



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

SANNAH KARLA DA COSTA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE  
ZnO/rGO PARA DETECÇÃO NÃO ENZIMÁTICA E  
FOTOELETROQUÍMICA DE GLICOSE**

---

Londrina  
2021

SANNAH KARLA DA COSTA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE  
ZnO/rGO PARA DETECÇÃO NÃO ENZIMÁTICA E  
FOTOELETROQUÍMICA DE GLICOSE**

Dissertação apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina  
2021

**Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, a partir do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL.**

Santos, Sannah Karla da Costa.

Síntese e Caracterização de Eletrodos de ZnO/rGO para Detecção Não Enzimática e Fotoeletroquímica de Glicose / Sannah Karla da Costa Santos. – Londrina, 2021.

80 f.: il.

Orientador: Luiz Henrique Dall’Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Quantificação de glicose - Tese.
2. Semicondutor - Tese.
3. Fotoeletrocatalise - Tese.
4. Diabetes Mellitus - Tese. I. Dall’Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

SANNAH KARLA DA COSTA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE  
ZnO/rGO PARA DETECÇÃO NÃO ENZIMÁTICA E  
FOTOELETROQUÍMICA DE GLICOSE**

Dissertação apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profª. Dra. Roberta Antigo Medeiros  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 19 de março de 2021.

Dedico este trabalho:

- A Deus, por não me desamparar, e por me fortalecer nos momentos mais difíceis.
- A minha querida mãe e ao meu querido pai, que são exemplos de muitas lutas e vitórias, pelo o imenso amor e apoio na minha trajetória educacional, amo muito vocês;
- Aos meus irmãos, Lunnah e Sávio, pelo o grande amor que temos um pelo outro, por nossa união e cuidado, amo vocês;
- A minha amada sobrinha Liz Maya que representa para mim, o amor mais puro entre todos.

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, por toda sua compreensão, empatia e alguns sermões merecidos, por todos os seus ensinamentos que com certeza contribuíram imensamente para o meu desenvolvimento científico e acima de tudo por sua amizade;
- Aos meus pais Myllah e Francisco e aos irmãos Lunnah e Sávio, por todo apoio e beneficência mesmo nos momentos mais difíceis para que eu pudesse conquistar o meu o sonho, e principalmente pela união, amor e carinho;
- Ao meu amado Lucas Tavares, por ser a pessoa que faz meus dias e horas mais felizes, por nosso companheirismo, amor e por todo apoio;
- Aos meus sogros e cunhados, por todo apoio, acolhimento e amor, em especial ao Luan Victor por alegrar o meu ser com suas brincadeiras;
- Aos professores do programa de pós-graduação em química, Maria Josefa, Mariana, Roberto, Roberta, Ieda, Camara, Mário e César Tarley, sou grata tanto aos que forma integral ou mesmo parcial contribuíram para o meu aprendizado;
- Aos membros da secretária de pós graduação do CCE, Anderson, Lúcia, Cibele e em especial a Regina Braga, por ter me conduzido ao caminho certo, por sua doçura e profissionalismo, muito obrigada Regina, sou grata por tudo;
- Ao Dr. Paulo Rogério do departamento de Física, por suas contribuições nas análises de DRX e interpretações de dados;
- Ao Osvaldo Capelo, técnico do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) pelas análises e discussões;
- As técnicas do laboratório multiusuário de espectroscopia Natalia e Aline pelo grande apoio nas realizações das caracterizações dos materiais;
- Aos companheiros do laboratório de eletroquímica e matérias (LEMA), Wallace, Kelly, Guilherme, Júlia Helena, Daina e ao Luan por sua amizade, respeito e por suas desmedidas contribuições neste trabalho;
- Ao meu querido amigo Lucas Maia que considero um irmão, por seus conselhos, afeto, carinho, brincadeiras e por ter me mostrado a luz nos momentos difíceis;
- Aos amigos que ganhei no mestrado Leticia, Flávia, Ingrid, Simone, Marcela, Jackson, Max e Murilo, pela amizade e carinho;

- A minha família e a todos as pessoas que amo aqui não citadas.

*"Me ensinaram que o caninho do progresso não era rápido nem fácil."*

*Marie Curie*

*"Não é preciso entrar para a história  
para fazer um mundo melhor."*

*Mahatma Gandhi*

SANTOS, Sannah Karla da Costa. **Síntese e caracterização de eletrodos de ZnO/rGO para detecção não enzimática e fotoeletroquímica de glicose.** 2021. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## RESUMO

O diabetes mellitus tipo 2 se tornou uma das doenças crônicas mais diagnosticadas no mundo, por isso a sua quantificação se tornou muito importante para o monitoramento dos níveis de açúcar no sangue. A oxidação direta da molécula de glicose utilizando materiais semicondutores, pode eliminar processos complexos de sensores que fazem uso de enzimas para a quantificação indireta deste analito. A detecção fotoeletrocatalítica, por exemplo, demonstra grande potencial por promover a separação de cargas ( $e^-/h^+$ ) de maneira eficiente, baixo custo e rapidez de resposta. Baseado nos argumentos, o presente trabalho busca sintetizar e caracterizar eletrodos compósitos de óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido por eletrodeposição para o estudo da oxidação não enzimática e fotoeletrocatalítica de glicose. Além disso, o trabalho visa suprir as desvantagens encontradas em dispositivos que envolvem enzimas como a instabilidade, ocasionada por mudanças na temperatura, pH e custo elevado de produção. Neste trabalho, foram desenvolvidos eletrodos (sensores) fotoeletroquímicos de óxido de zinco (ZnO) eletrodepositados com óxido de grafeno reduzido (rGO), para o estudo da oxidação não enzimática e fotoeletroquímica de glicose. Optou-se por utilizar o óxido de zinco (ZnO) semicondutor do tipo n por ser um material estável, não tóxico e por possuir propriedades óticas e óxido de grafeno como co-catalisador, por exercer importante função para a melhoria da atividade fotocatalítica de semicondutores. uma solução precursora de  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$   $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{Na}(\text{NO}_3)$   $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada, a eletrodeposição do óxido de zinco ocorreu por cronoamperometria no modo galvanostático, aplicando-se uma corrente de  $-0,001 \text{ A}$  por 1200 segundos, que contribuiu para a formação do hidróxido de zinco  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Em seguida, os eletrodos eletrodepositados com  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  foram calcinados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora para serem convertidos em ZnO. O óxido de grafeno foi sintetizado inicialmente pelo método de Hummers e reduzido por cronoamperometria no modo galvanostático, aplicando-se uma corrente de  $-0,001 \text{ A}$  por 600 segundos. Durante os ensaios eletroquímicos para quantificação da glicose, o eletrodo que obteve maior desempenho analítico faixa linear ( $0,5 - 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), reprodutibilidade, sensibilidade e ( $R^2 = 0,986$ ), foi o eletrodo compósito de Aço304/ZnO,rGO, no entanto, esse mesmo eletrodo apresentou baixa sensibilidade ( $S = 1,26 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ ), o que indica uma baixa eficiência para quantificação da molécula de glicose. A resposta fotoeletrocatalítica para o eletrodo compósito Aço304/ZnO/rGO na presença de luz UV foi superior as respostas obtidas pelo método eletroquímico. O eletrodo de Aço304/ZnO/rGO apresentou uma ampla faixa de detecção ( $0,5 - 8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), maior reprodutibilidade, sensibilidade ( $S = 5,41 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ ) e coeficiente de correlação  $R^2 = 0,997$ . Os testes foram realizados por voltametria cíclica na faixa de potencial de  $+0,2 \text{ V}$  a  $+0,9 \text{ V}$ , em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,0$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** quantificação de glicose; semicondutor; fotoeletrocatalise; diabetes mellitus.

SANTOS, Sannah Karla da Costa. **Synthesis and characterization of ZnO/rGO electrodes for non-enzymatic and photoelectrochemical detection of glucose.** 2021. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

## ABSTRACT

Type 2 diabetes mellitus has become one of the most diagnosed chronic diseases in the world, so its quantification has become very important for monitoring blood sugar levels. Direct oxidation of the glucose molecule using semiconductor materials can eliminate complex sensor processes that use enzymes for the indirect quantification of this analyte. Photoelectrocatalytic detection, for example, shows great potential for promoting the separation of charges ( $e^-/h^+$ ) efficiently, with low cost and quick response. Based on these arguments, the present work seeks to synthesize and characterize composite electrodes of zinc oxide and graphene oxide reduced by electrodeposition for the study of non-enzymatic and photoelectrocatalytic glucose oxidation. In addition, the work aims to overcome the disadvantages found in devices that involve enzymes such as instability, caused by changes in temperature, pH and high production cost. In this work, photoelectrochemical zinc oxide (ZnO) electrodes (sensors) electrodeposited with reduced graphene oxide (rGO) were developed for the study of non-enzymatic and photoelectrochemical glucose oxidation. It was chosen to use the n-type zinc oxide (ZnO) semiconductor because it is a stable, non-toxic material and because it has optical properties and graphene oxide as a co-catalyst, because it plays an important role in improving the photocatalytic activity of semiconductors. A precursor solution of  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  0.1 mmol L<sup>-1</sup> and  $Na(NO_3)$  0.5 mmol L<sup>-1</sup> was prepared, the zinc oxide electrodeposition occurred by chronoamperometry in the galvanostatic mode, applying a current of -0.001 A for 1200 seconds, which contributed to the formation of zinc hydroxide  $Zn(OH)_2$ . Then, electrodes electrodeposited with  $Zn(OH)_2$  were calcined at 400 °C for 1 hour to be converted into ZnO. Graphene oxide was initially synthesized by the Hummers method and reduced by chronoamperometry in the galvanostatic mode, applying a current of -0.001 A for 600 seconds. During the electrochemical tests for quantification of glucose, the electrode that obtained the highest analytical performance in the linear range (0.5 - 4.0 mmol L<sup>-1</sup>), reproducibility, sensitivity and ( $R^2 = 0.986$ ) was the composite electrode of Steel304/ZnO /rGO, however, this same electrode had low sensitivity ( $S = 1.26 \mu A \text{ mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ ), which indicates a low efficiency for quantification of the glucose molecule. The photoelectrocatalytic response for the Aço304/ZnO/rGO composite electrode in the presence of UV light was superior to the responses obtained by the electrochemical method. The 304/ZnO/rGO Steel electrode presented a wide detection range (0.5 – 8.0 mmol L<sup>-1</sup>), greater reproducibility, sensitivity ( $S = 5.41 \mu A \text{ mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ ) and coefficient of correlation  $R^2 = 0.997$ . The tests were performed by cyclic voltammetry in the potential range from +0.2 V to +0.9 V, in a 0.1 mol L<sup>-1</sup> phosphate buffer solution, pH = 7.0 and scan speed of 50 mV s<sup>-1</sup>.

**Key words:** glucose quantification; semiconductor; photoelectrocatalysis; diabetes mellitus.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – A figura apresenta os isômeros da glicose  $\gamma$ -D,  $\alpha$ -D e  $\beta$ -D em cadeia aberta e em formas de cadeira e suas respectivas percentagens. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018). ..... 22
- Figura 2** – A figura apresenta uma fonte reconhedora de espécies químicas, um transdutor de conversão de sinal químico em sinal mensurável e um comunicador. .... 25
- Figura 3** – A figura apresenta o mecanismo de quimissorção da oxidação da glicose na superfície de um eletrodo metálico. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018). ..... 30
- Figura 4** – A figura apresenta o processo global de oxidação de glicose. A reação procede de D-glicose em D-gluconolactona via lenta abstração de hidrogênio e oxidação, seguida por rápida hidrólise em ácido glucônico. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018) ..... 31
- Figura 5** – A figura é uma ilustração do modelo óxido hidratado. Aqui é demonstrado como os processos de oxidação e redução são catalisados na superfície do metal, onde  $M^*$  representa o sítio de adsorção do metal redutor, e  $M[OH]_{ads}$  representa o radical hidróxido adsorvido. Adaptado Compton; Toghil, 2010 (COMPTON; TOGHILL, 2010). ..... 32
- Figura 6** – A figura apresenta o esquema representativo dos fenômenos fotoeletroquímicos envolvendo o processo de fotoeletrocatalise. Adaptado Neto, 2015. (NETO, 2015). ..... 33
- Figura 7** – A figura apresenta a estrutura cristalina de ZnO. Em (a) estrutura cristalina de fase cúbica de face centrada, (b) Blenda de Zinco e (c) representa a célula unitária da fase wurtzita. Adaptado Sirelkhatim, Amna. 2015. (ÖZGÜR et al., 2005; SIRELKHATIM et al., 2015). ..... 35
- Figura 8** – A figura apresenta a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco, também conhecido como wurtzita. As esferas amarelas correspondem aos átomos de zinco e as esferas cinzas são representações dos átomos de oxigênios. Adaptado Campos, Luiz. 2014. (CAMPOS, 2014)..... 36
- Figura 9** – A figura apresenta a estrutura do geométrica do grafeno e alótropos do carbono formados a partir do grafeno. Adaptado Villar; Segundo, 2016 (VILAR; SEGUNDO, 2016) ..... 38

<b>Figura 10</b> – A figura faz um comparativo entre a energia de band gap do grafeno e o de materiais metálicos, semicondutores e isolantes. Adaptado Gonzales et. al 2010 (GONZALES; HERNANDEZ; GUINOA, 2010)....	39
<b>Figura 11</b> – A figura apresenta a incidência de um feixe de raio X em que planos atômicos são difratados conforme a Lei de Bragg. Adaptado Skoog, 2002. (SKOOG; HOOLER; A, 2002).....	40
<b>Figura 12</b> – A figura apresenta um diagrama dos componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Adaptado Inkson, B. J. 2016. (INKSON, 2016). ....	41
<b>Figura 13</b> – Na figura são apresentados o princípio da voltametria com varredura linear: a) Variação do potencial em função do tempo, b) variação da corrente em função do tempo. Adaptado Pacheco, Wagner, 2013. (PACHECO et al., 2013) .....	44
<b>Figura 14</b> – A figura apresenta a técnica voltametria cíclica. Em a) aplicação do potencial na voltametria cíclica em função do tempo e b) perfil do voltamograma cíclico. Adaptado (CAMPESTRINI, 2010; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015). ....	45
<b>Figura 15</b> – Na figura é apresentado o substrato de aço inox 304 recortado em dimensões (3x1cm). A área delimitada em 1 cm <sup>2</sup> foi utilizada para as eletrodeposições dos materiais. ....	49
<b>Figura 16</b> – A figura apresenta o espectro de emissão da lâmpada UV e região aproximada de absorção dos eletrodos preparados. ....	51
<b>Figura 17</b> – Na figura são apresentados os difratogramas de raio X para as amostras eletrodepositadas: (a) Aço/ZnO/rGO, (b) Aço304/ZnO e (c) Aço304/rGO. ....	53
<b>Figura 18</b> – Na figura são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Em (a) superfície do substrato eletrodepositado, e amostras de ZnO (b), rGO (c) e ZnO/rGO (d) sob o substrato de aço 304. ....	54
<b>Figura 19</b> – Na figura são apresentados os espectros por refletância difusa das amostras Aço304/ZnO e Aço304/ZnO/rGO. ....	55
<b>Figura 20</b> – Na figura é apresentada a curva de polarização linear do aço inoxidável 304, em solução eletrolítica de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 5,94, velocidade de varredura de 1 mV s <sup>-1</sup> . ....	56

- Figura 21** – Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 3,5 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e,(b) curva analítica para a quantificação de glicose ..... 58
- Figura 22** – A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. .... 58
- Figura 23** – Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 3,0 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose.. ..... 59
- Figura 24** – A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/rGO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. .... 60
- Figura 25** – Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 4,0 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose ..... 61
- Figura 26** – A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. .... 61
- Figura 27** – Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 3,5 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose.. ..... 63
- Figura 28** – A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do

	eletrodo em 3,0 mmol L <sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. ....	63
<b>Figura 29</b>	– Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 5,0 mmol L <sup>-1</sup> ), em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> ; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose.. ....	64
<b>Figura 30</b>	– A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/rGO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L <sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. ....	65
<b>Figura 31</b>	– Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO/rGO: (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 8,0 mmol L <sup>-1</sup> ), em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> ; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose. ....	66
<b>Figura 32</b>	– A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L <sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas. ....	67
<b>Figura 33</b>	– Respostas voltamétricas para o teste de interferentes no sensor de Aço304/ZnO/rGO, na presença de luz UV. Medidas realizadas em (+0,2 a +0,9 V vs. Ag/AgCl) com adições de 4,0 mmol L <sup>-1</sup> de glicose; 7,7 μmmol L <sup>-1</sup> de frutose; 0,42 mmol L <sup>-1</sup> de ácido úrico e 3,33 mmol L <sup>-1</sup> , em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0). ....	69

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – A tabela apresenta o ranking dos países que apresentam os maiores índices populacionais de risco envolvendo o Diabetes Mellitus. Adaptado NAM HAM, 2017 (NAM HAM, 2017)..... 24
- Tabela 2** – A tabela mostra as enzimas que são empregadas na construção de biossensores baseados no princípio de inibição enzimática, nome sistemático e reações catalisadas. Adaptado (FERRI; KOJIMA; SODE, 2011; MAQUES; YAMANAKA, 2008) ..... 28
- Tabela 3** – Na tabela são apresentados os valores de faixa linear (FL), limite de detecção (LD) e sensibilidade para a determinação eletroquímica de D-glicose por meio de voltametria cíclica (50 mV s<sup>-1</sup>) em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 em um potencial aplicado de +0,8 V vs. Ag/AgCl usando diferentes eletrodos modificados. .... 62
- Tabela 4** – Na tabela são apresentados os valores de faixa linear (FL), limite de detecção (LD) e sensibilidade para a determinação fotoeletroquímica de D-glicose por meio de voltametria cíclica (50 mV s<sup>-1</sup>) em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 em um potencial aplicado de +0,8 V vs. Ag/AgCl usando diferentes eletrodos modificados. .... 67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Conduction Band (banda de condução);
DRX	X-ray diffraction (Difratometria de Raios X);
Eg	Energia de band gap;
eV	Elétrons volts;
GO	Óxido de grafeno
j	Densidade de corrente;
rGO	Óxido de grafeno reduzido
R2	Coefficiente de correlação;
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV)
UV-vis	Ultravioleta-visível;
VB	Valence Band (banda de valência);
$\gamma$ -D	Gama Dextrogiro
$\alpha$ -D	Alfa Dextrogiro
$\beta$ -D	Beta Dextrogiro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1	D-GLICOSE .....	22
2.2	DIABETES MELLITUS .....	23
2.3	SENSOR QUÍMICO .....	25
2.4	DETECÇÃO DE GLICOSE .....	25
2.4.1	Detecção de Glicose Enzimática .....	26
2.4.2	Detecção de Glicose Não Enzimática .....	28
2.5	SEMICONDUCTORES APLICADOS A FOTOELETROCATÁLISE .....	32
2.6	DETECÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE GLICOSE .....	33
2.7	ÓXIDO DE ZINCO (ZNO) .....	34
2.7.1	Eletrodeposição de Filmes Finos .....	36
2.8	GRAFENO .....	37
2.9	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETRODOS .....	39
2.9.1	Difração de Raios X – DRX .....	39
2.9.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	41
2.9.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa .....	42
2.9.4	Voltametria Linear .....	44
2.9.5	Voltametria Cíclica .....	44
2.9.6	Cronoamperometria .....	46
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	47
3.1	GERAL .....	47
3.2	ESPECÍFICOS .....	47
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	48
4.1	MATERIAIS .....	48
4.2	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO (GO) .....	48
4.3	PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE AÇO INOX 304 .....	49
4.4	PREPARO DOS ELETRODOS POR ELETRODEPOSIÇÃO .....	49
4.4.1	Eletrodos de ZnO (Aço304/ZnO) .....	49

