



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Matheus Pereira Sales

**Síntese e Caracterização de Suspensões Coloidais de Nanopartículas de CuO para
Fabricação de Sensores Eletroquímicos para Micropoluentes em Água**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

1.º / 2022



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MATHEUS PEREIRA SALES

**Síntese e Caracterização de Suspensões Coloidais de Nanopartículas de CuO para
Fabricação de Sensores Eletroquímicos para Micropoluentes em Água**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial para a obtenção do título de
Bacharelado em Química.

Orientador: Leonardo Giordano Paterno

1.º/2022

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a todos que estiveram ao meu lado ao longo dos meus 5 anos de graduação.

Aos meus familiares, principalmente os com quem eu moro, por sempre me apoiarem em minhas decisões, em especial, à minha mãe Marieta Maria P Sales e meu pai Decilio de Medeiros Sales pelos exemplos de perseverança e determinação. Aos meus irmãos Filipe Pereira Sales e Camila Pereira Sales pelo carinho que sempre tiveram comigo.

Aos meus colegas e amigos desde as épocas de escola até o ensino superior, pelo companheirismo, conselhos e momentos de lazes compartilhados. Especialmente: Athos Cairo, Ana Beatriz, André Ribeiro, Bruno Lopes, Bruna Seguins, Geovanna Franzine, Isadora Vargas, Karolina Moreira, Lisandra Fabri, Lucas Pereira, João Dias, Eduardo Moretto, Lorrane, Henrique Coutinho, Yuri Braga, Lucas Derjes, Gabriel Ali, Guilherme, Thales Gabriel, Jodson, Victoria Cordeiro e Iago Victor, pelo convívio forte que mantemos até os dias de hoje.

A todos os meus professores, atuais e antigos, em especial, os que me encorajaram em seguir a área acadêmica. Ao professor Leonardo Giordano Paterno pela infinita paciência que sempre demonstrou com os meus amadorismos como químico experimental, pelo humor que sempre trouxe para o ambiente de trabalho e pelos votos de confiança em minhas habilidades. Agradeço aos meus orientadores Italo Azevedo Costa e Marcos Gross. Agradeço também os professores Maria José, Alexandre Fonseca e José Roberto Politi pela disponibilidade em avaliarem o meu primeiro trabalho de conclusão de curso (TCC 1) feito em 2021.

Ao grupo PET-Química da UnB pelas experiências de trabalho, tais como, mas não limitadas a; i) aprender a trabalhar em equipe; ii) melhora de produtividade; e iii) desenvolver habilidades de fala. Tive o prazer de poder contribuir para o grupo por praticamente 3 anos, sob a tutela da agora ex-tutora Professora Elaine Rose Maia, uma das profissionais mais competentes com quem tive o prazer de trabalhar. Muito obrigado!

Ao CNano-UnB, pelas análises de Raman, ao Instituto de Biologia-UnB pelas análises de MEV/DH/ZETA e à central analítica do IQ pelas análises de UV-Vis.

Por fim, ao CNPQ e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram produzidas suspensões coloidais de nanopartículas de óxido de cobre (np-CuO) para a fabricação de sensores eletroquímicos para detecção em particular da amoxicilina, um micropoluentes emergente. As np-CuO foram obtidas por precipitação alcalina do cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), enquanto sua estrutura e morfologia foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no UV-Vis, Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas de potencial zeta e de diâmetro hidrodinâmico. As np-CuO apresentaram formato de bastão, de comprimento e largura de 41,9 nm e 13 nm, respectivamente, estrutura da tenorita, baixo valor de potencial zeta de $+15 \pm 1$ mV e um diâmetro de 100 ± 13 nm. Posteriormente, foram produzidos filmes de np-CuO em combinação com óxido de grafeno reduzido (RGO) sobre substratos de quartzo e vidro condutor tipo ITO por meio da técnica de automontagem camada por camada. A adsorção sobre quartzo foi monitorada por absorção no UV-Vis quando se constatou um aumento linear da massa adsorvida com o número de bicamadas de np-CuO/RGO depositadas. O comportamento eletroquímico dos filmes de np-CuO/RGO foi estudado por voltametria cíclica, enquanto a detecção de amoxicilina foi avaliada por voltametria de pulso diferencial. Observou-se que o filme de np-CuO/RGO provê atividade eletrocatalítica capaz de oxidar a amoxicilina, algo que o eletrodo de ITO sem modificação é incapaz de fazer.

Palavras chave: óxido de cobre, óxido de grafeno reduzido, filmes automontados, voltametria, amoxicilina.

Abstract

This bachelor thesis studies the electrochemical properties of ultrathin films of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) containing copper oxide nanoparticles (np-CuO) aiming to evaluate its possible application in the detection of emerging micropollutants (ME), in particular, amoxicillin. GO is made by oxidative exfoliation of graphite, while RGO is prepared by chemical reduction of GO in alkaline solution with hydrazine (N₂H₄). np-CuO are obtained via alkaline precipitation of copper chloride dihydrate (CuCl₂·2H₂O). The structure and morphology of the nanomaterials and films are characterized by X-ray diffractometry (DRX), UV-vis, Raman, scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM), zeta potential and hydrodynamic diameter measures. The np-CuO particles show a rod shape, tenorite structure, a low zeta potential of $+15 \pm 1$ mV and a solvated radius of 100 ± 13 nm. The films are deposited by layer by layer (LbL) self-assembly technique over solid substrates of quartz and conductive glass (ITO). From UV-vis measures it's seen that np-CuO adsorb at the substrate surface, both for the np-CuO/GO and np-CuO/RGO bilayers. The obtained micrographs via MEV shown that np-CuO are polydisperse with a length and width of 66,2 nm and 25,2 nm, respectively. The electrochemical behavior of np-CuO/RGO showed superiority over np-CuO/GO's behavior.

Key words: np-CuO, graphene oxide, self-assembly films, micropollutants, electrochemical sensors.

Lista de abreviaturas

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

$C_{O(x,t)}$ – Concentração do analito em sua forma oxidada em função da distância à superfície do eletrodo e do tempo.

$C_{R(x,t)}$ – Concentração do analito em sua forma reduzida em função da distância à superfície do eletrodo e do tempo.

DRX – Difractometria de raios X

GO – Óxido de grafeno

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

LbL – *layer-by-layer*

ME – Micropoluentes emergentes

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Np-CuO – Nanopartículas de óxido de cobre

RGO – Óxido de grafeno reduzido

UV-Vis – Ultravioleta visível

VC – Voltametria cíclica

VPD – Voltametria por pulso diferencial

Índices de figuras

Figura 1. Cella unitária do CuO (tenorita). A posição espacial do Cu, ilustrado em negrito, é $(1/4, 1/4, 0)$, $(3/4, 3/4, 0)$, $(1/4, 3/4, 1/2)$ e $(3/4, 1/4, 1/2)$, enquanto que os íons de oxigênio, destacados em branco, ocupam as posições $(0, 0.416, 1/4)$, $(0, 0.916, 1/4)$, $(0, 0.416, 3/4)$ e $(1/2, 0.084, 3/4)$. Copyright 2003 Electrochemical Society.

Tabela 1. Parâmetros estruturais do CuO

Figura 2. Propostas de geometrias moleculares para o óxido de grafeno

Figura 3. Proposta de geometria mais aceita atualmente para o óxido de grafeno

Figura 4. Proposta de mecanismo para redução do óxido de grafeno por hidrazina em meio básico

Figura 5. Representação esquemática do método de deposição de filmes por LbL

Figura 6. Técnicas eletroquímicas mais comumente empregadas. As técnicas específicas estão ilustradas em vermelho e as condições experimentais em azul. Os sinais analíticos estão ilustrados em verde.

Figura 7. Perfis de concentração para diferentes insntaes t após o início do experimento de potencial escada

Figura 8. Representação da dupla camada elétrica em acordo com o modelo de Helmholtz

Figura 9. Variação de potencial ao logo da dupla camada elétrica^[41].

Figura 10. Capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo de gota pendente de Hg em soluções de NaF em diferentes concentrações

Figura 11. Varredura triangular do potencial (V) em função do tempo.

Figura 12. Voltamograma cíclico corrente vs potencial

Figura 13. Sinais de excitação na voltametria de pulso diferencial

Figura 14. Ilustração esquemática das rotas de síntese para obtenção de CuO.

Figura 15. Ilustração esquemática da Rota 2 otimizada.

Figura 16. Difrátogramas de ambas as rotas| espectro UV-Vis da suspensão coloidal.

Figura 17. Espectros de absorção no UV-Vis de suspensões de CuO em diferentes concentrações.

Figura 18. Curva analítica obtida pelo máximo de absorção em 286 nm versus concentração da suspensão.

Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CuO registrada em (a) baixa e (b) alta resolução.

Figura 20. Histogramas dos comprimentos e das larguras das np-CuO.

Figura 21. Espectros de absorvância no UV-Vis das bicamadas depositadas em quartzo

Figura 22. Absorvância do pico em 286 nm pelo número de bicamadas de np-CuO/RGO.

Figura 23. Voltamograma por pulso diferencial do filme de 10 bicamadas de CuO/RGO depositadas em ITO para detecção de 125uL de amoxicilina 10mM em PBS (tampão salino-fosfato) como eletrólito em pH=8. O potencial de oxidação da amoxicilina, sob essa faixa de pH, ocorreu em 0,8072V com uma corrente anódica de 32uA.

Figura 24. Voltamogramas cíclicos do filme de CuO/RGO para detecção de amoxicilina, sob as mesmas condições experimentais detalhadas na figura anterior, mas desta vez variando o pH para 2, 4, 6, 8 e 10. Os voltamogramas estão listados na mesma ordem que os valores de pH.

Figura 25. Imagem dos eletrodos após o processo de voltametria cíclica, (a) antes e (b) depois do experimento de voltametria. Autoria do autor

Figura 26. Voltamogramas por pulso diferencial do filme de CuO/RGO para detecção de amoxicilina, sob as mesmas condições experimentais¹ detalhadas na figura anterior, mas desta vez variando o pH para 2, 4, 6, 8 e 10. Os voltamogramas estão listados na mesma ordem que os valores de pH, o primeiro sofrendo uma varredura de 0V até 1,0V, os demais sendo de 0,5V até 1,2V.

Figura 27. Curva do potencial de oxidação da amoxicilina e corrente anódica em função do pH.

Figura 28. Curva analítica da amoxicilina em PBS 0,1M em pH=8. Foram adicionadas 5 alíquotas de 25uL de uma solução de 50mL de amoxicilina 10mM.

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Fundamentação Teórica	12
2.1. Óxido de cobre (CuO).....	12
2.2. Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.....	14
2.3. Preparação de filmes de nanocompósitos pela técnica LbL	18
2.4. Processos faradaicos.....	19
2.6.1 Reações controladas por transporte de massa.....	20
2.6.2 Experimento potencial escada.....	21
2.6.3 Experimento varredura de potencial.....	23
2.7 Dupla camada elétrica.....	24
2.8 Voltametria.....	28
2.9 Micropoluentes emergentes (MEs).....	30
2.10 Sensores de micropoluentes.....	32
3. Objetivos	32
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Materiais.....	33
4.2. Síntese das np-CuO.....	33
4.3. Síntese de RGO.....	37
4.4. Limpeza dos substratos e deposição dos filmes.....	37
4.5. Caracterizações estruturais.....	39
5. Resultados e Discussão	39
5.1 Caracterização eletroquímica.....	46
6. Conclusões	57
7. Referências	58

1.Introdução

Nanoestruturas de óxidos metálicos (OMNs), uma classe particular de nanomateriais, apresentam um potencial enorme para o desenvolvimento de novas tecnologias em virtude de suas propriedades físico-químicas únicas, dependentes fortemente, mas não apenas, de suas topologias^[1]. Quando esses OMs são reduzidos a escalas nanométricas, certos fenômenos, tais como efeitos de confinamento quântico, mudanças significativas na tensão superficial e grandes aumentos na razão área superficial/volume ocorrem, derivando em uma variedade de novas propriedades físico-químicas não comumente encontradas em materiais maciços^[1,2].

Diversas morfologias de objetos em nanoescala, como em particular, nanofios, nanobastões, nanocintos, nanodiscos e nanofitas, em virtude de seu tamanho ínfimo, apresentam potencial para o transporte eficiente de elétrons e excítons, quasipartículas associadas ao estado ligado entre um elétron e uma lacuna nas bandas de valência e condutância, respectivamente, sendo então excelentes blocos de construção para estruturas fotônicas e eletrônicas^[3]. A depender de sua composição, um nanofio pode apresentar as propriedades de um isolante, um semicondutor ou de um metal. O termo nanobastão é geralmente usado para descrever nanoestruturas de forma cilíndrica com diâmetro variando entre 1-100 nm^[1-3]. As dimensões do nanobastão tornam possível a ocorrência de vários fenômenos característicos do estado sólido e, por conseguinte, muitas propriedades de semicondutores sofrem alteração a depender da área superficial da nanoestrutura^[3]. Com base nisso, se faz muito importante a produção desses OMs de modo a não ter somente o controle de seus tamanhos e geometrias, mas, também, de suas composições químicas, a fim de avançarmos ainda mais na área da nanociência e nanotecnologia^[1-3].

Em particular, o óxido de cobre (CuO), um semicondutor tipo p com um gap de bandas (1,2 eV), tem sido bastante estudado em virtude de suas aplicações em painéis solares, catálise heterogênea, armazenamento de energia e sensores^[2-3]. CuO em nanoescala tem se mostrado um catalisador eficiente para oxidações de CO e NO, assim como na oxidação de compostos orgânicos voláteis como metanol. Alguns trabalhos têm mostrado

também os efeitos de CuO em nanoescala na catálise de reações de acoplamento C-N e acoplamento cruzado C-S em reações de tióis com iodobenzeno [4,5]. Óxido cuproso (Cu₂O), uma outra forma oxidada de cobre, foi também um dos primeiros materiais semicondutores tipo p conhecidos, possuindo propriedades similares com o CuO. Todavia, a forma CuO é mais estável que a Cu₂O haja vista que os íons Cu(II) são muito mais estáveis nas CNTP, aumentando a sua praticidade em aplicações [6].

A química eletroanalítica tem caminhado bastante nesses últimos anos, ainda mais com o desenvolvimento de sensores miniaturizados, havendo várias contribuições relacionadas à elaboração de sensores eletroquímicos empregando, também, nanopartículas de OMs uma vez que esses nanomateriais apresentam contribuição significativa à transferência eletrônica na interface eletrodo/solução. Nesse sentido, esse trabalho teve como foco sintetizar nanopartículas de CuO (np-CuO) na forma de suspensão coloidal visando explorar suas propriedades eletroquímicas em sensores para detecção de amoxicilina, um micropoluente emergente. De início, foram avaliadas duas rotas para sintetizar a suspensão de np-CuO, porém, apenas a segunda produziu uma suspensão coloidal estável. Esta rota foi otimizada posteriormente. As np-CuO foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no Raman e microscopia eletrônica de transmissão, enquanto que a suspensão coloidal foi caracterizada por espectroscopia de absorção no UV-Vis, potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico. Em seguida, as np-CuO foram, em conjunto com óxido de grafeno reduzido (RGO), depositadas na forma de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem ou LbL (do inglês *layer-by-layer*) sobre substrato de vidro condutor para investigar seu potencial como eletrodo de trabalho para a detecção voltamétrica de amoxicilina.

2. Fundamentação Teórica

2.2. Óxido de Cobre (CuO)

O CuO tem apresentado resultados promissores na área da nanotecnologia, um caso particular sendo na fabricação de eletrodos [1-3]. A estrutura cristalina do CuO foi primeiro determinada por Tunnel em 1933, seguida por uma posterior reavaliação de sua estrutura através de métodos cristalográficos de DRX em 1970 [1,20]. A estrutura cristalina apresenta uma fase monoclinica com simetria C_{2/c} e 4 unidades de fórmula química por célula unitária. Os íons Cu(II) ocupam centros de inversão de simetria em um sítio quaternário 4c (1/4, 1/4, 0), com o oxigênio ocupando o sítio 4e (0, 0,416, 1/4) [21-24]. A

cela unitária do CuO se encontra ilustrada na Figura 1. Os parâmetros estruturais determinados por Meyer et al. estão listados na tabela 1 [24].

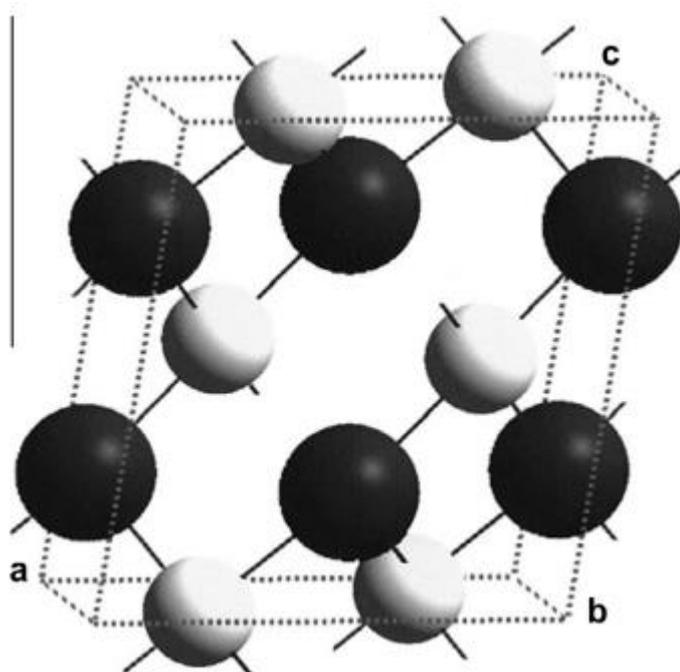


Figura 1. Cella unitária do CuO (tenorita). A posição espacial do Cu, ilustrado em negrito, é $(1/4, 1/4, 0)$, $(3/4, 3/4, 0)$, $(1/4, 3/4, 1/2)$ e $(3/4, 1/4, 1/2)$, enquanto que os íons de oxigênio, destacados em branco, ocupam as posições $(0, 0.416, 1/4)$, $(0, 0.916, 1/4)$, $(0, 0.416, 3/4)$ e $(1/2, 0.084, 3/4)$ [23]. Copyright 2003 Electrochemical Society.

Grupo Espacial C2/c	
Célula Unitária (Å) = 4.6837	
b (Å) = 3.4226	
c (Å) = 5.1288	
β (°) = 99.54°	
$\alpha, \gamma = 90^\circ$	
Volume da Célula	81.08Å
Conteúdo da Célula	4 [CuO]
Peso Molecular	79.57
Distâncias	
Cu-O	1.96Å
O-O	2.62Å
Cu-Cu	2.90Å

Tabela 1. Parâmetros estruturais do CuO [24].

