



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/Ni  
sintetizado por radiação ionizante**

**RAYNARA MARIA SILVA JACOVONE**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Solange Kazumi Sakata**

**São Paulo  
2020**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/Ni  
sintetizado por radiação ionizante**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**RAYNARA MARIA SILVA JACOVONE**

**Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Solange Kazumi Sakata**

**São Paulo  
2020**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,  
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

JACOVONE, R. M. S. ***Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/Ni sintetizado por radiação ionizante***. 2020. 108 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Jacovone, Raynara Maria Silva  
Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno  
reduzido/Ni sintetizado por radiação ionizante / Raynara  
Maria Silva Jacovone; orientador Solange Kazumi Sakata. -- São  
Paulo, 2020.  
108 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. óxido de grafeno reduzido. 2. níquel. 3. radiação gama.  
4. voltametria cíclica. I. Sakata, Solange Kazumi, orient. II.  
Título.

## Folha de aprovação

Autora: Raynara Maria Silva Jacovone

Título: Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/Ni sintetizado por radiação ionizante

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Banca Examinadora

Prof. Dr.: \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_ Julgamento: \_\_\_\_\_

*Dedico este trabalho ao homem e a mulher da minha vida: meu marido Guilherme e  
minha mãe Rosa, pelo amor e apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

Á Deus por sua infinita bondade e misericórdia, por me conceder força e coragem para realizar mais uma etapa em minha vida, sem Ele não teria chegado até aqui.

À minha mãe Rosa Cipriano, por todo apoio e incentivo, e por me ensinar que todo esforço tem sua recompensa.

Ao meu marido Guilherme Jacovone, por seu constante apoio e compreensão ao longo dessa árdua jornada.

Aos meus irmãos, Rosália Oliveira e Gabriel Cipriano, por me apoiarem em todos os momentos da minha vida.

Á minha orientadora Dra. Solange Sakata, pela orientação e paciência em todas as etapas que levaram a conclusão deste trabalho, mas especialmente, por sempre me encorajar e inspirar a ser uma pesquisadora resiliente.

Ao Msc. Paulo Santos pela ajuda nas irradiações do Multipropósito. À Elizabeth Somessari, Carlos e Heitor, sempre prestativos, por todo auxílio na irradiação das amostras no feixe de elétrons.

Á Msc. Jaqueline Soares e Dra. Amanda Koike, por toda a ajuda, amizade e conselhos preciosos sobre a vida acadêmica. Vocês foram fundamentais nessa caminhada.

Aos colegas de grupo Msc. Luiza Ferreira, Octávio Brandão, Felipe Carneiro, Victor Kawabata, Camila Lucas, Tiago Moura, Msc. Gabriel Galdino, Msc. Fernando Mendes, Msc. Maria Elizabeth por toda ajuda e partilha de conhecimento.

Aos colegas do CETER, Dra. Regiane Martins, Msc. Bianca Negrão, Gabriel Chierentin, Msc. Bruna Saporito pelo incentivo e por cada momento compartilhado na sala 17.

Aos meus amigos Thainá Sousa, Yuly Oliveira e Hugo Martinho, por acreditarem no meu potencial e por cada palavra de incentivo ao longo desses muitos anos de amizade.

A Dra. Mônica Mathor e a Dra. Anna Villavicencio por gentilmente disponibilizarem seus laboratórios e equipamentos.

Aos colaboradores do IPEN Dr. Rafael H. L. Garcia, Dra. Flávia Oliveira, Nildemar Ferreira, Dr Estevam Spinace e Dr Adonis S. Silva pela ajuda e contribuições.

Ao Dr Antônio Carlos Teixeira e a Msc. Juliana Mendonça, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica (EPUSP), pela colaboração nos ensaios eletroquímicos do LNG.

Ao Douglas Lopes e a Dra. Paola Corio pela ajuda nas análises de Espectroscopia Raman.

Ao Dr. Lúcio Agnes, pela ajuda nas análises de voltametria cíclica.

Ao Dr. Carlos Costa e Cleyton Biffe pela ajuda (e paciência) nas análises de AFM e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM) por ceder o espaço.

Ao Prof. Dr. Renato Antunes e ao técnico Rafael Pereira da Universidade Federal do ABC (UFABC) pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim pela oportunidade de aprendizado no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

Aos secretários Cláudia Nolla e Marcos Cardoso pelo suporte nas tarefas administrativas.

Ao Sr. Araújo e Jaime pelo auxílio nas tarefas do dia a dia.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

*“Não há lugar para sabedoria onde não há paciência “*

Santo Agostinho

## RESUMO

JACOVONE, Raynara Maria Silva. **Estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/Ni sintetizado por radiação ionizante.** 2020, 108 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O presente trabalho descreve um processo atraente e verde para obtenção de nanocompósitos de rOG-Ni utilizando a radiação ionizante: radiação gama e feixe de elétrons. Os experimentos foram realizados, em meio aquoso, a temperatura e pressão ambiente e sem a geração de resíduos tóxicos e subprodutos indesejáveis. O OG foi esfoliado em água/isopropanol (1:1) e submetido à radiação gama nas doses de 20, 40 e 80 kGy e taxa de dose de 10 kGy/h para a obtenção do rOG. Para a síntese do rOG/Ni os experimentos foram realizados na presença de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . O rOG foi caracterizado por difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman e de fotoelétrons por Raios X (XPS) e o rOG-Ni por DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de espectroscopia Raman e XPS confirmaram a formação do rOG e que o grau de redução foi proporcional ao aumento da dose aplicada sobre o óxido de grafeno. A morfologia do nanocompósito rOG-Ni foi avaliada por MET e pode-se observar nanopartículas de níquel uniformemente distribuídas sobre as folhas de rOG. Histogramas de tamanho médio de NPs indicaram que para a amostra sintetizadas por raios gama a 80 kGy, obteve-se nanopartículas menores quando comparada com a amostra irradiada a 40 kGy, sugerindo que, quanto maior a dose aplicada, menor o tamanho da nanopartícula formada. A comparar os resultados de DRX para o rOG-Ni obtido pelas duas técnicas de radiação ionizante, nas mesmas doses aplicadas, foi observado que para o nanocompósito sintetizado por radiação gama houve a redução do óxido de grafeno simultaneamente a formação das nanopartículas de níquel, enquanto que para o feixe de elétrons houve apenas a redução dos íons de níquel levando a formação da nanopartícula. Para estudo do comportamento eletroquímico, eletrodos do tipo *screen printed electrode* (SPE) foram modificados com o rOG e rOG-Ni sintetizados por radiação gama. Os voltamogramas cíclicos obtidos apresentaram um comportamento reversível para todas as amostras na presença de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e o valor da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ), mostrou-se diretamente proporcional ao aumento da dose aplicada sobre o nanomaterial em seu processo de redução.