4.4.2	Eletrodos de ZnO/rGO (Aço304/ZnO/rGO) .....	50
4.5	SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO SALINO .....	50
4.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....	51
4.7	MEDIDAS FOTOELECTROCATALÍTICAS .....	51
4.8	LIMITE DE DETECÇÃO .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCURSÕES</b> .....	<b>52</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ELETRODOS .....	52
5.1.1	Difração de Raios X – DRX .....	52
5.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	54
5.1.2.1	Eletrodos de ZnO, rGO e ZnO/rGO .....	54
5.1.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa .....	55
5.1.3.1	Eletrodos de ZnO, rGO e ZnO/rGO .....	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS .....	56
5.2.1	Voltametria Linear .....	56
5.3	QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA E NÃO ENZIMÁTICA DE GLICOSE .....	57
5.3.1	Eletrodo de Aço304/ZnO .....	57
5.3.2	Eletrodo de Aço304/rGO .....	59
5.3.3	Eletrodo Compósito de Aço304/ZnO/rGO .....	60
5.4	QUANTIFICAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA E NÃO ENZIMÁTICA DE GLICOSE .....	62
5.4.1	Eletrodo de Aço304/zno .....	62
5.4.2	Eletrodo de Aço304/rgo .....	64
5.4.3	Eletrodo Compósito de Aço304/ZnO/rGO .....	65
5.4.4	Teste de Interferência .....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das maiores preocupações em relação à saúde pública, é o alto índice de diagnósticos originados pelo diabetes mellitus do tipo 2. O diabetes é um distúrbio metabólico que causa a insuficiência do hormônio insulina produzido no pâncreas, ocasionado pelo o aumento da concentração de glicose no sangue (ZAPPAS; GRANGER, 2017). Quantificar a de glicose tem se tornado extremamente importante não só no monitoramento sanguíneo, mas também nos setores alimentícios e de bebidas industriais. (CHEN et al., 2017; OLIVEIRA, 2010).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sensores para glicose vem sendo largamente investigados, devido ao crescente quadro de diabetes mellitus. Sensores fotoeletroquímicos baseados em materiais semicondutores tem promovido ótimos resultados na detecção e quantificação de inúmeros analitos de interesse ambiental, clínico e industrial, que inclui a glicose. (HEIDARI; HABIBI, 2016; RAHMAN; HUSSAIN; ASIRI, 2019). Existem diversos materiais aplicados à oxidação não enzimática de glicose como sensores baseados em nanopartículas de Ti/TiO<sub>2</sub>-rGO-Cu<sub>2</sub>O (ÇAKIROĞLU; ÖZACAR, 2019), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO (HEIDARI; HABIBI, 2016), rGO/Ni(OH) (BELKHALFA et al., 2016), GCE/ZnO.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (RAHMAN; HUSSAIN; ASIRI, 2019), GCE/ZnO<sub>2</sub>C (CHUNG et al., 2017).

O óxido de zinco (ZnO), por exemplo, possui ótimas propriedades elétricas, óticas, cristalinas e magnéticas, e, além disso, é um material estável e não tóxico e de fácil síntese. O óxido de zinco é considerado um semicondutor tipo-n, o que promove reações de oxidação, possuindo energia de *band gap* em 3,7 eV. (LU et al., 2014; RAHMAN; HUSSAIN; ASIRI, 2019). Porém, materiais com elevada energia de *band gap* como óxido de zinco (absorção na região UV), desfavorecem processos fotoeletroquímicos. Para melhorar a eficiência de materiais semicondutores que possuem alta energia de *band gap*, alguns aspectos

precisam ser levados em consideração como, morfológicos (processos de síntese), ou ainda a modificação estrutural através da realização de dopagem.

O óxido de grafeno, por outro lado, é um material que pode exercer importante função para a melhoria da atividade fotocatalítica de semicondutores. Pesquisas mostram que as propriedades singulares do grafeno, como grande área superficial, ótimas propriedades de ligação, contribuem para o desenvolvimento de excelentes matrizes para compósitos (VILAR; SEGUNDO, 2016). Além disso, o grafeno facilita a separação de cargas envolvendo elétrons/buracos, melhorando a geração de fotocorrente. Pesquisas mostram que as propriedades singulares do grafeno, como grande área superficial, contribuem para o desenvolvimento de excelentes matrizes para compósitos (XIANG; YU; JARONIEC, 2016).

Devido a isto, o presente trabalho busca sintetizar e caracterizar eletrodos compósitos de óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido por eletrodeposição para o estudo da oxidação não enzimática e fotoeletrocatalítica de glicose. Além disso, o trabalho visa suprir as desvantagens encontradas em dispositivos que envolvem enzimas como instabilidade, ocasionada por mudanças na temperatura, pH e custo elevado de produção (GOPALAN; MUTHUCHAMY; LEE, 2017).

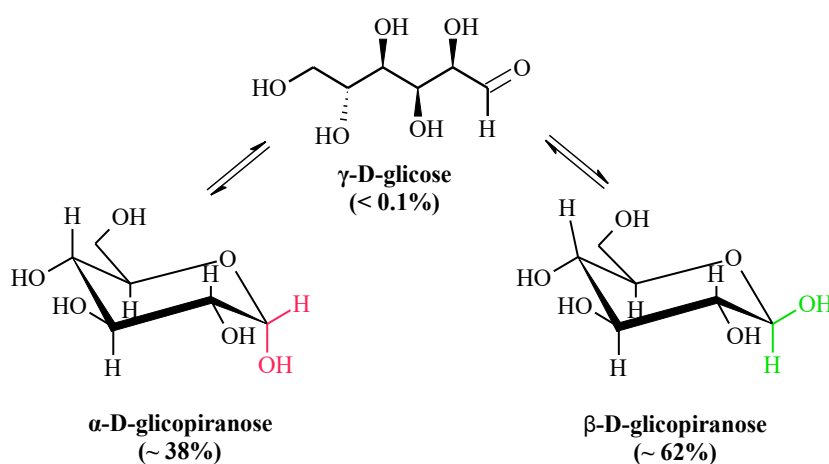
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. D-glicose

A D-glicose, é um carboidrato que possui estrutura monossacarídica. Esta biomolécula, além de agir como importante metabólito no organismo atuando como fonte de energia, também pode ser largamente utilizada na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e como auxiliares quirais (SILVA; FREITAS FILHO; FREITAS, 2018).

A D-glicose de ocorrência natural ( $C_6H_{12}O_6$ ) é uma aldohexose com três isômeros diferentes, denominados  $\alpha$ -glicose ( $\alpha$ -G),  $\beta$ -glicose ( $\beta$ -G) e  $\gamma$ -glicose ( $\gamma$ -G) e ( $\beta$ -G) mostrados na Figura 1. Os isômeros glicopiranoses ( $\alpha$ -G), que constituem a maior parte da solução de glicose, equilibram-se por hidrólise catalisada por ácido a partir de um intermediário de  $\gamma$ -glicose estruturado de cadeia aberta, em um processo conhecido como mutarrotação (COMPTON; TOGHILL, 2010).

**Figura 1** – A figura apresenta os isômeros da glicose  $\gamma$ -D,  $\alpha$ -D e  $\beta$ -D em cadeia aberta e em formas de cadeia e suas respectivas percentagens. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018).



A mutarrotação da glicose em solução aquosa, “processo em que compostos anômeros ciclizam”, faz com que a sua estrutura de aldeído de cadeia aberta ciclize rapidamente, a partir da formação de ligação hemiacetal. De acordo com esta descrição, as formas mais estáveis deste composto são a ( $\alpha$ -G) e a ( $\beta$ -G), sendo a ( $\gamma$ -G) considerada um

intermediário entre os dois grupos cíclicos e corresponde a uma forma de aldeído livre linear do composto (COMPTON; TOGHILL, 2010; HWANG et al., 2018).

As D-glicopiranoses quando presentes em solução aquosa e em condições de equilíbrio à temperatura ambiente apresentam uma relação de proporcionalidade aproximadamente  $\gamma$ -glicose:  $\alpha$ -glicopiranosose:  $\beta$ -glicopiranosose, <0,1: 38: 62, ainda que essas estimativas possam mudar de forma moderada de acordo com cada pesquisa (COMPTON; TOGHILL, 2010).

A D-glicose em altos níveis no organismo representa um parâmetro toxicológico que pode denegrir a integridade do pâncreas. O aumento na concentração de glicose caracteriza uma hiperglicemia que leva a incapacidade do pâncreas secretar o hormônio insulina a partir das células  $\beta$ , podendo induzir o surgimento do Diabetes *Mellitus* (GIRI et al., 2018; PAGIDIPATI; DEEDWANIA, 2021).

Portanto, se torna de fundamental importância o monitoramento e a quantificação eficaz da glicose no organismo humano. Por causa deste agravante, a glicose se tornou um dos analitos mais avaliados em diagnósticos clínicos, pois, a sua quantificação pode auxiliar na monitoração do Diabetes *Mellitus*, permitindo o controle desta doença de forma adequada.

## 2.2. Diabetes Mellitus

O diabetes *Mellitus* (DM) é uma doença caracterizada por uma série de alterações metabólicas que ocasionam a deficiência de insulina no organismo, levando-o a um quadro agudo ou até mesmo crônico, que favorece inúmeras complicações ao organismo (FLOR; CAMPOS, 2017). O diabetes, em sua forma etiológica é classificada em dois tipos, o diabetes tipo 1 e tipo 2. Entretanto, também pode se manifestar com caráter genético, condição menos comum durante o período de gestação, sendo então denominada, diabetes gestacional (NAM HAM, 2017).

O diabetes tipo 1, ocorre principalmente em crianças e adolescentes e é decorrente da destruição das células específicas que ocasionam a deficiência total de insulina no corpo podendo levar o indivíduo à morte. Já a tipo 2 também conhecida como diabetes mellitus não-insulino-dependente ou diabetes estável do adulto é caracterizada pela resistência à insulina, ocasionando certa carência dessa insulina no corpo, podendo ser ou não proeminente. Nessa condição, é muito comum casos de predisposição genética, no entanto, existem também casos que são consequência de fatores externos, como por exemplo, o modo de vida e fatores ambientais (FLOR; CAMPOS, 2017).

No Brasil, dados da Federação Internacional de Diabetes, indicam que aproximadamente 13 milhões de pessoas sofrem com o Diabetes. Estes dados classificam o Brasil como o 4º país entre os de maior incidência com o Diabetes. O atlas do Diabetes exibido em 2017 pela Federação Internacional do Diabetes mostra que no mundo existem 425 milhões de pessoas entre 20 a 79 anos que manifestam esta doença crônica, e que em 2045 este índice aumentará grotescamente para 629 milhões de pessoas (NAM HAM, 2017). A tabela 1 mostra o ranking dos países que mais sofrem com o Diabetes.

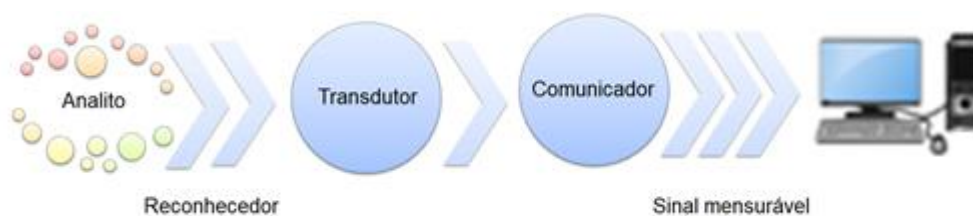
**Tabela 1** – A tabela mostra o ranking dos países que apresentam os maiores índices populacionais de risco envolvendo o Diabetes Mellitus. Adaptado NAM HAM, 2017 (NAM HAM, 2017).

2017		
<b>Ranking</b>	<b>Países</b>	<b>População diabética</b>
1º	China	114,4 milhões (104,1 - 146,3)
2º	Índia	72,9 milhões (55,5 - 90,2)
3º	Estados Unidos	30,2 milhões (28,8 - 31,8)
4º	Brasil	12,5 milhões (11,4 - 13,5)

### 2.3. Sensor químico

Um sensor é um dispositivo capaz de distinguir espécies químicas presente em um determinado analito de forma reversível e constante. De modo geral, um sensor químico possui a capacidade de amplificar um sinal a partir de uma mudança física ou química externa, convertendo-a em um sinal mensurável em tempo real (SKOOG; HOOLER; A, 2002). A partir da (Figura 2), é possível verificar com mais detalhes o funcionamento de um sensor químico.

**Figura 2** – A figura apresenta uma fonte reconhecedora de espécies químicas, um transdutor de conversão de sinal químico em sinal mensurável e um comunicador.



A funcionalização de um sensor químico inicia-se pela fonte reconhecedora de espécies químicas presentes no analito a ser estudado. A informação analítica que será recebida é dependente do material catalítico presente na extremidade da fonte reconhecedora. São inúmeras as possibilidades de modificação do material catalítico na superfície reconhecedora. As informações recebidas serão transmitidas a partir de um sinal químico para o transdutor. Neste processo, o transdutor atuará como uma interface convertendo o sinal químico em sinal mensurável. A seletividade das espécies em um sensor depende de estímulos físico-químicos, (variação de calor, índice de refração, resistência elétrica etc.). Na etapa seguinte, o sinal mensurável é amplificado na unidade comunicadora e transmitido para um computador acoplado ao sistema (MANDOJ et al., 2018; PEREIRA; DE OLIVEIRA, 2016).

### 2.4. Detecção de glicose

Com a inovação tecnológica do século XXI, surgiram numerosos dispositivos empregados à detecção de glicose, estes, apresentando características que determinam melhores respostas para otimizar o seu funcionamento. E, nesta escala de progresso, se encontram fatores

de validação como (boa seletividade, excelente sensibilidade, reprodutibilidade, linearidade, exatidão, etc.) (FERNANDO SÍLVIO, 2015). Neste contexto, trabalhos científicos publicados nos últimos anos retratam que os dispositivos de sensoriamento para a quantificação de glicose fazem uso sobretudo de abordagens eletroquímicas, termométricas, fluorescentes e ópticas (SHABNAM et al., 2017).

Quantificar a concentração de glicose tem se tornado extremamente importante nos setores alimentícios e de bebidas industriais, e, no monitoramento sanguíneo (CHEN et al., 2017; OLIVEIRA, 2010). Isso ocorre porque a glicose é a principal fonte de energia nos organismos e um importante intermediário metabólico. A glicose se tornou um dos compostos mais avaliados em exames clínicos, uma vez que, a sua quantificação pode auxiliar na monitoração de doenças como o Diabetes *Mellitus* (QINGJI et al., 2013).

Hoje em dia os métodos de detecção de glicose mais estudados são os eletroquímicos: voltamétricos e amperométricos. O sensoriamento não enzimático e o bioensaio enzimático da glicose são duas categorias principais de detecção de glicose que têm sido amplamente investigadas e utilizadas. Sensores de glicose não enzimático, baseados na oxidação eletroquímica direta da glicose na superfície do eletrodo de trabalho, têm despertado grande interesse e têm sido amplamente explorados (CHAVERO, 2013).

#### 2.4.1. Detecção de glicose enzimática

Os sensores enzimáticos ou biossensores são sensores baseados em materiais biológicos como as enzimas. Sensores como estes fazem uso da atividade enzimática para fornecer um sinal de resposta analítica (MAQUES; YAMANAKA, 2008). Foram muitos os esforços realizados ao longo de quatro décadas, para o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos sensores enzimáticos, desde que Clark e Lyons arquitetaram o primeiro biossensor baseado em glicose oxidase em 1962 (CLARK; LYONS, 1962).

Desde então, os sensores enzimáticos passaram por muitas modificações para que a sua eficiência fosse conservada. A primeira geração de sensores enzimáticos consistia de sistemas que dispunham de oxigênio como aceptor de elétrons, a partir deste sensor a determinação da concentração de glicose se dava pelo consumo de oxigênio ou liberação de peróxido de hidrogênio (FERRI; KOJIMA; SODE, 2011).

A segunda geração de sensores enzimáticos evita o uso de oxigênio, no intuito de inibir a interferência de outras espécies redox, considerando agora as enzimas como doadoras de elétrons. Neste processo ocorre a transferência de elétrons a partir da enzima para receptores de elétrons artificiais, conhecidos como mediadores, no final do processo os mediadores são monitorados de maneira eletroquímica ou colorimetricamente. Os biossensores de terceira geração foram modificados para a detecção de glicose com a transferência direta de elétrons para o eletrodo de trabalho, extinguindo-se totalmente de mediadores artificiais (FERRI; KOJIMA; SODE, 2011).

Os sensores enzimáticos contribuem significativamente no monitoramento de glicose, possibilitando boa seletividade e sensibilidade para a detecção do analito, no entanto possuem algumas desvantagens, como processos complexos de imobilização enzimática, instabilidade e pouca reprodutibilidade. (GOPALAN; MUTHUCHAMY; LEE, 2017). Atualmente as principais enzimas utilizadas para tal são a glicose oxidase (GOx) e glicose desidrogenase (GDH) (FERRI; KOJIMA; SODE, 2011; HWANG et al., 2018). No entanto, muitas outras enzimas são empregadas para detecção, como mostrado na tabela 2.