O CuO é um material semicondutor do tipo p com um gap entre bandas estreito, correspondendo aos diferentes níveis de energia do topo da banda de valência (BV) derivados dos orbitais 3d do Cu e do fundo da banda de condução (BC) derivada, também, dos orbitais 3d [25]. A estrutura eletrônica do CuO foi determinada a partir dos mais diversos cálculos computacionais, variando desde o modelo *cluster* até cálculos *ab initio*. Todavia, essas metodologias falhavam em mostrar o comportamento semicondutor do estado fundamental por conta, principalmente, da negligência das interações fortes elétron-elétron [26,27]. Para óxidos metálicos semicondutores do tipo p, a concentração de vacâncias no material é determinada, majoritariamente, pelo déficit na concentração do metal ou pelo excesso de oxigênio [28-30]. Esse fenômeno se dá pelos desvios à composição estequiométrica dos componentes, podendo ser induzido com as condições de síntese do material [30]. Meyer et al. obtiveram óxidos de Cu com diferentes estequiometrias variando o fluxo de oxigênio durante a síntese obtendo, particularmente, 3 fases cristalinas, Cu₂O, Cu₄O₃ e CuO. A resistividade medida nos filmes de CuO aumentou com o aumento no fluxo de oxigênio [24]. Fatores estruturais como tamanho do cristalito, espessura do filme, fase específica e dopantes influenciam bastante na condutividade do material. Por conseguinte, tanto as técnicas sintéticas como os mecanismos de crescimento do óxido influenciam bastante nas propriedades elétricas do CuO. Ohya et al. mostraram isto com o preparo de filmes de CuO por meio do acetato de cobre (II) sinterizado em 300-600°C por deposição química em solução. Em contraste às sínteses com sais de etilhexanoato e naftaleno, a síntese com o sal de acetato resultou em materiais com maior condutividade [31]. Os resultados mostraram que a condutividade do CuO aumentou quando dopado com Li⁺ e diminuiu quando dopado com Al³⁺ [31].

Mudanças nos parâmetros de síntese variam também a resistividade das amostras de CuO, aumentando conforme se aumenta a espessura e temperatura de deposição das amostras em virtude de irregularidades nos agregados que contribuem para o armazenamento e dispersão dos portadores de carga [1,32-34]. A mobilidade das cargas elétricas tende a diminuir quando o material é variado entre fases mono e policristalina devido à dispersão das fronteiras do cristalito, bem como das barreiras energéticas que vão com essas limitações [35]. Outros fatores como tensão na rede cristalina e distorções no cristal também podem afetar o movimento dos portadores de carga, resultando em um potencial aumento na resistividade elétrica [32].

2.3. Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

Nas últimas décadas, espécies de grafeno quimicamente modificadas têm sido estudadas para aplicações em compósitos poliméricos, conversão de energia solar, transistores e biomedicina^[36].

Das formas quimicamente modificadas do grafeno, destaca-se o óxido de grafeno (GO). A presença de funções oxigenadas reativas em sua estrutura lhe confere atributos favoráveis para as aplicações citadas acima

A estrutura precisa da molécula tem sido debatida nesses últimos anos, não havendo uma unanimidade até hoje. Muitos modelos iniciais propuseram que a estrutura do GO é formada por várias camadas regulares, com unidades discretas de repetição, como descrito logo abaixo^[36].

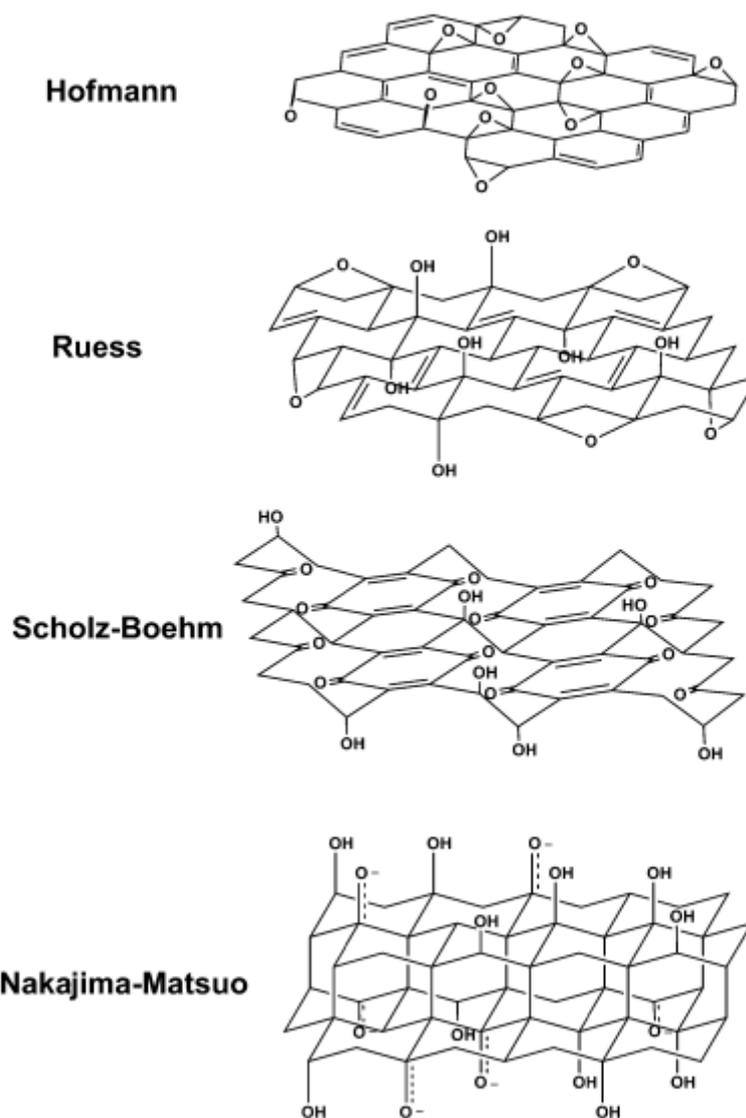


Figura 2: propostas de geometrias moleculares para o óxido de grafeno^[36].

Os modelos mais atuais para forma estrutural do GO divergiram dos modelos baseados em camadas, focando mais em estruturas não estequiométricas, de caráter amorfo. O modelo mais conhecido atualmente é o de Lerf e Klinovski, que vieram depois dos expostos na Figura 2. Estes já fizeram diversas publicações internacionais científicas retratando propostas de estrutura do GO, bem como acerca de seus processos de hidratação, possuindo os maiores números de citação acerca do assunto nos últimos anos^[36].

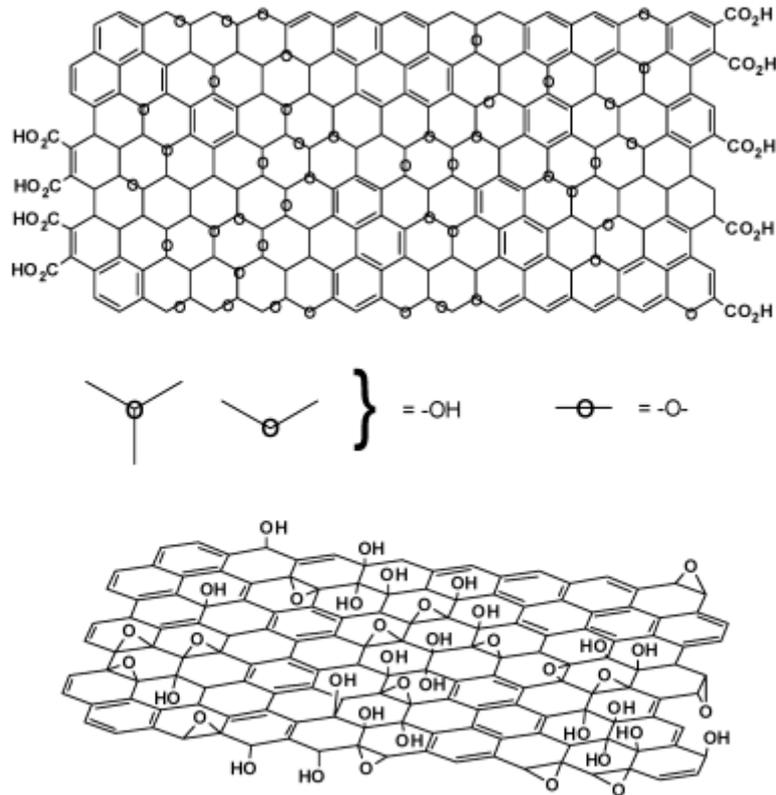


Figura 3: proposta de geometria mais aceita atualmente para o GO^[36].

As funções oxigenadas conferem ao GO a característica de material semiconductor, Através da redução do GO para óxido de grafeno reduzido (RGO) é possível reestabelecer parcialmente a conjugação do material promovendo uma maior condutividade^[37]. Existem várias formas constatadas na literatura de como obter RGO. Neste trabalho optou-se por uma redução química com hidrazina em meio básico conforme ilustrado na Figura 4 e que será abordada em mais detalhes na metodologia.

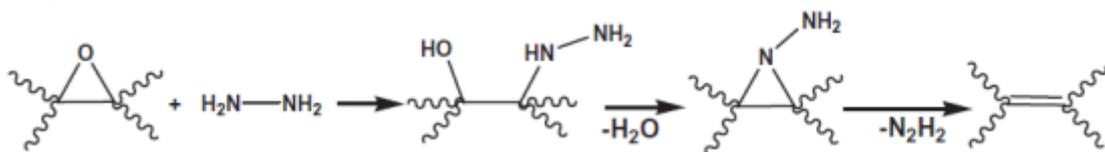


Figura 4: proposta de mecanismo para redução do óxido de grafeno por hidrazina em meio básico.^[37]

2.4. Preparação de filmes de nanocompósitos pela técnica LbL

A técnica de deposição de filmes por automontagem camada por camada ou LbL (*layer by layer*) consiste na transferência espontânea de materiais em solução/suspensão para a superfície de um suporte sólido (substrato)^[40]. Conforme ilustrado na Figura 5, o substrato é imerso sucessiva e alternadamente nas soluções de dois materiais, A e B, havendo ainda uma etapa de enxágue entre eles. Ao final de um ciclo de deposição é obtido um filme com uma bicamada A/B e este ciclo pode ser repetido indefinidamente de modo a obter filmes com multicamadas. Os materiais A e B devem apresentar funcionalidades complementares de modo que os grupos funcionais do material A sirvam de sítio de adsorção para o material B e vice-versa. Nesse caso, os materiais A e B podem ser polieletrólitos de carga oposta, o que permite a adsorção ocorrer por interações eletrostáticas ou, então, materiais capazes de estabelecer ligações de hidrogênio. Outros tipos de interações secundárias podem também ser empregadas, como forças de dispersão entre materiais hidrofóbicos^[38]. Desse modo, a técnica LbL é muito versátil, pois permite o emprego de um número grande de materiais para a deposição dos filmes. Os filmes obtidos pela técnica LbL são geralmente ultrafinos, com espessura de até 100 nm. Seu uso é simples e não requer vidrarias e equipamentos especiais. Além disso, é uma técnica compatível com os mais diversos tipos de substratos, como quartzo, vidro, plástico ou metal, admitindo várias geometrias como planos, esferas e bastões.

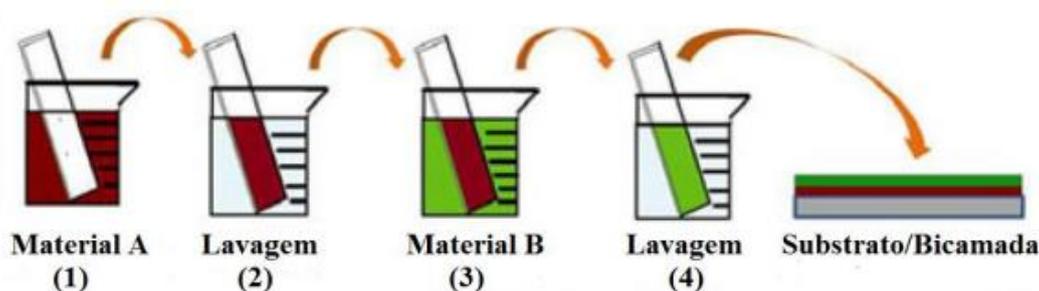


Figura 5: representação esquemática do método de deposição de filmes por LbL^[39].

2.3. Sensores Eletroquímicos

Um sensor é um dispositivo que responde a estímulos físicos ou químicos, tais como calor, luz, som, pressão, magnetismo, movimento, pH, etc, transmitindo um resultado na forma de um sinal mensurável como forma de medir uma propriedade intrínseca do meio medido. Em especial, os sensores eletroquímicos são uma classe de sensores em que um eletrodo é utilizado como elemento transdutor na presença de um

analito ^[40]. Esse eletrodo de trabalho atua como um catalisador eletroquímico, facilitando o processo da transferência eletrônica, reduzindo ou oxidando o analito, por conseguinte. Com os avanços da nanotecnologia, muitos desses sensores começaram a empregar nanomateriais em sua construção, enaltecendo algumas propriedades de interesse tais como área superficial e atividade eletrocatalítica ^[1,2,40].

Tratando-se de técnicas eletroquímicas são definidos 2 grupos, métodos interfaciais e métodos não interfaciais. Os métodos interfaciais são aqueles que respondem diretamente ou indiretamente a presença do analito na superfície do eletrodo (interface), resultando em uma perturbação de sinal que poderá ser medida posteriormente. Já os métodos não interfaciais servem pra medir uma propriedade da solução presente na célula eletrolítica, a exemplo da condutividade da solução, Os métodos interfaciais podem ainda ser divididos em métodos estáticos, não se deixando passar corrente pela célula eletroquímica, e métodos dinâmicos, que se baseiam em reações redox, transferências de elétrons ocorrendo entre o eletrodo e o analito ^[40]. A Figura 6 ilustra esquematicamente algumas técnicas eletroquímicas. Nesse trabalho foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e de pulso diferencial, que serão descritas mais detalhadamente adiante.

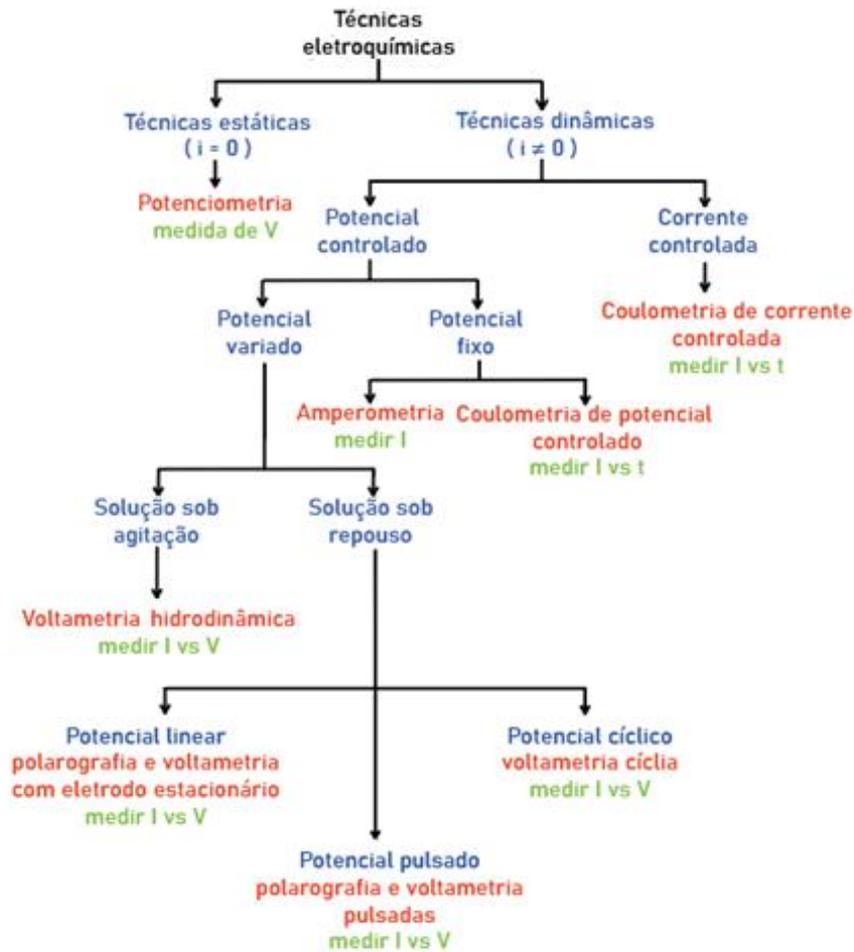
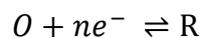


Figura 6: Esquemático das técnicas eletroquímicas mais comumente empregadas. As técnicas específicas estão ilustradas em vermelho e as condições experimentais em azul. Os sinais analíticos estão ilustrados em verde^[41].

2.4. Processos Faradaicos

Nos processos faradaicos obtém-se uma corrente (chamada de corrente faradaica) proporcional à concentração do analito. Ao longo desse tópico será descrito brevemente a eletrodinâmica do seguinte processo de redução, bem como seus efeitos nos experimentos de potenciometria feitos neste trabalho:



Essa reação se dá numa região de potencial em que a transferência de elétrons é termodinâmica ou cineticamente favorável. Para sistemas controlados pelas leis da termodinâmica, avaliamos a lei de Nerst^[42]:

$$E = E^o + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{Co(0,t)}{Cr(0,t)} \quad (1)$$

A notação $Co(x,t)$ é referente à concentração do analito em sua forma oxidada a uma distância x do eletrodo em um dado instante t . A notação $Cr(x,t)$ detalha as mesmas informações acima para o analito já em sua forma reduzida. Quando a diferença $E-E^o$ é negativa, a formação de R é favorecida (forma reduzida do analito). A corrente faradaica é a corrente resultante da mudança do estado de oxidação de espécies eletroativas, sendo também uma medida direta da taxa variacional no tempo de uma reação redox.

O gráfico resultante da curva corrente vs potencial é denominada de voltamograma. O seu formato dependerá dos processos relacionados à reação no eletrodo. O caminho reacional por trás de um processo faradaico pode ser bastante complexo, envolvendo várias etapas. A taxa reacional desse processo será determinada pela etapa lenta. Reações mais simples envolverão apenas as etapas de; i) transporte de massa de espécies eletroativas à superfície do eletrodo; ii) transferência de elétrons ao longo da interface e; iii) transporte do produto de volta ao seio da solução.

A corrente medida dependerá da etapa lenta, a depender das condições experimentais como o potencial aplicado e temperatura.

2.4.1. Reações Controladas por Transporte de Massa

A difusão é o movimento espontâneo de uma espécie química devido a um gradiente de concentração. A convecção é o transporte de espécies ao eletrodo por um movimento físico como agitação, rotação ou choque mecânico. Migração é o movimento de partículas com carga ao longo das linhas de campo elétrico.

O fluxo (J) é uma medida de taxa do transporte de massa em um dado ponto. Ele é definido como o número de moléculas que atravessam uma unidade de área de um plano imaginário no tempo, $[J] = \text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. O fluxo no tempo é descrito pela equação de Nerst-Planck, para o caso unidimensional, como sendo:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - z \frac{FDC}{RT} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C(x, t)V(x, t) \quad (2)$$

A primeira fração expressa a contribuição do gradiente de concentração à corrente de matéria descrita, enquanto que a segunda fração explicita o efeito da migração de carga ao longo de um campo elétrico, expresso pelo gradiente de potencial. O último termo representa o produto da concentração pela velocidade hidrodinâmica da solução, que nada mais é do que o efeito da convecção no sistema.

Para processos limitados por difusão, podemos simplificar a expressão acima da seguinte maneira:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (3)$$

Uma vez que a corrente é proporcional ao fluxo:

$$I = -nFAJ \quad (4)$$

A primeira lei de Fick para processos limitados por difusão é dada por:

$$I = -nFAD \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (5)$$

Assumindo agora uma difusão linear, isto é, que a corrente de matéria atravesse dois planos perpendiculares à trajetória de propagação nas distâncias x e $(x+dx)$, obtém-se a segunda lei de Fick, que retrata a dependência temporal do sistema:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

2.4.2. Experimento Potencial Escada

Vamos tratar agora da redução do analito, inicialmente em sua forma oxidada O para sua forma reduzida R em um valor de potencial E suficiente para que ocorra a redução total do analito. Temos as seguintes considerações:

- Solução inerte.
- Eletrodo plano embutido em um isolante plano.
- Apenas O se encontra presente inicialmente em solução.
- Eletrólito em excesso.