Palavras-chave: óxido de grafeno reduzido; níquel; radiação gama; voltametria cíclica.

## ABSTRACT

JACOVONE, Raynara Maria Silva. **Study of the electrochemical behavior of reduced graphene oxide/Ni synthesized by ionizing radiation.** 2020. 108 p. Dissertation (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The present work describes an attractive and green process for obtaining rGO-Ni nanocomposites using ionizing radiation: gamma radiation and electron beam. The experiments were carried out in an aqueous medium, at ambient temperature and pressure and without the generation of toxic residues and undesirable products. The GO was exfoliated in water / isopropanol (1: 1) and subjected to gamma radiation at doses of 20, 40 and 80 kGy and a dose rate of 10 kGy / h to obtain the rGO. For the synthesis of rGO-Ni the experiments were carried out in the presence of  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . The rGO was characterized by X ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and X ray photoelectron (XPS) and the rGO-Ni by XRD and transmission electron microscopy (TEM). The results of Raman and XPS spectroscopy confirmed a formation of the rGO and indicated the degree of reduction was proportional to the increase in the dose applied on graphene oxide. The morphology of the rGO-Ni nanocomposite was evaluated by TEM and it was observed nickel nanoparticles evenly distributed over the rGO sheets. Histograms of average size of NPs indicated for the sample synthesized by gamma rays at 80 kGy, smaller nanoparticles are obtained when compared to the sample irradiated at 40 kGy, suggesting that the higher the applied dose, the smaller the size of the nanoparticle formed. In comparing the results of XRD for rOG-Ni obtained by the two ionizing radiation techniques, at the same applied doses, it was observed that for the nanocomposite synthesized by gamma radiation there was a reduction of graphene oxide simultaneously with the formation of nickel nanoparticles, whereas for the electron beam only reduced nickel ions leading to the formation of the nanoparticle. To study the electrochemical behavior, the screen printed electrode (SPE) type electrodes were modified with the rGO and rGO-Ni synthesized by gamma radiation. The cyclic voltammograms showed a reversible behavior for all those in the presence of  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , and the value of the anodic peak current ( $I_{pa}$ ), was directly proportional the increase in the dose applied on the nanomaterial in its reduction process.

Keywords: reduced graphene oxide; nickel; gamma radiation; cyclic voltammetry

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais rotas de obtenção do óxido de grafeno	21
Tabela 2 - Estudos publicados na literatura sobre rOG obtidos via radiação ionizante	28
Tabela 3 - Parâmetros de validação referente à curva de LNG obtidas no LC-TOF-MS/MS	49
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese do óxido de grafeno	50
Tabela 5 - Os ângulos de difração, as distâncias interplanares e o número de camadas cristalinas calculadas para o grafite e o óxido de grafeno	53
Tabela 6 - Os ângulos de difração, as distâncias interplanares e os números de camadas cristalinas calculados para o óxido de grafeno antes e após a redução.	58
Tabela 7 - Cálculo da razão ID/IG e os respectivos desvios padrão	59
Tabela 8 - Quantificação dos elementos químicos presentes no OG e rOG determinados por XPS	61
Tabela 9 - Valores de $I_{pa}$ das triplicatas das amostras de rOG -SPE e seus respectivos desvios padrão	73
Tabela 10 - Valores das $I_{pa}$ , $I_{pc}$ e $\Delta E_p$	76
Tabela 11 - Valores das $I_{pa}$ , $I_{pc}$ e $\Delta E_p$ para amostras na presença de $K_4Fe(CN)_6$ [4 mM]	77
Tabela 12 - Comparação entre os valores de $I_{pa}$ , obtidos sob mesmas condições de análise, para os eletrodos modificados com rOG e rOG-Ni	80
Tabela 13 - Comparação entre os métodos utilizados	88

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alótropos do carbono	18
Figura 2 - Materiais à base de grafeno	19
Figura 3 - Estrutura do óxido de grafeno	20
Figura 4 - Eletrodo impresso	36
Figura 5 - Tipos de sensores baseados em eletrodos impressos modificados com óxido de grafeno	37
Figura 6 - Estrutura molecular do levonorgestrel	39
Figura 7 - Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do CETER/IPEN/CNEN-SP	42
Figura 8 - Fontes seladas de Cobalto-60 submersas na piscina de contenção	43
Figura 9 - Acelerador de elétrons do CETER/IPEN/CNEN-SP	44
Figura 10 - Formação do $Mn_2O_7$ na síntese do OG	51
Figura 11 - Óxido de grafite	51
Figura 12 - Difratoformas do óxido de grafeno e do grafite	52
Figura 13 - Espectros Raman do óxido de grafeno e do grafite	54
Figura 14 - Microscopia de força atômica do óxido de grafeno (a); perfil de altura (b)	55
Figura 15 - Difratoformas do óxido de grafeno antes e após a redução	57
Figura 16 - Espectros Raman do óxido de grafeno antes e após a redução	59
Figura 17 - Espectros de XPS do óxido de grafeno antes e após a redução	60
Figura 18 - Influência da dose absorvida no valor da razão C/O.	61
Figura 19 - Espectros XPS de alta resolução C1s para óxido de grafeno antes e após a redução	62
Figura 20 - Síntese das nanopartículas de níquel via radiação gama	64
Figura 21 - Difratoformas do rOG-Ni via radiação gama	65
Figura 22 - Difratoformas do rOG-Ni via feixe de elétrons	66
Figura 23 - Micrografias do OG-Ni sintetizado via feixe de elétrons a uma dose de 40 kGy com as concentrações (a) $250 \text{ mg mL}^{-1}$ e (b) $40 \text{ mg mL}^{-1}$	67
Figura 24 - Histograma do tamanho das nanopartículas de níquel obtidas via feixe de elétrons	68
Figura 25 - Micrografias do rOG-Ni sintetizado via radiação gama a uma dose de (a) 40 e (b) 80 kGy	69
Figura 26 - Histogramas do tamanho das nanopartículas de níquel obtidas via radiação gama a uma dose de (a) 40 e (b) 80 kGy	69
Figura 27 - Modificação do SPE pelo método drop casting	70
Figura 28 - Micrografias do SPE antes (a) e após (b) a modificação por drop casting com a amostra de rOG 80 kGy	71
Figura 29 - Espectros Raman do SPE e rOG 80-SPE	72
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do rOG20-SPE, rOG40-SPE e rOG80-SPE em solução de KCl [0,05 M] e $K_4Fe(CN)_6$ [2 mM] a uma velocidade de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV	73