**Tabela 2** – A tabela mostra as enzimas que são empregadas na construção de biossensores baseados no princípio de inibição enzimática, nome sistemático e reações catalisadas. Adaptado (FERRI; KOJIMA; SODE, 2011; MAQUES; YAMANAKA, 2008)

Enzima	Nome Sistemático	Reação Catalisada	Referências
Colina Oxidase	Colina: oxigênio 1-	$\text{Colina} + \text{O}_2 \rightarrow$	(YANG et al., 2004)
	Oxidoreductase	aldeído betaina + $\text{H}_2\text{O}_2$	(KOK; HASIRCI, 2004) (RICCI; PALLESCHI,
Colinesterase	Acetilcolina acil-hidrolase	Acetil(butiril)colina + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ colina + ácido	(SILVA NUNES; JEANTY; MARTY, 2004)
Fosfatase	Glucose-6-Phosphatase	Glucose-6-fosfato + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ glucose + fosfato	(SZYDŁOWSKA et al., 2006)
Peroxidase	Doador fenólico: oxido- reductase de peróxido de hidrogênio	$\text{ROOR}' + \text{doador} (2e^-) +$ $2\text{H}^+ \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{OH}$ tiuréia	(MALITESTA; GUASCITO, 2005)
Lactato desidrogenase	Lactato: $\text{NAD}^+$ Oxidoreductase	$\text{Lactato} + \text{NAD}^+ \rightarrow$ piruvato + $\text{NADH}^+$	(ABEL et al., 1999) (CAGNINI et al., 1995)
Urease	Urea amidohidrolase	$\text{Ureia} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ + $2 \text{NH}_3$	(TSAI et al., 2003) (HASSAN; EL- BAHNASAWY; RIZK, 1997)

#### 2.4.2. Detecção de glicose não enzimática

O surgimento dos sensores não-enzimáticos de glicose, veio com a necessidade de suprir as desvantagens dos biossensores enzimático citadas acima. A adequação desta nova geração de sensores, possibilitou a oxidação direta da molécula de glicose juntamente a superfície do eletrodo de trabalho. Diferentemente de um sensor enzimático que se baseia em reações catalisadas por enzimas, os sensores não enzimático se baseiam no uso

de materiais que possuem propriedades catalíticas (HWANG et al., 2018).

Em estudos anteriores, são relatados o uso de óxidos semicondutores, nanopartículas de metais de transição, entre as mais estudadas, estão a platina (Pt), paládio (Pd), cobre (Cu), ouro (Au), níquel (Ni), e prata (Ag). Normalmente, estes metais não são usados em sua forma pura, e sim como materiais compósitos, visando a melhoria de suas propriedades. Os óxidos semicondutores, nanopartículas são excelentes alternativas para o desenvolvimento de sensores mais robustos com equiparada sensibilidade e seletividade (CHAVERO, 2013).

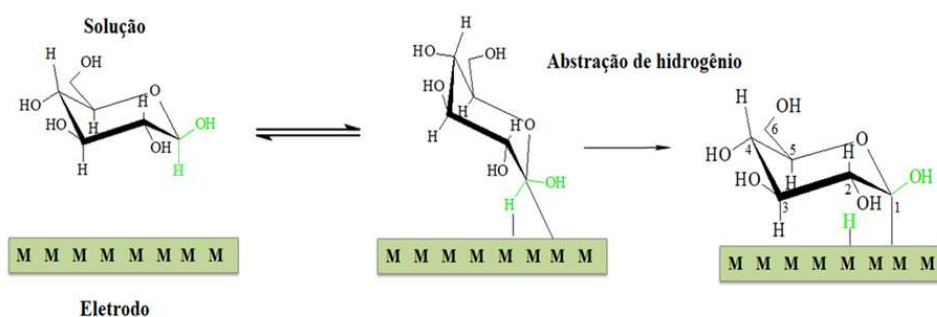
A detecção de glicose sem unidades biológicas pode ser vantajosa em termos de simplicidade estrutural e controle de qualidade. Outra característica importante desse tipo de sensor é que estes geram oxigênio. Eletrodos à base de enzimas possuem comportamento instável quando presentes em concentrações baixas ou altas de oxigênio, podendo modular o sinal do sensor, e assim gerar erros na detecção (HWANG et al., 2018).

Os avanços tecnológicos no campo da pesquisa envolvendo sensores não enzimáticos de glicose têm oferecido diferentes possibilidades para o estudo do mecanismo da oxidação direta da molécula de glicose na superfície do eletrodo de trabalho. Uma dessas possibilidades se encontra na oxidação direta da glicose, a partir de centros redox metálicos. Os processos eletrocatalíticos envolvidos em grande maioria ocorrem por adsorção, onde moléculas reagentes são adsorvidas em locais ativos do eletrodo. (COMPTON; TOGHILL, 2010; HWANG et al., 2018).

Pletcher sugeriu que o mecanismo catalítico a partir de centros metálicos (Figura 3), ocorre por um processo simultâneo, onde há abstração de hidrogênio conjuntamente a adsorção das espécies orgânicas (PLETCHER, 1984). A remoção de hidrogênio hemiacetal simultâneo à adsorção química do analito é um passo determinante para a eletrooxidação da molécula glicose, uma vez que os sítios ativos do catalizador seriam ocupados por um único adsorbato (COMPTON; TOGHILL, 2010).

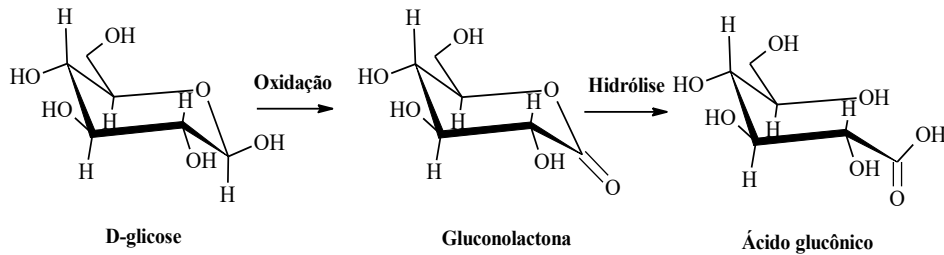
Neste mecanismo de oxidação não enzimática de glicose, a adsorção do reagente é acompanhada por quebra de ligação e formação de intermediário. A interação envolvendo o eletrodo e o produto enfraquece ao passo que o estado de oxidação do metal é alterado, levando a dessorção do produto da superfície do eletrodo em um método conhecido como quimissorção, processo químico que envolve adsorção/dessorção de moléculas orgânicas (COMPTON; TOGHILL, 2010).

**Figura 3** – A figura apresenta o mecanismo de quimissorção da oxidação da glicose na superfície de um eletrodo metálico. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018).



A oxidação da glicose se torna possível porque a reação não enzimática entre o metal e produto é promovida pela a abstração do átomo de hidrogênio presente em C-1, nessa etapa a captação da  $\beta$ -glicopirranose é altamente preferida, por possuir um átomo de hidrogênio axial, que se torna mais acessível que o hidrogênio equatorial da forma  $\alpha$ -glicopirranose. O átomo de hidrogênio de C-1 é facilmente ativado devido à alta acidez do grupo hidróxido em C-1 ( $pK_a = 12,3$ ) (HWANG et al., 2018). No entanto, independente das formas  $\beta$ -G ou  $\alpha$ -G, a D-glicose (Figura 4) é rapidamente oxidada em gluconolactona e oxidada posteriormente ao ácido glucônico a partir de rápida hidrólise com uma constante de velocidade de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  em pH 7,5 (BEDEN et al., 1996).

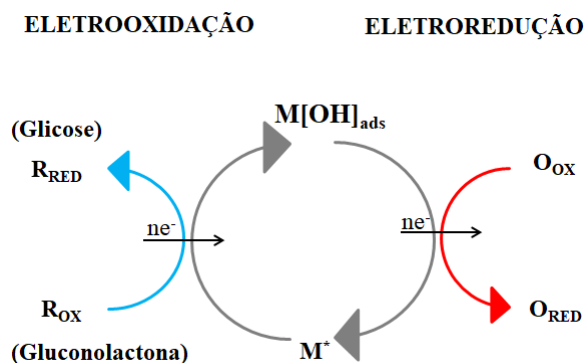
**Figura 4** – A figura apresenta o processo global de oxidação de glicose. A reação procede de D-glicose em D-gluconolactona via lenta abstração de hidrogênio e oxidação, seguida por rápida hidrólise em ácido glucônico. Adaptado Hwang, 2018 (HWANG et al., 2018)



Apesar da clareza que o modelo de quimissorção nos traz sobre o processo de oxidação da glicose, sua proposta real é servir como mecanismo para explicar o processo de adsorção de produtos na superfície do eletrodo, na qual não considera o papel oxidativo dos radicais hidroxila. Muitas pesquisas têm demonstrado que a eletrooxidação de glicose e muitas outras moléculas orgânicas ocorrem pelo surgimento dos radicais hidroxilas adsorvidos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (COMPTON; TOGHILL, 2010).

O modelo Incipiente de Mediador de Adatom de Óxido Hidratado do inglês "*Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator' model*" – IHOAM, sugerido por Burke, mostra a importância desta camada de óxido hidratado no processo eletrocatalítico. E o passo fundamental para isto se encontra na observação de que átomos de metais de superfície "ativos" passam por uma etapa de oxidação de pré-camada que forma uma camada de óxido hidratado incipiente de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  reativos que mediam a oxidação e inibem a redução de reações de eletrodo cineticamente lentas (BURKE, 1994).

**Figura 5** - A figura é uma ilustração do modelo óxido hidratado. Aqui é demonstrado como os processos de oxidação e redução são catalisados na superfície do metal, onde  $M^*$  representa o sítio de adsorção do metal redutor, e  $M[OH]_{ads}$  representa o radical hidróxido adsorvido. Adaptado Compton; Toghil, 2010 (COMPTON; TOGHILL, 2010).



Durante o processo de eletrocatalise a camada superficial de  $OH_{ads}$  que é produzida, possui ampla influência para as reações redox de pequenas moléculas orgânicas. Os radicais hidroxila contidos na superfície oxidam diretamente os reagentes. Tanto o modelo sugerido por Burke (BURKE, 1994), como mecanismo de quimissorção, são considerados meios para explicar conjuntamente o processo eletrocatalítico complexo que ocorre (PLETCHER, 1984).

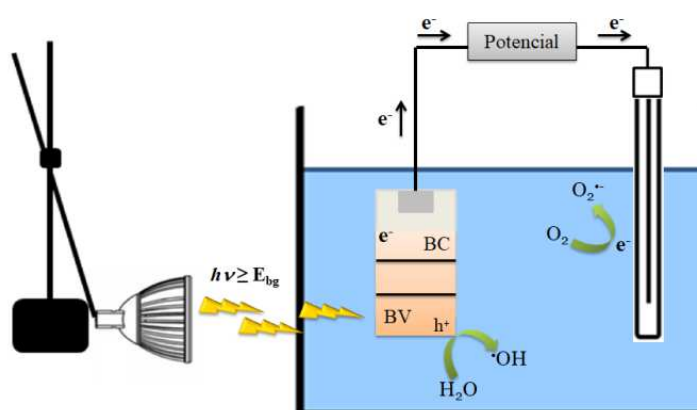
## 2.5. Semicondutores aplicados a fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise é definida como a combinação das técnicas eletroquímicas e fotocatalíticas. Além disso, a fotoeletrocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados (POAs), os quais se baseiam principalmente na geração de radicais hidroxilas ( $OH^\cdot$ ), que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes de forma eficiente. Essa técnica é muito promissora e atrai grande interesse para oxidação de matéria orgânica (KIEJZA et al., 2021; SEIBERT et al., 2020)

O processo de fotoeletrocatalise se baseia na irradiação de materiais que possuem propriedades fotocatalíticas, como óxidos semicondutores ou metais de transição, contidos na superfície do eletrodo de trabalho. Quando partículas de tais materiais são excitadas por luz visível, infravermelho ou luz ultravioleta (Figura 6), o fóton de luz é absorvido, e o

elétron da banda de valência ( $e_{bc}^-$ ), é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. O par elétron ( $e_{bc}^-$ ) / buraco ( $h_{bv}^+$ ) gerado é responsável pela oxidação ( $h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$ ) dos compostos orgânicos e simultaneamente, pela redução ( $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$ ) dos metais dissolvidos ou outras espécies presentes (HOFFMANN et al., 1995; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NETO, 2015).

**Figura 6** – A figura apresenta o esquema representativo dos fenômenos fotoeletroquímicos envolvendo o processo de fotoeletrocatalise. Adaptado Neto, 2015. (NETO, 2015).



A principal vantagem da fotoeletrocatalise está na capacidade de diminuição da recombinação dos pares fotogerados, aumentando a taxa de reações de oxidação. Outro benefício é evitar a(s) reação (ões) entre os intermediários e o substrato, uma vez que reações anódicas e catódicas ocorrem em diferentes locais (AUGUGLIARO et al., 2015).

## 2.6. Detecção fotoeletroquímica de glicose

A detecção fotoeletroquímica, é um novo método de análise baseada na fotoeletrocatalise que demonstra grande potencial para aplicações da oxidação da glicose (DAI et al., 2017; WANG et al., 2013; ZHANG et al., 2016), sua proposta é converter as propriedades físico-químicas de materiais fotoativos em sinal elétrico, a partir da sua irradiação (SONG et al., 2016; WANG et al., 2015). Os detectores fotoeletroquímicos melhoram o desempenho de processos de separação e transporte de carga, que dependem do material fotoativo projetado no sistema fotoeletroquímico (DAI et al., 2017).

Os sistemas que envolvem esse tipo de detecção são precisos e não dispensam a busca por novos materiais fotoeletroativos que possam ainda mais aumentar o seu desempenho. A pesquisa envolvendo materiais fotoativos se concentrou principalmente em semicondutores como  $\text{TiO}_2$  (WANG et al., 2012) e  $\text{ZnO}$  (LEE et al., 2011), isso porque tais materiais não possuem toxicidade, baixo custo e propriedades por possuir propriedades elétricas, óticas, mecânicas, magnéticas (MAYRINCK et al., 2014; VITORETI et al., 2017). No entanto, apesar do óxido de zinco possuir essas propriedades, o seu uso ainda é limitado em aplicações na área de sensores, pois sua energia de *band gap* ocorre em 3,7 eV, ou seja, a sua atividade fotoativa ocorre somente sob luz ultravioleta (UV) (HSU; CHEN; LIN, 2015; HUO et al., 2013).

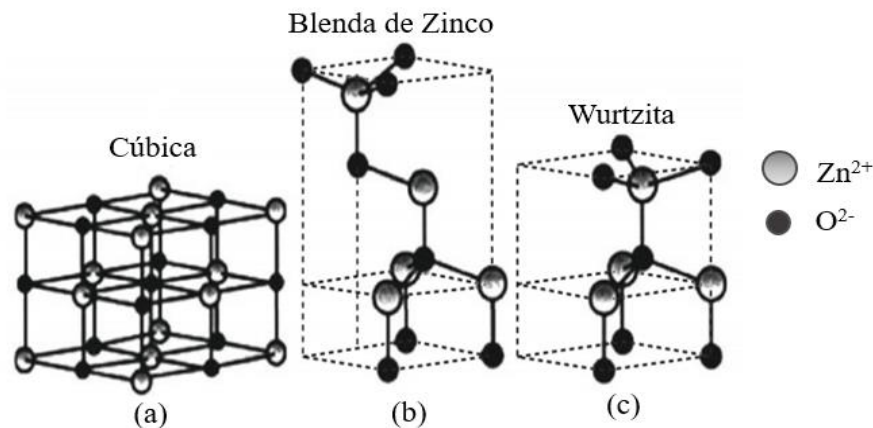
## 2.7. Óxido de Zinco (ZnO)

Óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), é um semicondutor do tipo n, com energia de *band gap* aproximadamente 3,7 eV. O  $\text{ZnO}$  é largamente utilizado na indústria por causa das suas propriedades eletrônica e óticas, o que facilita sua aplicação em diodos emissores de luz, dispositivos de ondas acústicas, transdutores piezoelétricos, sensores e biossensores (LU et al., 2014; RAHMAN; HUSSAIN; ASIRI, 2019).

As suas propriedades eletrônicas e estruturais se tornam importantes na área de catálise, células solares, na síntese de metanol, fotocatálise, e outros dispositivos. (MARANA; SAMBRANO; DE SOUZA, 2010). Quantidades significativas de pesquisa tem se dedicado ao desenvolvimento de várias morfologias nanoestruturadas de  $\text{ZnO}$ , nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros. É um excelente material para fabricação de filmes finos, devido ao seu baixo custo, abundância e por ser não tóxico. Além disso, o óxido de zinco apresenta estabilidade química (MARANA; SAMBRANO; DE SOUZA, 2010; RAHMAN; HUSSAIN; ASIRI, 2019).

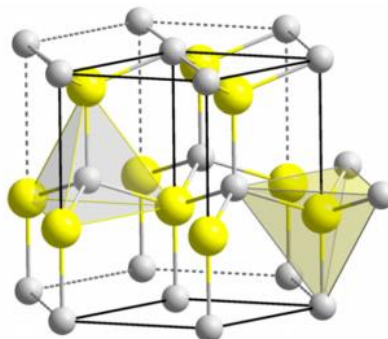
Geralmente, os compostos de óxido de zinco, cristalizam-se em estrutura cúbicas, blenda de zinco e hexagonal do tipo wurtzita, sendo esta última, em condições normais a sua estrutura mais estável termicamente. Esta fase do óxido de zinco possui uma estrutura do tipo tetraédrica com ligação covalente do tipo  $sp^3$ , no entanto, estes materiais também podem possuir caráter iônico. A Figura 7 apresenta as três possíveis estruturas cristalinas do óxido de zinco. (ÖZGÜR et al., 2005; SIRELKHATIM et al., 2015).

**Figura 7** – A figura apresenta a estrutura cristalina de ZnO. Em (a) estrutura cristalina de fase cúbica de face centrada, (b) Blenda de Zinco e (c) representa a célula unitária da fase wurtzita. Adaptado Sirelkhatim, Amna. 2015. (ÖZGÜR et al., 2005; SIRELKHATIM et al., 2015).



O óxido de zinco possui uma ligação iônica muito forte entre Zn–O. (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2008). Na sua forma de wurtzita, o óxido de zinco possui célula unitária hexagonal com parâmetros de rede  $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2069$  e ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , que pertence ao grupo espacial cristalográfico  $P6_3mc$ . (SIRELKHATIM et al., 2015). A wurtzita é uma estrutura onde cátion  $Zn^{2+}$  é coordenado por quatro ânions  $O^{2-}$  nos vértices de um tetraedro. (ÖZGÜR et al., 2005). A (Figura 8) mostra a estrutura cristalina hexagonal da wurtzita. (CAMPOS, 2014).

**Figura 8** – A figura apresenta a estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco, também conhecido como wurtzita. As esferas amarelas correspondem aos átomos de zinco e as esferas cinzas são representações dos átomos de oxigênios. Adaptado Campos, Luiz. 2014. (CAMPOS, 2014)



Os métodos de síntese mais adotados para a fabricação do óxido de zinco, incluem evaporação térmica de pós de ZnO a 1400 °C, síntese hidrotérmica, técnica sol-gel, sublimação térmica simples, autocombustão, método complexo polimerizado, técnica de vapor-líquido-sólido, precipitação de jato duplo, síntese de solução (KARAMI; FAKOORI, 2011; XU et al., 2008; YAHYA et al., 2010) e síntese por eletrodeposição (KUMAR; SASIKUMAR, 2014). A síntese para obtenção dos eletrodos de ZnO escolhida neste estudo foi à eletrodeposição, seguida de tratamento térmico, por seu fácil manuseio e baixo custo.