Como a concentração do analito em sua forma oxidada na superfície do eletrodo é inicialmente nula, quando o eletrodo é imerso em solução, um gradiente de concentração

é formado na interface líquido-sólido. A região onde a concentração C_0 é inicialmente escassa é chamada de camada de difusão, com sua espessura sendo dada por δ .

De início, o gradiente de concentração é íngreme e a camada de difusão é fina. Com o passar do tempo, a camada de difusão expande e o gradiente de concentração decai, conforme ilustrado na figura abaixo:

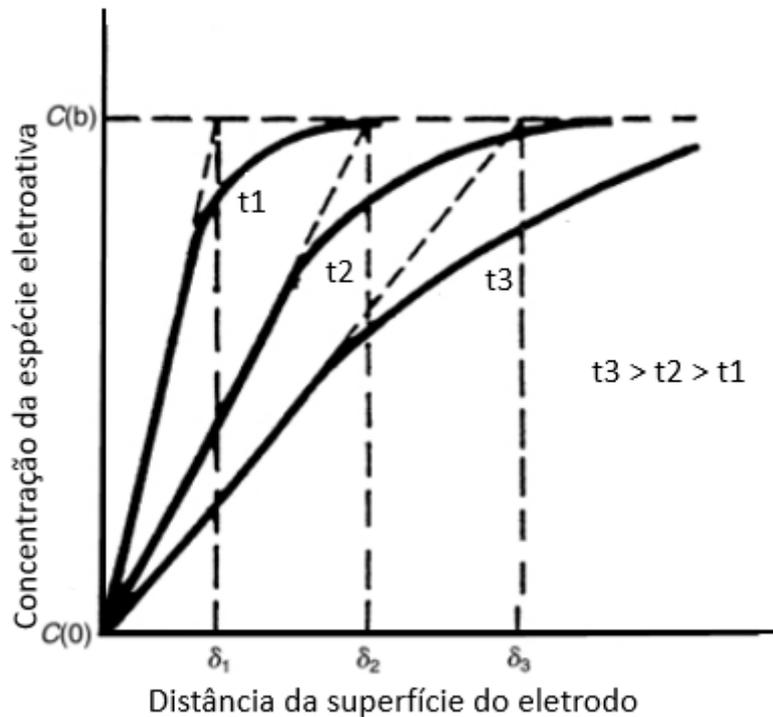


Figura 7: Perfis de concentração para diferentes instantes t após o início do experimento de potencial escada^[42]. Figura adaptada.

No instante inicial, a concentração da espécie O para qualquer valor x é igual à concentração no seio da solução $C_0(b)$, i.e, a concentração é uniforme ao longo do sistema. Na superfície do eletrodo, para qualquer instante t , a concentração de O na superfície do eletrodo vale zero. Na medida em que a distância do analito ao eletrodo aumenta, no início do experimento, o valor da concentração de O converge para o valor $C_0(b)$. As condições iniciais e de contorno do sistema são as seguintes:

$$C_0(x,0) = C_0(b)$$

$$C_0(0,t) = 0$$

$$C_0(x,0) \rightarrow C_0(b) \text{ conforme } x \rightarrow +\text{inf.}$$

As condições acima aplicadas nas leis de Fick em um eletrodo plano sob um fluxo linear fornecem a seguinte solução particular:

$$C_o(x, t) = C_o(b) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{(4D_o t)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \quad (7)$$

Dela, extrai-se:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_o(b)}{(\pi D_o t)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

E por conseguinte:

$$I(t) = \frac{nFAD_o C_o(b)}{(\pi D_o t)^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

A corrente decai proporcionalmente à raiz quadrada do tempo, onde a fração $(\pi D_o t)^{1/2}$ corresponde à espessura da camada de difusão. D_o é o coeficiente de difusão do sistema soluto solvente.

2.4.3. Experimento Varredura de Potencial

Vamos tratar da redução do analito em sua forma oxidada O em sua forma reduzida R sob um regime de varredura linear de potencial. Temos as seguintes considerações:

- Solução inerte.
- Eletrodo plano embutido em um isolante plano
- Apenas O presente em $t=0$.
- Eletrodo isolado.

A inclinação do gradiente de concentração é expressa pela razão da diferença de concentrações do analito em sua forma oxidada pela espessura da camada de difusão.

Inicialmente, o potencial é variado linearmente dos valores negativos até se atingir o potencial padrão (E^0) do par redox. Dentro desse regime, a concentração na superfície do eletrodo diminui em acordo com a lei de Nernst.

Conforme a concentração do analito em sua forma oxidada $C_O(0,t)$ diminui, a espessura da camada de difusão δ aumenta, o que limita a corrente ao longo do experimento de varredura. Por conseguinte, nós temos um voltamograma em formato de pico.

2.5. Dupla Camada Elétrica

A dupla camada elétrica é um arranjo de partículas e/ou dipolos orientados existentes na interface de dois meios materiais. Essas camadas refletem as zonas iônicas formadas em solução para compensar o excesso de cargas no eletrodo^[41].

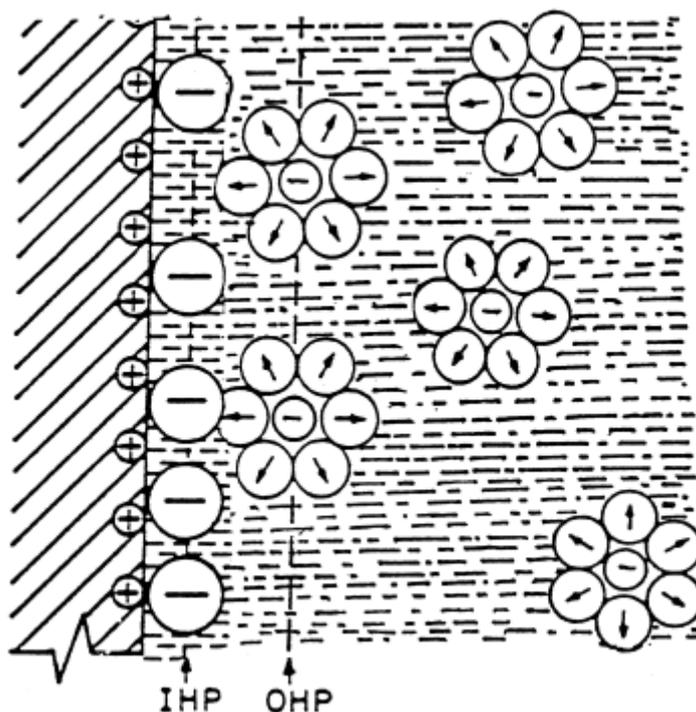


Figura 8: representação da dupla camada elétrica em acordo com o modelo de Helmholtz. Figura adaptada^[42].

A camada interna (IHP) contém moléculas do solvente e íons específicos adsorvidos que não estão completamente solvatados. A próxima camada (OHP) retrata o

plano imaginário que atravessa o centro dos íons solvatados mais próximos da superfície, que são atraídos por interações coulombianas de longo alcance.

Ambas camadas IHP e OHP, denominadas camadas internas e externas de Helmholtz respectivamente, constituem a camada compacta, podendo ser mantida mesmo após a remoção do eletrodo do meio.

A camada seguinte (camada de difusão) é uma região volumétrica de íons dispersados, que se estendem desde a OHP até o seio da solução. Essas distribuições iônicas retratam o contraste das forças elétricas (forças de ordenação) contra as forças térmicas (forças de desordem) uma vez que o modelo de Helmholtz não leva em consideração as oscilações térmicas do sistema. A concentração das espécies decai com a distância conforme:

$$C(x) = C_o(b) \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) \quad (10)$$

O potencial da dupla camada é dividido em duas regiões, com um decréscimo linear nas camadas de Helmholtz e um decréscimo exponencial na camada de difusão conforme ilustrado abaixo

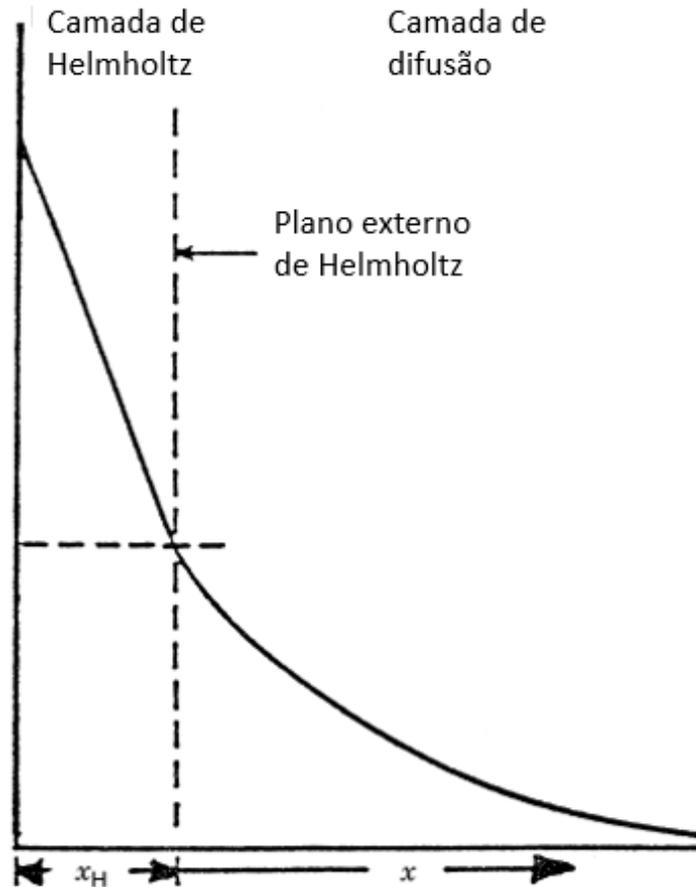


Figura 9: variação de potencial ao longo da dupla camada elétrica^[42]. Figura adaptada.

A dupla camada elétrica se assemelha a um capacitor de placas paralelas. Para a dupla camada elétrica, a carga é expressa em termos da capacitância e do potencial como:

$$q = C_{dc}A (E - E_{pcz}) \quad (11)$$

O termo C_{DC} refere-se a capacitância da dupla camada elétrica por unidade de área enquanto que o termo E_{PCZ} refere-se ao potencial de carga zero, onde ocorre a inversão do sinal do eletrodo não havendo cargas resultantes da dupla camada elétrica. O termo A é referente a área superficial do eletrodo plano.

A capacitância da dupla camada elétrica é uma combinação em série das capacitâncias das camadas de Helmholtz e da camada de difusão:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{Ch} + \frac{1}{Cd} \quad (12)$$

O termo Ch refere-se a capacitância da camada de Helmholtz enquanto que Cd é a capacitância da camada de difusão. Por analogia ao capacitor ideal de placas paralelas, temos que a capacitância das camadas de Helmholtz é:

$$\frac{1}{Ch} = - \frac{\varepsilon}{4\pi d} \quad (13)$$

A capacitância Ch aumenta conforme a superfície do eletrodo se aproxima da camada contraiônica, assim como com o aumento da constante dielétrica do meio. Já a capacitância da camada de difusão é fortemente afetada pela concentração do eletrólito, já a dupla camada de Helmholtz independe do eletrólito para uma dada faixa de valores de concentração. Para valores próximos do Epcz, todavia, ocorre uma depressão no valor de capacitância C para soluções diluídas, de acordo com o comportamento esperado da camada de difusão, conforme ilustra a figura a seguir:

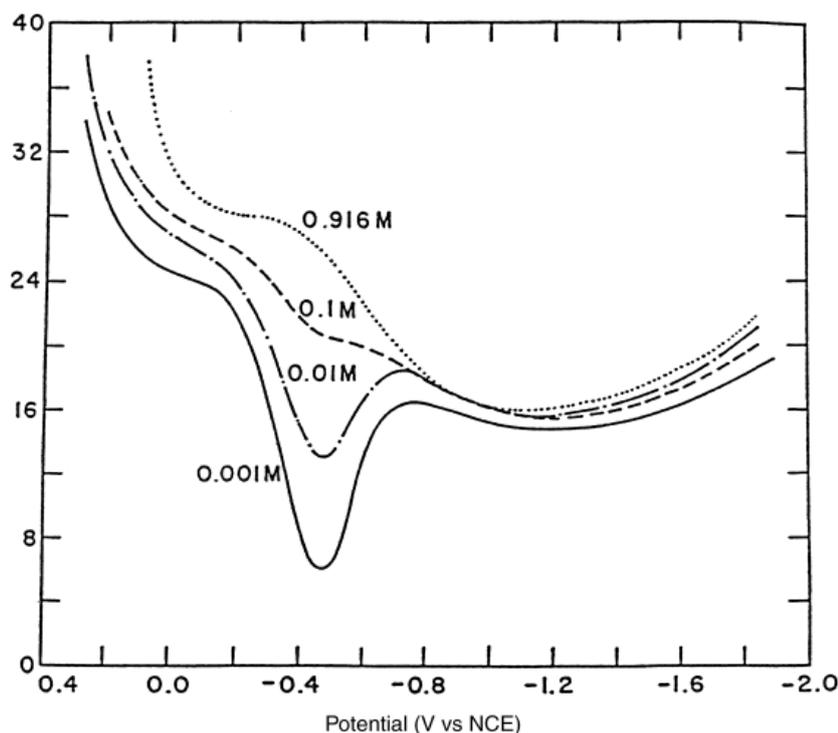


Figura 10: capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo de gota pendente de Hg em soluções de NaF em diferentes concentrações^[42]. Figura adaptada.

A corrente não Faradaica (corrente residual) se dá pelos efeitos de eletrização da dupla camada elétrica o que diminui a detecção das técnicas de potenciometria, uma vez que os elétrons envolvidos nesse processo não atuam no processo de oxidação-redução do analito ao longo da interface do eletrodo. Esse tipo de corrente pode ser modelada pela derivada temporal da carga armazenada no capacitor do sistema descrito acima:

$$i = \frac{dq}{dt} = C_{dc}A \frac{dE}{dt} + C_{dc}(E - E_{pcz}) \frac{dA}{dt} + A(E - E_{pcz}) \frac{dC_{dc}}{dt} \quad (14)$$

Os termos dE/dt e dA/dt expressam as velocidades de varredura do potencial e da mudança de área, respectivamente. O termo dC_{dc}/dt se torna mais relevante em cenários onde os processos de adsorção alteram a capacitância da dupla camada elétrica. É possível obter a capacitância da dupla camada elétrica de eletrodos sólidos fazendo-se a análise gráfica da corrente capacitiva vs velocidades de varredura do potencial. Este gráfico por sua vez será uma linha reta onde o coeficiente angular nos dá o termo $C_{DC}A$.

2.6. Voltametria

A característica em comum das técnicas que empregam a voltametria é a aplicação de uma diferença de potencial (V) em um eletrodo e o monitoramento da corrente (I) resultante que atravessa o eletrodo em questão através de um voltamograma ^[40].

Os métodos de varredura de potencial consistem na aplicação de um potencial que varie continuamente no tempo ao longo do eletrodo de trabalho, acarretando em reações de oxidação e redução em espécies eletroativas em solução. Na voltametria cíclica, o potencial de um eletrodo de trabalho em solução estacionária é varrido de forma linear, de tal modo que o potencial se comporte como uma função de onda triangular em relação ao tempo como ilustrado na Figura 11. ^[39, 40].

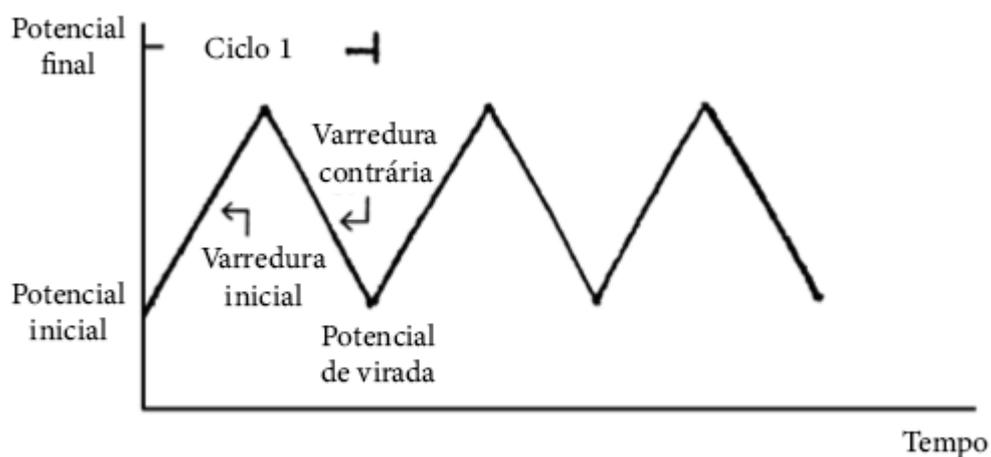


Figura 11. Varredura triangular do potencial (V) em função do tempo ^[42].

A voltametria cíclica é comumente aplicada para se obter informações majoritariamente qualitativas acerca de processos eletroquímicos. É possível avaliar a termodinâmica dos processos redox, a cinética de transferência eletrônica heterogênea entre a solução e o eletrodo, localizar os potenciais de redução e oxidação de espécies eletroativas e contabilizar o número de elétrons que participam nas reações ^[41]. A partir do voltamograma cíclico, a exemplo do ilustrado na Figura 12, é possível mapear as propriedades físico-químicas do sistema.

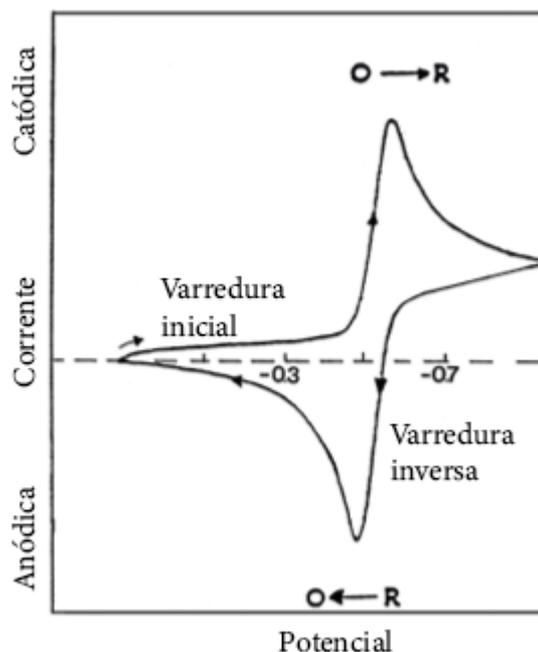


Figura 12. Voltamograma cíclico corrente vs potencial [42].

No instante em que o eletrodo entra em operação, i.e, aplicando um potencial genérico E^0 e iniciando o processo de varredura, a solução perde o seu caráter homogêneo conforme o analito começa a reagir, e uma camada de difusão é criada. Avaliando apenas a equação de Nernst era de se esperar que a corrente crescesse à medida que o potencial de redução aumentasse, contudo, conforme a quantidade do analito na superfície do eletrodo diminui, a espessura da camada de difusão aumenta, diminuindo assim a taxa com que a difusão ocorre e diminuindo o valor em módulo da corrente, uma vez que a corrente é proporcional ao fluxo de matéria que atravessa uma dada superfície [42].