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do OG antes e após irradiação gama, em solução de KCl [0,05 M], a uma velocidade de 50 mV.s-1 na janela de potencial de -0,6 a 1,2 eV	74
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos do OG antes e após irradiação gama, em solução de KCl [0,05 M] e K4Fe(CN)6 [2 mM] a uma velocidade de 50 mV.s-1 na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV	75
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos dos rOG nas três doses de estudo, em solução de KCl [0,05 M] e K4Fe(CN)6 [4 mM] a uma velocidade de 50 mV.s-1 na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV	77
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com o rOG-Ni, em solução de KCl [0,05 M], a uma velocidade de 50 mV.s-1 na janela de potencial de 0 a 1,2 eV	78
Figura 35 - Voltamogramas cíclicos dos rOG-Ni nas três doses de estudo, em solução de KCl [0,05 M] e K4Fe(CN)6 [4 mM] a uma velocidade de 50 mV.s-1 na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV	79
Figura 36 - Micrografia do rOG40-SPE funcionalizado com GOx	81
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE na ausência e presença da glicose, em meio PBS (pH 7), a uma velocidade de varredura de 100 mV.s-1; janela de potencial de -0,5 a 1,5 eV	81
Figura 38 - Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE/GOx na ausência e presença da glicose, em meio PBS (pH 7), a uma velocidade de varredura de 100 mV.s-1; janela de potencial de -0,5 a 1,5 eV	82
Figura 39 - Comparativo entre o eletrodo modificado com e sem enzima na detecção da glicose	82
Figura 40 - Voltamogramas do eletrodo modificado com rOG-Ni em meio de KOH [0,1 M], na presença e ausência de glicose [3 mm], a uma velocidade de varredura de 50 mV.s-1; janela de potencial de 0 a 1,0 eV	83
Figura 41 - Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE na presença e na ausência do LNG [0,13 mg. L <sup>-1</sup> ], em meio KCl [0,1 M] e PBS [0,1 M] a uma velocidade de varredura de 25 mV.s <sup>-1</sup> ; janela de potencial de 0 a 1,0 eV	85
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos do LNG em concentrações de 0,01 a 0,13 mg L-1, em meio KCl [0,1 M] e PBS [0,1 M] a uma velocidade de varredura de 25 mV.s-1; janela de potencial de 0 a 1,0 eV	86
Figura 43 - Curva da relação da [LNG] x Ipa	87

## LISTA DE SIGLAS

$^{137}\text{Ce}$	Césio-137
$\mu\text{A}$	Microampere
$^{60}\text{Co}$	Cobalto-60
eV	Elétron volt
GOx	Glicose oxidase
Gy	Gray
Gy.s-1	Gray por segundo
ID/IG	Razão das intensidades das bandas D e G do espectro Raman
Ipa	Corrente de pico anódica
Ipc	Corrente de pico catódica
kGy	kilogray
kGy.h-1	kilogray por hora
kGy.s-1	kilogray por segundo
LNG	Levonorgestrel
MeV	mega eletron volts
nm	nanômetro
NPs	Nanopartículas
OG	Óxido de grafeno

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	16
<b>1.1 Objetivos</b>	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos específicos	17
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b>	18
<b>2.1 Grafeno</b>	18
<b>2.2 Óxido de grafeno - OG</b>	19
<b>2.3 Óxido de grafeno reduzido - rOG</b>	21
<b>2.4 Síntese do rOG – métodos convencionais</b>	22
<b>2.5 Síntese de rOG - radiação ionizante</b>	26
2.5.1 Radiação Ionizante	26
2.5.2 Processo da radiólise	27
2.5.3 Redução do óxido de grafeno via feixe de elétrons	29
2.5.4 Redução do óxido de grafeno via radiação gama	31
<b>2.6 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel – rOG-Ni</b>	33
<b>2.7 Eletrodos impressos - SPEs</b>	36
2.7.1 Eletrodos impressos modificados com óxido de grafeno	37
2.7.2 Detecção eletroquímica do levonorgestrel	39
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	41
<b>3.1 Reagentes químicos</b>	41
<b>3.2 Vidrarias</b>	41
<b>3.3 Equipamentos</b>	41
<b>3.4 Síntese dos nanomateriais</b>	44
3.4.1 Síntese do óxido de grafeno (OG)	44
3.4.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido – rOG	45
3.4.3 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno incorporado com níquel – rOG-Ni	45
<b>3.5 Técnicas de caracterização</b>	46
3.5.1 Espectroscopia vibracional e eletrônica	46
3.5.2 Difração de Raios X	46
3.5.3 Morfologia	47
<b>3.6 Estudo do comportamento eletroquímico dos nanomateriais rOG e rOG-Ni</b>	47
3.6.1 Modificação do eletrodo impresso	47
3.6.1.1 Funcionalização do eletrodo modificado com a enzima GOx	48
3.6.2 Condições eletroquímicas aplicadas nos ensaios de voltametria cíclica	48
3.6.3 Quantificação do hormônio levonorgestrel	49
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	50
<b>4.1 Síntese do óxido de grafeno</b>	50
<b>4.2 Caracterização do óxido de grafeno</b>	51
4.2.1 Difração de Raios X – DRX	52

4.2.2 Espectroscopia Raman	54
4.2.3 Microscopia de força atômica – AFM	55
<b>4.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido via radiação gama</b>	<b>55</b>
<b>4.4 Caracterização do óxido de grafeno reduzido</b>	<b>56</b>
4.4.1 Difração de Raios X - DRX	57
4.4.2 Espectroscopia Raman	58
4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)	60
<b>4.5 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel (rOG-Ni) via radiação ionizante</b>	<b>63</b>
<b>4.6 Caracterização do nanocompósito rOG-Ni</b>	<b>64</b>
4.6.1 Difração de Raios X – DRX	65
4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET	67
<b>4.7 Estudo do comportamento eletroquímico</b>	<b>70</b>
4.7.1 Modificação e caracterização do eletrodo impresso - SPE	70
4.7.2 Avaliação do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido	74
4.7.3 Avaliação do comportamento eletroquímico do nanocompósito rOG-Ni	77
<b>4.8 Aplicação dos eletrodos modificados com rOG e com rOG-Ni como sensor eletroquímico</b>	<b>80</b>
4.8.1 Detecção de glicose	80
4.8.1.1 Detecção enzimática da glicose	80
4.8.1.2 Detecção não enzimática da glicose	83
4.8.2 Detecção do hormônio levonorgestrel	84
4.8.2.1 rOG-SPE na presença do levonorgestrel	84
4.8.2.2 Estudo da relação entre a concentração do levonorgestrel e a intensidade da $I_{pa}$	85
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>89</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>92</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>107</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, constituído a partir de uma monocamada de carbonos com hibridização  $sp^2$  dispostos em uma estrutura hexagonal que possui uma grande área superficial específica, excelentes condutividades elétricas e térmicas, alta resistência mecânica e estabilidade química (ZHU et al., 2010). Essas notáveis propriedades tornam o grafeno um nanomaterial com aplicações em muitas áreas, como na eletrônica, na produção de sensores.