#### Eletrodeposição de filmes finos

A técnica de eletrodeposição tem sido reconhecida como um método eficaz para a produção de filmes finos, devido à sua simplicidade, processo de baixa temperatura, alta taxa de deposição, baixo custo e por ser ambientalmente favorável (KUMAR; SASIKUMAR, 2014). A eletrodeposição surgiu a partir dos estudos realizados pelo professor italiano Luigi V. Brugnatelli por volta de 1805, onde foi observado o crescimento de um metal numa superfície metálica. (MARWATI et al., 2010).

A eletrodeposição se baseia na formação de película fina de um determinado material em uma superfície de um substrato usando uma solução condutora contendo as espécies iônicas desses materiais. A deposição na superfície condutora é possibilitada submergindo o substrato e um contra-eletrodo na solução e aplicando uma diferença de

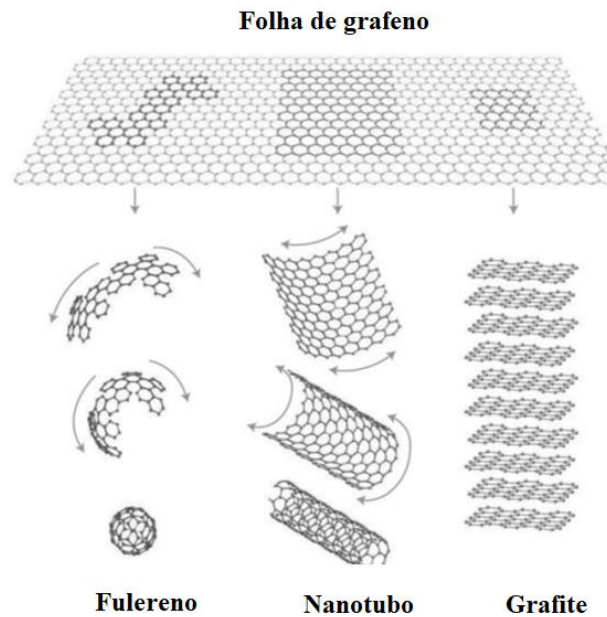
potencial entre eles para causar uma reação das espécies iônicas na superfície do substrato. Embora a eletrodeposição possa ser realizada no modo anódico (a voltagem do substrato é positiva em relação ao contra-eletrodo) ou catódico (a voltagem do substrato é negativa em relação ao contra-eletrodo), resultados bem-sucedidos para os materiais de interesse neste trabalho foram obtidos por a abordagem de deposição catódica. (BAŞOL, 2011).

A eletrodeposição do ZnO foi relatada pela primeira vez por (PEULON; LINCOT, 1996) e por (IZAKI; OMI, 1996). Seus métodos eram baseados no mesmo princípio simples: a redução de um precursor de hidróxido no eletrodo levando a uma supersaturação nas proximidades do eletrodo e precipitação química de ZnO. Essa técnica usava uma voltagem ou corrente catódica muito baixa para produzir o filme fino de ZnO em qualquer substrato condutor, como um óxido condutor transparente (CAO; BAI, 2013) ou qualquer outra placa de metal (WANG et al., 2005). Nesta técnica de deposição, a espessura, morfologia e propriedades ópticas do filme podem ser controladas por vários parâmetros operacionais: densidade de corrente, potencial aplicado, tempo de deposição e a concentração do banho eletrolítico. Geralmente, neste método de deposição, soluções de nitrato de zinco ou soluções de cloreto de zinco (CEMBRERO et al., 2004; ÖZGÜR et al., 2005) são usadas como um precursor.

## 2.8. Grafeno

O grafeno é considerado um nanomaterial bidimensional, sua estrutura 2D consiste de uma folha plana de átomos de carbono. A forma como este material se dispõem em células hexagonais proporciona aos seus átomos hibridização do tipo  $sp^2$ , essa disposição permite um elétron livre por átomo de carbono no orbital  $p$  (VILAR; SEGUNDO, 2016). A partir da estrutura do grafeno pode-se obter vários outros alótropos do carbono, como por exemplo fulerenos, nanotubos de carbono e grafite.

**Figura 9** - A figura apresenta a estrutura do geométrica do grafeno e alótropos do carbono formados a partir do grafeno. Adaptado Villar; Segundo, 2016 (VILAR; SEGUNDO, 2016).

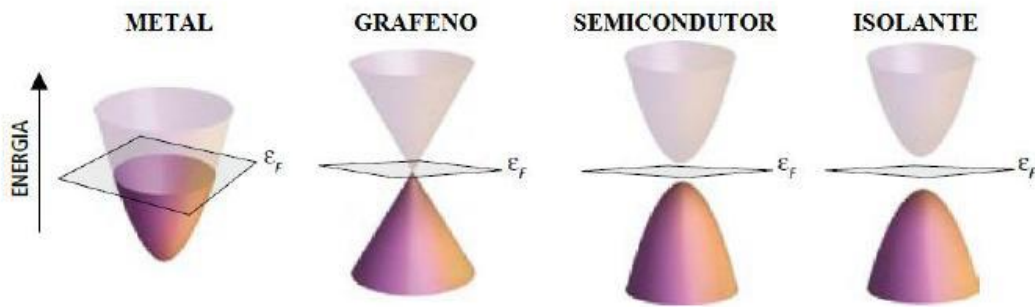


Teoricamente, a estrutura do grafeno foi descoberto há mais de 60 anos, no entanto, somente em 2004 pesquisadores da Universidade de Manchester na Inglaterra conseguiram isolá-lo a partir de um método que consistia da esfoliação mecânica com uma fita adesiva (GEIM; K. S. NOVOSELOV; S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, 2004). A designação grafeno, surgiu a partir da junção de grafite com o sufixo – eno, devido à dupla ligação existente. O isolamento da estrutura do grafeno rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010 para o cientista Andre K. Geim e seu grupo de pesquisa (VILAR; SEGUNDO, 2016).

A estrutura eletrônica do grafeno é muito especial, pois é capaz de gerar propriedades que manifestam uma maior restência mecânica em comparação com a do aço (VILAR; SEGUNDO, 2016), possui condutividade elétrica que pode ser maior que  $6.000 \text{ S. cm}^{-1}$ , baixa resistividade, alta mobilidade de portadores de carga e ótimas propriedades óticas (NETO, 2015). Este material possui propriedades única de transporte de cargas, pois possui em sua estrutura eletrônica uma quantidade de pontos (pontos de Dirac) onde a energia de *band*

*gap* entre a suas bandas de valência e condução se igualam a zero. Isso faz com que o grafeno seja visto tanto como um condutor quanto um material semiconductor (MASCAGNI, 2017).

**Figura 10** – A figura faz um comparativo entre a energia de band gap do grafeno e o de materiais metálicos, semicondutores e isolantes. Adaptado Gonzales et. al 2010 (GONZALES; HERNANDEZ; GUINOVA, 2010).



Por muito tempo a obtenção do grafeno se deu pela esfoliação mecânica do grafite, no entanto, este método era bastante inviável por causa do seu pouco rendimento. Atualmente, o processo mais utilizado para a obtenção de grafeno é o da esfoliação química ocorrente pelo método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

## 2.9. Caracterização Físico-Química dos eletrodos

### 2.9.1. Difração de raios X – DRX

A técnica de difração de raios X (DRX), foi descoberta por Max Von Laue em 1912, o qual propôs que um sólido cristalino pode ser considerado uma rede de difração ideal para os raios X. A partir de um experimento feito com os feixes de raios X incidente em um cristal e uma chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração. Com isso, ele demonstrou o caráter ondulatório dos raios X, ou seja, uma radiação eletromagnética de curto comprimento de onda de 0,5 a 2,5 Å. (JENKINS; SNYDER, 1997).

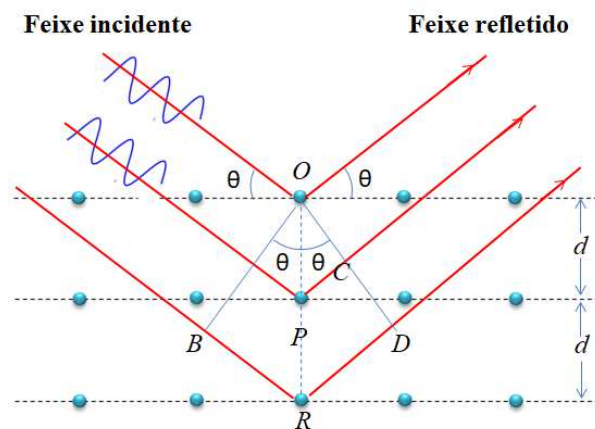
Desde então, a DRX se tornou muito importante no meio científico e industrial por fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre a natureza atômica na determinação das fases cristalinas presentes em óxidos semicondutores. Isto porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por

distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X ( $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  m). Quando o raio X interage com os átomos presentes, ocorre o espalhamento do raio X incidente, que origina o fenômeno da difração. Para que tenhamos interferência construtiva em um detector colocado ao longo da direção  $\theta$  de espalhamento (Figura 11), a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um número inteiro ( $n$ ) de comprimentos de onda da radiação ( $\lambda$ ). (JENKINS; SNYDER, 1997; SKOOG; HOOLER; A, 2002). Assim:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Eq. 1)}$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento conforme definido na Figura 11. Esta relação é conhecida como a Lei de Bragg. Uma vez satisfazendo a equação 1, a intensidade de um máximo de difração (pico de difração) é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. (SKOOG; HOOLER; A, 2002).

**Figura 11** - A figura apresenta a incidência de um feixe de raio X em que planos atômicos são difratados conforme a Lei de Bragg. Adaptado Skoog, 2002. (SKOOG; HOOLER; A, 2002).



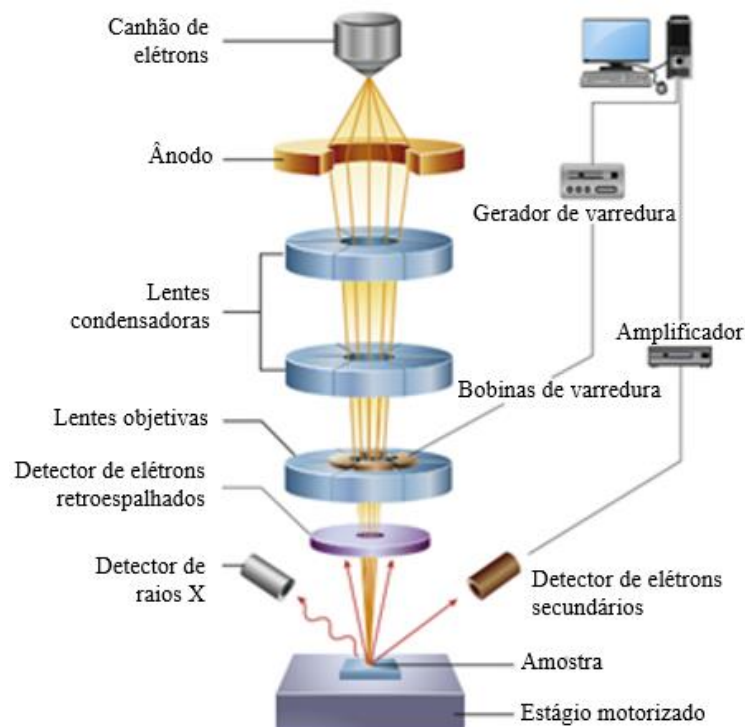
A fonte de radiação mais comumente utilizada nesse tipo de análise é  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Para a realização dos experimentos de DRX é utilizado um difratômetro

contendo um feixe de raios X que partem de um tubo e incidem em um cristal que pode ser posicionado em diferentes ângulos ( $\theta$ ). Com o detector de raios X é medido a intensidade dos raios X difratados que são representados na forma gráfico de intensidade versus o ângulo medido chamado difratograma. (JENKINS; SNYDER, 1997).

### 2.9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Isso é devido à sua alta resolução, facilidade de operação, tamanho reduzido, confiabilidade nas medidas e fácil preparação da amostra para a análise. Os resultados obtidos a partir da técnica de microscopia eletrônica é uma imagem de fácil interpretação. O MEV, conforme pode ser visto na Figura 12, consiste basicamente em uma coluna optoeletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, do compartimento de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. (CAMPOS, 2014).

**Figura 12** – A figura apresenta um diagrama dos componentes principais de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Adaptado Inkson, B. J. 2016. (INKSON, 2016).



Em um MEV, elétrons, dentro da coluna de alto vácuo, são gerados a partir de um filamento de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre anodo e catodo. O canhão de elétrons gera um feixe com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe de elétrons passa por várias lentes eletromagnéticas, para que seja produzido um feixe focalizado e com diâmetro diminuto. O feixe é defletido sobre a amostra por um par de bobinas eletromagnéticas, situadas acima da lente objetiva, que são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Os elétrons, uma vez incidindo sobre a superfície da amostra, provocam a emissão de uma série de radiações (Figura 12) tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia etc.). Cada um dos sinais é analisado por um detector diferente. Para a interpretação correta do significado físico dos vários sinais é necessário conhecer de qual profundidade esses sinais são oriundos.(CAMPOS, 2014; INKSON, 2016).

### 2.9.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa

A técnica de espectroscopia de refletância difusa, é um método óptico, frequentemente utilizado nas regiões UV-visível, infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio, na qual o fenômeno refletância em um dado comprimento de onda é definido como a fração de energia em que um objeto pode refletir ao ser irradiado por uma fonte de energia. A principal finalidade desta técnica é obter informações espectroscópicas átomos, moléculas e grupos funcionais, além de informações sobre processos de absorção e emissão de radiação (KORTUM, 1969; MIRABELLA, 1998).

Absorção, transmissão, reflexão e espalhamento são quatro tipos de efeitos possíveis que podem ser obtidos ao se irradiar a superfície de um material, que variam de acordo com as características da radiação, do ângulo de incidência e tipo de material. A refletância

pode ocorrer de forma especular (como em um espelho, onde a luz é reemitida em um ângulo igual ao da luz incidente) ou difusa, em que a luz é reemitida em várias direções. Deste modo, o espectro de refletância é definido como o valor de refletância que um material apresenta em cada comprimento de onda. O espectro de refletância para uma amostra apresenta a radiação eletromagnética refletida em sua superfície, em função da frequência ( $\nu$ , em Hz) ou comprimento de onda ( $\lambda$ , em nm) (KORTUM, 1969; MIRABELLA, 1998).

As medidas que são realizadas por um espectrofotômetro de refletância difusa são utilizadas para calcular a energia de *band gap* de semicondutores. Esses valores de *band gap* podem ser calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa utilizando o método proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972), o qual considera que a energia de *band gap* está associada com a absorbância e com a energia dos fótons, Equação 2:

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n \text{ (Eq. 2)}$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $C$  é a constante para a transição e  $n$  é a constante associada ao tipo de transição eletrônica e possui valores igual a 1/2, 2, 3/2 e 3 que correspondem as transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas, respectivamente (WOOD; TAUC, 1972). O óxido de zinco apresenta transição direta, ou seja, sem acoplamento com fônon, com valor de  $n$  igual 1/2 (SÁENZ-TREVIZO et al., 2016). Com relação a obtenção do coeficiente de absorção,  $\alpha$ , sua determinação ocorreu através da equação de Kubelka-Munk (KM), onde  $\alpha$  é proporcional a função KM:

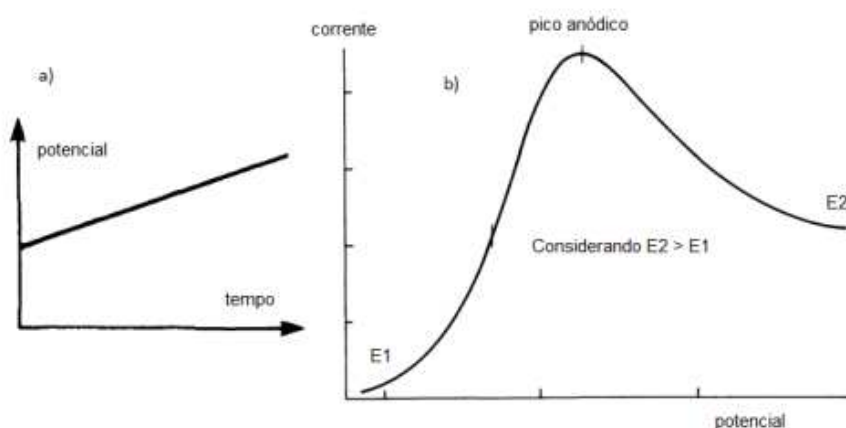
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \text{ (Eq. 3)}$$

Em que  $R$  representa o valor de refletância difusa determinado experimentalmente para os eletrodos.

#### 2.9.4. Voltametria Linear

A voltametria linear (VL), é uma técnica simples, no qual o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo (Figura 13a), esta técnica possibilita a aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ ), no entanto não é uma técnica muito sensível (PACHECO et al., 2013).

**Figura 13** – Na figura são apresentados o princípio da voltametria com varredura linear: a) Variação do potencial em função do tempo, b) variação da corrente em função do tempo. Adaptado Pacheco, Wagner, 2013. (PACHECO et al., 2013).



Na Voltametria Linear, se escolhe uma faixa de potencial e velocidade de varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ), nela a corrente é medida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida pode possuir contribuições tanto da corrente faradáica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído) (PACHECO et al., 2013; SKOOG; HOOLER; A, 2002). A voltametria varredura linear foi utilizada neste trabalho para verificar a taxa de corrosão do substrato de aço inox 304 utilizado para sediar os materiais em estudo (óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido).