Técnicas de voltametria por pulso têm por finalidade reduzir os limites de detecção das análises haja vista que a corrente capacitiva decai com a queda de potencial enquanto que a corrente faradaica (a corrente relacionada à concentração do analito) não. [42].

Voltametria de pulso diferencial é uma das formas de voltametria de pulso em que é medido a variação da corrente pelo potencial aplicado. Como ilustrado na Figura 4, são implementados pulsos de potencial, de magnitude fixa, a uma varredura linear de V. A corrente é medida duas vezes, imediatamente antes da aplicação do pulso e antes de sua queda. A primeira corrente é subtraída da outra (Δi) e essa diferença é medida contra o potencial aplicado [41].

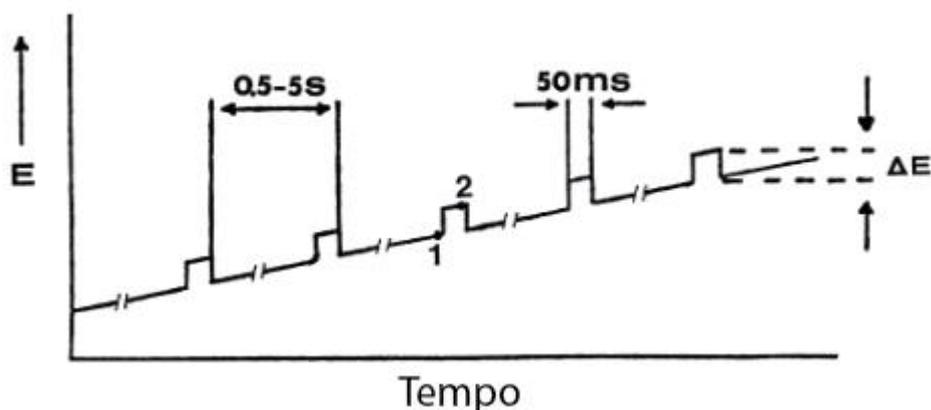


Figura 13. Sinais de excitação na voltametria de pulso diferencial [42].

2.1. Micropoluentes Emergentes

Os micropoluentes emergentes (MEs) são um conjunto de substâncias tóxicas, orgânicas ou minerais, sujeitas a processos de bioacumulação, possuindo uma legislação vigente fraca. Eles têm sido detectados em corpos d'água em quantidades na faixa de ng/L (quantidades de traço) e podem causar impactos sobre o meio-ambiente e a saúde humana e, tipicamente, não são regulados pela legislação ambiental vigente [7]. A fonte desses MEs é diversa, tais como atividades agrícola e industrial, escoamento urbano, produtos de limpeza residencial e fármacos. Exemplos de MEs incluem plastificantes, pesticidas, agentes bactericidas, hormônios, fármacos, drogas ilícitas e produtos de higiene pessoal [8].

Eles têm sido encontrados em ambientes aquáticos, como lagos, rios e estuários, trazendo prejuízos ao bioma aquático. Estudos mostram que os MEs são capazes de se acumular na cadeia alimentar, colocando em risco, também, espécies não aquáticas que se alimentam de peixes e demais espécies contaminadas. A detecção em espécies aquáticas e seus predadores fornece informações importantes acerca da biodisponibilidade dos MEs no ambiente e os possíveis caminhos de exposição aos humanos [9]. Os Estados Unidos e a União Europeia já têm estabelecido legislações específicas para o controle dos MEs [10,11], contudo, no Brasil, ainda não há uma regulação específica para tal. Os MEs se encontram presentes numa série de sistemas aquáticos: esgoto bruto, esgoto tratado, águas superficiais (rios e lagos) e águas de abastecimento público [12,13]. As estações de tratamento de esgoto (ETEs), conquanto de magnitude reduzida, apresentam alguma

remoção destes compostos, não havendo, todavia, evidências de que o mesmo ocorra nas estações de tratamento de água (ETAs) ^[14]. Com isso em vista, se faz necessário o levantamento periódico desses poluentes nos diferentes ambientes aquáticos, assim como desenvolver tecnologias de eliminação, determinação e, de extrema importância, uma legislação própria para controle de MEs.

No âmbito de detectar os MEs em águas superficiais, a pré-concentração de amostras por extração em fase sólida aliada à cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas tem sido o conjunto de técnicas mais empregado na atual conjuntura ^[15]. A desvantagem dessa metodologia é o seu alto custo x benefício, demandando bastante tempo junto a uma mão de obra bem especializada, dificilmente podendo ser implementado em localidades remotas. Nesse mesmo escopo, o uso de sensores se faz extremamente promissor quando se pretende realizar análises e/ou monitoramentos contínuos em localidades remotas, ou ainda, quando se busca diminuir o custo atribuído ao uso dos equipamentos junto a mão de obra especializada. A literatura referente a esse campo é bem vasta, com uma gama de sensores eletroquímicos para detecção e quantificação de MEs ^[16-19]. Muitos MEs possuem potenciais baixos de oxidação-redução, com correntes elétricas associadas na ordem de μA a mA , facilitando a sua determinação por métodos eletroanalíticos (voltametria, amperometria, impedância). Não só isso, mas muitos dos componentes eletrônicos dos sensores podem ser miniaturizadas, aumentando a praticidade do método.

2.7. Sensores de Micropoluentes

Nanomateriais têm demonstrado um enorme potencial para construção de sensores visando à identificação e quantificação de espécies químicas a níveis de traço. Por conseguinte, eles têm sido reconhecidos como materiais sensíveis promissores para sensores visando à identificação de analitos encontrados em quantidades ínfimas como a nível picomolar. Além disso, o uso de nanomateriais como nanotubos de carbono, grafeno, polímeros condutores, óxidos metálicos e outros nanoparticulados tem sido bastante empregado em técnicas de extração e amostragem para MEs ^[43].

Muitos MEs de estrutura fenólica causam efeitos de toxicidade e bioacumulação na fauna e na flora por se fazerem presentes muitas vezes em biomas aquáticos, podendo vir de degradação de substâncias, atividades industriais e práticas de agriculturas. Tratamentos de cloração para desinfetar água potável, quando esses compostos fenólicos se fazem presentes, podem formar, também, compostos clorofenólicos que causam odores

e gostos desagradáveis, mesmo quando presentes em concentrações de parte por bilhão (ppb) [44].

Recentemente, tem havido vários relatos de detecção de antibióticos por métodos eletroquímicos. Por haver diversas superbactérias extremamente resistentes se proliferando, o problema da poluição por antibióticos vem atraindo muita atenção [41 para 44]. Nesse sentido, o uso de sensores eletroquímicos, por sua conveniência e praticidade quando comparados a outras tecnologias de detecção de antibióticos, tem se tornado cada vez mais atraente, especialmente para execução de monitoramentos *in situ*.

3. Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização estrutural de nanopartículas de CuO visando à construção de sensores eletroquímicos para detecção de micropoluentes emergentes, com foco em amoxicilina.

Os focos específicos por sua vez são;

- i) avaliar metodologias de síntese de nanopartículas de CuO que permitam a obtenção de suspensões coloidais estáveis;
- ii) construir eletrodos modificados com filmes de nanopartículas de CuO depositados pela técnica de automontagem;
- iii) avaliar o comportamento eletroquímico de filmes automontados de nanopartículas de CuO por voltametria cíclica;
- iv) testar o desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com nanopartículas de CuO na detecção de amoxicilina.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

CuNO₃.3H₂O, CuCl₂.2H₂O, NaOH, NH₄OH, H₂SO₄, HCl, CH₃COOH glacial, HClO₄, HNO₃, hidrazina, PDAC, K₃(FeCN)₃, K₄(FeCN)₄, amoxicilina, grau de pureza analítico, foram todos obtidos da Sigma-Aldrich e Merck e usados sem purificação adicional. Toda a água utilizada no preparo das soluções era ultra-pura (resistividade 18 MΩ cm), produzida por um purificador de água da MilliPore (Milli-Q). A suspensão de GO foi fornecida na concentração de 0,5 g/L em pH=9,7 pelo Laboratório de Pesquisa em Polímeros do Instituto de Química da UnB e usada como recebida.

Para o estudo do comportamento eletroquímico, os filmes foram depositados sobre substratos de ITO (dimensões: 1 mm x 10mm x 25mm; resistividade: 15 ohm quadrado). Para se avaliar a absorvância do filme conforme a deposição de bicamadas, os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo (dimensões: 1mm x 10mm x 25mm).

4.2. Síntese das np-CuO

Duas rotas de síntese foram aplicadas para a obtenção das nanopartículas de CuO, conforme ilustração esquemática da Figura 14. Na primeira rota, uma mistura de $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mol / L) e NH_4OH (0,15 mol / L) foi mantida sob agitação magnética a 25 ° C até a precipitação de um complexo azul escuro. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado para 10 com a adição de uma solução de NaOH (1 mol / L) formando um precipitado azul claro. A agitação foi posteriormente interrompida e o sólido foi separado por decantação, lavado três vezes com água ultra pura e submetido a um tratamento térmico de duas horas (mufla, 200 ° C, ar atmosférico) produzindo ao findar um sólido marrom-escuro que foi então seco em um dessecador, apresentando por fim uma cor preta, e, posteriormente, armazenado em um eppendorf para posterior caracterização. Na síntese pela segunda via, 100mL de uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol / L), CH_3COOH glacial (0,061 mol / L) e NaOH (0,45g) foram mantidos em refluxo e agitados magneticamente por 30 minutos . Em seguida, o precipitado marrom-escuro formado foi isolado para decantação e lavado três vezes com água ultra-pura. O sólido foi então seco em um dessecador e posteriormente armazenado em um eppendorf para caracterizações. Para a obtenção das suspensões coloidais, as amostras sólidas obtidas foram suspensas em diferentes sistemas: água ultra pura, solução diluída de HClO_4 e HNO_3 , tanto por agitação magnética quanto por tratamento ultrassônico. Na Figura 14 estão ilustrados os fluxogramas das duas sínteses.

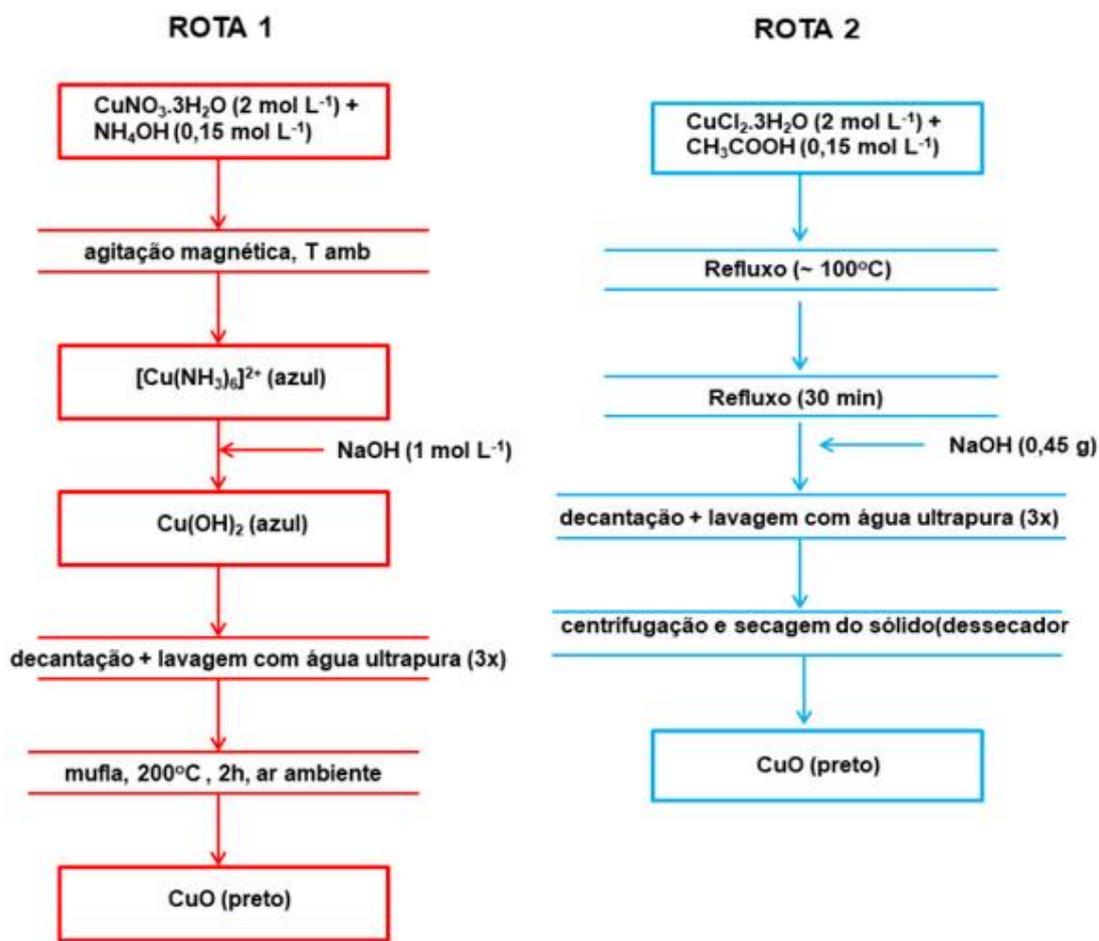


Figura 14. Ilustração esquemática das rotas de síntese para obtenção de CuO.

A segunda síntese, ilustrada na Figura 15, foi adaptada para medição da absorvância das bicamadas à medida que elas eram depositadas em uma placa de quartzo, como ilustrado na Figura 15. Nesta síntese, 75mL de uma solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,02 mol / L) foram submetidos a tratamento térmico até ser atingindo o refluxo. Nesse instante, foi adicionado NaOH (0,45g) diluído em 2mL de H_2O ultrapura, ocorrendo o escurecimento da solução. Em seguida, a solução foi mantida em refluxo por 15 minutos. Após o término da síntese a solução foi posta para decantar e em seguida lavada três vezes com água ultra-pura. O sólido formado foi suspenso em 30mL de água ultra-pura e posto em diálise por 48 horas, com a água sendo trocada uma vez completada as primeiras 24 horas.

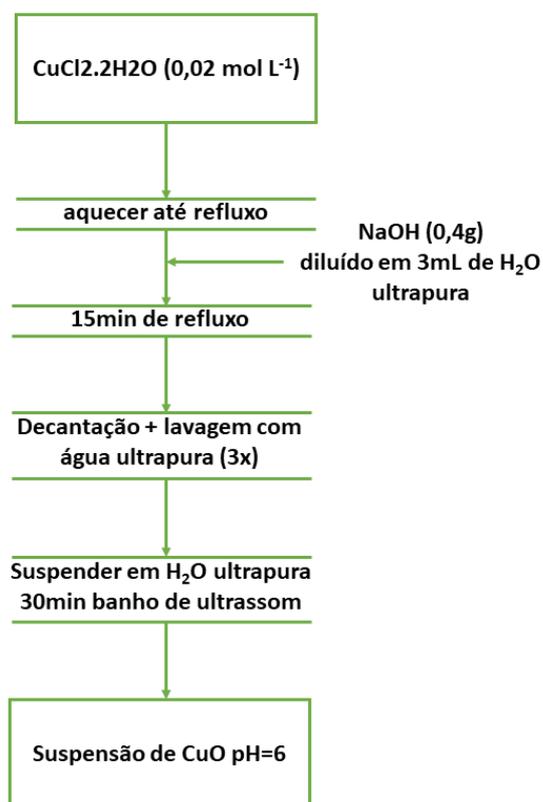


Figura 15. Ilustração esquemática da Rota 2 otimizada.

4.4. Síntese de RGO

A suspensão aniônica de RGO foi sintetizada por redução química do GO. Adicionou-se 87,5 μL de NH_4OH e 12,5 μL de hidrazina 24% (em massa) a 50mL de uma suspensão de GO (0,5 g/L). A mistura foi aquecida em um banho de glicerina a 90°C por 1 hora sob agitação magnética. Ao término da reação, a suspensão inicialmente marrom tornou-se preta indicando conversão de GO para RGO. A suspensão foi armazenada a temperatura ambiente sob o abrigo de luz para posterior deposição dos filmes.

4.5. Limpeza dos substratos e deposição dos filmes

A limpeza das lâminas de quartzo envolveu inicialmente a imersão dos substratos em solução “piranha” ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 3:1 v/v) por um período de 20min, seguida

por enxague em água deionizada para depois ocorrer uma nova imersão em solução RCA ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 v/v) à 70 °C por 30 min finalizando com um novo enxágue em água deionizada. As lâminas foram armazenadas em um béquer com água deionizada em geladeira até a posterior deposição dos filmes.

As lâminas de ITO (óxido de estanho dopado com índio) foram esfregadas manualmente com luvas de nitrila e com detergente neutro e posteriormente armazenadas em um béquer com água deionizada e detergente neutro. O béquer foi mantido em tratamento ultrasônico por 20 minutos e, ao findar do processo, os substratos foram extensivamente lavados com água até remoção total do detergente para novamente serem postas em um béquer com água deionizada sob 20 minutos de tratamento ultrasônico. As lâminas foram armazenadas em um béquer com água deionizada em geladeira até a posterior deposição dos filmes.

Os filmes foram depositados pela técnica de automontagem sobre os substratos previamente lavados. Foram usados as seguintes soluções/suspensões de deposição: PDAC (1 g/L, pH = 6), np-CuO (5 g/L, pH=6), GO (0,5 g/L, pH=9,7), RGO (5 g/L, pH=10). Foram depositados dois tipos de filme: (np-CuO/GO) e (np-CuO/RGO).

A deposição da primeira bicamada consistiu na imersão do substrato sólido numa solução de PDAC (1 g/L pH=6) por 3 minutos, seguida de enxágue em água deionizada sob agitação magnética por 20 segundos e secagem com jato de ar comprimido. Após a adsorção dessa primeira pré-camada, as próximas camadas de np-CuO e RGO foram depositadas da mesma maneira. A pré-camada de PDAC foi adicionada para facilitar a adsorção dos materiais ao longo da deposição. Neste sistema, na primeira deposição já se foi possível observar a deposição de um filme marrom-escuro no substrato sólido. A deposição dos filmes está melhor descrita na caracterização por UV-Vis em resultados e discussões.

4.6. Caracterização das amostras e medidas eletroquímicas

As amostras de np-CuO secas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman, enquanto as suspensões foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis, medidas de potencial zeta e diâmetro hidrodinâmico e microscopia eletrônica de transmissão. Para DRX, foi empregado um difratômetro D8 Focus (Bruker), localizada na Central Analítica do IQ-UnB. Os difratogramas foram obtidos utilizando um incremento de $0,05^\circ$ e velocidade $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

Para Raman, foi empregado um espectômetro Jobin Yvon T64000, com laser de 514 nm. Ambos equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório Cnano, do instituto de física da UnB. A caracterização por UV-Vis da suspensão de np-CuO/RGO foi feita com um espectrofotômetro Agilent Cary 8454 (Agilent technologies) na faixa de 200 nm a 1100 nm. A morfologia das nanopartículas de CuO foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão, MET, através de um microscópio JEOL JEM-2100, disponível no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de Goiás (LabMic-UFG). O diâmetro hidrodinâmico e o potencial zeta foram medidos em um equipamento Malvern, modelo Zetasizer ZS90, disponibilizado pelo Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Biologia da UnB.

