 587–594. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.143>.
- [151] M. Sookhakian, E. Zalnezhad, Y. Alias, Layer-by-layer electrodeposited nanowall-like palladium-reduced graphene oxide film as a highly-sensitive electrochemical non-enzymatic sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 241 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.053>.
- [152] M. Velmurugan, N. Karikalán, S.-M. Chen, C. Karuppiah, Core-shell like Cu<sub>2</sub>O nanocubes enfolded with Co(OH)<sub>2</sub> on reduced graphene oxide for the amperometric detection of caffeine, *Microchim. Acta.* 183 (2016) 2713–2721. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1914-4>.
- [153] K.-E. Guima, L.M. Alencar, G.C. da Silva, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1202–1207. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03490>.
- [154] K.-E. Guima, L.M. Alencar, G.C. da Silva, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed Electrolyzer for the Conversion of Glycerol into Tartronate on Pd Nanocubes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1202–1207. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03490>.
- [155] S. Bozkurt, B. Tosun, B. Sen, S. Akocak, A. Savk, M.F. Ebeođlugil, F. Sen, A hydrogen peroxide sensor based on TNM functionalized reduced graphene oxide grafted with highly monodisperse Pd nanoparticles, *Anal. Chim. Acta.* 989 (2017) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.051>.
- [156] C. Xu, L. Zhang, L. Liu, Y. Shi, H. Wang, X. Wang, F. Wang, B. Yuan, D. Zhang, A novel enzyme-free hydrogen peroxide sensor based on polyethylenimine-grafted graphene oxide-Pd particles modified electrode, *J. Electroanal. Chem.* 731 (2014) 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.003>.

- [157] A. Uzunoglu, S. Song, L.A. Stanciu, A Sensitive Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor Based on PdAg-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) B379. <https://doi.org/10.1149/2.1201607jes>.
- [158] G. Amala, J. Saravanan, D.J. Yoo, A.R. Kim, G.G. Kumar, An environmentally benign one pot green synthesis of reduced graphene oxide based composites for the enzyme free electrochemical detection of hydrogen peroxide, *New J. Chem.* 41 (2017) 4022–4030. <https://doi.org/10.1039/C6NJ04030F>.
- [159] J. Wang, H. Sun, H. Pan, Y. Ding, J. Wan, G. Wang, M. Han, Detection of hydrogen peroxide at a palladium nanoparticle-bilayer graphene hybrid-modified electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 230 (2016) 690–696. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.117>.
- [160] W.-S. Bai, X.-J. Zhang, J.-B. Zheng, Direct growth of ordered PdCu and Co doped PdCu nanoparticles on graphene oxide based on a one-step hydrothermal method for ultrasensitive sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in living cells, *Analyst.* 144 (2018) 157–160. <https://doi.org/10.1039/C8AN01875H>.
- [161] M. Guler, V. Turkoglu, A. Bulut, M. Zahmakiran, Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using Pd@Ag bimetallic nanoparticles decorated functionalized reduced graphene oxide, *Electrochimica Acta.* 263 (2018) 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.048>.
- [162] W. Xue, X. Bo, M. Zhou, L. Guo, Enzymeless electrochemical detection of hydrogen peroxide at Pd nanoparticles/porous graphene, *J. Electroanal. Chem.* 781 (2016) 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.036>.
- [163] L. Shang, B. Zeng, F. Zhao, Fabrication of Novel Nitrogen-Doped Graphene–Hollow AuPd Nanoparticle Hybrid Films for the Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 122–128. <https://doi.org/10.1021/am507149y>.
- [164] Z. Yang, X. Zheng, J. Zheng, Facile Synthesis of Hollow and Porous Palladium Nanospheres on Reduced Graphene Oxide Nanosheets and Their Application for Electrochemical Sensing, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) B466. <https://doi.org/10.1149/2.1351608jes>.
- [165] Y. Zhang, C. Zhang, D. Zhang, M. Ma, W. Wang, Q. Chen, Nano-assemblies consisting of Pd/Pt nanodendrites and poly (diallyldimethylammonium chloride)-coated reduced graphene oxide on glassy carbon electrode for hydrogen peroxide sensors, *Mater. Sci. Eng. C.* 58 (2016) 1246–1254. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.015>.
- [166] Y. Zhang, C. Zhang, W. Wang, X. Du, W. Dong, B. Han, Q. Chen, One-step synthesis of Polyvinylpyrrolidone-reduced graphene oxide-Pd nanoparticles for electrochemical sensing, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 6497–6508. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9949-9>.
- [167] L. Ning, Y. Liu, J. Ma, X. Fan, G. Zhang, F. Zhang, W. Peng, Y. Li, Synthesis of Palladium, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Functionalized Reduced Graphene Oxide Nanocomposites as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Detector, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 4327–4333. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04964>.
- [168] W. Dong, Y. Ren, Z. Bai, Y. Yang, Z. Wang, C. Zhang, Q. Chen, Trimetallic AuPtPd nanocomposites platform on graphene: Applied to electrochemical detection and breast cancer diagnosis, *Talanta.* 189 (2018) 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.067>.
- [169] J.-Y. Sun, K.-J. Huang, S.-Y. Wei, Z.-W. Wu, F.-P. Ren, A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine, *Colloids Surf. B Biointerfaces.* 84 (2011) 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.01.036>.
- [170] F. Zhao, F. Wang, W. Zhao, J. Zhou, Y. Liu, L. Zou, B. Ye, Voltammetric sensor for caffeine based on a glassy carbon electrode modified with Nafion and graphene oxide, *Microchim. Acta.* 174 (2011) 383–390. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0635-y>.