#### 2.9.5. Voltametria Cíclica

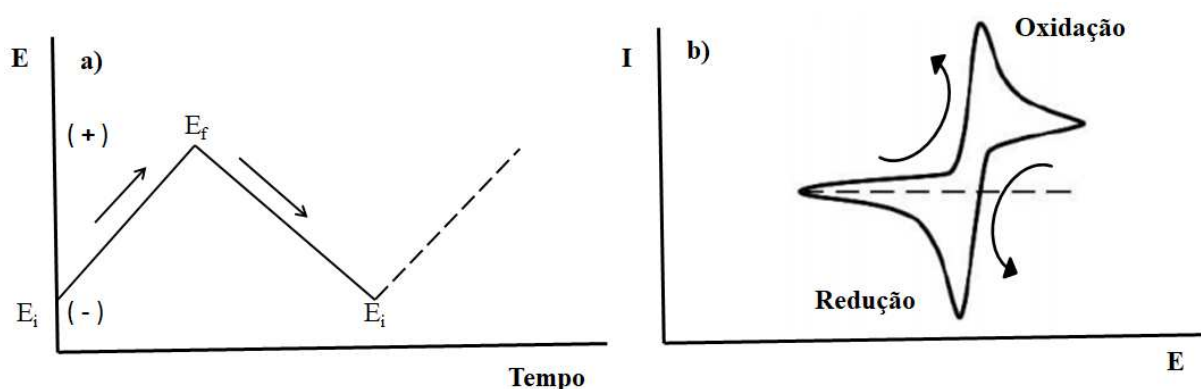
A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica conhecida desde a década de 1980. A voltametria cíclica, é considerada um dos métodos eletroquímicos mais importantes para uso em processos que envolvem reações redox, ocorrentes em um eletrodo reativo e decorrente do efeito de polarização. Neste processo a corrente elétrica gerada no eletrodo de

trabalha em relação ao contra eletrodo é medida a partir da aplicação de um potencial de polarização. O varrimento do potencial é realizado a uma velocidade constante ( $v$ ) (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015; SKOOG; HOOLER; A, 2002). Na voltametria cíclica o potencial aplicado é variável ( $E_i$  e  $E_f$ ), sendo o potencial ao fim de um tempo  $t$ , dado pela igualdade:

$$E = E_i \pm vt \text{ (Eq. 4)}$$

A resposta gerada pelo sistema é uma curva de intensidade de corrente ( $I$ ) versus potencial aplicado ( $E$ ). Em termos de leitura é fornecido um gráfico designado voltamograma cíclico, que decorre do varrimento do potencial aplicado, a partir de um potencial inicial ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ), retornado ao potencial inicial. Se esse varrimento ocorrer no sentido anódico, ou seja, deslocando-se para potenciais positivos ( $E = E_i + vt$ ), adquire-se uma curva de polarização anódica, mas se esses potenciais são deslocados para regiões negativas ( $E = E_f - vt$ ), obtém-se uma curva catódica (Figura 14) (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

**Figura 14** – A figura apresenta a técnica voltametria cíclica. Em a) aplicação do potencial na voltametria cíclica em função do tempo e b) perfil do voltamograma cíclico. Adaptado (CAMPESTRINI, 2010; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).



Na voltametria cíclica a forma perfil de potencial com o tempo é triangular. O potencial é variado linearmente com o tempo até um potencial máximo. Quando este

potencial é alcançado ocorre uma inversão do sentido da variação de potencial tendendo ao potencial inicial, formando um ciclo (PACHECO et al., 2013).

#### 2.9.6. Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que diferentemente da voltametria cíclica, acompanha a geração de corrente faradáica pelo sistema eletroquímico em função do tempo, sob aplicação de um potencial constante ou pulsado (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Neste trabalho, a cronoamperometria para a eletrodeposição do óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar eletrodos compósitos de óxido de zinco (obtido por eletrodeposição) e óxido de grafeno reduzidos ZnO/rGO, assim como explorar as propriedades fotoeletroquímicas para o estudo da oxidação não enzimática e fotoeletrocatalítica de glicose.

#### 3.2. Específicos

- Comparar a eficiência do método fotoeletrocatalítico frente ao método eletroquímico na quantificação de glicose utilizando eletrodos de ZnO, rGO e ZnO/rGO preparados por síntese de eletrodeposição;
- Estudar o efeito de corrosão do substrato de aço inox 304;
- Caracterizar, cristalograficamente, opticamente e morfológicamente os materiais obtidos por técnicas como, difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar o comportamento fotoeletrocatalítico dos eletrodos preparados, em termos de densidade de fotocorrente para a oxidação da molécula de glicose, por voltametria cíclica;
- Realizar estudo da estabilidade dos eletrodos, baseado em medidas de repetibilidade;
- Avaliar a seletividade do eletrodo compósito ZnO/rGO, por meio de teste de interferência, utilizando as espécies interferentes (frutose, ácido úrico e ureia), coexistentes com a molécula de glicose, realizado por voltametria cíclica.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados, ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Vectec, 96%), pó de grafite (Fulka), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  – Anidrol, 99,0%), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – Vectec, 30%), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  – Synth, 99,5%), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  – Synth, 98,0%), acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  – Synth, 99,5%), álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  – Synth, 99,5%), nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Synth, 96,0%), nitrato de sódio ( $\text{Na}(\text{NO}_3)$  – Synth, 99,0%), fosfato de sódio dibásico anidro ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – Synth, 99,0%), fosfato monossódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – Synth, 98-102%), glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – Synth), frutose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – Synth), ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – Fmaia, 99-100,5%), ácido úrico ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$  – Sigma Aldrich, 99,0%), foram todos de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. As massas foram medidas utilizando a balança analítica Shimadzu (AY 220). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade igual ou superior 18,00  $\text{M}\Omega\text{cm}$ .

### 4.2. Síntese do óxido de grafeno (GO)

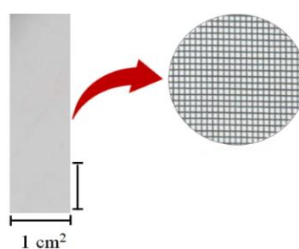
O óxido de grafeno foi preparado a partir do grafite, utilizando o método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) modificado. Uma abordagem eficaz que consiste primeiramente na oxidação do grafite. 23 mL de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foram adicionados a um balão de três bocas de 250 mL, em banho de gelo. Quando a temperatura do ácido sulfúrico diminuiu para 0 °C, o pó de grafite, 2 gramas foi adicionado. A suspensão foi mantida em agitação em banho de gelo, enquanto foi adicionado lentamente 3 gramas de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), de modo que a temperatura não ultrapassasse a 20 °C. A mistura foi retirada do banho de gelo e deixada em agitação por 75 minutos. Em seguida, 92 mL de água destilada foram adicionados ocasionando aumento na temperatura para 98 °C. A agitação foi mantida por mais 15 minutos. Logo após, foram adicionados 10 mL de uma solução

aquosa de ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A mistura foi então lavada com solução aquosa de ( $\text{HCl}$ ) e após foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada por várias vezes. O sólido obtido então foi seco a vácuo.

#### 4.3. Pré-tratamento do substrato de Aço Inox 304

Como eletrodo de trabalho, utilizou-se uma malha de aço inoxidável, aço 304, com a área limitada a  $1 \text{ cm}^2$ , (área específica para as eletrodeposições dos materiais), (Figura 15). A limpeza dos eletrodos consistiu primeiramente na imersão dos substratos de aço inox 304 em uma solução de água com detergente, os substratos imersos foram sonicados por 10 minutos com o auxílio de um ultrassom. Após este processo, os substratos foram secos por um secador com ar frio, e o procedimento foi repetido utilizando acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) e posteriormente álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ).

**Figura 15** - Na figura é apresentado o substrato de aço inox 304 recortado em dimensões ( $3 \times 1 \text{ cm}$ ). A área delimitada em  $1 \text{ cm}^2$  foi utilizada para as eletrodeposições dos materiais.

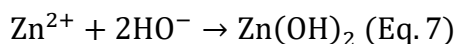
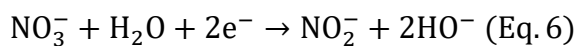
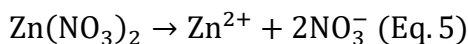


#### 4.4. Preparo dos eletrodos por eletrodeposição

##### 4.4.1. Eletrodos de ZnO (Aço304/ZnO)

Para a eletrodeposição do ZnO sob o substrato de aço, uma solução aquosa contendo ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{Na}(\text{NO}_3)$   $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  foi preparada. O sistema utilizado para as medidas consistiu em uma célula eletroquímica contendo a solução precursora acima e o conjunto de eletrodos, contra eletrodo (fio de platina) e eletrodo auxiliar de ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). A eletrodeposição do óxido de zinco ocorreu por cronoamperometria no modo galvanostático, aplicando-se uma corrente de  $-0,001 \text{ A}$  por 1200 segundos. A reação (Eqs. 5 –

7) demonstra o processo de eletrodeposição, envolvendo a formação inicial do hidróxido de zinco  $\text{Zn(OH)}_2$  (MAHALINGAM et al., 2005):



Quando o nitrato de zinco é reduzido na superfície de um eletrodo, dois grupos aniônicos são formados:  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{OH}^-$ . Os íons  $\text{Zn}^{2+}$  reagem com os íons  $\text{OH}^-$  precipitando na superfície do eletrodo como hidróxido de zinco (Eq. 7). Os eletrodos eletrodepositados com  $\text{Zn(OH)}_2$  foram calcinados a 400 °C por 1 hora para serem convertidos em óxido de zinco ZnO.

#### 4.4.2. Eletrodos de ZnO/rGO (Aço304/ZnO/rGO)

Para obtenção dos eletrodos de Aço304/ZnO modificados com óxido de grafeno reduzido, rGO, preparou-se inicialmente uma solução contendo 10 mg de óxido de grafeno em 10 mL de água desmineralizada. Os eletrodos de ZnO recém obtidos, foram então empregados para a eletrodeposição do rGO em sua superfície, utilizando a solução preparada anteriormente. A eletrodeposição ocorreu por cronoamperometria no modo galvanostático, aplicando-se uma corrente de - 0,001 A por 600 segundos.

#### 4.5. Solução tampão fosfato salino

Para o preparo da solução tampão fosfato salino (fosfato de sódio dibásico anidro/fosfato monossódico), que foi utilizada como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas de glicose e respectivos testes de repetibilidade e interferentes, ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Foi inicialmente, adicionado a um balão fundo chato de 500 mL, 4,0999 g do reagente fosfato de sódio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 mmol  $\text{L}^{-1}$ ), e 2,5337g do reagente fosfato monossódico ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mmol  $\text{L}^{-1}$ ), diluindo-os completamente em 400 mL de água ultrapura. Após, o pH da solução foi ajustado para 7,0 com

as soluções de ácido clorídrico ( $\text{HCl } 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH } 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), com auxílio de o um pHmetro e o volume foi completado para 500 mL com água ultrapura.

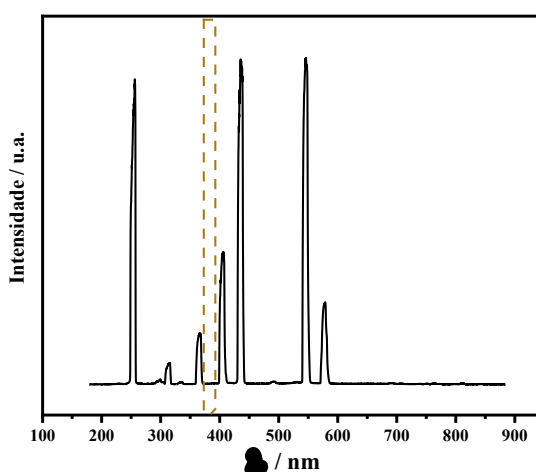
#### 4.6. Caracterização Físico-química

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'PERT PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips - FEI Quanta 200 (energia do feixe de 30 KeV). O forno mufla, EDGCON 1P, foi utilizado para a calcinação dos eletrodos a fim de se obter ZnO. O potenciostato/galvanostato PGSTAT204 (Autolab) foi utilizado para os ensaios eletroquímicos e fotoeletroquímicos, utilizou-se uma célula de três compartimento, onde um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência o  $\text{Ag/AgCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.7. Medidas Fotoeletrocatalíticas

Para a irradiação do sistema eletroquímico utilizou-se a fonte de irradiação ultravioleta, lâmpada de vapor de Hg de 15 W. O espectro de emissão da lâmpada UV utilizada, assim como a região de absorção de todos os eletrodos preparados podem ser visualizados na (Figura 16).

**Figura 16** - A figura apresenta o espectro de emissão da lâmpada UV e região aproximada de absorção dos eletrodos preparados.



Para obtenção das respostas eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos eletrodos de Aço304/rGO, Aço304/ZnO e Aço304/ZnO/rGO na oxidação da molécula de glicose, teste voltamétricos foram realizados em triplicatas ( $n = 3$ ) em diferentes concentrações de glicose sem a presença de luz ultravioleta. A varredura de potencial nestas análises variou entre +0,2 V a +0,9 V vs. Ag/AgCl.

#### 4.8. Limite de detecção

O limite de detecção (LD), é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, mas não, necessariamente, quantificada sob as condições estabelecidas de análise. Para o cálculo do limite de detecção para um determinado analito, considera-se o desvio padrão da média de dez leituras do branco, neste trabalho foi utilizado o tampão fosfato salino como branco (RODRIGUES et al., 2017). Seguindo a equação abaixo:

$$LD = \frac{3 \times DP}{m} \text{ (Eq. 8)}$$

Nesta equação, DP corresponde ao valor da média de dez leituras do desvio padrão do branco e  $m$  é o valor do coeficiente angular da inclinação da curva analítica obtido nas medidas com o analito.

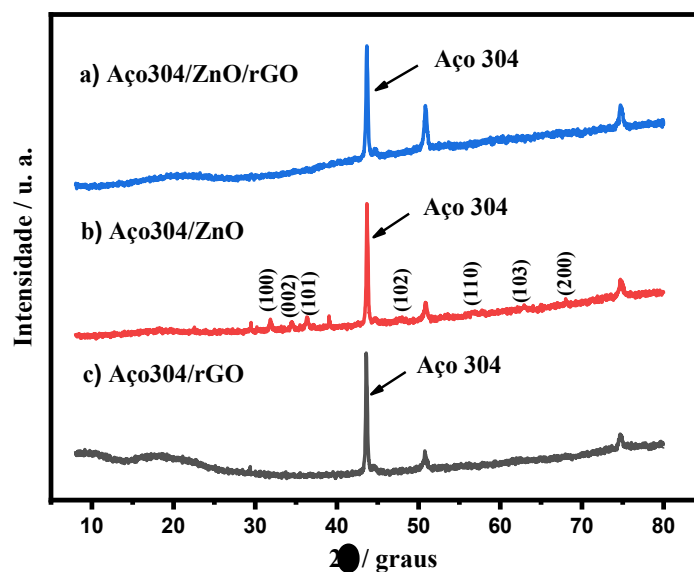
## 5. RESULTADOS E DISCURSÕES

### 5.1. Caracterização Físico-Química dos eletrodos

#### 5.1.1. Difração de raios X – DRX

A Figura 17 mostra os difratogramas de raio X dos eletrodos de Aço304/ZnO/rGO (17a), Aço304/ZnO (17b) e Aço304/rGO (17c) preparados por eletrodeposição seguido de tratamento térmico a 400 °C para o eletrodo de óxido de zinco.

**Figura 17** - Na figura são apresentados os difratogramas de raio X para as amostras eletrodepositadas: (a) Aço/ZnO/rGO, (b) Aço304/ZnO e (c) Aço304/rGO.



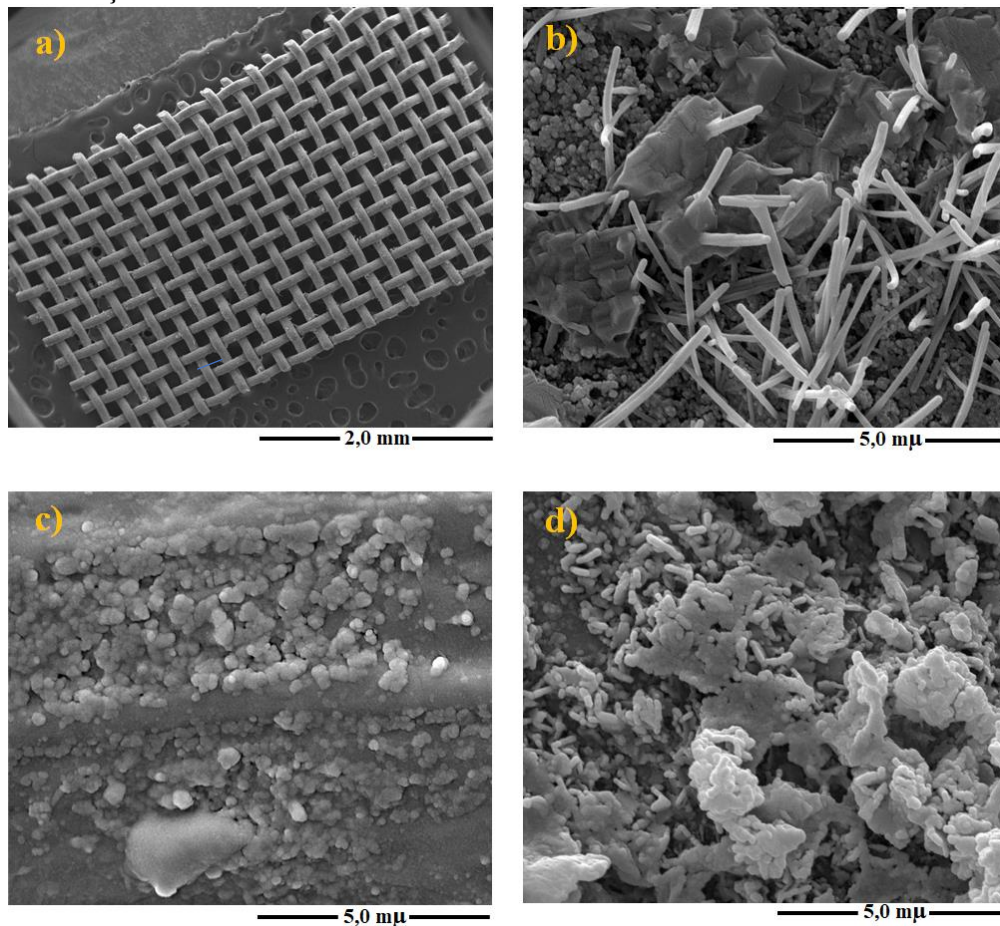
A partir da (Figura 17), é possível observar informações sobre os materiais sintetizados. No difratograma de raios X do material composto representado na (Figura 17a), pode-se observar um pico largo referente ao rGO. Além disso, devido à alta intensidade do pico relacionado ao substrato ( $2\theta = 43,75^\circ$ ), bem como a pequena quantidade de material depositado sobre a superfície do eletrodo, não foi possível observar os picos característicos do óxido de zinco no eletrodo composto (Figura 17a). Entretanto, na ausência do rGO foi possível observar a presença da fase hexagonal do óxido de zinco designado wurtzita no filme Aço304/ZnO (Figura 17b), onde os principais picos se encontram em  $2\theta = 31,63^\circ$  (100);  $34,46^\circ$  (002);  $36,14^\circ$  (101);  $47,81^\circ$  (102);  $56,77^\circ$  (110);  $62,70^\circ$  (103) e  $68,06^\circ$  (200), os quais pertencem ao sistema hexagonal P63mc (186), classe cristalográfica 6mm (ref. Code 01-079-2205). Os picos de maior intensidade em  $2\theta = 43,75^\circ$ , são característicos do substrato de aço utilizado. No difratograma (17c) observa-se um halo característico de materiais amorfos que se inicia aproximadamente em  $2\theta = 15,00^\circ$  e vai até  $2\theta = 25,00^\circ$ , que é característica do óxido de grafeno reduzido.

### 5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

#### 5.1.2.1. Eletrodos de ZnO, rGO e ZnO/rGO

A fim de avaliar as alterações ocasionadas pela eletrodeposição das amostras sobre o substrato de aço, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura (18a) mostra a superfície do aço eletrodepositado. As informações microscópicas da superfície do substrato modificado com as amostras de ZnO são apresentadas nas Figuras (18b), rGO (18c) e ZnO/rGO (18d), com aumento de 25.000 $\times$ .