As análises eletroquímicas (voltametria cíclica e pulso diferencial) foram realizadas com um potenciostato-galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT204 utilizando o software Nova versão 1.11. A célula eletroquímica consistiu em; i) um eletrodo de trabalho, feito de ITO modificado por um filme automontado com 10 bicamadas de np-CuO/RGO; ii) um eletrodo de referência de Ag/AgCl (com solução saturada de KCl); iii) um contraeletrodo de Pt. A solução eletrolítica consistiu de uma solução de tampão fosfato-salino (PBS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações Estruturais

Na Figura 16 são apresentados os difratogramas das amostras de CuO obtidas pelas rotas de síntese 1 e 2. Ambos os difratogramas confirmam a formação de CuO na fase monoclinica de acordo com a literatura ^[40]. O tamanho de cristalito (D_{hkl}) nas amostras foi determinado pela equação de Scherrer (equação 1), a partir da largura à meia altura (β) do pico de difração mais intenso ($20\bar{2}$), fator de forma K (= 0,9), comprimento de onda da radiação X (Cu $K\alpha = 0,154$ nm) e o ângulo de difração (θ):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

As np-CuO sintetizadas estão ilustradas na Figura 19, apresentando geometria bastão, como revela as micrografias de MET. O fator de forma K selecionado corresponde a nanopartículas de geometrias esféricas ^[41], conquanto, nós ainda o levamos em consideração na determinação dos tamanhos dos cristalitos. Os valores obtidos foram: rota 1 = 93 nm, rota 2 = 89 nm. Com o tratamento térmico, observou-se um aumento no tamanho do cristalito, pois esse aumenta a cristalinidade da amostra. Todavia, houve uma dificuldade em suspender essas amostras, provavelmente por conta do tamanho maior das partículas. Para fins de aplicação em sensores, a rota 2 se mostrou a mais viável e, daqui por diante, serão discutidos apenas os resultados para a amostra de CuO obtida por essa rota e sua versão otimizada.

Os espectros Raman das amostras também foram muito similares. Conforme apresentado na Figura 16, o espectro Raman da amostra obtida pela rota 2 contém os principais modos vibracionais esperados para o CuO de acordo com a literatura ^[39], ou seja, $\Gamma_{\text{vib}} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u$.

O espectro UV-vis dessa suspensão é apresentado na Figura 17. Nota-se a presença de uma banda larga, com máximo em 286 nm, que é atribuída à transição BV-BC no CuO. Além disso, a curva analítica obtida para diferentes concentrações de CuO permitiram obter o coeficiente de absorvidade óptica, no valor $1,5 \times 10^2 \text{ L g}^{-1}$.

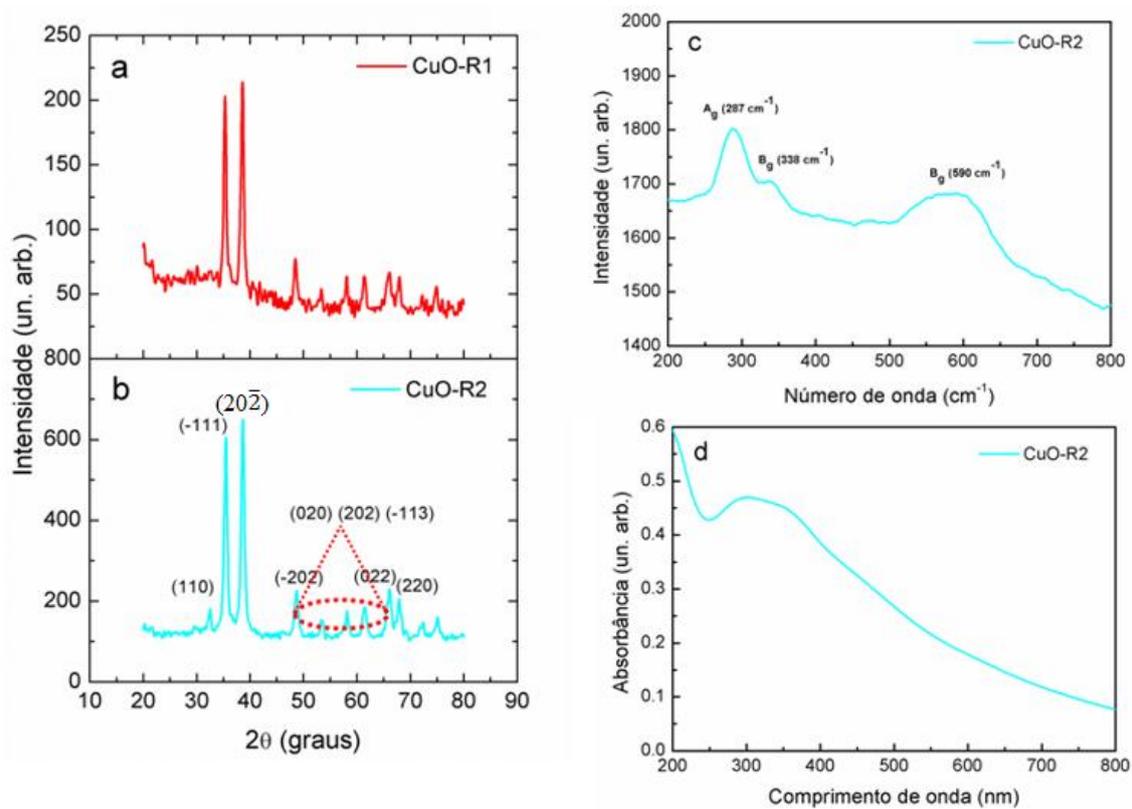


Figura 16. Difratogramas de raios X das amostras de CuO obtidas pelas rotas (a) 1 e (b) 2, (c) espectro Raman e (d) espectro UV-Vis da suspensão coloidal de np-CuO.

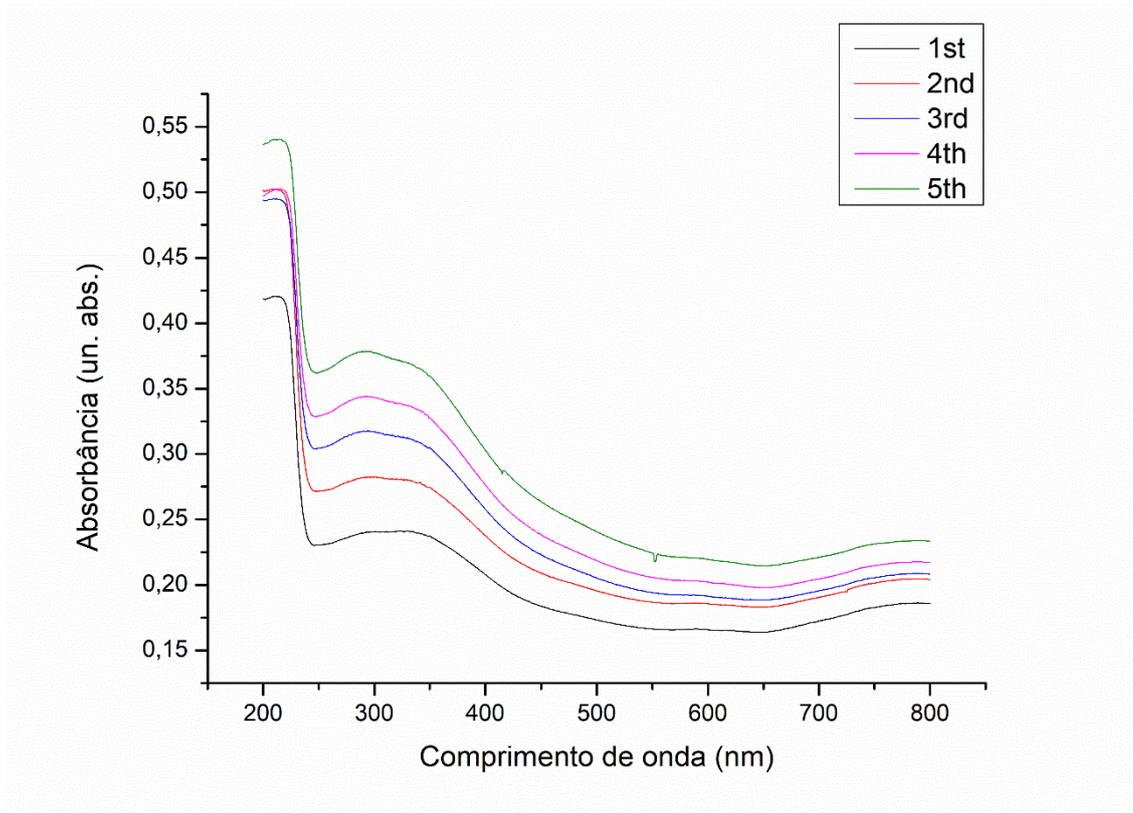


Figura 17. Espectros de absorção no UV-Vis de suspensões de CuO em diferentes concentrações.

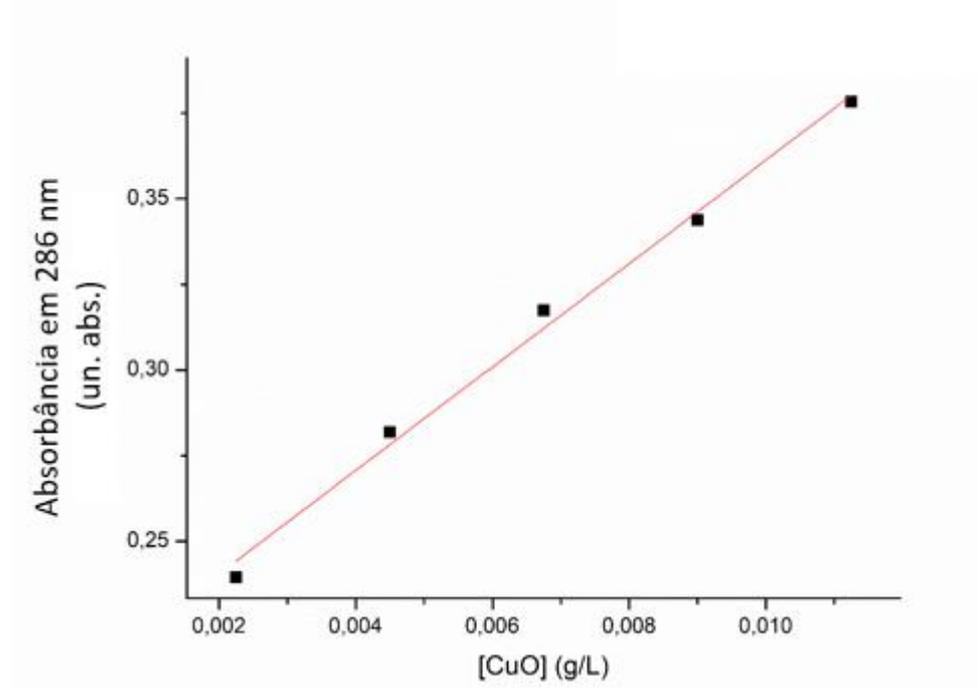


Figura 18. Curva analítica obtida pelo máximo de absorção em 286 nm versus concentração da suspensão

O potencial zeta dessa amostra foi de $+15 \pm 1$ mV, indicando que o meio ácido protona a superfície das nanopartículas de CuO, cujo ponto isoelétrico é 9,5. O diâmetro hidrodinâmico foi de 100 ± 13 nm, indicando que a amostra é polidispersa, ou seja, com partículas de diferentes tamanhos.

A caracterização das nanopartículas foi completada com imagens de microscopia eletrônica de transmissão, que são apresentadas na Figura 19. Nota-se que as nanopartículas têm formato de bastão que, comparado a outras geometrias, a mesmo volume, possui uma das melhores razões área superficial/volume, contribuindo bastante para o fenômeno de catálise e transporte de elétrons, por conseguinte ^[38]. O comprimento e a largura média dos bastões foram de 41,9 nm e 13 nm, como mostra os histogramas da Figura 20. É necessário, entretanto, fazer um estudo comparativo da atividade catalítica das nanopartículas de CuO em outras formas topológicas para averiguar a eficiência do filme em função dos formatos das nanopartículas.

Na Figura 19b, uma imagem de alta resolução permite observar os planos cristalinos da nanopartícula. A distância entre os planos é de 0,325 nm, que é compatível com a fase monoclinica de CuO, corroborando os resultados obtidos por difratometria, espectroscopia Raman e UV-Vis.

Para a obtenção dos tamanhos das np-CuO foram contabilizados o comprimento e largura de 500 e 300 partículas, respectivamente, nas micrografias de MET, através do software ImageJ. A distância interplanar dos planos (20 $\bar{2}$) também foi contabilizada pelo programa, selecionando um dos bastões e mensurando todas as distâncias interplanares presentes nele (47 medições) para se obter um valor médio.

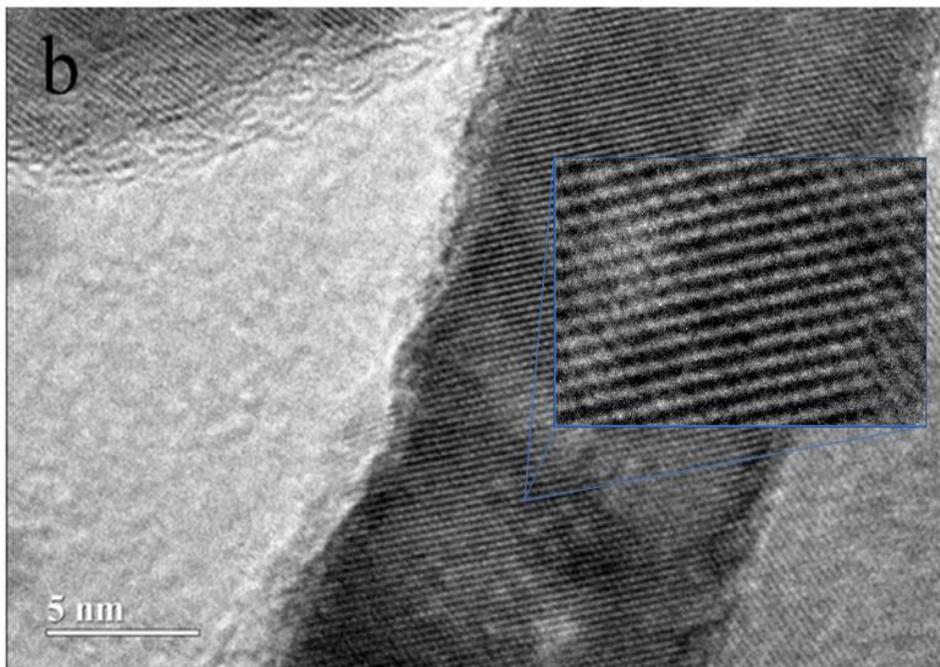
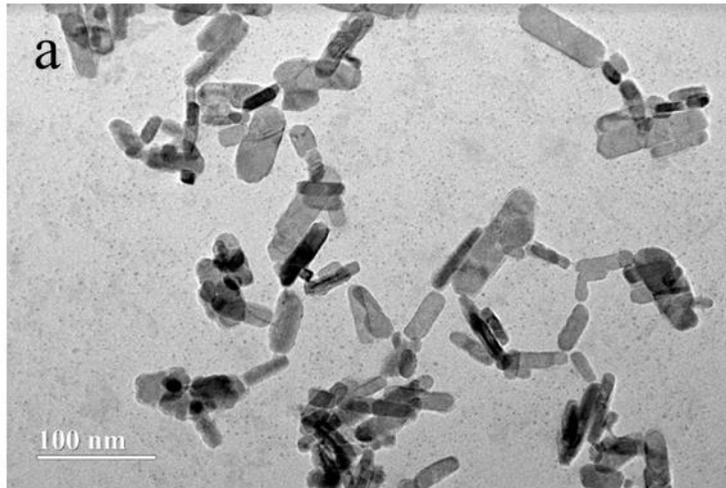


Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CuO registrada em (a) baixa e (b) alta resolução mostrando o espaçamento entre os planos (20 $\bar{2}$).

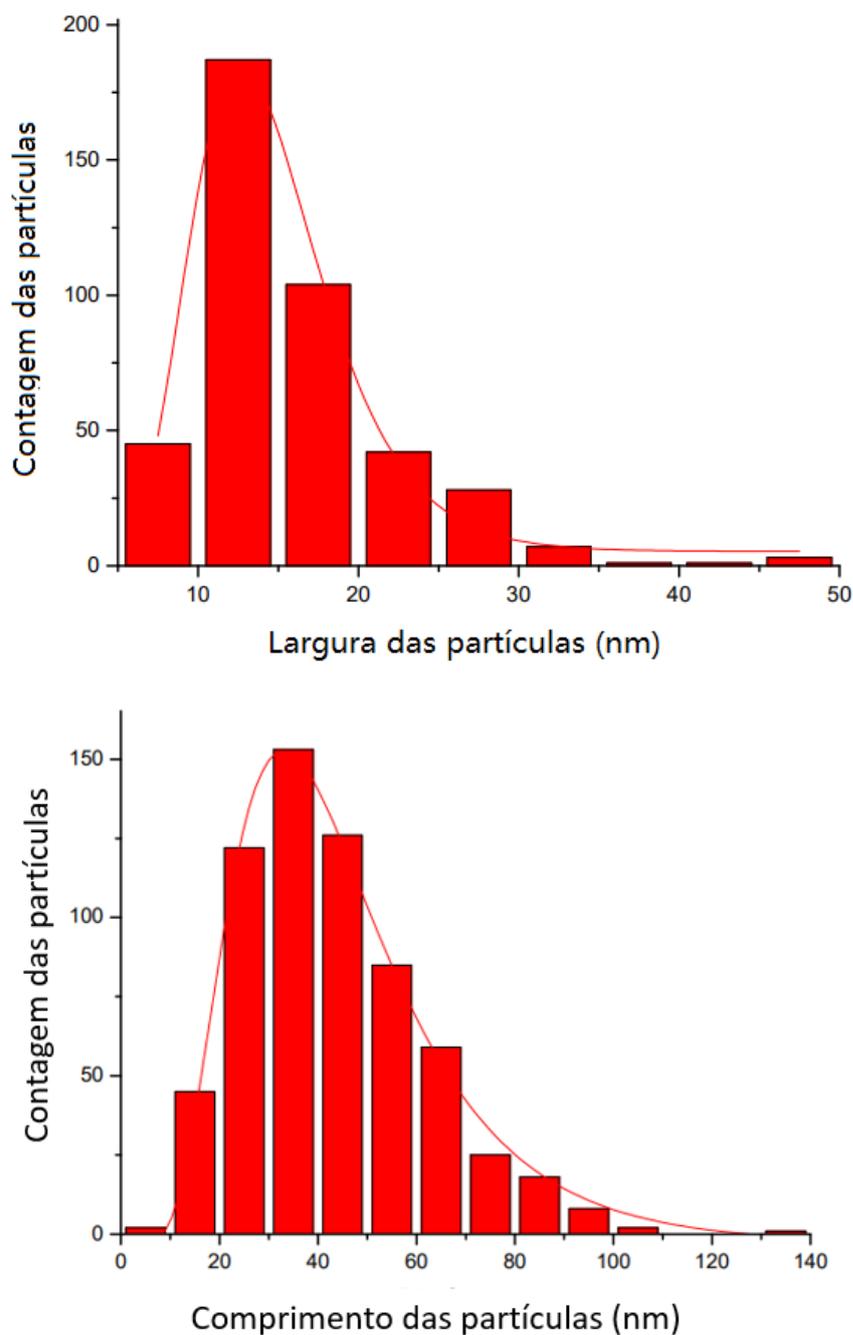


Figura 20. Histogramas dos comprimentos e das larguras das np-CuO.

