DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE FELTRO DE CARBONO MODIFICADOS COM NANO/MICROESTRUTURAS METÁLICAS DE COBRE E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA DETECÇÃO DE D-GLICOSE

Willian Iarocrinski (PIBIC/CNPq), Christiana Andrade Pessoa (Orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento Química.

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica, Físico Química Inorgânica
Palavras-chave: óxido de grafeno reduzido, nanopartículas de cobre, eletrodo de feltro de carbono

Resumo

Neste trabalho foi construído um sensor eletroquímico, usando feltro de carbono modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanopartículas de cobre (CuNps) ambos reduzidos com ácido ascórbico (AA). Todos parâmetros de obtenção tanto das CuNps como do rGO foram otimizados a partir do acompanhamento dos espectros de UV-VIS e RAMAN. Observou-se que a modificação do GF com o rGO e as CuNps, proporcionaram um aumento na cinética de transferência de elétrons do mesmo.

Introdução

A demanda no desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos, principalmente no controle de sua arquitetura molecular tem sido uma área científica muito ativa por décadas [1]. O grafeno (óxido de grafeno reduzido), é uma rede bidimensional de carbono sp^2. A presença de elétrons π no orbital 2pz confere uma melhora da condutividade em relação ao grafite [2]. A esfoliação do grafite para desempilhamento das folhas de grafeno seguido de redução química utilizando diversos agentes redutores, como Ácido Ascórbico (AA), tem sido amplamente estudado. Devido à alta condutividade, o grafeno tem sido frequentemente aplicado na confecção em sensores eletroquímicos.

As nanopartículas metálicas, devido ao seu tamanho e à alta área superficial possuem propriedades eletroquímicas incrementadas do que quando estão na escala macroscópica [3]. As nanopartículas de cobre (CuNps) podem sintetizadas diferentes rotas, utilizando-se como agente redutor, o AA. Estas como o grafeno quando adicionados aos sensores eletroquímicos atuam em sinergia com o material do eletrodo melhorando a suas respostas eletroquímicas.

Atendendo a demanda de desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos, neste trabalho foi realizada a construção e caracterização de um eletrodo de feltro de grafite (GF) modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO) e CuNps.

Material e Métodos

- ***Redução química do óxido de grafeno***

A redução do óxido de grafeno (GO) foi realizada a partir de uma solução de 10 μg mL^{-1} e 0,1 mmol L^{-1} de AA. Para a otimização do tempo de redução, a síntese foi acompanhada durante o intervalo de 1h a 5h por espectroscopia UV-VIS. Por fim, do mesmo modo foi otimizada a concentração do AA (de 6 mmol L^{-1} e 12 mmol L^{-1}) a partir da comparação dos espectros Raman.

Síntese de nanopartículas de cobre

Os parâmetros da reação de síntese das CuNps foram otimizados, avaliando-se diferentes concentrações do $CuSO_4.5H_2O$ (10, 30 e 50 mmol L^{-1}), influência do pH (pH=3, H_2SO_4 1 mmol L^{-1} e pH=11, NaOH 1 mmol L^{-1}) e concentração do AA (5% m/v, 10% m/v e 15% m/v). A estabilidade das CuNps foi avaliada na presença de

0%, 1%, 2% e 3% de quitosana como agente estabilizante. A quitosana foi adicionada juntamente com outros reagentes no início da reação para síntese das CuNps. Todos parâmetros citados foram otimizados utilizando UV-VIS, pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial ζ.