**Figura 18** - Na figura são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Em (a) superfície do substrato eletrodepositado, e amostras de ZnO (b), rGO (c) e ZnO/rGO (d) sob o substrato de aço 304.



Conforme observado na Figura 18, todos os materiais eletrodepositados recobriram os fios da malha de aço. As imagens demonstraram basicamente três tipos diferentes de morfologias, são verificadas regiões onde o material assume forma de bastão (Figura 18b), características de óxido de zinco eletrodepositado (ELIAS; TENA-ZAERA; LÉVY-

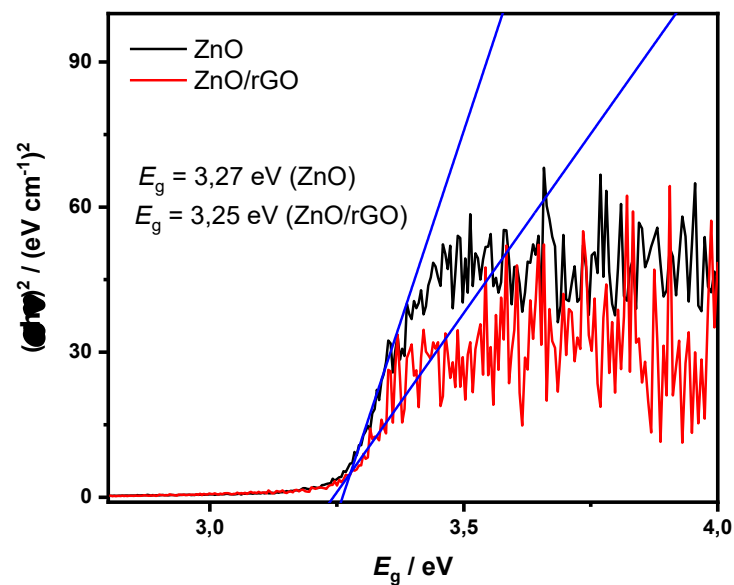
CLÉMENT, 2008; KHAJAVI et al., 2012). Regiões que apresentam estrutura granular (Figura 18c) morfologia muito frequentemente encontrados para o óxido de grafeno (GO) (RODWIHOK et al., 2019) e morfologias com estruturas mistas de bastão e granular (Figura 18d) que são típicos da composição entre ZnO/rGO (HIDAYAH et al., 2017).

### 5.1.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa

#### 5.1.3.1. Eletrodos de ZnO, rGO e ZnO/rGO

A Figura 19 apresenta os resultados da análise de espectroscopia por refletância difusa que foi utilizada para o estudo da energia de *band gap* ( $E_{\text{gap}}$ ) dos eletrodos de Aço304/ZnO e Aço304/ZnO/rGO.

**Figura 19** - Na figura são apresentados os espectros por refletância difusa das amostras Aço304/ZnO e Aço304/ZnO/rGO.



No presente estudo,  $n$  é igual a  $1/2$  para ambos os materiais, correspondendo a uma transição do tipo permitida direta. Os valores calculados indicaram que as energias de gap dos eletrodos não foram diferentes entre si, obtendo cerca de  $3,27$  eV para o eletrodo Aço304/ZnO ( $380$  nm) e  $3,25$  eV em Aço304/ZnO/rGO ( $382$  nm). Os valores de  $E_{\text{gap}}$  obtidos sugerem que a energia necessária para excitação destes eletrodos está localizada na região do ultravioleta do

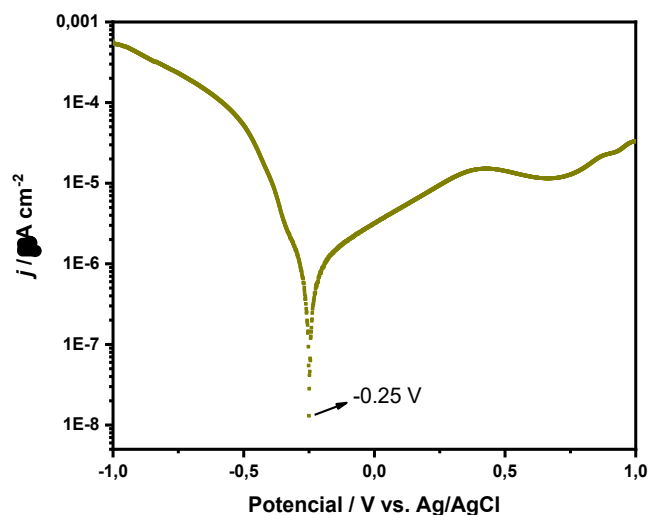
espectro eletromagnético. Em outros trabalhos utilizando a síntese por eletrodeposição do ZnO, foram observados valores de energia superiores ou mesmo semelhantes as obtidas no presente trabalho, destacando-se 3,33, 3,37 e 3,40 eV nos trabalhos de Tsin e Rodwihok e seus colaboradores (TSIN et al., 2015) (RODWIHOK et al., 2019). Comparando com a síntese hidrotermal, observa-se que os valores de energias de *band gap* para o ZnO ( $E_{\text{gap}} = 3,41$  eV), e para o compósito ZnO/rGO ( $E_{\text{gap}} = 3,35$  eV) (ABDOLHOSSEINZADEH et al., 2016), foram todos superiores a encontrada no presente trabalho, destacando a síntese por eletrodeposição como um método eficiente para obtenção de materiais com menores energias de *band gap*.

## 5.2. Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

### 5.2.1. Voltametria Linear

A Figura 20 mostra a curva de corrosão da malha de aço 304. A curva de polarização, foi medida em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,94 utilizando apenas o substrato de aço 304 puro. A curva resultante da varredura linear de potencial de  $-1,0 \text{ V}$  a  $+1,0 \text{ V}$ , é um gráfico de potencial versus a corrente medida, onde o valor encontrado a partir das curvas anódica e catódica para a corrosão do aço 304 foi de  $-0,25 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl).

**Figura 20** - Na figura é apresentada a curva de polarização linear do aço inoxidável 304, em solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,94, velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .



O valor obtido sugere que processos redox não são favoráveis em regiões de potenciais menos positivos a  $-0,25$  V, uma vez que nestas regiões o processo de corrosão do aço inox 304 é predominante.

### 5.3. Quantificação eletroquímica e não enzimática de glicose

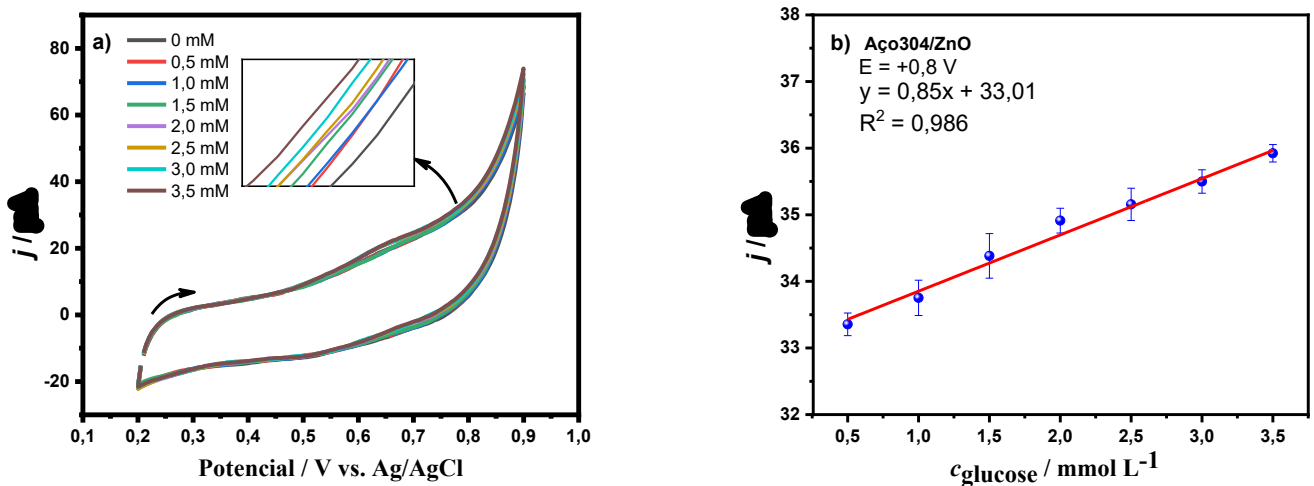
#### 5.3.1. Eletrodo de Aço304/ZnO

A Figura (21a) apresenta os voltamogramas cíclicos referentes ao eletrodo de Aço304/ZnO utilizado para a quantificação da glicose. A partir da análise dos voltamogramas, foi possível verificar um aumento na intensidade de corrente ao se variar a concentração de glicose. A faixa de concentração do analito (glicose) em estudo variou entre  $0,5$  mmol L<sup>-1</sup> a  $3,5$  mmol L<sup>-1</sup>. Todas as medidas foram realizadas sem irradiação de luz ultravioleta em tampão fosfato  $0,1$  mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 a uma velocidade de varredura de  $50$  mV s<sup>-1</sup>. Durante a varredura anódica não foi possível observar um pico de oxidação do analito glicose. Devido a isso, optou-se pela escolha do potencial de  $+0,8$  V para a construção da curva analítica, pela maior geração de corrente neste potencial. A partir de um gráfico dos valores de intensidade de corrente obtidas no potencial de  $+0,80$  V em função da concentração de glicose, foi possível traçar uma reta cujo ajuste linear pode ser descrito pela expressão  $y = 0,85x + 33,01$ ,  $R^2 = 0,986$  (Figura 21b). A equação 8 (RODRIGUES, 2014) foi utilizada para o cálculo da sensibilidade (S), em que  $m$  é o coeficiente angular da reta e  $A$  é a área da superfície do eletrodo de trabalho:

$$S = \frac{m}{A} \text{ (Eq. 9)}$$

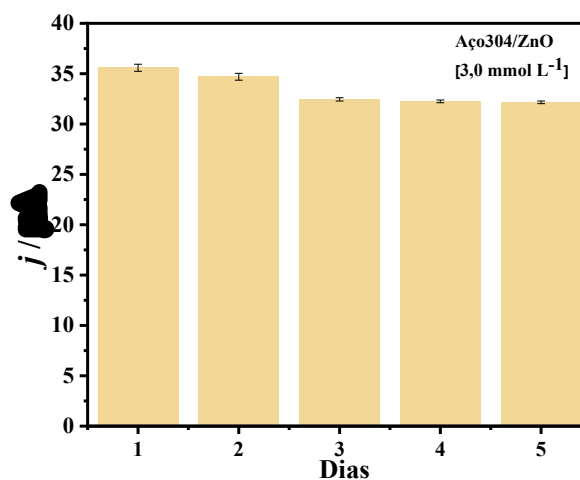
O resultado obtido para o eletrodo de Aço304/ZnO indicou uma sensibilidade de  $0,85$   $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ .

**Figura 21** - Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 3,5 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e, (b) curva analítica para a quantificação de glicose.



O estudo da repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO exibida na Figura 22, ocorreu entre dias, neste estudo as análises foram realizadas em um período de 5 dias, onde a corrente foi medida em uma concentração de 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose. As análises ocorreram em triplicatas ( $n = 3$ ). Com o estudo de repetibilidade entre dias, pode-se observar que houve uma perda de corrente a partir do terceiro dia, mostrando que o eletrodo é pouco estável.

**Figura 22** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.

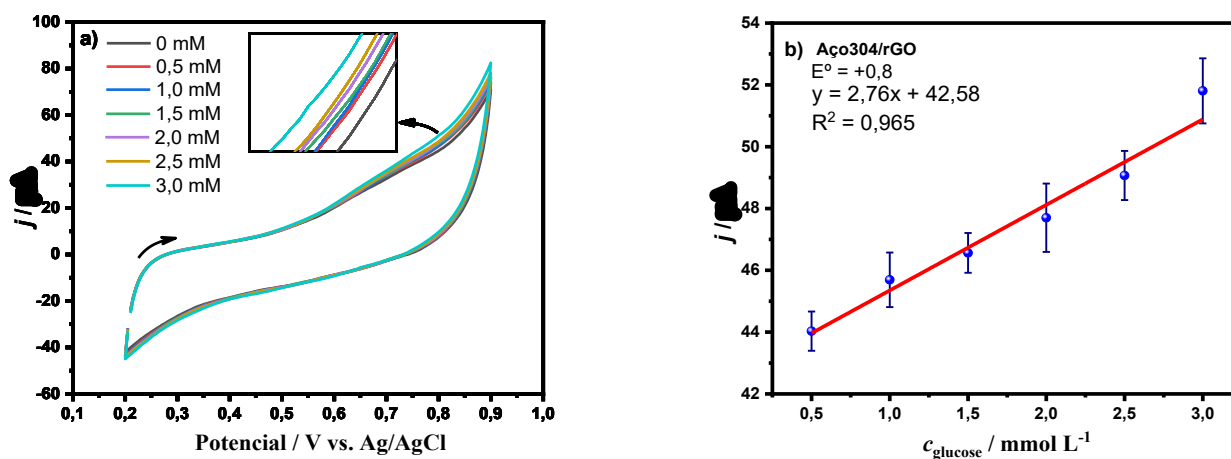


A partir da Figura 22 pode-se observar que a estabilidade da resposta do eletrodo Aço304/ZnO em  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose foi diferente da corrente original após analisadas em 5 dias, mostrando por tanto uma baixa estabilidade.

### 5.3.2. Eletrodo de Aço304/rGO

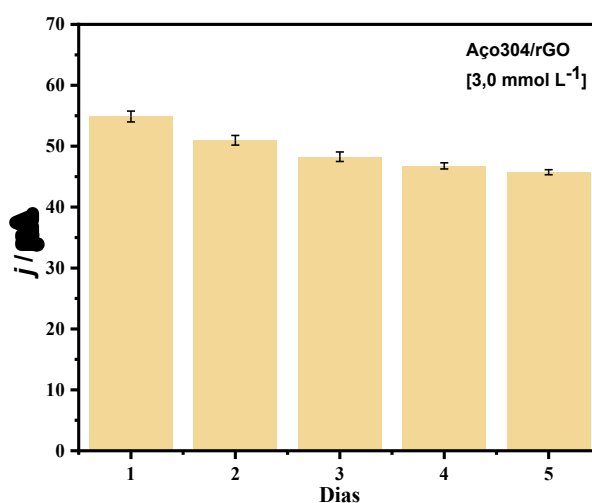
Para o eletrodo de Aço304/rGO, observou-se um melhor desempenho em geração de fotocorrente quando comparado ao eletrodo de Aço304/ZnO. Essa diferença ocorre porque o rGO possui *band gap* nulo, o que pode contribuir para reações redox mais facilitadas (ÇAKIROĞLU; ÖZACAR, 2019). A Figura (23a) apresenta os voltamogramas para o Aço304/rGO em diferentes concentrações de glicose. As medidas foram realizadas nas mesmas condições de análises do eletrodo anterior. Ao adicionar  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose, é observado um aumento gradativo de corrente no potencial de  $+0,8 \text{ V}$ , quando comparado ao eletrodo Aço304/ZnO. Na Figura (23b) as respostas analíticas se destacam em relação as do eletrodo anterior, a curva analítica exibida no gráfico mostra que o valor da sensibilidade calculado é maior:  $2,76 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ . Apesar disso, o eletrodo de rGO apresentou menor faixa linear e menor  $R^2 = 0,965$ .

**Figura 23** – Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose ( $0,5 - 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; e, (b) curva analítica para a detecção de glicose.



Para este eletrodo (Aço304/rGO), também foi possível obter uma estabilidade relativamente maior em comparação ao eletrodo de Aço304/ZnO. A (Figura 24) mostra claramente que a corrente de oxidação gerada por  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose no primeiro dia não sofreu grande alteração, supondo que a estabilidade desse eletrodo é consideravelmente maior.

**Figura 24** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/rGO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.

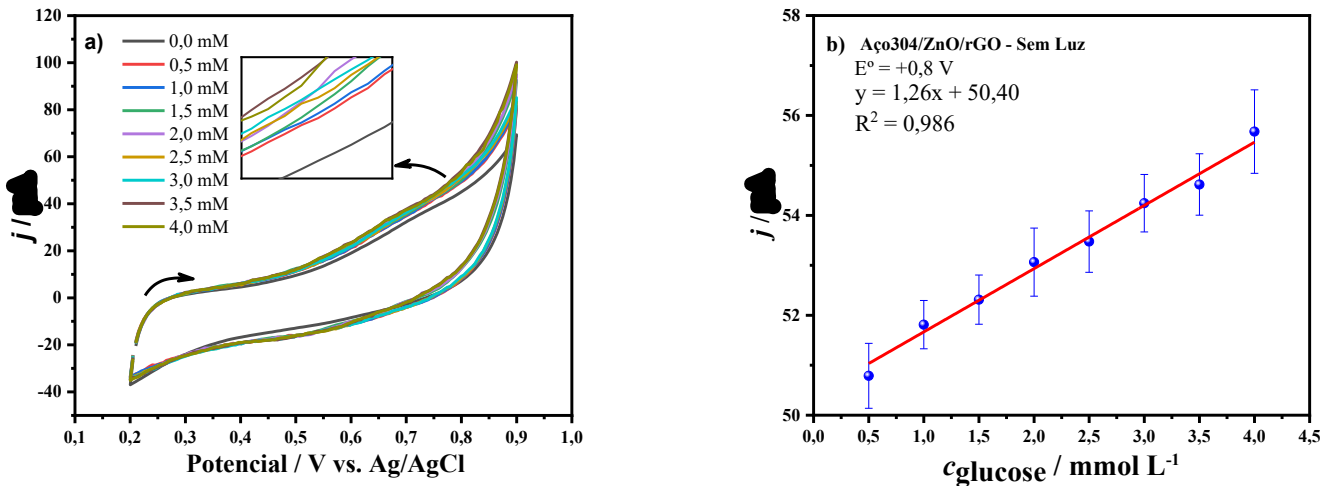


### 5.3.3. Eletrodo compósito de Aço304/ZnO/rGO

Ao comparar os resultados obtidos dos eletrodos Aço304/ZnO e Aço304/rGO, com o eletrodo compósito de Aço304/ZnO/rGO, Figura 25, pode-se observar que houve um aumento na intensidade de corrente de oxidação da molécula de glicose. Supondo que a junção entre o óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido contribuiu para a quantificação de glicose. A Figura (25a) apresenta as respostas eletroquímicas do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO na ausência de glicose sem irradiação de luz UV. Ainda na Figura (25a) são apresentadas as respostas das correntes em diferentes concentrações de glicose na faixa de  $0,5 - 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Uma curva analítica (Figura 25b) foi construída de acordo com a equação linear da reta ( $y = 1,26x + 50,40$ ) derivada da linearização do gráfico. Os valores de

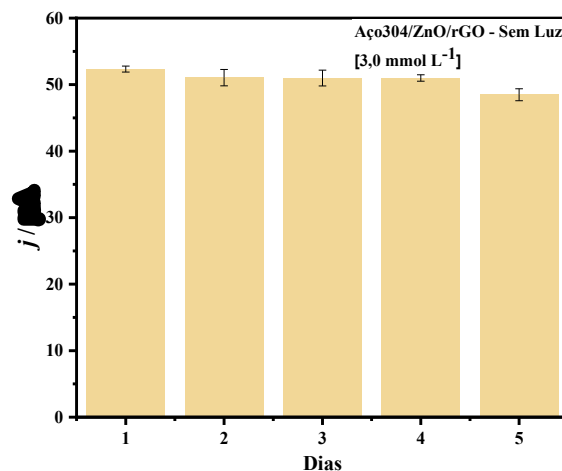
sensibilidade estimado a partir da equação 9 e o coeficiente de correlação foram iguais a  $1,26 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$  e  $R^2 = 0,986$ , respectivamente.