5.2. Deposição dos filmes

A formação de uma suspensão catiônica coloidal torna a amostra de CuO apta a deposição em filme por automontagem, mas em conjunto a uma segunda suspensão/solução de carga oposta (aniônica). A depender do segundo material, que para

esse trabalho empregou-se o RGO, o conjunto forma um catalisador eletroquímico que poderá atuar como eletrodo de trabalho para detecção voltamétrica de micropoluentes ^[37].

A suspensão de CuO sintetizada pela Rota 2 otimizada, por ter alcançado valor 6 de pH, abaixo do ponto isoeletrônico do CuO, serviu como uma suspensão catiônica e, junto à suspensão aniônica de RGO, foi depositada ao longo de 10 bicamadas a uma placa de quartzo (pois, diferentemente do ITO usado nos experimentos de voltametria, o quartzo não absorve no UV-Vis), previamente depositada com PDAC (poli(cloreto de dialil dimetil amônio)), pelo método de deposição LbL. Cada uma dessas bicamadas foi submetida à espectroscopia de UV-Vis para monitorar as suas deposições. Na figura 21 observa-se um aumento da absorbância do filme com a deposição sucessiva de bicamadas. Esse aumento é linear no comprimento de onda 286 nm, indicando uma contribuição com as mesmas quantidades de material para o filme. Esperava-se, entretanto um maior intervalo de linearidade, que praticamente todas as deposições contribuíssem com a mesma massa de material ^[38]. Se faz necessário um estudo mais aprofundado dessa deposição para se averiguar o processo de adsorção dos filmes no substrato sólido.

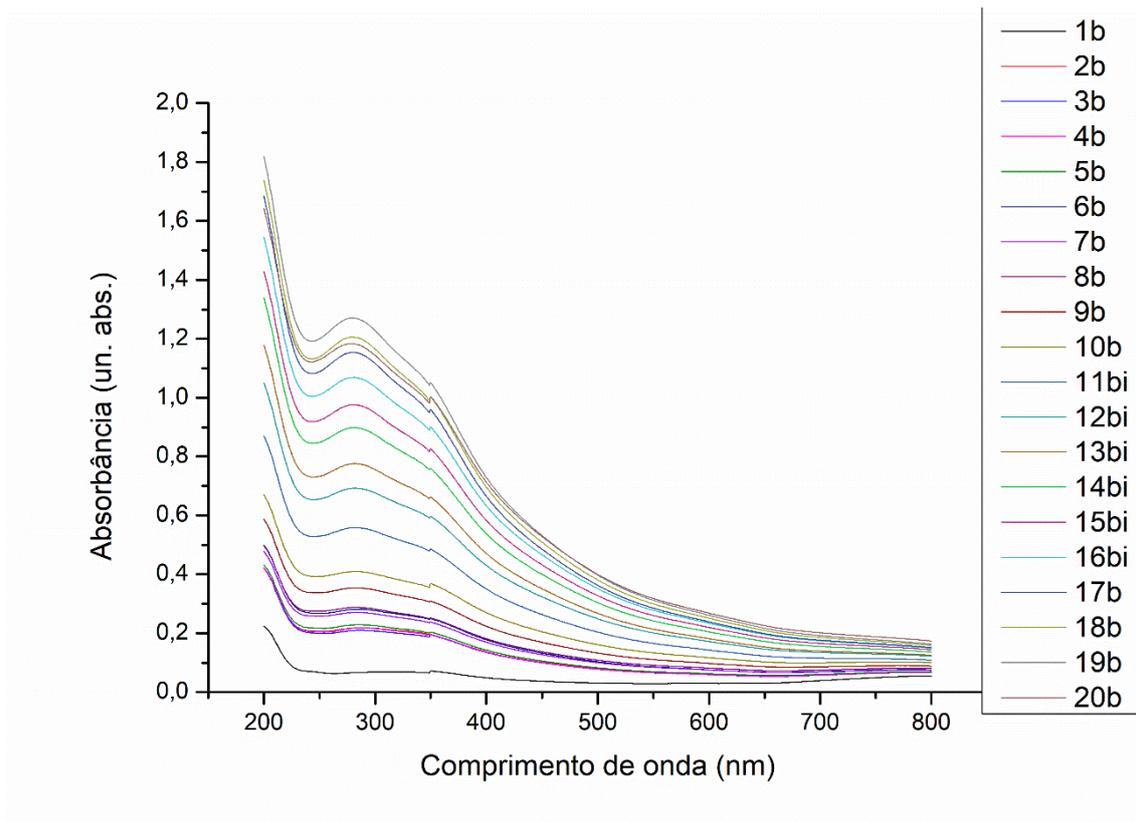


Figura 21. Espectros de absorvância no UV-Vis das bicamadas depositadas em quartzo.

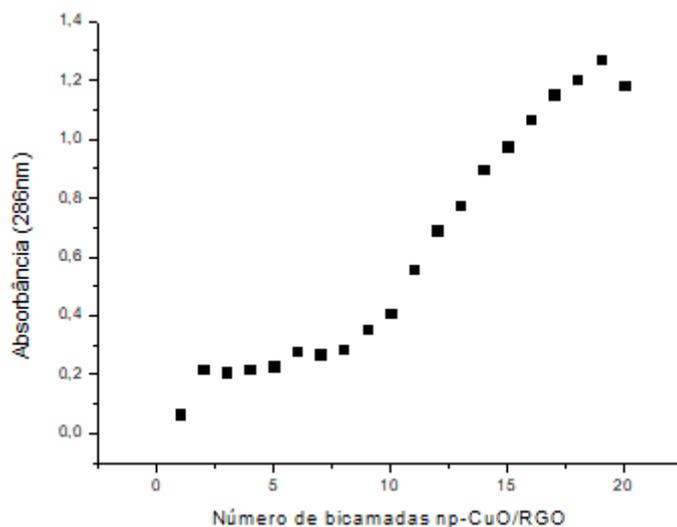


Figura 22. Absorbância do pico em 286 nm pelo número de bicamadas de np-CuO/RGO.

Uma vez constatado que as bicamadas adsorvem no substrato, as suspensões aniônicas e catiônicas foram depositadas novamente por LbL dessa vez em um substrato de vidro com uma fina camada de ITO em sua superfície, com uma camada de PDAC previamente adsorvida também por LbL. O substrato com o filme foi conectado a um eletrodo de trabalho junto a um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contraeletrodo de Pt. Com a célula eletroquímica resultante, conectada a um potenciostato, foram feitas

as análises de 3 fármacos distintos, a amoxicilina, a tetraciclina e a ampicilina, através das voltametrias cíclica e de pulso diferencial. Dentre os 3 micropoluentes emergentes citados, apenas a amoxicilina apresentou sinal analítico, sendo por conseguinte selecionada como o analito deste trabalho.

A célula eletroquímica foi preenchida com o eletrólito PBS (tampão fosfato salino) para avaliar se o filme exercia função eletrocatalítica. O voltamograma apresentado logo abaixo sugere que o eletrodo de trabalho empregado aumentou a sensibilidade da célula, haja vista que o ITO apenas não apresentava os picos de corrente anódica (corrente responsável pela oxidação do analito) como ilustrado abaixo.

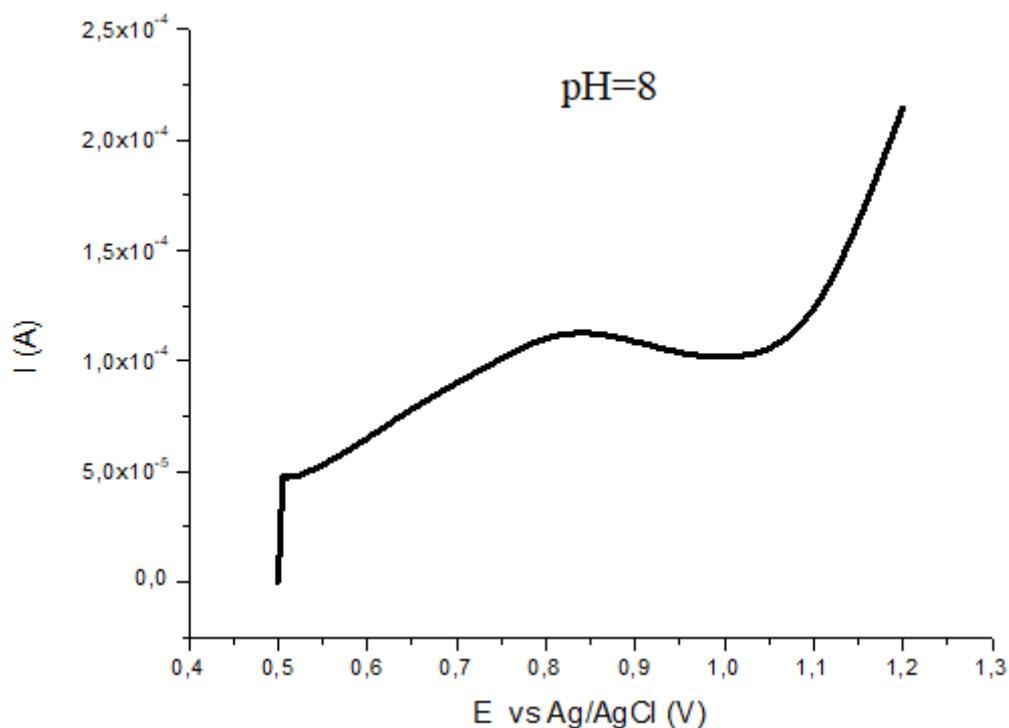
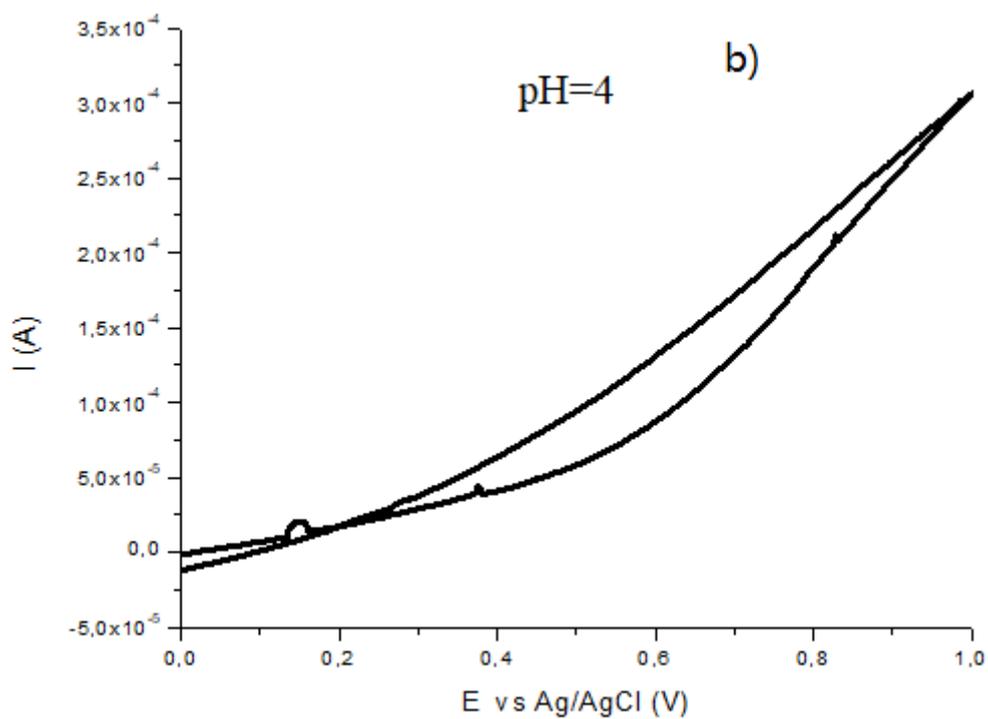
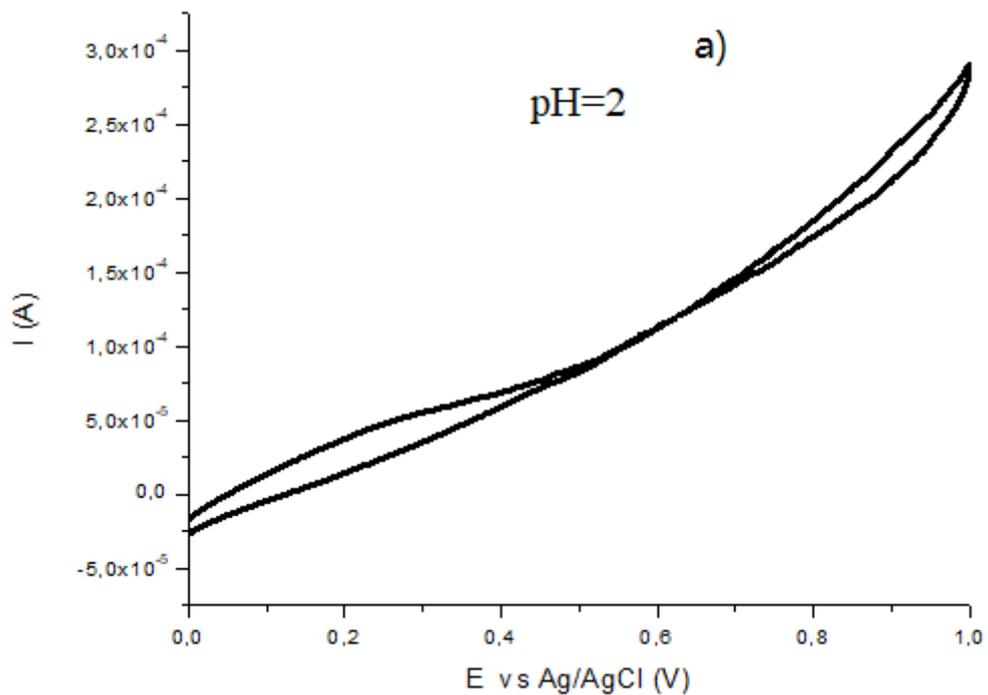
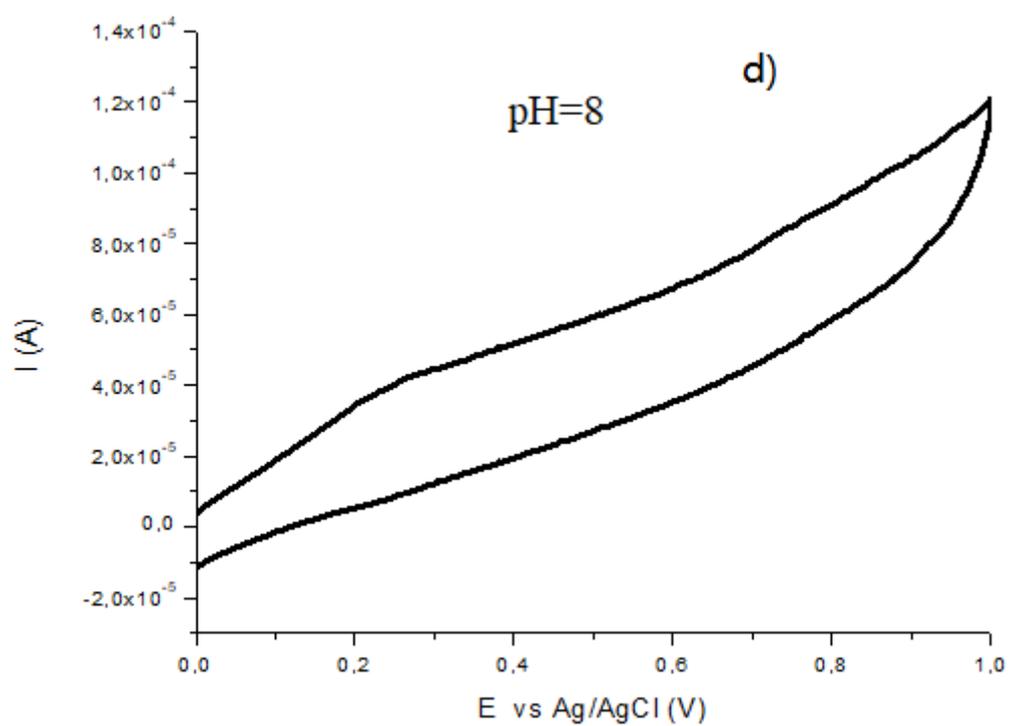
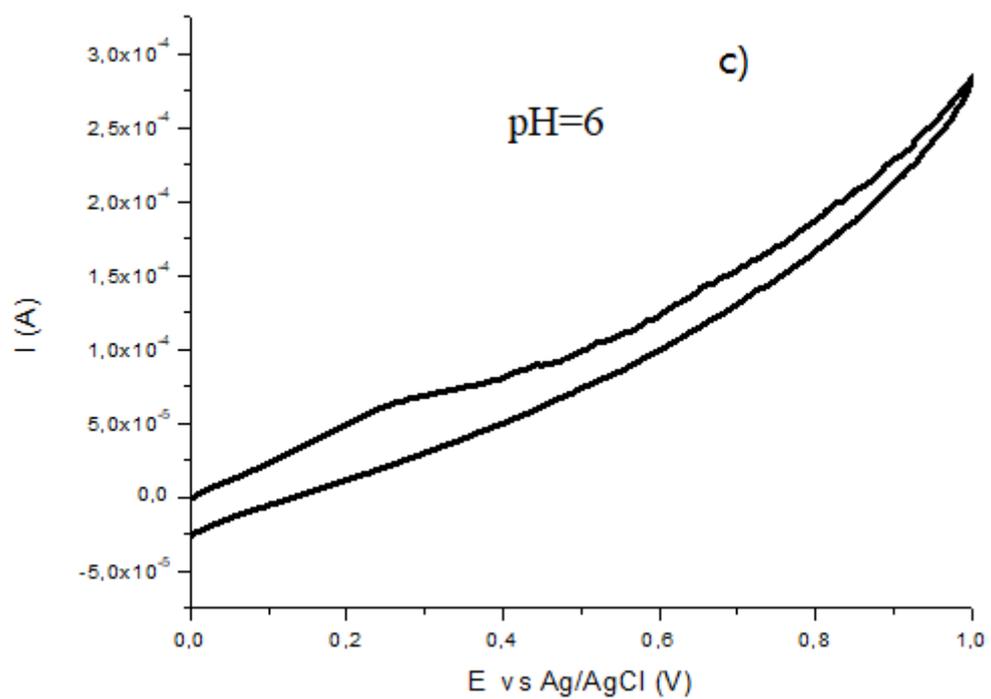


Figura 23. Voltamograma por pulso diferencial do filme de 10 bicamadas de CuO/RGO depositadas em ITO para detecção de 125uL de amoxicilina 10mM em PBS (tampão salino-fosfato) como eletrólito em pH=8. O potencial de oxidação da amoxicilina, sob essa faixa de pH, ocorreu em 0,8072V com uma corrente anódica de 32uA.