- [171] G. Yang, F. Zhao, B. Zeng, Facile fabrication of a novel anisotropic gold nanoparticle–chitosan–ionic liquid/graphene modified electrode for the determination of theophylline and caffeine, *Talanta*. 127 (2014) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.029>.
- [172] I. Vasilescu, S.A.V. Eremia, R. Penu, C. Albu, A. Radoi, S.C. Litescu, G.-L. Radu, Disposable dual sensor array for simultaneous determination of chlorogenic acid and caffeine from coffee, *RSC Adv.* 5 (2014) 261–268. <https://doi.org/10.1039/C4RA14464C>.
- [173] Z.M. Khoshhesab, Simultaneous electrochemical determination of acetaminophen, caffeine and ascorbic acid using a new electrochemical sensor based on CuO–graphene nanocomposite, *RSC Adv.* 5 (2015) 95140–95148. <https://doi.org/10.1039/C5RA14138A>.
- [174] A. Yiğit, Y. Yardım, M. Çelebi, A. Levent, Z. Şentürk, Graphene/Nafion composite film modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of paracetamol, aspirin and caffeine in pharmaceutical formulations, *Talanta*. 158 (2016) 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.046>.
- [175] S. Selvam, B. Balamuralitharan, S.N. Karthick, K.V. Hemalatha, K. Prabakar, H.-J. Kim, Simultaneous electrochemical deposition of an e-rGO/β-CD/MnO<sub>2</sub> ternary composite for a self-powered supercapacitor based caffeine sensor, *Anal. Methods.* 8 (2016) 7937–7943. <https://doi.org/10.1039/C6AY02804G>.
- [176] X. Shu, Feng Bian, Qianqian Wang, Xiaofei Qin, Yan Wang, Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Theophylline and Caffeine Based on a Novel poly(folic acid)/graphene Composite Film Modified Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2017) 4251–4264. <https://doi.org/10.20964/2017.05.37>.
- [177] R. Li, L. Yao, Z. Wang, W. Lv, W. Wang, F. Kong, W. Wang, Facile Synthesis Gold-Polyindole-Reduced Graphene Oxide Ternary Nanocomposites with Enhanced Electrocatalytic Activity for the Electrochemical Sensing of Caffeine, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) B212–B218. <https://doi.org/10.1149/2.0621904jes>.
- [178] L.M. Alencar, One-step synthesis of crumpled graphene fully decorated by copper-based nanoparticles: Application in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing, *Sens. Actuators.* (2022) 8.
- [179] E.G.C. Neiva, M.F. Bergamini, M.M. Oliveira, L.H. Marcolino, A.J.G. Zarbin, PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor, *Sens. Actuators B Chem.* 196 (2014) 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.041>.
- [180] M.A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F.J. Anaissi, H.E. Toma, A New Insight on the Preparation of Stabilized Alpha-Nickel Hydroxide Nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 3985–3996. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3872>.
- [181] H.B. Li, M.H. Yu, F.X. Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C.X. Wang, Y.X. Tong, G.W. Yang, Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1894. <https://doi.org/10.1038/ncomms2932>.
- [182] Md. Abu Zahed, S.C. Barman, Md. Sharifuzzaman, X. Xuan, J.S. Nah, J.Y. Park, Ex Situ Synthesis of Hexagonal NiO Nanosheets and Carboxyl-Terminated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Non-Enzymatic Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ascorbic Acid, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) B840–B847. <https://doi.org/10.1149/2.0621816jes>.

## **Anexo I**

### **Trabalhos apresentados**

1. Nascimento, A. A, Alencar, L. M, Santos, C R Z e Martins, C. A. Investigação da influência de gás O<sub>2</sub> na eletro-oxidação de glicerol sobre nanopartículas de Pt/C e Pt@Au. V ENEPEX - Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão - 9º EPEX/UEMS e 12º ENEPE/UFGD.
2. Alencar, L.M, Martins, C. A. Decorating Pt/C nanoparticles with Sb, Sn or Ru by wall-jet configuration: Application in electrocatalysis. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.
3. Silva, A. W. B. N, Alencar, L. M, Souza, V. H. R. Síntese e caracterização de folhas de grafeno amassadas decoradas por nanopartículas à base de cobre. 14º ENEPE - Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão.
4. Alencar, L.M. Sensores eletroquímicos envolvendo compósitos de crumpled graphene decorados por óxido de paládio. Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron (ER2LS).

### **Participação em congressos**

1. I Webinar conjunto PPGCM e PPGQ: 'A Ciência que inspira.
2. II Fronteiras em Eletroquímica e Eletroanalítica: avanços realizados por jovens mulheres cientistas.
3. Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron (ER2LS)
4. 15º Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFGD – ENEPE 2021
5. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica.

### **Artigos Publicados**

1. G.L.D. Estadulho, L.M. Alencar, K.-E. Guima, M.A.G. Trindade, C.A. Martins, 3D-Printed Templates Converted into Graphite, Ruthenium, or Copper Are Used as Monolithic Sensors, ACS Appl. Electron. Mater. (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00437>.
2. L.M. Alencar, A.W.B.N. Silva, M.A.G. Trindade, R.V. Salvatierra, C.A. Martins, V.H.R. Souza, One-step synthesis of crumpled graphene fully decorated by copper-based nanoparticles: Application in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing, Sens. Actuators B Chem. 360 (2022) 131649. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131649>.