**Figura 25** - Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose ( $0,5 - 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; e, (b) curva analítica para a detecção de glicose.



Em comparação aos eletrodos anteriores, a repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO apresentou uma melhor performance para oxidação da glicose. A corrente gerada pela adição de  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  Figura 26 se mostrou estável.

**Figura 26** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO sem incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.



**Tabela 3** – Na tabela são apresentados os valores de faixa linear (FL), limite de detecção (LD) e sensibilidade para a determinação eletroquímica de D-glicose por meio de voltametria cíclica ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 em um potencial aplicado de  $+0,8 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl usando diferentes eletrodos modificados.

<b>Eletrodos modificados</b>	<b>FL (<math>\text{mmol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD (<math>\text{mmol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Sensibilidade (<math>\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}</math>)</b>
<b>Aço304/ZnO</b>	0,5 – 3,5	1,369	0,85
<b>Aço304/rGO</b>	0,5 – 3,0	0,686	2,76
<b>Aço304/ZnO/rGO</b>	0,5 – 4,0	0,623	1,26

#### 5.4. Quantificação fotoeletroquímica e não enzimática de glicose

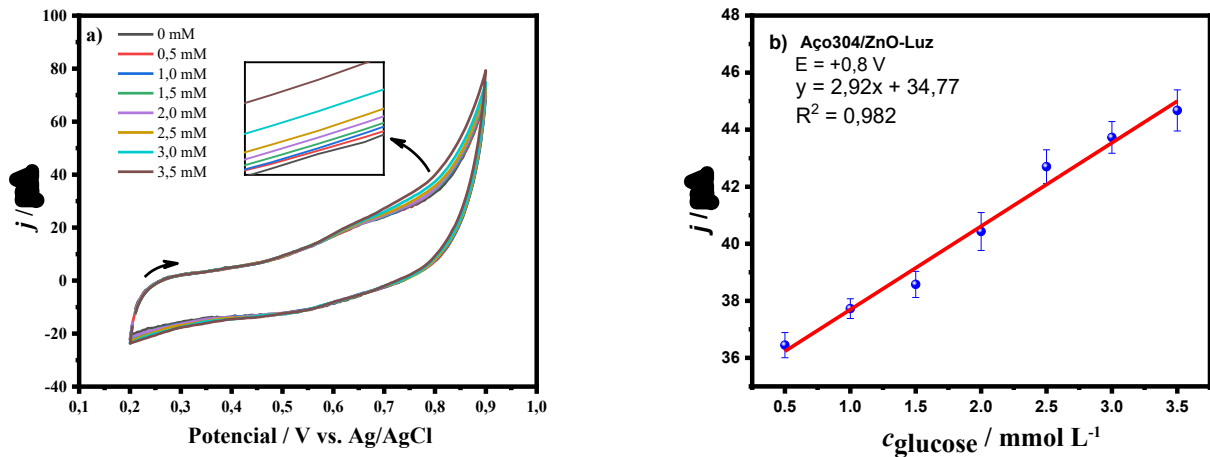
Para comprovar as propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos de Aço304/ZnO, Aço304/rGO e do eletrodo composto Aço304/ZnO/rGO, para a detecção não enzimática de glicose, testes fotoeletroquímicos utilizando luz ultravioleta foram realizados por voltametria cíclica (VC).

##### 5.4.1. Eletrodo de Aço304/ZnO

A Figura (27a) exibe os voltamogramas para o Aço304/ZnO realizados durante a irradiação de luz UV com adições sucessivas de glicose ( $0,5 - 3,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Durante a incidência de luz e na presença da glicose, a fotocorrente alcançada foi maior que as obtidas pelos eletrodos estudados sem a presença de luz UV. Esse aumento pode ser associado a oxidação fotoeletroquímica da glicose na superfície do eletrodo. Para estas análises, também se optou por utilizar o potencial de  $+0,80 \text{ V}$  para construção da curva analítica, uma vez que não se observou pico de oxidação da glicose, sendo este potencial o que gerou maior fotocorrente.

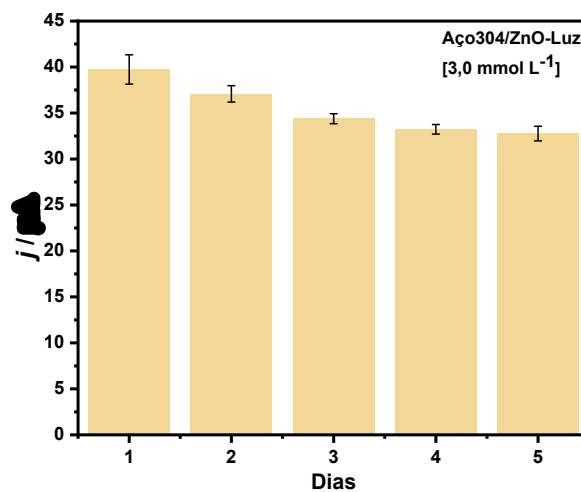
Na Figura (27b) a resposta analítica para este eletrodo obtidas a partir da equação no potencial de  $+0,80 \text{ V}$  indicou uma sensibilidade de  $2,92 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$  ( $y = 2,92x + 34,77$ ), e um coeficiente de correlação  $R^2 = 0,982$ .

**Figura 27** - Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 3,5 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e, (b) curva analítica para a detecção de glicose.



A resposta para a repetibilidade entre dias do eletrodo de Aço304/ZnO com incidência de luz ultravioleta (Figura 28) apresentou uma diminuição na fotocorrente com os dias, o que mostra que este material sofreu uma maior degradação tanto método eletroquímico, quanto nos estudos realizados a partir do método fotoeletroquímico que consequentemente promoveu uma menor estabilidade. As medidas foram realizadas seguindo os mesmos parâmetros utilizados no método eletroquímico.

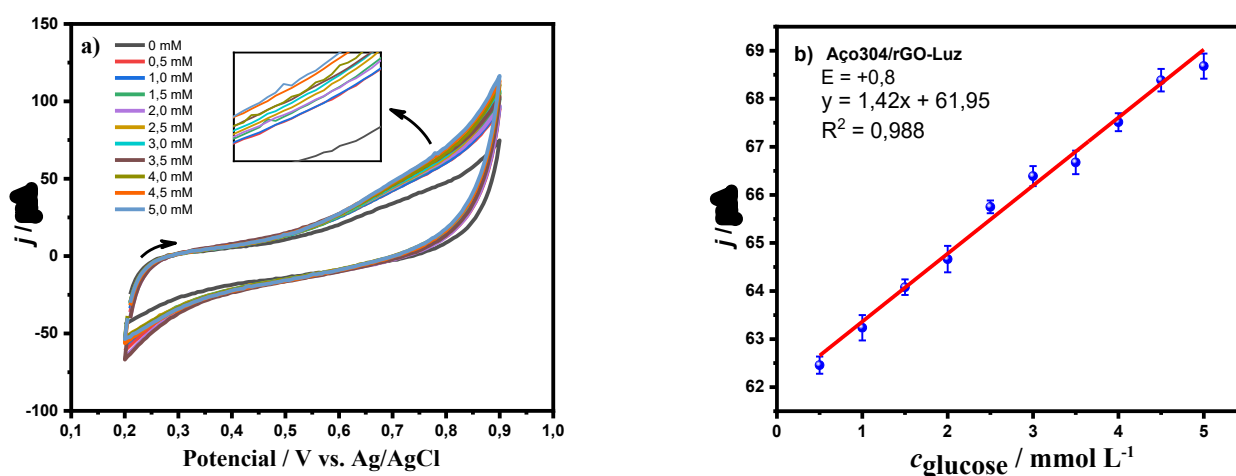
**Figura 28** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em 3,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.



#### 5.4.2. Eletrodo de Aço304/rGO

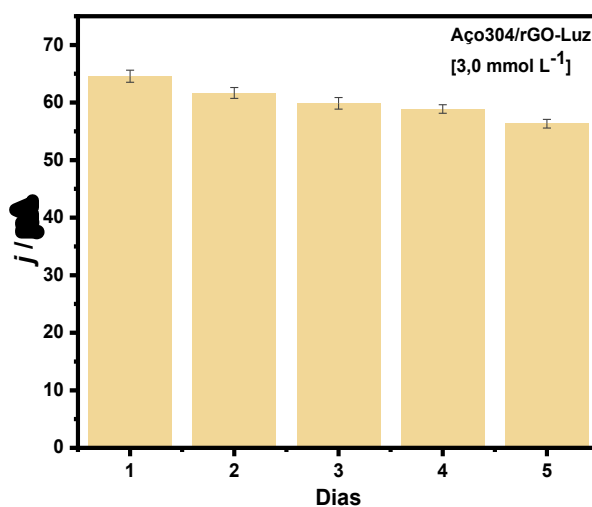
Para o eletrodo de Aço304/rGO, observou-se um melhor desempenho em geração de fotocorrente quando comparado ao eletrodo de Aço304/ZnO e as respostas de corrente adquiridas pelos eletrodos sem a presença de luz. A Figura (29a) apresenta os voltamogramas para o Aço304/rGO sem glicose, sob irradiação de luz UV em diferentes concentrações de glicose. Observa-se que a corrente gerada sem adição de glicose no voltamograma preto foi menor, tendo sua atividade (fotocorrente), aumentada durante a adição de glicose. Ao adicionar 1,0 mmol L<sup>-1</sup> glicose, é observado um aumento expressivo de corrente no potencial de + 0,8 V utilizando o eletrodo Aço304/rGO, quando comparado aos eletrodos anteriores. Na Figura (29b) as respostas analíticas se destacam em relação as do eletrodo também se destacaram, a curva de calibração exibida no gráfico mostra que o valor da sensibilidade calculado a partir da (equação 9) é menor: 1,42  $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$ , porém, o coeficiente de correlação da reta foi maior ( $R^2 = 0,988$ ). O eletrodo exibiu uma maior faixa de concentração (0,5 – 5,0 mmol L<sup>-1</sup>).

**Figura 29** - Na figura são apresentados os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/rGO. Em (a) diferentes concentrações de glicose (0,5 – 5,0 mmol L<sup>-1</sup>), em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0 e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>; e, (b) curva analítica para a detecção de glicose.



Diferentemente dos eletrodos anteriores o eletrodo de Aço304/rGO na presença de luz UV (Figura 30) se mostrou mais estável, o que destaca mais uma vez as propriedades do óxido de grafeno reduzido. A figura mostra que este eletrodo não sofreu uma grande queda em sua corrente original, retratando assim uma maior estabilidade.

**Figura 30** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/rGO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.

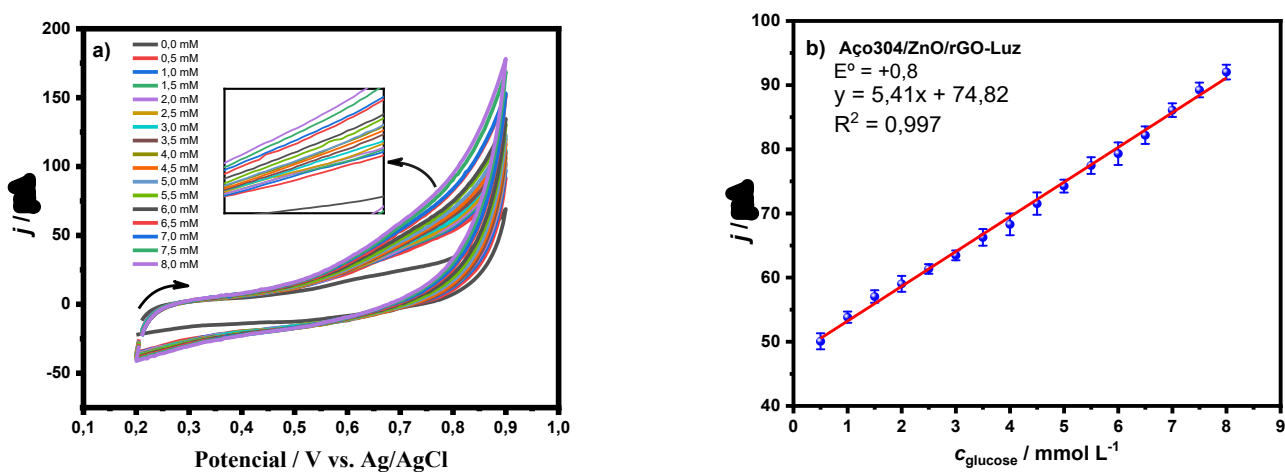


#### 5.4.3. Eletrodo compósito de Aço304/ZnO/rGO

Ao comparar os resultados obtidos dos eletrodos Aço304/ZnO e Aço304/rGO, com o eletrodo compósito de Aço304/ZnO/rGO tanto sem irradiação, quanto com irradiação de luz UV, Figura 31, pode-se observar que houve um aumento de corrente de oxidação da molécula de glicose superior aos eletrodos anteriores. Supondo que o efeito sinérgico entre o óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido contribuiu significativamente para maior sensibilidade na determinação de glicose, indicando ótimas propriedades fotoeletrocatalíticas. A Figura (31a) apresenta as respostas fotoeletrocatalíticas do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO na ausência de glicose sob irradiação de luz UV, onde novamente o melhor desempenho ocorreu sob irradiação de luz UV. A partir da Figura (31a) são apresentadas as respostas das fotocorrentes em diferentes concentrações de glicose na faixa

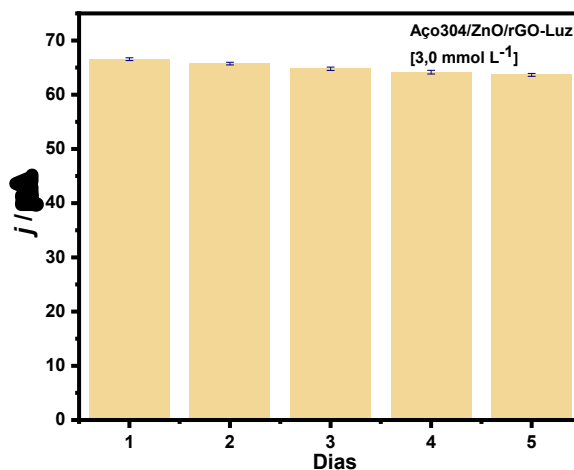
de  $0,5 - 8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , sendo esta considerada a maior faixa de concentração obtida neste estudo. Uma curva analítica (Figura 31b) foi construída de acordo com a equação linear da reta ( $y = 5,30x + 63,53$ ) derivada da linearização do gráfico. Os valores de sensibilidade estimado a partir da equação 9, e o coeficiente de correlação foram iguais a  $5,41 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$  e  $R^2 = 0,997$ , respectivamente.

**Figura 31** - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Aço304/ZnO/rGO: (a) diferentes concentrações de glicose ( $0,5 - 8,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,0$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; e,(b) curva analítica para a detecção de glicose.



Apesar dos eletrodos anteriores apresentarem uma reprodutibilidade significativa na presença de  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose, foi o eletrodo composto de Aço304/ZnO/rGO que a apresentou a maior reprodutibilidade e estabilidade. Na (Figura 32), é possível verificar que a corrente da oxidação da glicose não decaiu significativamente, resultado da incorporação do óxido de grafeno reduzido na estrutura do óxido de zinco, gerando um melhor desempenho. A repetibilidade entre dias obtida aqui, mostra que o eletrodo composto analisado pelo método fotoeletrocatalítico é o mais apropriado para a oxidação não enzimática de glicose.

**Figura 32** - A figura apresenta as medidas de repetibilidade do eletrodo de Aço304/ZnO/rGO com incidência de luz UV. As respostas de corrente do eletrodo em  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de glicose em solução tampão fosfato são exibidas.



As respostas dos parâmetros analíticos (faixa linear, limite de detecção e sensibilidade), estudadas por voltametria cíclica (VC), dos eletrodos sintetizados neste trabalho são comparados na Tabela 5. A partir da Tabela 5, é evidente que a sensibilidade do eletrodo composto de Aço304/ZnO/rGO proposto é a maior entre os três eletrodos ( $5,30 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ ). O valor de sensibilidade mais alto deste eletrodo pode ser atribuído ao sinergismo ocorrente entre óxido de zinco e óxido de grafeno reduzido. O eletrodo exibiu excelente desempenho fotoeletrocatalítico em relação a oxidação de glicose. Os resultados obtidos para o limite de detecção, indicaram o menor limite de detecção para este eletrodo,  $0,361 \text{ mmol L}^{-1}$ , devido ao seu maior desempenho fotoeletrocatalítico que arquitetou uma maior inclinação na curva de calibração.

**Tabela 4** – Na tabela são apresentados os valores de faixa linear (FL), limite de detecção (LD) e sensibilidade para a determinação fotoeletroquímica de D-glicose por meio de voltametria cíclica ( $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 em um potencial aplicado de  $+0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  usando diferentes eletrodos modificados.