Construção do eletrodo modificado GF/CuNps

O GF foi cortado nas medidas 1,5*0,5 cm², lavado com isopropanol e clorofórmio. As CuNps foram adicionadas ao GF oxidado realizando 60 ciclos de voltametrias cíclicas (VC) de -0,5V a 0,8V com velocidade de varredura 100 mV em 0,1 mol L^{-1} de H_2SO_4 e por fim lavado com água destilada. Os eletrodos foram denominados como GF, GF/oxi-E(V)/CuNps e GF/oxi-$KMnO_4$/CuNps. Foi realizada VC, na ausência e presença GLC 10 mmol L^{-1}, em 10 ml de NaOH 0,1 mol L^{-1}, usando os eletrodos de referência de Ag/AgCl, o contra eletrodo de Pt e os eletrodos de trabalho (GF, GF/oxi-E(V)/CuNps e GF/oxi-$KMnO_4$/CuNps).

Construção e caracterização eletroquímica do eletrodo modificado GF/oxi-E(V)/CuNps/rGO

A construção do eletrodo GF/oxi-E(V)/CuNps/rGO foi realizada mergulhado o eletrodo GF/oxi-E(V)/CuNps em 1ml da suspensão do rGO durante 10 min e seco sob alta temperatura em uma chapa aquecedora. A caracterização eletroquímica foi realizada em $K_4[Fe(CN)_6]$ (1mmol L^{-1}) e $K_3[Fe(CN)_6]$ (1mmol L^{-1}) e 0,1 mol L^{-1} de KCl, por VC e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Resultados e Discussão

Redução química do óxido de grafeno

A reação de redução do GO a rGO foi acompanhada a partir da modificação nas intensidades das bandas características no UV-VIS, que ocorrem em 230 nm (banda K), devido às transições π-π* das duplas ligações entre os carbonos, e em 300 nm (banda R), das transições n-π das carbonilas presentes no GO [4]. Foi observado nos espectros de UV-VIS obtidos na otimização do tempo de redução uma diminuição da intensidade da banda K até 4h e depois de 5h obteve-se um aumento. Já para a banda R observou-se uma diminuição da intensidade, atingindo o menor valor após 5h de reação. Foi escolhido o tempo de 5h pois nesse tempo se tem a restauração parcial das duplas ligações entre carbonos da rede grafítica e a diminuição de grupos oxigenados sobre as folhas do rGO.

A concentração do AA foi otimizada (6 e 12 mmol L^{-1}) e acompanhou-se a partir dos espectros de RAMAN, os quais possibilitam verificar as mudanças estruturais que ocorrem após a redução do GO. Os materiais grafíticos absorvem em duas bandas bem específicas, a primeira é a banda G, ocorre em 1500-1600 cm^{-1} e deve-se a fônons de simetria E_{2g} no centro da primeira zona de Brillouin [5]. A outra banda é a banda D, a qual ocorre em 1330-1340 cm^{-1} e deve-se aos modos vibracionais dos anéis dentro da rede de grafeno [5]. A razão das intensidades das bandas D (I_D) e G (I_G), fornece uma estimativa da proporção de defeitos em comparação a quantidade de domínios grafíticos no material. O grafite apresenta maior intensidade na banda G pois a presença de defeitos é muito pequena, apresentando I_D/I_G= 0,0773. Para GO, a concentração de defeitos sobre as folhas de grafeno é muito grande, por isso a razão I_D/I_G= 0,8330. Quando se usa 6 mmol L^{-1} de AA para reduzir o GO, o rGO obtido apresentou I_D/I_G= 1,2229 e quando se adicionou 12 mmol L^{-1}, I_D/I_G= 1,4507. O aumento da I_D/I_G com o aumento da concentração de AA, ocorreu porque a razão intensidades das bandas D e G (ID/ IG) é inversamente proporcional ao tamanho médio dos domínios sp^2. Isto sugere que domínios menores sp^2 no plano são formados durante a redução de GO que também indica

ISSN 1676-0093

uma redução efetiva de GO, por isso foi escolhido a concentração de 12 mmol L^{-1} de AA.