No entanto, não é possível funcionalizar folhas de grafeno e aumentar seu campo de aplicação, já que não existem funções orgânicas em sua superfície. Levando esse aspecto em consideração, um importante precursor do grafeno, seria o óxido de grafeno (OG), que possui grupos funcionais oxigenados na sua superfície. Esses grupos oxigenados atuam como sítios reativos que podem ser posteriormente funcionalizados (GAO, 2015), possibilitando a formação de nanocompósitos metálicos. A redução parcial do óxido de grafeno produz óxido de grafeno reduzido (rOG) e tais reduções geralmente envolvem o uso de reagentes tóxicos (STANKOVICH et al, 2007; TARCAN et al., 2020) e de altas temperaturas (SILIPIGN et al., 2019). O óxido de grafeno reduzido apresenta como vantagem possuir propriedades tanto do grafeno como do óxido de grafeno. O potencial desse nanomaterial pode ser ampliado por meio da sua funcionalização, que o torna precursor da síntese de novos materiais, como os nanocompósitos condutores, e portanto, constitui um componente promissor para fabricação de células solares (KWON; JUNG; NA, 2016) e biossensores (CINTI; ARDUINI, 2017).

Uma interessante rota para a obtenção de óxido de grafeno reduzido e nanocompósitos rOG/Metal é a síntese por radiação ionizante, que inclui a radiação gama e feixe de elétrons, pois trata-se de um método seguro e sustentável. A síntese pode ser realizada em meio aquoso, a temperatura e pressão ambiente e sem a geração de resíduos tóxicos e subprodutos indesejáveis (KANG et al., 2015; HONG; JUNG; KIM, 2019).

O mecanismo de redução é baseado na geração de radicais livres ativos através da radiólise da água. As espécies redutoras, radicais de hidrogênio ( $H\cdot$ ) e elétrons solvatados ( $e^-_{aq}$ ) são produzidos pela radiação ionizante e promovem a redução parcial do óxido de gra

feno e a formação das nanopartículas metálicas (FLYUNT et al., 2014). Frente ao exposto, o presente trabalho descreve a síntese verde do óxido de grafeno reduzido e nanocompósito de óxido de grafeno reduzido/níquel usando radiação gama, sua caracterização e sua possível aplicação no campo de sensores eletroquímico.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

O trabalho proposto tem como objetivo principal a síntese, caracterização e estudo do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido/níquel (rOG-Ni) obtido por radiação ionizante.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

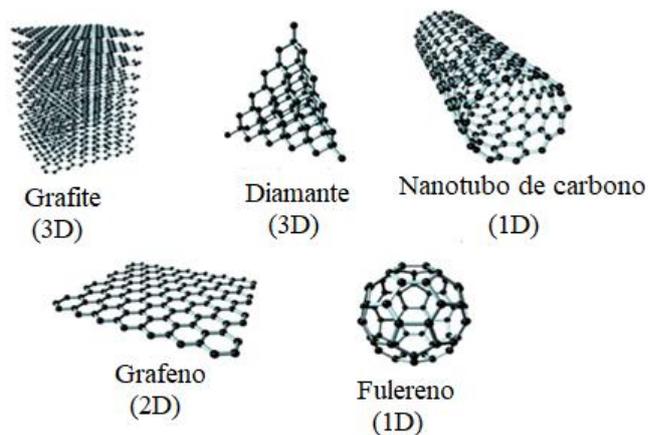
- Sintetizar o óxido de grafeno reduzido via radiação gama a 20, 40 e 80 kGy.
- Sintetizar os nanocompósitos de rOG-Ni via radiação gama a 20, 40 e 80 kGy
- Sintetizar os nanocompósitos de rOG-Ni via feixe de elétrons a 20, 40 e 80 kGy
- Caracterizar o OG, o rOG e o rOG-Ni por métodos espectroscópicos, difração de Raios X e microscopia eletrônica de transmissão.
- Estudar o comportamento eletroquímico dos nanomateriais por voltametria cíclica.
- Testar os eletrodos impressos modificados como sensores.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Grafeno

O grafeno consiste em uma folha plana bidimensional de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , dispostos em anéis hexagonais (PAPAGEORGIOU et al., 2017). O grafeno, assim como o diamante, a grafita, os nanotubos e o fulereno, é um alótropo do carbono (figura 1).

Figura 1- Alótropos do carbono



Fonte: Adaptado de Kiew et al., 2016.

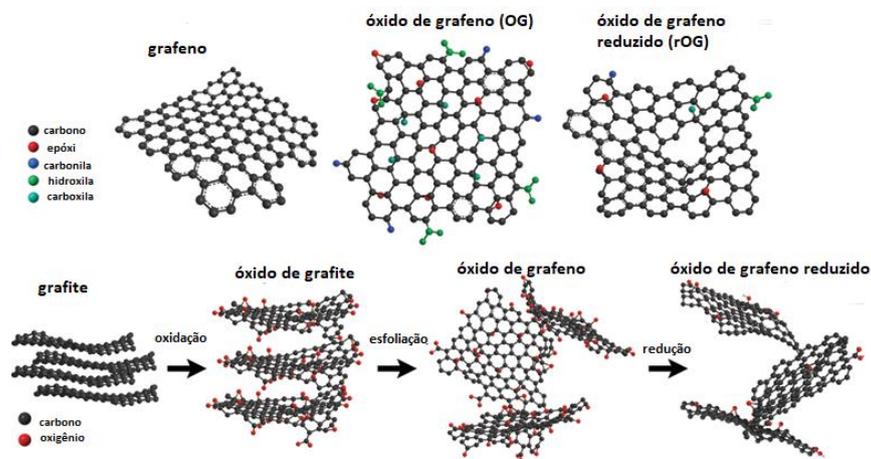
A descoberta do grafeno ocorreu em 2004, por uma equipe de físicos liderada por Konstantin Novoselov e Andre Geim na Universidade de Manchester, Reino Unido. Foi publicado um trabalho sobre o filme de carbono cristalino com apenas poucos átomos de espessura, estável sob condições ambientais, com características metálicas e elevada qualidade (NOVOSELOV et al., 2004). Esse material foi obtido por meio da esfoliação mecânica da camada superior do grafite pirolítico altamente orientado, utilizando uma fita adesiva tipo *Scotch* para isolar sequencialmente as camadas. Tal descoberta científica levou ao Prêmio Nobel de Física em 2010.

As extraordinárias características do grafeno se originam dos orbitais 2p, resultando em propriedades como extrema rigidez, alta mobilidade de elétrons em temperatura ambiente ( $250.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), alto módulo de elasticidade ( $\sim 1\text{TPa}$ ), excelente condutividade elétrica ( $64 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e térmica ( $5.000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), grande área superficial

específica ( $\sim 2600\text{m}^2\text{g}^{-1}$  por monocamada), estabilidade química e excelente transparência óptica (97,3%) (PAPAGEORGIOU et al., 2017; YE et al., 2017). Essas propriedades conferem ao grafeno um grande potencial de aplicação em diferentes áreas, como por exemplo, na produção de sensores, eletrodos para capacitores, baterias, células solares, entre outros (PATEL et al., 2019; ZHANG et al., 2019; YANG et al., 2020).