Eletrodos modificados	FL ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	LD ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$ )
Aço304/ZnO	0,5 – 3,5	0,383	2,92
Aço304/rGO	0,5 – 5,0	1,608	1,42
Aço304/ZnO/rGO	0,5 – 8,0	0,623	5,41

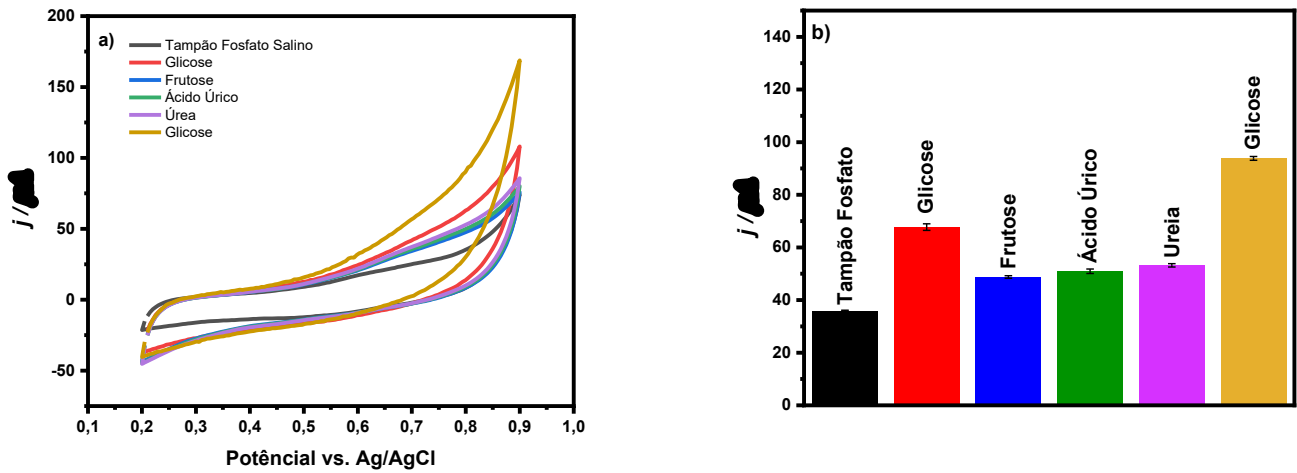
#### 5.4.4. Teste de interferência

A seletividade do sensor foi avaliada a partir de testes de interferência, que ocorreram por voltametria cíclica em condições idênticas as realizadas para obtenção da curva analítica. Baseado neste teste foi analisado o efeito de algumas espécies interferentes que coexistem com a molécula de glicose no sangue, como frutose (FRU), ácido úrico (AU) e ureia (U). Tendo em vista que o nível fisiológico de glicose no sangue é quase 30 vezes maior que muitas moléculas interferentes, (GOPALAN; MUTHUCHAMY; LEE, 2017), propôs realizar os experimentos com adições sucessivas de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose; 7,7 µmmol L<sup>-1</sup> de frutose; 0,42 mmol L<sup>-1</sup> de ácido úrico e 3,33 mmol L<sup>-1</sup> ureia, e por fim adicionou-se mais 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose para evidenciar a seletividade do sensor compósito frente ao analito de interesse.

Apesar dos sensores analisados pelo método eletroquímico ter se demonstrado seletivos à molécula de glicose, o método fotoeletrocatalítico de interesse neste trabalho se mostrou mais eficiente (maior sensibilidade). Assim, resolveu-se realizar o teste de interferentes somente no eletrodo compósito durante a incidência de luz. Na Figura (33a-b) pode-se notar que a resposta de corrente gerada pelo eletrodo de Aço304/ZnO/rGO após a adição de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> glicose, foi relativamente próxima aquela obtida durante a construção da curva analítica. Além disso, após a adição das espécies interferentes (FRU, AU e U), a corrente monitorada em +0,80 V não foi maior, indicando que tais moléculas não são oxidadas nestas condições eletroquímicas. Por último, a segunda adição de glicose resultou em um novo aumento de corrente monitorada, destacando a seletividade do eletrodo a este analito. Ademais, a utilização da técnica fotoeletrocatalítica favoreceu o processo de oxidação da glicose na superfície do eletrodo de trabalho.

A respostas das fotocorrentes e o desvio padrão das medidas realizadas no sensor de Aço304/ZnO/rGO com incidência de luz UV obtidas no potencial +0,8 V, podem ser observadas na Figura (33b).

**Figura 33** - Respostas voltamétricas para o teste de interferentes no sensor de Aço304/ZnO/rGO, na presença de luz UV. Medidas realizadas em (+0,2 a +0,9 V vs. Ag/AgCl) com adições de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de glicose; 7,7 μmmol L<sup>-1</sup> de frutose; 0,42 mmol L<sup>-1</sup> de ácido úrico e 3,33 mmol L<sup>-1</sup>, em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0).



## 6. CONCLUSÃO

A síntese por eletrodeposição se mostrou satisfatória para a formação dos eletrodos de ZnO e ZnO/rGO, em sua aplicação para oxidação da molécula glicose. Resultado de uma maior uniformidade no filme formado, efeito da cinética de crescimento das partículas proporcionada pela eletrodeposição. Todos os eletrodos analisados apresentaram respostas superiores quando as suas superfícies foram irradiadas com luz ultravioleta. A atividade fotoeletrocatalítica e os parâmetros de validação analítica reprodutibilidade, estabilidade e sensibilidade do eletrodo contendo Aço304/ZnO/rGO foram superiores em relação aos eletrodos Aço304/ZnO e Aço304/rGO analisados com luz e sem incidência de luz UV, individualmente, decorrente da modificação do eletrodo de ZnO com rGO, que promoveu propriedades particulares a este compósito. Com este trabalho mostrou ser possível a construção de um eletrodo compósito reprodutível, estável e sensível capaz de fotoeletrocatalisar a reação de oxidação da molécula de glicose diretamente em sua superfície, dispensando a utilização de procedimentos indiretos para determinação deste analito.

**REFERENCIAS**

ABDOLHOSSEINZADEH, S. et al. UV-assisted synthesis of reduced graphene oxide–ZnO nanorod composites immobilized on Zn foil with enhanced photocatalytic performance. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 5, p. 4479–4496, 2016.

ABEL, P. U. et al. Stability of immobilized enzymes as biosensors for continuous application in vitro and in vivo. **Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic**, v. 7, n. 1–4, p. 93–100, 1999.

AUGUGLIARO, V. et al. Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 10, p. 1968–1981, 2015.

BAŞOL, B. M. Application of electrochemical deposition techniques to thin film solar cell processing. **Thin Film Solar Technology III**, v. 8110, n. September 2011, p. 81100Q, 2011.

BEDEN, B. et al. Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: Identification of reactive intermediates and reaction products. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5 SPEC. ISS., p. 701–709, 1996.

BELKHALFA, H. et al. Insulin impregnated reduced graphene oxide/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films for electrochemical insulin release and glucose sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 693–701, 2016.

BURKE, L. D. Premonolayer Oxidation and Its Role in. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. I, p. 1841–1848, 1994.

CAGNINI, A. et al. Disposable ruthenized screen-printed biosensors for pesticides monitoring. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 24, n. 1–3, p. 85–89, 1995.

ÇAKIROĞLU, B.; ÖZACAR, M. Photoelectrochemical and Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Modified Fehling's Test by Using Ti/TiO<sub>2</sub> NTs-rGO-Cu<sub>2</sub>O Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 8, p. B728–B734, 2019.

CAMPESTRINI, I. **PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM ELETRODO DE FILME**

**DE BISMUTO PARA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE Sn(IV) E SULFADIAZINA. [s.l: s.n.].**

CAMPOS, L. D. M. Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica. 2014.

CAO, P.; BAI, Y. Structural and optical properties of ZnCoO thin film prepared by electrodeposition. **Advanced Materials Research**, v. 781–784, n. 2014, p. 323–326, 2013.

CEMBRERO, J. et al. Nanocolumnar ZnO films for photovoltaic applications. **Thin Solid Films**, v. 451–452, p. 198–202, 2004.

CHAVERO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de plataformas nanoestruturadas de polipirrol para biossensores amperiométricos nãoenzimáticos.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CHEN, Y. T. et al. Quantitative analysis of sugar ingredients in beverages and food crops by an effective method combining naphthimidazole derivatization and <sup>1</sup>H-NMR spectrometry. **Functional Foods in Health and Disease**, v. 7, n. 7, p. 494–510, 2017.

CHUNG, R. J. et al. Non-enzymatic glucose sensor composed of carbon-coated nano-zinc oxide. **Nanomaterials**, v. 7, n. 2, 2017.

CLARK, L.; LYONS, C. ELECTRODE SYSTEMS FOR CONTINUOUS MONITORING IN CARDIOVASCULAR SURGERY. **Annals New York Academy of Sciences**, v. 102, p. 29–44, 1962.

COMPTON, R. G.; TOGHILL, K. E. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 9, p. 1246–1301, 2010.

DAI, L. et al. Ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals anchored on N-doped graphene: a nanomaterial with long hole diffusion length and efficient visible light-excited charge separation for use in photoelectrochemical sensing. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 1, p. 137–145, 2017.

ELIAS, J.; TENA-ZAERA, R.; LÉVY-CLÉMENT, C. Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 621, n. 2, p. 171–177, 2008.

FERNANDO SÍLVIO, S. **Sensores amperiométricos nanoestruturados para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras de cosméticos e de higiene pessoal**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

FERRI, S.; KOJIMA, K.; SODE, K. Review of Glucose Oxidases and Glucose Dehydrogenases : v. 5, n. 5, p. 1068–1076, 2011.

FLOR, L. S.; CAMPOS, M. R. Prevalência de diabetes mellitus e fatores associados na população adulta brasileira: Evidências de um inquérito de base populacional. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 20, n. 1, p. 16–29, 2017.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARRIMENTO LINEAR UNIDIRECIONAL: SUAS POTENCIALIDADES NA CARATERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO. **Corros. Prot. Mater**, v. 34, n. 1, p. 12–21, 2015.

GEIM, A. K.; K. S. NOVOSELOV; S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. G. AND A. A. F. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

GIRI, B. et al. Chronic hyperglycemia mediated physiological alteration and metabolic distortion leads to organ dysfunction, infection, cancer progression and other pathophysiological consequences: An update on glucose toxicity. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 107, n. July, p. 306–328, 2018.

GONZALES, JOSE; HERNANDEZ, M.; GUINOVA, F. El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales. **Investigacion y Ciencia**, p. 42–49, 2010.

GOPALAN, A. I.; MUTHUCHAMY, N.; LEE, K. P. A novel bismuth oxychloride-graphene hybrid nanosheets based non-enzymatic photoelectrochemical glucose sensing platform for high performances. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 352–360, 2017.

HASSAN, S. S. M.; EL-BAHNASAWY, R. M.; RIZK, N. M. Potentiometric determination of salicylhydroxamic acid (urinary struvite stone inhibitor) based on the inhibition of urease activity. **Analytica Chimica Acta**, v. 351, n. 1–3, p. 91–96, 1997.

HEIDARI, H.; HABIBI, E. Amperometric enzyme-free glucose sensor based on the use of a reduced graphene oxide paste electrode modified with electrodeposited cobalt oxide nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 7, p. 2259–2266, 2016.

HIDAYAH, N. M. S. et al. **Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2017

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HSU, Y. K.; CHEN, Y. C.; LIN, Y. G. Novel ZnO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Shell Nanowires for Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 25, p. 14157–14162, 2015.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HUO, H. et al. Ni/CdS/TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructures for high performance photoelectrochemical biosensing. **Journal of Materials Chemistry A**, v. [?], p. 6, 2013.

HWANG, D. W. et al. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1033, p. 1–34, 2018.

INKSON, B. J. **Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2016.

IZAKI, M.; OMI, T. <https://doi.org/10.1063/1.116160>. **Applied Physics Letters**, v. 2439, n. 1996, p. 2439, 1996.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to X-ray powder diffractometry. **Choice Reviews Online**, v. 34, n. 05, p. 34-2807-34-2807, 1997.

KARAMI, H.; FAKOORI, E. Synthesis and characterization of ZnO nanorods based on a new gel pyrolysis method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, n. ii, 2011.

KHAJAVI, M. R. et al. New insight into growth mechanism of ZnO nanowires electrodeposited from nitrate-based solutions. **Electrochimica Acta**, v. 69, n. 3, p. 181–189, 2012.

KIEJZA, D. et al. Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern – A review. **Science of The Total Environment**, v. 790, p. 148195, 2021.

KOK, F. N.; HASIRCI, V. Determination of binary pesticide mixtures by an acetylcholinesterase – choline oxidase biosensor. **Biosenaora Bioelectronics**, v. 19, p. 661–665, 2004.

KORTUM, G. V. **Reflectance Spectroscopy**. [s.l: s.n.]. v. 53

KUMAR, M.; SASIKUMAR, C. Electrodeposition of Nanostructured ZnO Thin Film: A Review. **American Journal of Materials Science and Engineering**, v. 2, n. 2, p. 18–23, 2014.

LEE, C. T. et al. Investigation of a photoelectrochemical passivated ZnO-based glucose biosensor. **Sensors**, v. 11, n. 5, p. 4648–4655, 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LU, S. J. et al. Photoelectrocatalytic oxidation of uric acid on a novel ruthenium(II) polypyridyl complex modified ZnO electrode for photo-stimulated fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 130–137, 2014.

MAHALINGAM, T. et al. Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films.

**Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 2, p. 227–235, 2005.

MALITESTA, C.; GUASCITO, M. R. Heavy metal determination by biosensors based on enzyme immobilised by electropolymerisation. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 8 SPEC. ISS., p. 1643–1647, 2005.

MANDOJ, F. et al. **Porphyrinoid thin films for chemical sensing**. [s.l.] Elsevier, 2018.

MAQUES, P.; YAMANAKA, H. Biossensores Baseados no processo de inibição enzimática. **Quimica Nova**, v. 31, n. 7, p. 1791–1799, 2008.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DE SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Quimica Nova**, v. 33, n. 4, p. 810–815, 2010.

MARWATI, S. et al. Eletrodeposição de filmes finos de Cu<sub>2</sub>O dopados com Co. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 391–401, 2010.

MASCAGNI, D. **Biossensores de glicose baseados na imobilização da glicose oxidase em filmes finos de óxido de grafeno reduzido . Biossensores de glicose baseados na imobilização da glicose oxidase em filmes finos de óxido de grafeno reduzido .** [s.l.] Universidade estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2017.

MAYRINCK, C. et al. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MIRABELLA, F. M. Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 52, p. 330A-331A, 1998.

NAM HAM, C. **IDF Diabetes Atlas**. [s.l.: s.n.].

NETO, V. **Síntese e caracterização do eletrodo de  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO para aplicação em fotoeletrocatalise**. [s.l.: s.n.].

OLIVEIRA, R. F. DE. **Filmes nanoestruturados para a detecção de glicose e sacarose em**

**bebidas comerciais.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, 2010.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 2005.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles - An antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, 2008.

PAGIDIPATI, N. J.; DEEDWANIA, D. P. A comprehensive cardiovascular-renal-metabolic risk reduction approach to patients with Type 2 Diabetes Mellitus. **The American Journal of Medicine**, p. 1–7, 2021.

PEREIRA, A. C.; DE OLIVEIRA, A. E. F. Biossensores e a indústria alimentar - revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1311–1333, 2016.

PEULON, S.; LINCOT, D. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. **Advanced Materials**, v. 8, n. 2, p. 166–170, 1996.

PLETCHER, D. Electrocatalysis : present and future. v. 14, p. 403–404, 1984.

QINGJI, X. et al. Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review. **RSC Adv.**, p. 11, 2013.

RAHMAN, M. M.; HUSSAIN, M. M.; ASIRI, A. M. D-Glucose sensor based on ZnO·V2O5 NRs by an enzyme-free electrochemical approach. **RSC Advances**, v. 9, n. 54, p. 31670–31682, 2019.

RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 389–407, 2005.

RODRIGUES, A. Deposição , caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO:

biossensores de glicose e ureia\*. 2014.

RODRIGUES, A. et al. Development and surface characterization of a glucose biosensor based on a nanocolumnar ZnO film. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 136–141, 2017.

RODWIHOK, C. et al. Effect of GO additive in ZnO/rGO nanocomposites with enhanced photosensitivity and photocatalytic activity. **Nanomaterials**, v. 9, n. 10, 2019.

SÁENZ-TREVIZO, A. et al. Optical band gap estimation of ZnO nanorods. **Materials Research**, v. 19, p. 33–38, 2016.

SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141527, 2020.

SHABNAM, L. et al. Doped graphene / Cu nanocomposite : A high sensitivity non-enzymatic glucose sensor for food. **Food Chemistry**, v. 221, p. 751–759, 2017.

SILVA NUNES, G.; JEANTY, G.; MARTY, J. L. Enzyme immobilization procedures on screen-printed electrodes used for the detection of anticholinesterase pesticides: Comparative study. **Analytica Chimica Acta**, v. 523, n. 1, p. 107–115, 2004.

SILVA, R. O.; FREITAS FILHO, J. R.; FREITAS, J. C. R. D-glucose, a fascinating biomolecule: History, properties, production and application. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 875–891, 2018.

SIRELKHATIM, A. et al. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219–242, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; HOOLER, F. J. N.; A, T. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed ed. [s.l.] Bookmann, 2002.

SONG, J. et al. Using silver nanocluster/graphene nanocomposite to enhance photoelectrochemical activity of CdS: MN/TiO<sub>2</sub> for highly sensitive signal-on immunoassay. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 80, p. 614–620, 2016.

SZYDŁOWSKA, D. et al. Catechol monophosphate as a new substrate for screen-printed amperometric biosensors with immobilized phosphatases. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 113, n. 2, p. 787–796, 2006.

TSAI, H. C. et al. Sol-gel derived urease-based optical biosensor for the rapid determination of heavy metals. **Analytica Chimica Acta**, v. 481, n. 1, p. 75–84, 2003.

TSIN, F. et al. Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–8, 2015.

VILAR, E. O.; SEGUNDO, J. E. D. V. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

VITORETI, A. B. F. et al. Titanium dioxide application in solar cells. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, p. 1481–1510, 2017.

WANG, K. et al. Ultrasensitive photoelectrochemical sensing of nicotinamide adenine dinucleotide based on graphene-TiO<sub>2</sub> nanohybrids under visible irradiation. **Analytica Chimica Acta**, v. 745, p. 131–136, 2012.

WANG, M. et al. Visible-light induced photoelectrochemical biosensor for the detection of microRNA based on Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods and streptavidin on an ITO electrode. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 1–2, p. 241–248, 2015.

WANG, Q. et al. Annealing effect on optical properties of ZnO films fabricated by cathodic electrodeposition. **Thin Solid Films**, v. 492, n. 1–2, p. 61–65, 2005.

WANG, Y. et al. Silicon nanowires for biosensing, energy storage, and conversion. **Advanced Materials**, v. 25, n. 37, p. 5177–5195, 2013.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Synergetic effect of MoS<sub>2</sub> and g-as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub>. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 79–84, 2016.

XU, Z. et al. The characterization of various ZnO nanostructures using field-emission SEM. **Jom**, v. 60, n. 4, p. 29–32, 2008.

YAHYA, N. et al. Application of ZnO nanoparticles EM wave detector prepared by solgel and self-combustion techniques. **Journal of Nano Research**, v. 11, p. 25–34, 2010.

YANG, Y. et al. An amperometric horseradish peroxidase inhibition biosensor based on a cysteamine self-assembled monolayer for the determination of sulfides. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 102, n. 1, p. 162–168, 2004.

ZAPPAS, M. P.; GRANGER, T. A. Managing Adolescents With Type 2 Diabetes Mellitus. **Journal for Nurse Practitioners**, v. 13, n. 4, p. e171–e176, 2017.

ZHANG, L. et al. Ag nanoclusters could efficiently quench the photoresponse of CdS quantum dots for novel energy transfer-based photoelectrochemical bioanalysis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 85, p. 930–934, 2016.