Síntese de nanopartículas de cobre

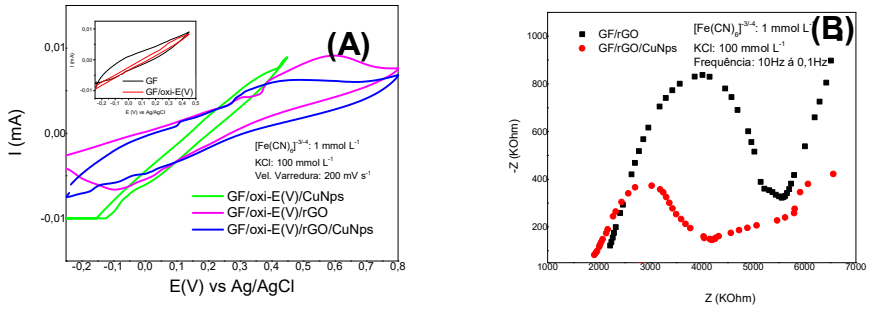
Para redução das CuNps, os parâmetros foram otimizados, mantendo-se a temperatura em 65 ºC. A concentração do ions Cu^{2+}, foi variada em 10 mmol L^{-1}, 30 mmol L^{-1} e 50 mmol L^{-1}, e as mudanças observadas a partir dos espectros de UV-VIS, acompanhando-se a banda em 225 nm referente ao AdhA. Ao utilizar [AA]=10 mmol L^{-1} e 30 mmol L^{-1}, não se constatou mudança nesta banda, já ao utilizar [AA]= 50 mmol L^{-1}, a absorção foi maior que as demais, indicando maior concentração das CuNps. Nesta concentração, o valor de raio hidrodinâmico (70,46 nm) foi menor quando comparado ao obtido para as demais concentrações (708,2 nm e 128,4 nm). Desta forma, a concentração escolhida foi de 50 mmol L^{-1}. A partir dos valores de potencial ζ pode-se observar, no entanto, que as CuNps formadas não são estáveis. Foi também influência do pH, em meio ácido (H_2SO_4 1 mmol L^{-1}) e em meio alcalino (NaOH 1 mmol L^{-1}). Uma maior absorbância da banda relacionada ao AdhA foi observada em pH=11. Este resultado pode ser explicado pela desprotonação completa do AA, que ocorre pH= 10,5. Porém houve um aumento de cerca de dez vezes no raio hidrodinâmico das CuNps neste pH alcalino (702,7 nm) com relação ao pH ácido (1424 nm). Outro parâmetro a ser otimizado foi a concentração do agente redutor, o AA, cujas concentrações foram variadas em 5% m/V, 10% m/V e 15% m/V. A absorbância da banda em 225 nm no espectro de UV-VIS é maior quando se usa AA 10% m/v do que quando se usa 15% m/v. Uma explicação plausível é maior disponibilidade de sítios onde as partículas de cobre podem acomodar-se entre as ligações de hidrogênio e reduzir-se. Apesar de terem sido otimizadas as condições de obtenção das CuNps, foi observado a partir de resultados de potencial ζ a baixa estabilidade das mesmas. Desta forma, foram realizadas novas sínteses, nas condições otimizadas, utilizando-se a quitosana, como agente estabilizante. Esta é um polissacarídeo com um grupo amina, que segundo Franconetti [6] possui a capacidade de aumentar a estabilidade das partículas de cobre em solução. Para tal estudo foram estudadas as seguintes concentrações de quitosana: 0%, 1% m/v, 2% m/v e 3% m/v. Os resultados obtidos com o potencial ζ mostram que quando se usa 1% m/v de quitosana se tem uma partícula carregada negativamente e com maior estabilidade (-22,5 mV) quando comparada a mesma na ausência da quitosana (-2,63 mV).