O potencial desse nanomaterial pode ser ampliado por meio da sua funcionalização, que o torna precursor da síntese de novos materiais, como os nanocompósitos condutores (BOTTARI et al., 2017). No entanto, não é possível funcionalizar folhas de grafeno e aumentar seu campo de aplicação, já que não existem funções orgânicas em sua superfície. Derivados do grafeno como, o óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (rOG) (figura 2), são mais comumente utilizados e apresentam algumas propriedades semelhantes ao grafeno (MOHAN et al., 2018).

Figura 2 - Materiais à base de grafeno

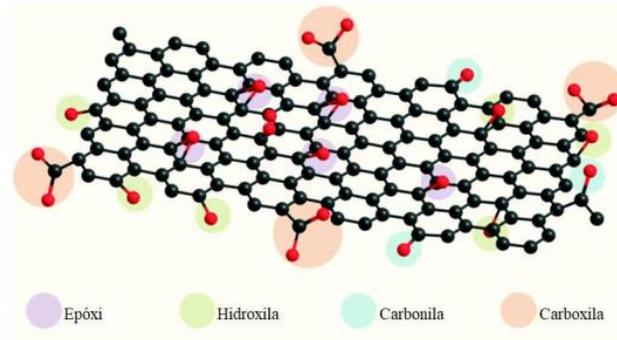


Fonte: Adaptado de AMIEVA et al., 2016.

## 2.2 Óxido de grafeno - OG

O óxido de grafeno é um dos derivados do grafeno que vem obtendo destaque na área de nanomateriais (PRIYADARSINI et al., 2018). O OG possui uma estrutura semelhante ao grafeno, porém, contém grupos hidroxilas, epóxi, carbonilas e carboxilas em sua superfície (figura 3).

Figura 3 - Estrutura do óxido de grafeno



Fonte: Adaptado SADYRALIEV, 2018.

Esses grupos funcionais oxigenados conferem ao nanomaterial vantagens sobre o grafeno, como maior solubilidade e sítios reativos que podem ser posteriormente funcionalizados (SMITH et al., 2019). Por outro lado, esses grupos geram defeitos estruturais que afetam propriedades como a condutividade elétrica, limitando a utilização de OG na área eletrônica (TARCAN et al., 2020).

Ao contrário do grafeno monocamada, o óxido de grafeno, na forma de folhas de óxido de grafite, é conhecido há mais de 150 anos. Os primeiros estudos sobre o material foram do químico britânico B. C. Brodie, que tinha o intuito de explorar a estrutura e a reatividade do grafite, oxidando este último em clorato de potássio e ácido nítrico fumegante (BRODIE, 1859; DREYER et al., 2010).

O óxido de grafeno é obtido pela esfoliação do óxido de grafite e este, por sua vez é resultado da reação de oxidação do grafite com agentes oxidantes fortes, como descrito por STAUDENMAIER (1989) e HUMMERS e OFFEMAN (1958), conforme ilustra a tabela 1.

Tabela 1 - Principais rotas de obtenção do óxido de grafeno

Método	Data do descobrimento	Oxidantes	Processo tóxico	Vantagens	Desvantagens
Brodie	12/05/1859	KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>	Sim	Produz folhas de grafeno com tamanho pequeno e grande área superficial	- Baixa acidez e estrutura com muitos defeitos  - Método perigoso
Staudenmaier	23/05/1898	KClO <sub>3</sub> (NaClO <sub>3</sub> ), HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sim	Método mais simplificado em comparação ao método de Brodie.	- Tempo de reação;  - Método perigoso
Hummers	20/03/1958	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub>	Não (porém há liberação de gases NO <sub>x</sub> )	Alto nível de oxidação comparado aos métodos anteriores	- Tempo de reação;  - Lavagem e separação são processos trabalhosos.

Fonte: Adaptado de LIM et al., 2018.

O método de Hummers é o mais utilizado para obtenção do óxido de grafeno atualmente pelos grupos de pesquisa (ZAABA et al., 2017). Esse método substituiu o uso do KClO<sub>3</sub> e o HNO<sub>3</sub> por KMnO<sub>4</sub> e NaNO<sub>3</sub>, respectivamente, o que torna a síntese mais segura, mais rápida e mais eficiente quando comparado a outros métodos descritos na literatura (ZAABA et al., 2017).

### 2.3 Óxido de grafeno reduzido – rOG

A redução do óxido de grafeno leva ao grafeno, mas quando esta redução é parcial, obtém-se o óxido de grafeno reduzido. Uma das vantagens deste nanomaterial é apresentar propriedades intermediárias ao grafeno, como uma boa condutividade elétrica, e ao óxido de grafeno, como hidrofobicidade, por contém alguns grupos funcionais residuais após processo de redução. Além disso, a obtenção do rOG é mais fácil e mais barata em relação ao grafeno (TARCAN et al., 2020).

O rOG pode ser produzido a partir do OG por meio de uma variedade de métodos como, por exemplo, químico, eletroquímico, fotoquímico, entre outros (JOSE et al., 2018). É importante destacar que, a diversidade de processos de redução reflete em diferentes qualidades de rOG, e consequentemente, em diferentes propriedades, que dependem do grau de redução obtido em cada método distinto (PEI; CHENG, 2012).

## 2.4 Síntese do rOG – métodos convencionais

A seguir, são descritos os principais métodos de obtenção do óxido de grafeno reduzido e suas respectivas vantagens e limitações.

### a) Via química

A síntese via química é um processo mais econômico e ocorre em condições mais brandas, entretanto, requer o uso de reagentes geralmente tóxicos ou perigosos, como é o caso do borohidreto de sódio, da hidrazina, do ácido iodídrico e da tiourea.

O rOG foi sintetizado pela primeira vez, por via química, utilizando a hidrazina ( $N_2H_4$ ) por STANKOVICH et al. (2006) a partir de uma dispersão de óxido de grafeno. Desde então, a hidrazina tem sido um dos agentes redutores químicos mais utilizados para promover a redução dos materiais à base de grafeno (HE et al., 2011; CHUA; PUMERA, 2014; HIDAYAH et al., 2017; TARCAN et al., 2020). Este reagente, além de promover a desoxigenação do OG, também restaura significativamente as ligações  $sp^2$  do carbono (STANKOVICH et al., 2007).