Uma vez que o eletrodo modificado detecta a amoxicilina por voltmetria de pulso diferencial, foi realizado experimento de voltmetria cíclica em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10) afim de se determinar o valor de pH sob o qual o sinal da corrente do eletrodo de trabalho fosse maior. Os resultados são ilustrados na Figura 24. O que se

observou, todavia, foi a degradação do filme à medida que ele era exposto às varreduras em triplicata. Não somente isto, mas também não foi possível observar o pico característico da oxidação da amoxicilina próximo de 0,9V com o uso desta técnica.





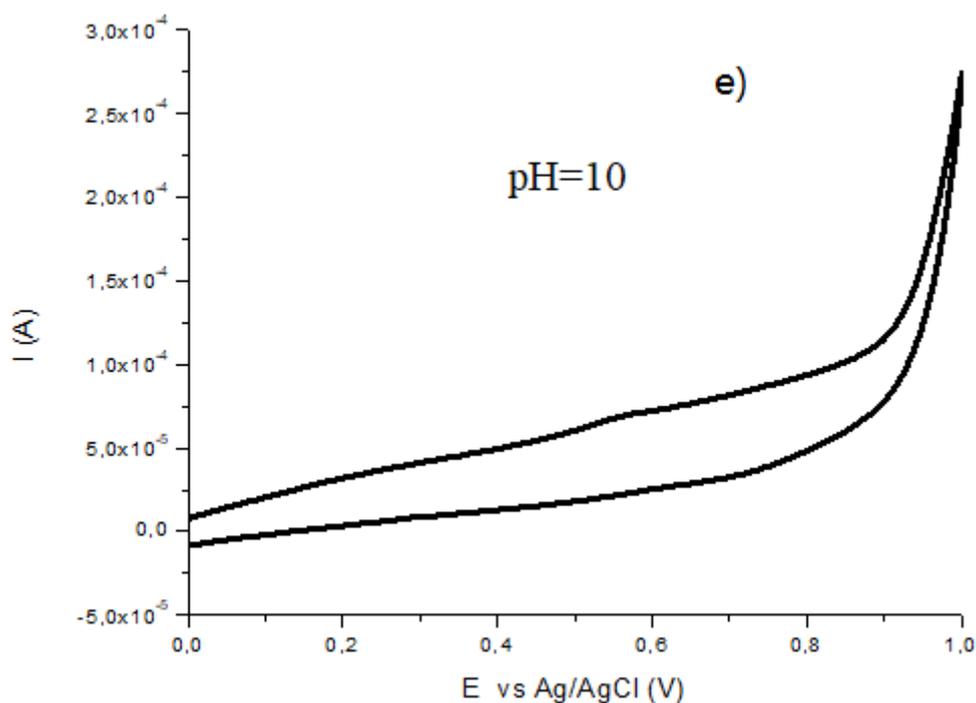


Figura 24. Voltamogramas cíclicos do filme de CuO/RGO para detecção de amoxicilina, sob as mesmas condições experimentais detalhadas na figura anterior, variando o pH a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 e e) 10.

A degradação dos filmes foi atribuída tanto às suas exposições prolongadas à diferença de potencial aplicados quanto à acidez do meio ao longo das varreduras como ilustra a Figura 25. Poder-se-ia fazer um estudo de condicionamento do eletrodo e avaliar sua reconstituição para análises voltamétricas sequenciais com o mesmo filme, a fim de promover uma validação metodológica para o sensor. Uma vez que a amoxicilina não respondeu bem ao experimento de voltametria cíclica, nós partimos para as análises de voltametria por pulso diferencial, dado que esta técnica apresenta maior sensibilidade [42].

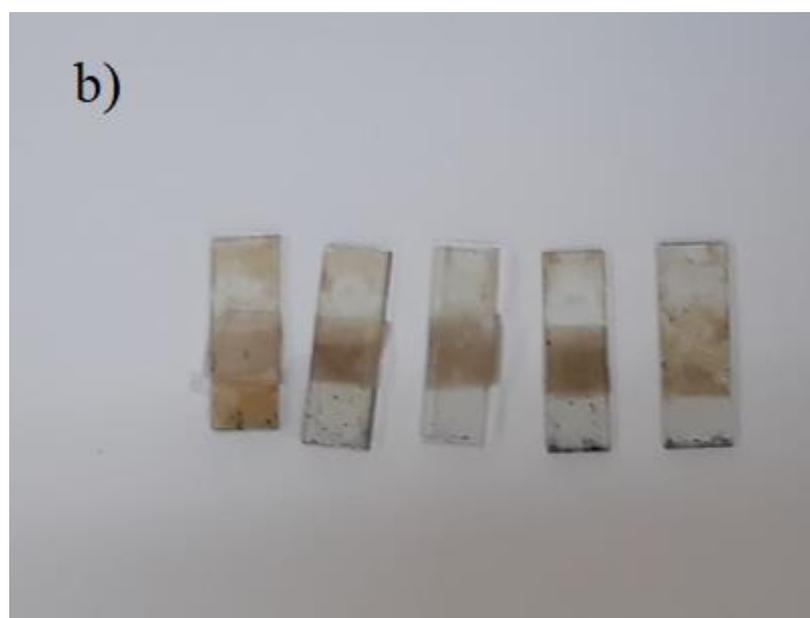
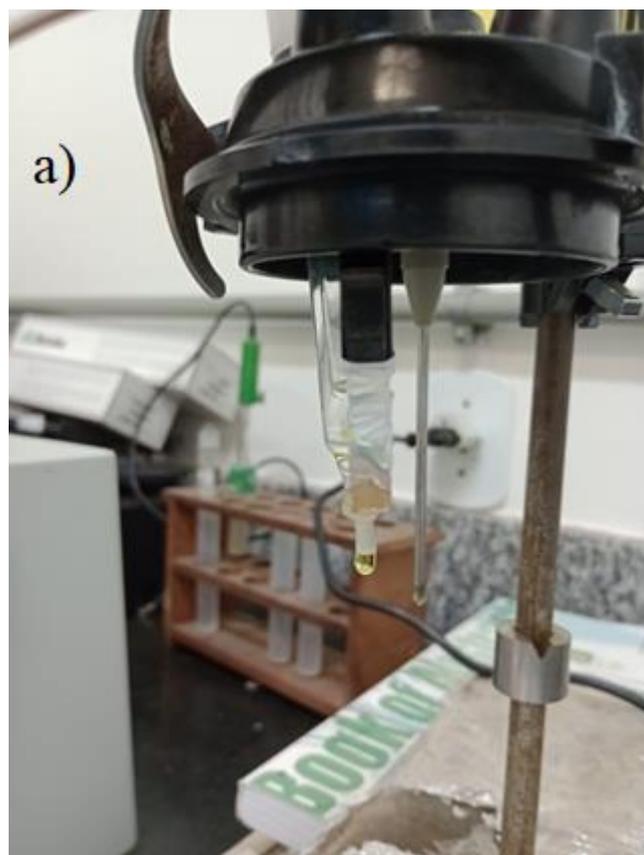
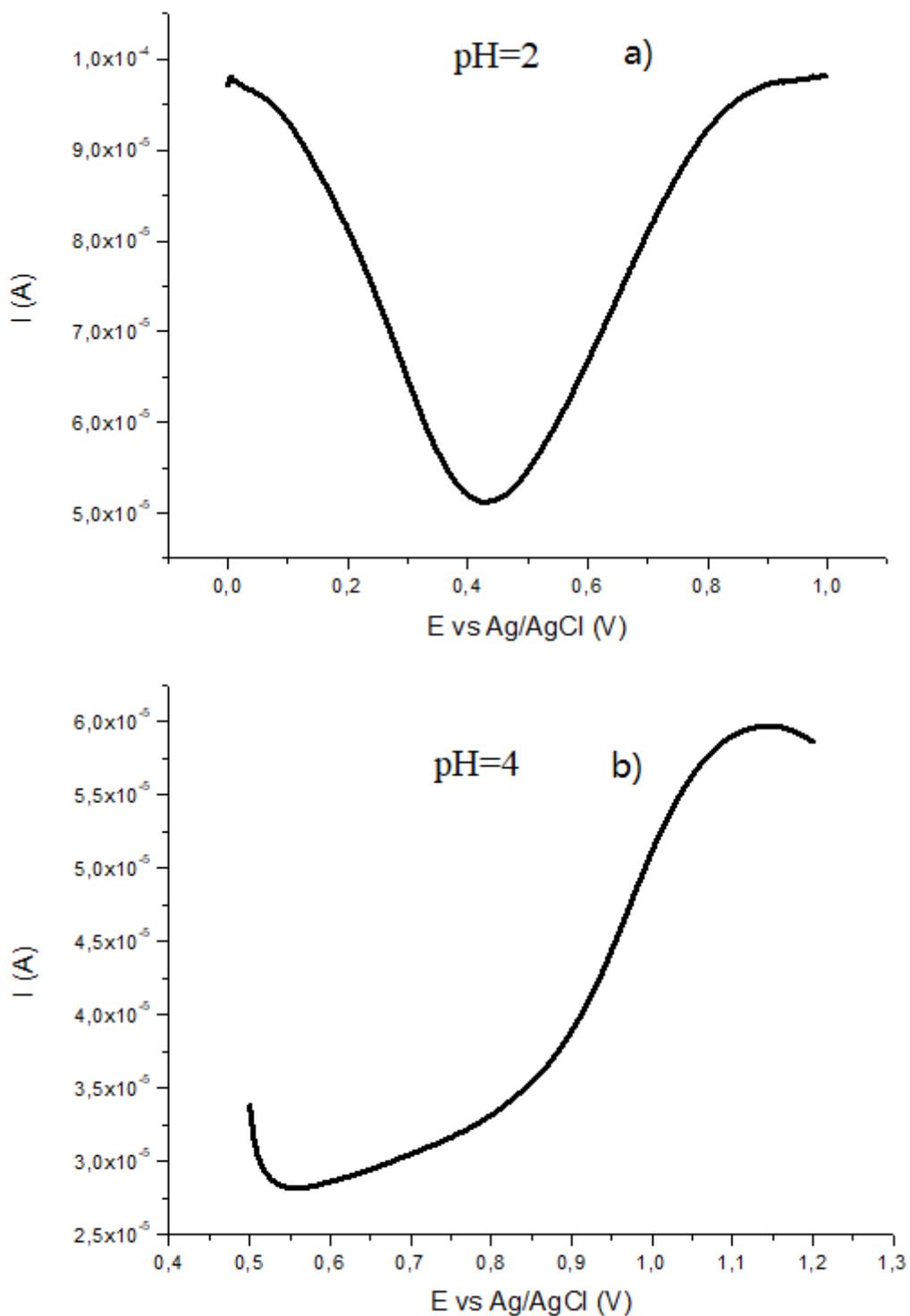
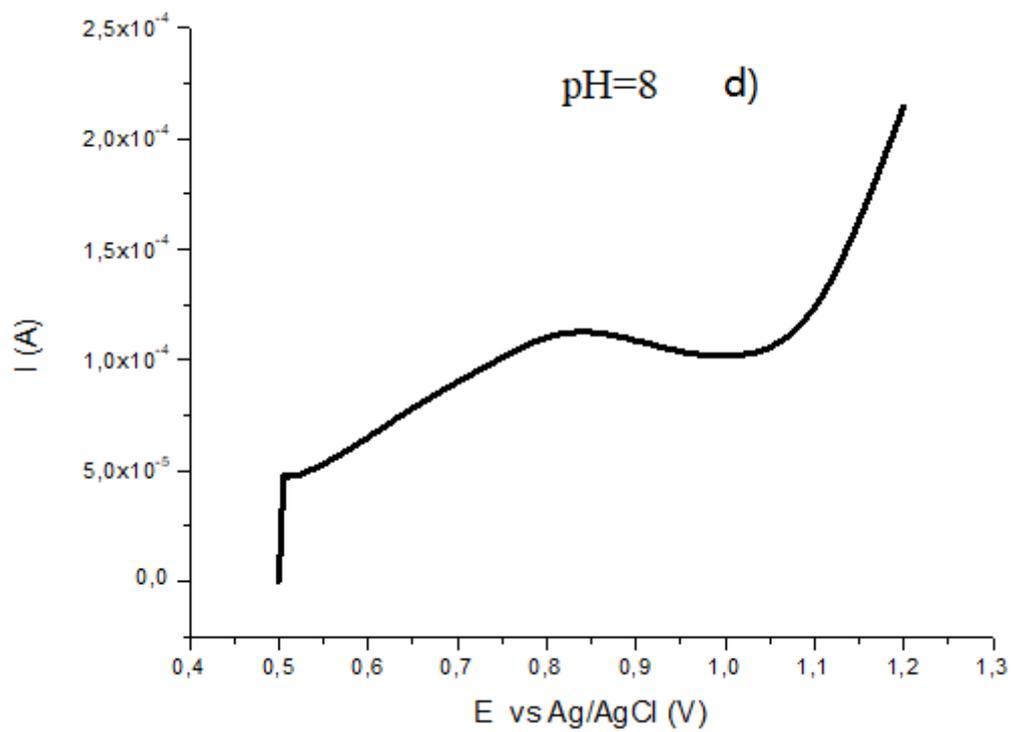
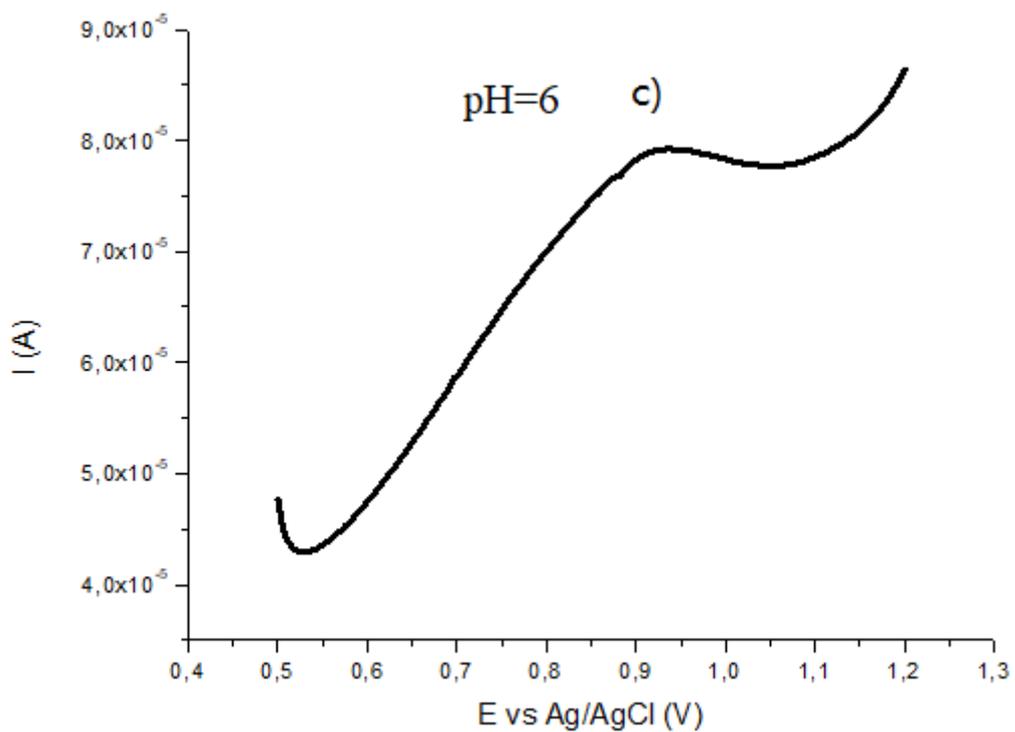


Figura 25. Imagem dos eletrodos após o processo de voltametria cíclica, (a) antes e (b) depois do experimento de voltametria. Autoria do autor.

Sendo assim, foram feitos mais 5 filmes sob o substrato de ITO para a análise de voltametria de pulso diferencial, empregando os mesmos valores de pH da voltametria

cíclica. O estudo das triplicatas sugere que os eletrodos não foram tão degradados na análise de pulso diferencial do que quando comparados à voltametria cíclica, possivelmente por haver um menor tempo de exposição à diferença de potencial aplicada. A Figura 26 sugere que a oxidação da amoxicilina ocorreu melhor em pH=8 devido ao maior sinal de corrente anódica gerado.





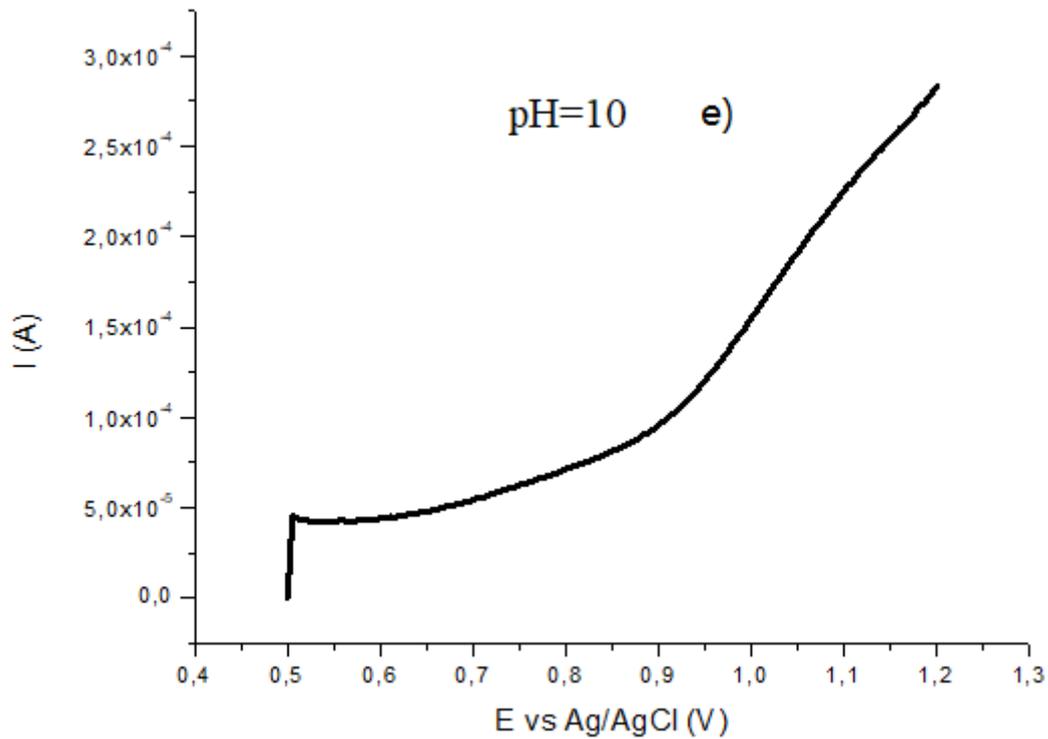


Figura 26. Voltamogramas por pulso diferencial do filme de CuO/RGO para detecção de amoxicilina, sob as mesmas condições experimentais detalhadas na Figura 25 variando o pH a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 e e) 10.