Construção e caracterização eletroquímica do eletrodo modificado GF/CuNps

Após a preparação das CuNps e do grafeno reduzido, o objetivo final seria a imobilização destes materiais em feltro de carbono (GF) e aplicação para a determinação de glucose (GLC). Os voltamogramas obtidos para o GF na ausência e presença de 10 mmol L^{-1} de GLC não apresentaram sinal redox antes e após a adição de GLC. No entanto, após a imobilização das CuNps sobre o GF, estas lixiviaram para a solução do eletrólito. Para contornar a baixa estabilidade das CuNps sobre o GF foram formados ligações químicas, entre os grupos funcionais presentes no eletrodo GF e as CuNps. As modificações sobre GF foram realizadas, porém não houve sucesso na detecção de GLC, pois as CuNps continuaram a lixiviar para a solução. Apesar do procedimento experimental adotado para modificação do eletrodo de GF não apresentaram êxito na detecção de GLC, usou-se o eletrodo GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/CuNps, por ser de fácil construção, e adicionado o rGO e então analisado por VC e EIE em solução de $[Fe(CN)_6]^{3-}$/ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ de modo a comprovar a modificação do GF. Foram obtidos voltamogramas dos eletrodos GF (fig. 1A), GF/oxi-E(V), GF/(oxi-(V)/EDC-

NHS)/CuNps, GF/rGO e GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/CuNps/rGO em 1 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ e observado um aumento na resposta de corrente quando adicionado o rGO (Ipa=2,83mA) e CuNps em relação aos demais (Ipa=0 mA e 1,92 mA). Em seguida foi realizado a EIE, o diagrama de Nyquist (fig. 1B) obtido para os eletrodos GF/rGO e GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/CuNps/rGO, e pode ser observado que estes apresentaram o semicírculo bem definido, resultante da resistência de transferência de carga (Rct) seguido por uma região linear. O R_{ct} do eletrodo GF/oxi-E(V)/rGO foi de 2505,60 Ω e para o eletrodo GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/rGO/CuNps o R_{ct} obtido foi de 1308,75 Ω, que se deve a maior facilidade de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução proporcionada pelas CuNps.

Figura 1: Voltamogramas dos eletrodos **(A)** GF, GF/oxi-E(V), GF/oxi-E(V)/CuNps, GF/oxi-E(V)/rGO e GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/CuNps; **(B)** Diagrama de Nyquist dos eletrodos GF/oxi-E(V)/rGO e GF/(oxi-E(V)/EDC-NHS)/CuNps



Conclusão

A redução do GO foi realizada utilizando o AA, usando uma solução de 10% m/v durante curto período de tempo 5h se comparado com demais procedimentos relatados na literatura. Os parâmetros de obtenção das CuNps foram otimizados (como o pH e concentração do AA), no entanto, para uma maior estabilidade das CuNps foi necessário a adição de quitosana 1% m/V. Apesar do eletrodo modificado com rGO e CuNps não ter apresentado sinal redox referente a GLC, a partir de estudos de VC e EIE foi observado um aumento de corrente e diminuição da R_{ct} em relação ao eletrodo não modificado, o que demonstra que este apresenta potencial aplicação na construção de sensores eletroquímicos.

Agradecimentos

Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Complexo de Laboratórios multiusuários (C-Labmu)

Referências

[1] Morrin, A.; Sensors | Chemically Modified Electrodes, Encyclopedia of Analytical Science, 3rd edition, Vol. 9, 2019, p. 161-171;

[2] Lee, H. C.; et al; Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, **RSC Adv**.,Vol. 7, 2017, p. 15644

[3] Shetti. N; et al; A novel biosensor based on graphene oxide-nanoclay hybrid electrode for the detection of Theophylline for healthcare applications, **Microchemical Journal**, Vol.149, 2019, p.103985;

[4] Kanishka, K., et al; Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid, **Applied Surface Science**, Vol.447, 2018, p. 338-346;

[5] Hao, Y.; et al; Probing layer number Stackig order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. **Small**, Vol. 6, 2010, p.195-200;

[6] Franconetti, A.; et al; Chitosan as a capping agent: Insights on the stabilization of gold nanoparticles, **Carbohydrate polymers**, Vol. 207, 201, p.806-814;