O borohidreto de sódio,  $NaBH_4$ , muito utilizado em síntese de hidrogenação foi empregado pela primeira vez, por MUSZYNSKI; SEGER; KAMAT (2008), para redução do OG. Diversos trabalhos utilizando esse redutor foram reportados (GAO et al., 2009; JOSE et al., 2018; GASCHO et al., 2019). Um estudo comparativo indicou que o rOG sintetizado a partir do OG reduzido por  $NaBH_4$  apresentou uma resistência de  $59 \text{ k}\Omega \cdot \text{Sq}^{-1}$ , enquanto que o reduzido por  $N_2H_4$  o valor foi de  $3.460 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , segundo SHIN et al. (2009), evidenciando que o rOG obtido por borohidreto possui condutividade maior que o obtido por hidrazina.

O uso do ácido iodídrico (PEI et al., 2010) e a tiourea (LIU et al., 2011) como redutores para síntese de rOG também foram descritos por pesquisadores, porém, a eficiência desses reagentes é menor quando comparados a hidrazina ou ao borohidreto de sódio.

Alguns processos de síntese do rOG não utilizam redutores tóxicos, como por exemplo o ácido ascórbico, descrito na literatura como substituto ideal para hidrazina. No entanto, estudos demonstraram que apesar da eficiência desse ácido na redução do OG o tempo de reação é longo, desfavorecendo a sua utilização (FERNÁNDEZ-MERINO et al., 2010; FANIYI et al., 2019; VINH et al., 2019).

Alternativas mais sustentáveis estão sendo desenvolvidas com o intuito de substituir a utilização dos agentes redutores convencionais. Foram reportados, por exemplo, o uso de extratos

de plantas (YE et al., 2017; LI et al., 2018; ISMAIL, 2019), aminoácidos (TRAN; KABIRI; LOSIC, 2014; WANG; SALIHI; ŠILLER, 2017; DUAN et al., 2019) e micro-organismos (GURUNATHAN et al., 2013; LIU et al., 2015; VIRDIS; DENNIS, 2017). Embora esses biorredutores sejam uma opção bastante atrativa, esses métodos possuem algumas desvantagens, como por exemplo, baixo rendimento e um tempo de reação maior (MAHATA et al., 2018).

#### b) Via térmica

A redução térmica é uma rota de obtenção de rOG que não requer o uso de reagentes químicos e é uma das mais descritas na literatura. Consiste em submeter o OG a um ambiente com atmosfera inerte e altas temperaturas. Essas condições, desestabilizam o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a água, causando desoxigenação do material (BAGRI et al., 2010).

JUNG et al (2008) reportaram pela primeira vez a redução térmica controlada de folhas de óxido de grafeno. O estudo foi realizado a baixas temperaturas (125-240 °C) e com medições elétricas simultâneas, e foi observado que, nessas condições, a condutividade do rOG aumentou mais de 10<sup>6</sup> vezes com o decorrer da reação.

YANG et al. (2009) estudaram a influência da temperatura e da presença de ar no processo de redução do OG. Os experimentos foram realizados em temperaturas entre 200 e 1.000 °C, na presença de Ar e H<sub>2</sub>, em ultra vácuo e em gás hidrazina. Análises de XPS e Raman demonstraram que houve uma maior eficiência no processo de redução do OG quando realizado em ultra vácuo e temperatura de 900 °C. O estudo conduzido por ZHANG et al. (2016) via tratamento térmico do OG foi realizado em uma faixa de 800 -1.100 °C, levando a formação do rOG. Caracterizações por Análise Termogravimétrica (TGA), difração de Raios X (DRX) e espectroscopia Raman demonstraram que a redução progredia com o aumento da temperatura, porém, medidas de voltametria cíclica mostraram que não havia diferença significativa dos valores da intensidade da corrente de pico entre os rOG sintetizados com a menor e maior temperatura. Por outro lado, OLIVEIRA et al. (2018) demonstraram que o rOG sintetizado à 350 °C, exibiu valor de intensidade de corrente de pico cerca de 7 vezes maior que a do OG.

CARDOSO et al. (2018) investigaram a redução do OG empregando valores de temperatura de 200 – 1.000 °C e pressão relativamente baixa (10<sup>-2</sup> mbar), utilizando um

sistema à vácuo de baixo custo constituído de um reator de aço inoxidável acoplado a uma bomba mecânica de estágio duplo. Os resultados de DRX demonstraram que mesmo para a temperatura de 200 °C, houve o deslocamento do pico característico do OG  $2\Theta = 10,8^\circ$  para  $2\Theta = 25,7^\circ$ , evidenciando a formação do rOG.

O desempenho elétrico do OG reduzido à 176 °C sob vácuo foi avaliado por SILIPIGN et al. (2019) que observaram um aumento expressivo na condutividade, de  $10^{-10}$  para  $2.5 \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ .

A redução térmica do OG é um método eficaz, porém, o uso de altas temperaturas implica em grande consumo de energia e condições críticas de operação. Além disso, o controle da temperatura no processo é algo crucial, uma vez que um aquecimento muito rápido leva a uma brusca expansão da estrutura do material e um aquecimento muito lento, torna o processo muito longo e, portanto, inviável (PEI; CHENG, 2012; QIU et al., 2014).

#### c) Via eletroquímica

Outra rota de obtenção para o rOG é pela síntese eletroquímica, que consiste na redução das folhas de OG pela troca de elétrons entre o nanomaterial e os eletrodos. A síntese pode ser realizada em uma célula eletroquímica convencional, utilizando solução tampão à temperatura ambiente, e geralmente, não requer o uso de agente químico, como redutores tóxicos (PEI; CHENG, 2012).

GUO et al. (2009) reportaram um dos primeiros estudos sobre a obtenção do rOG por meio da redução eletroquímica de óxido de grafeno. O estudo foi realizado a potencial catódico de -1,5 V, utilizando eletrodo de carbono vítreo (GCE). A caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) demonstrou que os grupos funcionais oxigenados foram parcialmente removidos das folhas de OG, e as análises de condutividade elétrica do nanomaterial revelaram um aumento de  $9 \times 10^{-4}$  para  $3,2 \times 10^{-3}$  S/m, o que evidencia a formação do rOG obtido eletroquimicamente.

WU et al. (2015) obtiveram rOG reduzindo por voltametria cíclica uma dispersão de OG em eletrodo de carbono vítreo numa janela de potencial de 0,2 a -1,6 V a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Para verificar o comportamento eletroquímico do rOG obtido, foi realizada um experimento de voltametria cíclica na presença do par redox ferricianeto de potássio, o que revelou que o valor de  $\Delta E_p$  para o GCE de 66 mV, enquanto que para o GCE

revestido com o rOG, o valor diminuiu para 34 mV. A diminuição do valor de  $\Delta E_p$  sugere que o óxido de grafeno reduzido acelera a taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, devido a sua excelente condutividade elétrica e grande área superficial.