O valor de potencial de oxidação variou com a mudança de pH, uma vez que a oxidação do analito envolve a liberação de H^+ . Não houve detecção de pico anódico da amoxicilina nos valores de pH=2 e 10. Nós mudamos a faixa de varredura de potencial da primeira varredura para as demais para evitar que a oxidação do analito ocorresse fora do intervalo aplicado. A Figura 27 ilustra a queda de potencial bem como a evolução da corrente anódica em função do pH

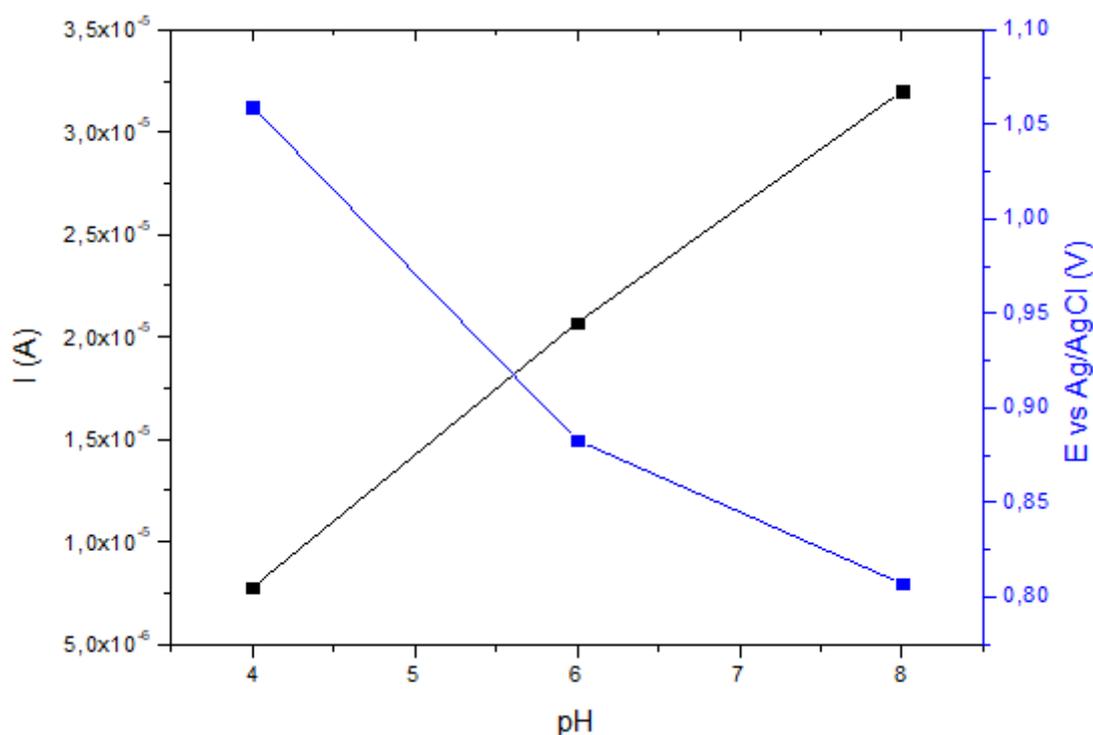


Figura 27. Curva do potencial de oxidação da amoxicilina e corrente anódica em função do pH.

Diversos fatores podem influenciar na oxidação do analito sob o eletrodo de trabalho empregado. A afinidade eletrônica da amoxicilina com o catalisador de cobre, por exemplo, pode promover processos de interação entre as espécies, o que pode ser tanto benéfico, facilitando a migração de elétrons entre as espécies, quanto causar prejuízos à análise, havendo adsorção na superfície do filme e bloqueando os sítios catalíticos das $np\text{-CuO}$, o que pode prejudicar varreduras seguintes. É necessário investigar em mais detalhes a interação entre o analito com o filme, por exemplo, por análise de FTIR (transformada de Fourier no infravermelho) para determinar se ocorre coordenações dos sítios metálicos com os grupos funcionais nucleofílicos do analito. Aumentar o valor de pH do meio não necessariamente continua melhorando o sinal da corrente catódica, uma vez que não foi possível oxidar o analito em $\text{pH}=10$ como ilustrado na Figura 27. É possível, por exemplo, que o cobre não seja mais capaz de exercer atividade catalítica sob valores elevados de pH, com a formação do hidróxido metálico [1,41] como observado na rota 1 da síntese, ou ainda, que a amoxicilina sofra alguma reação promovida por grupos hidroxila tornando-a incompatível com o nosso sensor, sendo necessário investigar em mais detalhes o mecanismo de reação deste processo redox.

A Figura 28 ilustra a curva analítica obtida para diferentes valores de concentração da amoxicilina por voltametria de pulso diferencial. Se observou um comportamento linear promissor da concentração do analito pela corrente anódica com o eletrodo de trabalho empregado. Para a curva de adição de padrão, é necessário medirmos a densidade de corrente J , isto é, dividir o valor de corrente anódica observada nos picos das varreduras de voltametria por pulso diferencial pela área superficial dos eletrodos, medidas com um paquímetro, que foram depositados os filmes, haja vista que apenas uma porção dos eletrodos é imersa nas suspensões, o que acaba produzindo filmes de maiores área superficiais do que outros.

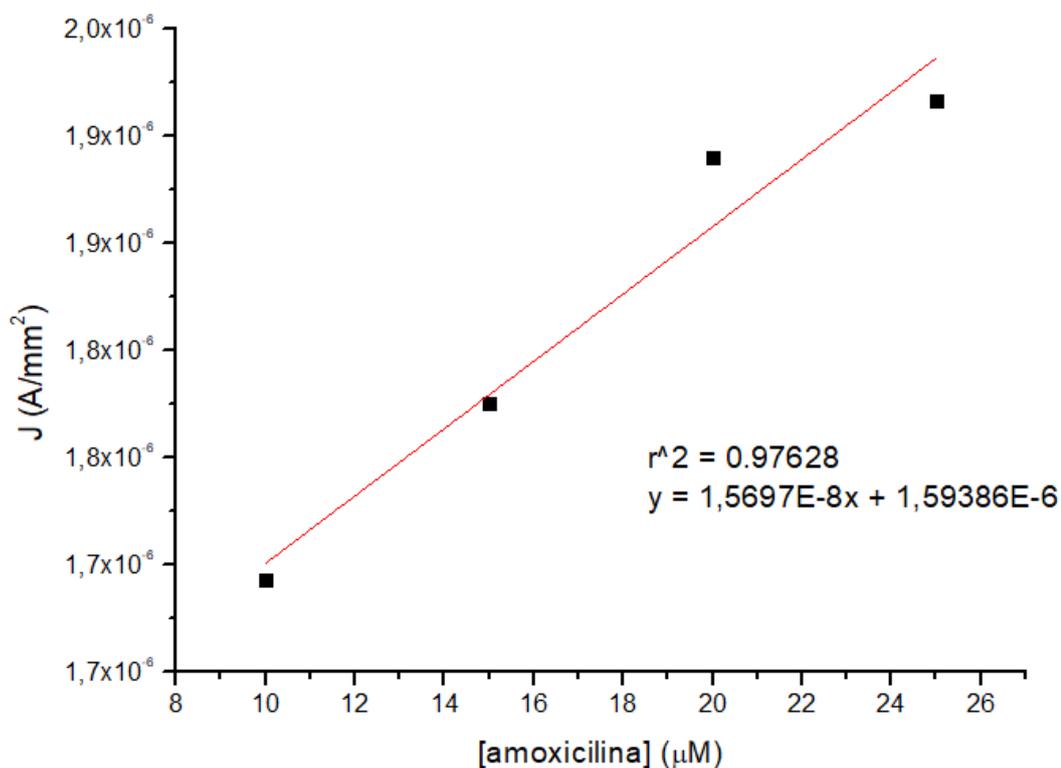


Figura 28: curva analítica da amoxicilina em PBS 0,1M em pH=8. Foram adicionadas 5 alíquotas de 25uL de uma solução de 50mL de amoxicilina 10mM.

6. Conclusões

O tratamento térmico aplicado na rota 1 formou nanopartículas de CuO que não podem ser dispersas em solução aquosa enquanto que na rota 2, executada em refluxo, foi mais eficiente nesse quesito. A formação de fase cristalina monoclinica de CuO foi possível em ambas as rotas. A suspensão coloidal apresentou um comportamento catiônico sendo, portanto, de possível uso numa deposição com nanomateriais aniônicos devido às interações eletrostáticas. As imagens de microscopia revelaram partículas cristalinas polidispersas de CuO em formato de bastão. O filme foi construído por uma série de deposições de bicamadas de suspensões de CuO/RGO. Para as análises de voltametria, foram depositadas 10 bicamadas em ITO (vidro condutor), enquanto para as de UV-Vis foram depositadas 20 bicamadas em quartzo. As análises de UV-Vis sugerem que os filmes conseguem adsorver nos substratos sólidos de ITO e quartzo. As análises de voltametria sugerem que o eletrodo de trabalho de CuO/RGO consegue aumentar a sensibilidade do ITO e oxidar a amoxicilina sob as condições de pH adequadas (4, 6 e 8) em PBS 0,1M, sendo considerado promissor para a sua detecção como ilustrado na curva analítica da Figura 28. À medida que as varreduras de potencial ocorriam, os eletrodos se degradavam, sendo possível se observar uma descoloração do filme de coloração marrom-escura depositada no ITO, sendo um fenômeno mais proeminente nas análises de voltametria cíclica. Não se foi possível oxidar a ampicilina e a tetraciclina por voltametria de pulso diferencial através do sensor de CuO/RGO construído nesse trabalho.

7. Referências

- [1]: Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., ... Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208–337. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.09.00
- [2]: Tiwari JN, Tiwari RN, Kim KS. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog Mater Sci* 2012;57:724–803.

- [3]: Singh, D. P., & Ali, N. (2010). Synthesis of TiO₂ and CuO Nanotubes and Nanowires. *Science of Advanced Materials*, 2(3), 295–335. doi:10.1166/sam.2010.1095
- [4]: Xu, L., Sithambaram, S., Zhang, Y., Chen, C.-H., Jin, L., Joesten, R., & Suib, S. L. (2009). Novel Urchin-like CuO Synthesized by a Facile Reflux Method with Efficient Olefin Epoxidation Catalytic Performance. *Chemistry of Materials*, 21(7), 1253–1259. doi:10.1021/cm802915m
- [5]: Rout, L., Sen, T. K., & Punniyamurthy, T. (2007). Efficient CuO-Nanoparticle-Catalyzed C-S Cross-Coupling of Thiols with Iodobenzene. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(29), 5583–5586. doi:10.1002/anie.200701282
- [6]: Singh, D. P., Neti, N. R., Sinha, A. S. K., & Srivastava, O. N. (2007). Growth of Different Nanostructures of Cu₂O (Nanowires, Nanocubes) by Simple Electrolysis Based Oxidation of Copper. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(4), 1638–1645. doi:10.1021/jp0657179
- [7]: Contaminants of Emerging Concern Including Pharmaceuticals and Personal Care Products. EPA, 1 set 2020. Disponível em: < <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em 20/10/2021.
- [8] Y. Luo. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2014, 473–474, 619–641. doi: [10.1016/j.scitotenv.2013.12.065](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065)
- [9]: P. Movalli, G. Duke, G. Ramello, R. Dekker, A. Vrezec, R. Shore, A. García-Fernández, C. Wernham, O. Krone, N. Alygizakis et al., Progress on bringing together raptor collections in Europe for contaminant research and monitoring in relation to chemicals regulation. *Environ. Sci. Pollut. R.* 2019, 26, 20132–20136. doi: [10.1007/s11356-019-05340-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05340-6)
- [10]: United States Environmental Protection Agency, 2021. Disponível em < <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 16, 10 2021.
- [11]: V. Dulio, B. van Bavel, E. Brorström-Lundén, J. Harmsen, J. Hollender, M. Schlabach, J. Slobodnik, K. Thomas, J. Koschorreck, Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations, *Environ Sci Eur* 2018, 30, 5. doi: [10.1186/s12302-018-0135-3](https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3).
- [12]: K. C. Machado, M. T. Grassi, C. Vidal, I. C. Pescara, W. F. Jardim, A. N. Fernandes, F. F. Sodr e, F. V. Almeida, J. S. Santana, M. C. Canela, C. R. O. Nunes, K.

- M. Bichinho, F. J. R. Severo. A preliminar nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Sci. Total Environ.* 2016, 572, 138-146. doi: [10.1016/j.scitotenv.2016.07.210](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210).
- [13]: C. D. Farto, G. B. A. Júnior, R. F. Sena, R. Rosenhaim, Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos, *Rev. Gest. Água Am. Lat.* 2021, 18, 1-19. doi: [.21168/rega.v18e6](https://doi.org/10.21168/rega.v18e6).
- [14]: S. Valsecchi, S. Polesello, M. Mazzoni, M. Rusconi, M. Petrovic, On-line sample extraction and purification for the LC–MS determination of emerging contaminants in environmental samples, *Trends Environ. Anal. Chem.* 2015, 8, 27-37. doi: [10.1016/j.teac.2015.08.001](https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.08.001).
- [15]: G. Hernandez-Vargas, J. E. Sosa-Hernández, S. Saldarriaga-Hernandez, A. M. Villalba-Rodríguez, R. Parra-Saldivar, H. M. N. Iqbal, Electrochemical Biosensors: A Solution to Pollution Detection with Reference to Environmental Contaminants, *Biosensors* 2018, 8, 29. doi: [10.3390/bios8020029](https://doi.org/10.3390/bios8020029).
- [16]: F. C. Moraes, B. Rossi, M. C. Donatoni, K. T. Oliveira, E. C. Pereira. Sensitive determination of 17 β - estradiol in river water using a graphene based electrochemical sensor. *Anal. Chim. Acta.* 2015, 881, 37- 43. doi: [10.1016/j.aca.2015.04.043](https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.043).
- [17]: A. Pavinatto, L. A. Mercante, C. S. Leandro, L. H. C. Mattoso, D. S. Correa . Layer-by-Layer assembled films of chitosan and multi-walled carbon nanotubes for the electrochemical detection of 17 α - ethinylestradiol. *J. Electroanal. Chem.* 2015, 755, 215-220. doi: [10.1016/J.JELECHEM.2015.08.002](https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2015.08.002).
- [18]: H. Fan, Y. Li, D. Wu, H. Ma, K. Mao, D. Fan, B. Du, H. Li, Q. Wei. Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets. *Anal. Chim. Acta* 2012, 711, 24-28. doi: [10.1016/j.aca.2011.10.051](https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.051).
- [19]: J. Yang, P. Wang, X. Zhang, K. Wu. Electrochemical Sensor for Rapid Detection of Triclosan Using a Multiwall Carbon Nanotube Film. *J. Agric. Food Chem.* 2009, 57, 9403–9407. doi: [10.1021/jf902721r](https://doi.org/10.1021/jf902721r).
- [20]: Åsbrink, S., & Norrby, L. J. (1970). A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(1), 8–15. doi:10.1107/s0567740870001838

- [21]: Forsyth J, Hull S. The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO. *J Phys: Condens Matter* 1991;3:5257–61. DOI: [10.14447/jnmes.v15i1.88](https://doi.org/10.14447/jnmes.v15i1.88)
- [22]: Yang, B. X.; Thurston, T. R.; Tranquada, J. M.; Shirane, G. (1989). Magnetic neutron scattering study of single-crystal cupric oxide. *Physical Review B*, 39(7), 4343–4349. doi:10.1103/PhysRevB.39.4343
- [23]: Poizot P, Hung C-J, Nikiforov MP, Bohannan EW, Switzer Ja. An electrochemical method for CuO thin film deposition from aqueous solution. *Electrochem Solid-State Lett* 2003;6:C21–5. DOI: [10.14447/jnmes.v15i1.88](https://doi.org/10.14447/jnmes.v15i1.88)
- [24]: Meyer B, Polity A, Reppin D, Becker M, Hering P, Klar P, et al. Binary copper oxide semiconductors: from materials towards devices. *Phys Status Solidi (b)* 2012;249:1487–509. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
- [25]: Wu D, Zhang Q, Tao M. LSDA+U study of cupric oxide: electronic structure and native point defects. *Phys Rev B* 2006;73:235206. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235206>
- [26]: Ghisen J. Electronic-structure of Cu₂O and CuO. *Phys Rev B* 1988;38:11322–30. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11322>
- [27] Ching W, Xu Y, Wong K. Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals. *Phys Rev B* 1989;40:7684–95. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7684>
- [28] Jayatissa AH, Guo K, Jayasuriya AC. Fabrication of cuprous and cupric oxide thin films by heat treatment. *Appl Surf Sci* 2009;255:9474–9. DOI: [10.1016/j.apsusc.2009.07.072](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.072)
- [29] Singh I, Bedi RK. Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO. *Appl Surf Sci* 2011;257:7592–9. DOI: [10.1016/J.APSUSC.2011.03.133](https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.03.133)
- [30] Banerjee aN, Kundoo S, Chattopadhyay KK. Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film by DC sputtering. *Thin Solid Films* 2003;440:5–10. DOI: [10.1016/J.APSUSC.2011.03.133](https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2011.03.133)
- [31] Ohya Y, Ito S, Ban T, Takahashi Y. Preparation of CuO thin films and their electrical conductivity. *Key Eng Mater* 2000;181–182:113–6. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663792877>

- [32] Zheng H, Ou JZ, Strano MS, Kaner RB, Mitchell A, Kalantar-zadeh K. Nanostructured tungsten oxide – properties, synthesis, and applications. *Adv Funct Mater* 2011;21:2175–96. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- [33] Serin T, Yildiz a, Horzum Sahin S, Serin N. Extraction of important electrical parameters of CuO. *Phys B: Condens Matter* 2011;406:575–8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.044>
- [34] Serin T, Yildiz a, Sahin SH, Serin N. Multiphonon hopping of carriers in CuO thin films. *Physica B* 2011;406:3551–5. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.01.118](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.118)
- [35] Boschloo G, Edvinsson T, Hagfeldt A. Dye-sensitized nanostructured ZnO electrodes for solar cell applications. In: Soga T, editor. *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Nagoya: Elsevier Science; 2007. p. 231 [chapter 8]. DOI: [10.1016/B978-044452844-5/50009-3](https://doi.org/10.1016/B978-044452844-5/50009-3)
- [36]: Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240. .
- [37]: Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *small*, 6(6), 711-723.
- [38]: Borges, J., & Mano, J. F. (2014). Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers. *Chemical reviews*, 114(18), 8883-8942. doi: <https://doi.org/10.1021/cr400531v>
- [39]: SHAW, Duncan J, *Introdução à Química de Colóides e de Superfícies*, primeira edição, São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1975.
- [40]: Simões, F. R., & Xavier, M. G. (2017). Electrochemical Sensors. *Nanoscience and Its Applications*, 155–178. doi:10.1016/b978-0-323-49780-0
- [41]: A.G.M da Silva, T. S. Rodrigues, A. L. A. Parussulo, E.G. Candido, R. S. Geonmonond, Hermi F. Brito, Henrique E. Toma, and Pedro H. C. Camargo*, Controlled synthesis of Nanomaterials at the Undergraduate Laboratory: Cu(OH)₂ and CuO Nanowires, *J. Chem. Edu.* 94 (2017) 743-750
- [42]: Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. Wiley-vch, 3rd edition, abril 2006.
- [43]: Azzouz, A., Kailasa, S. K., Kumar, P., Ballesteros, E., & Kim, K.-H. (2019). Advances in functional nanomaterial-based electrochemical techniques for screening of endocrine disrupting chemicals in various sample matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. doi:10.1016/j.trac.2019.02.017

[44]: Wang, Q., Xue, Q., Chen, T., Li, J., Liu, Y., Shan, X., ... Jia, J. (2021). Recent advances in electrochemical sensors for antibiotics and their applications. *Chinese Chemical Letters*, 32(2), 609–619. doi:10.1016/j.ccllet.2020.10.025