Embora essa rota demonstre ser eficaz e ambientalmente atraente, uma vez que não utiliza e nem gera substâncias tóxicas, a redução eletroquímica possui a limitação da escalabilidade do processo, isto é, não é possível produzir rOG em larga escala. (DREYER et al., 2010).

d) Via radiação não ionizante: microondas e fotorredução

O óxido de grafeno reduzido também pode ser obtido via radiação não ionizante, o que abrange irradiação por micro-ondas e fotorredução. ZHU et al. (2010) obtiveram rOG ao tratarem óxido de grafite em pó em um forno de micro-ondas comercial, de 700W, em 1 minuto. Outro estudo reportou a síntese submetendo o OG a uma potência de 1000 W por apenas 2 segundos (VOIRY et al., 2016). Análise de XPS mostrou que a intensidade das bandas que correspondem a energia de ligação de grupos oxigenados, como carbonila, diminuiu significativamente após o tratamento via micro-ondas, o que indica que o processo de redução foi satisfatório. INIESTRA-GALINDO et al. (2018) também submetem o OG a mesma potência para sintetizar rOG e os resultados de FT-IR mostraram um decréscimo na intensidade das bandas das funções oxigenadas. A grande vantagem dessa rota comparada ao tratamento térmico convencional é a rapidez e homogeneidade do aquecimento (PEI; CHENG, 2012).

O método por fotorredução consiste em submeter o OG a uma fonte de luz, que pode ser um laser ou uma lâmpada UV. Dependendo da fonte e quantidade de luz absorvida pelo nanomaterial, o mecanismo de redução pode ser fototérmico ou fotoquímico (JIANG et al., 2020). COTE; CRUZ-SILVA; HUANG (2009) obtiveram rOG a partir da fotorredução de filmes de OG com lâmpada de xenônio, a uma distância próxima do nanomaterial (<2 mm: 1J/cm<sup>2</sup>). A energia emitida no processo, pode fornecer nove vezes a energia térmica necessária para o aquecimento de OG (espessura ~1  $\mu$ m) acima de 100 ° C, o que sugere que a irradiação instantânea pode levar a um grau muito maior de redução. PARK; KIM (2015) também sintetizaram rOG expondo filmes de OG a uma lâmpada de xenônio e observaram que o tratamento promoveu uma expressiva diminuição no valor da resistividade do

nanomaterial, de  $0,8 \text{ M } \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  para  $17,55 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ , demonstrando a eficácia do método de fotorredução.

Em comparação aos processos convencionais de redução do OG, a fotorredução se destaca por ser um processo mais controlado, ambientalmente amigável e prático. No entanto, o processo tem como desvantagem a necessidade de uma grande área de operação para execução em larga escala (JIANG et al., 2020).

## 2.5 Síntese de rOG - radiação ionizante

Uma interessante rota para a obtenção de óxido de grafeno reduzido/grafeno é a síntese por radiação ionizante, o que inclui a radiação gama e feixe de elétrons, consideradas por alguns pesquisadores como “síntese verde” e “ambientalmente amigável”. Essas reações são realizadas em meio aquoso, a temperatura e pressão ambiente, sem o uso de redutores químico, nem a geração de resíduos químicos tóxicos e formação de subprodutos indesejáveis (ZHANG et al., 2012a; KANG et al., 2015; HONG; JUNG; KIM, 2019).

As modificações na estrutura do óxido de grafeno proveniente da interação com a radiação ionizante (gama ou feixe de elétrons), dependem fundamentalmente de três fatores: da constituição do material, das condições de irradiação e do meio de irradiação (ANSÓN-CASAOS et al., 2014; SHAHRIARY; ATHAWALE, 2015; TUYEN; HUY; DUOC, 2016).

Um compilado de estudos referente ao uso da radiação gama e feixe de elétrons para a síntese do óxido de grafeno reduzido será apresentado a seguir, contudo, um breve resumo acerca da radiação ionizante e seus aspectos inerentes são necessários para melhor entendimento.

### 2.5.1 Radiação Ionizante

As radiações ionizantes são aquelas cujas partículas ou cujos fótons possuem energia suficiente para remover um elétron de um átomo ou molécula, isto é, produzem íons na matéria. A radiação ionizante, ao interagir com a matéria, transfere energia para os átomos da mesma. A diferencial (ou o quociente diferencial) da energia depositada pela radiação por unidade de massa é denominada dose absorvida, cuja unidade de medida é o gray (Gy). Numericamente, 1 Gy equivale à energia de 1 J depositada numa massa de um 1 kg. A taxa

de dose (D) é definida pela diferencial da dose absorvida por unidade de tempo, cuja unidade de medida no sistema internacional é Gy. s<sup>-1</sup> (SANTOS, 2017).

As principais fontes de radiação ionizante utilizadas na indústria são as de raios gama e de feixe de elétrons (PINO; GIOVEDI, 2013). Os raios gama são ondas eletromagnéticas (fótons) de alta energia, sem massa e sem carga elétrica. Os irradiadores de raios gama produzem radiação devido ao decaimento natural de radioisótopos, como por exemplo, o <sup>60</sup>Co e <sup>137</sup>Cs. As fontes de <sup>60</sup>Co são as mais utilizadas e produzem raios gama com energia entre 1,17 a 1,33 MeV, o que reflete em uma taxa de dose muito baixa e, portanto, os raios gama apresentam um grande poder de penetração, na ordem de cm.

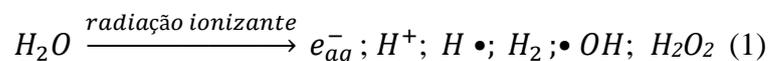
Por outro lado, os elétrons, provenientes de aceleradores, são partículas que possuem massa (~ 9,109x10<sup>-28</sup> g) e carga elétrica negativa, e devido à forte repulsão coulombiana entre os elétrons gerados pelo acelerador e os elétrons dos orbitais dos átomos que compõe a amostra irradiada, o poder de penetração é muito pequeno, da ordem de mm, dependendo da densidade do material irradiado.

Os mecanismos de interações dessas radiações com a matéria são similares. A grande diferença é o poder de penetração, sendo que para os raios gama a penetração é maior que o do feixe de elétrons (OKUNO, 2018).

### 2.5.2 Processo da radiólise

Em 1944, Weiss apresentou a hipótese de que, quando a radiação ionizante interage com as moléculas da água, são produzidos os radicais livres hidrogênio (H•) e hidroxila (•OH) (WEISS, 1944). Posteriormente, essa hipótese foi confirmada por outros estudos e esse fenômeno foi denominado radiólise da água (BYAKOV; NICHIPOROV, 1990).

A radiólise da água é um fenômeno que consiste na alteração da composição e dos níveis de energia, provenientes dos processos físicos e químicos, quando moléculas de água são expostas a radiação ionizante (PIKAEV; ERSHOV, 1967). Esse processo resulta na excitação da molécula de água ou em sua quebra homolítica, gerando espécies radicalares, como mostra a equação dos produtos primários da radiólise da água (1):



Dentre os produtos primários formados, há formação de três principais espécies: elétrons aquosos ( $e^-_{aq}$ ), radicais hidrogênio ( $H\bullet$ ) e radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ). Os  $e^-_{aq}$  e os  $H\bullet$  são agentes redutores, enquanto o  $\bullet OH$  é um agente oxidante (BUXTON et al., 1988; FLYUNT et al., 2014).

Em virtude da formação de espécies como  $e^-_{aq}$  e os  $H\bullet$  com grande poder redutor, a radiação ionizante tem sido empregada na síntese e modificações de diversos materiais nos últimos anos, principalmente nanopartículas metálicas, orgânicas e nanomateriais à base de carbono (XU et al., 2013; ABEDINI et al., 2016; FLORES-ROJAS; LÓPEZ-SAUCEDO; BUCIO, 2020). A tabela 2 apresenta estudos publicados sobre síntese de óxido de grafeno reduzido via radiação ionizante.

Tabela 2 - Estudos publicados na literatura sobre rOG obtidos via radiação ionizante.

<b>RADIAÇÃO IONIZANTE</b>	<b>SOLVENTE/SCAVANGERS</b>	<b>DOSE</b>	<b>TAXA DE DOSE</b>	<b>AUTORES</b>
Feixe de elétrons	-----	500 kGy	-	CHEN et al. (2011)
	água/etanol	50-200 kGy	10 kGy/min	JUNG et al. (2014)
	água/isopropanol	50-360 kGy	0,1 kGy/s	KANG et al. (2015)
	água/isopropanol	50-200 kGy	10 kGy/min	KWON; JUNG; NA (2016)
	água/álcool	21 kGy (dose máx.)	3 kGy/step	FLYUNT et al. (2014)
	água/isopropanol	5-40 kGy	-	YANG et al. (2019)
Raios gama	água/álcool	35,3 kGy	0,882 kGy/h	ZHANG et al. (2012)
	DMF	3070 kGy	18 kGy/h	ZHANG et al. (2012)
	DMF	50-1500 kGy	10 kGy/h	JUNG et al. (2013)
	água/etilenodiamina	0-35,3 kGy	0,882 kGy/h	LI et al. (2014)
	Monoglicerídio/etanol	0-50 kGy	1,0 kGy/h	TUYEN et al. (2016)
	água/etanol	0-50 kGy	0,9-2,4 kGy	XIE et al. (2013)
	água/etanol	2,88-14,40 kGy	0,24 kGy/h	SHARIARY; ATHAWALE (2015)
	água/etanol	50 – 1500 kGy	10 kGy/h	NOH et al. (2014)

Fonte: Autora de dissertação.

Nas sínteses de rOG via radiação ionizante descritas a seguir, as amostras de OG foram dispersas em uma solução de água/solvente, em uma concentração de 0,1 – 0,5 mg mL<sup>-1</sup>, submetida a atmosfera de nitrogênio para desoxigenação do meio reacional e foram posteriormente irradiadas.

### 2.5.3 Redução do óxido de grafeno via feixe de elétrons

A síntese do óxido de grafeno reduzido por feixe de elétrons foi reportada pela primeira vez por CHEN et al. (2011). A irradiação foi realizada por um acelerador de elétrons de 5 MeV, com dose total absorvida de 500 kGy e corrente do feixe de 200 μA. Apesar da alta dose empregada, os resultados de DRX e espectroscopia Raman, indicaram uma discreta mudança entre os resultados do material após irradiação. Na análise por DRX, as distâncias entre as folhas do óxido de grafeno indicam o grau de redução devido a remoção de grupos funcionais oxigenados que leva a diminuição da distância intercamada (MARCANO et al., 2010) e para esse estudo o valor calculado foi de 8,22 para 7,91 Å, isto é, apenas 4% de diminuição.

Por outro lado, resultados mais promissores referente a utilização da irradiação na redução do OG foram obtidos por JUNG et al. (2014). O óxido de grafeno foi irradiado em etanol/água, por um feixe de elétrons de 10 MeV até as doses totais absorvidas entre 50 a 200 kGy, mantendo a taxa de dose em 10 kGy/min. Os espectros de FT-IR mostraram que as intensidades das bandas de absorção, relacionadas às funções oxigenadas, diminuíram perceptivelmente com o aumento da dose total absorvida. Esse resultado demonstra a dependência do grau de redução com a intensidade da dose absorvida, sendo também confirmado nas análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e termogravimetria (TGA).

No estudo foi realizado por KWON; JUNG; NA (2016), nas mesmas condições de irradiação descritas por JUNG et al. (2014), com exceção do solvente (isopropanol), as caracterizações por XPS evidenciaram que a porcentagem de átomos de oxigênio decresceu, de 29,46% para 10,49%, ao passo que a de átomos de carbono aumentou, de 70,54% para 89,51%, indicando a remoção dos grupos oxigenados após a irradiação e, portanto, a formação do rOG.

FLYUNT et al. (2014) também estudaram o efeito da radiólise na redução de materiais à base de grafeno utilizando um acelerador linear a 10 MeV. Neste caso, o OG foi irradiado no modo móvel, com dose total absorvida máxima de 21 kGy e taxa de dose de 1 a 3 kGy/ passada. Após as análises de UV-Vis, observou-se que as melhores condições para redução foram a de 8,8 kGy e 1-2 kGy/passada, concluindo-se que doses e taxas de doses menores são mais eficazes. Esse estudo também avaliou a influência de solventes na captura dos radicais oxidantes. Os melhores resultados foram obtidos na presença de metanol (MeOH), etanol (EtOH) e isopropanol (2-PrOH), porém, o MeOH produz formaldeído como subproduto e o EtOH, acetaldeído, ambos tóxicos ao meio ambiente, dessa forma, o 2-PrOH foi considerado o solvente mais adequado, pois seu subproduto, acetona, não apresenta risco elevado.

Recentemente, YANG et al. (2019) usando um feixe de elétrons com energia de 1,8 MeV e corrente de 5 Ma, avaliaram o grau de redução do óxido de grafeno, variando a dose de radiação absorvida de 5, 15, 20 e 40 kGy, em temperatura ambiente. As amostras foram caracterizadas por DRX, FT-IR, XPS, UV-vis e Raman, e os resultados indicaram que o óxido de grafeno foi reduzindo gradualmente. Para analisar o efeito da irradiação em altas doses, o OG foi irradiado a 180 kGy e a análise por XPS mostrou que a porcentagem de carbono aromático aumentou significativamente, de 52,73% para 91,28%, indicando que houve uma maior redução. O resultado do Raman também mostrou um aumento expressivo da relação  $I_D/I_G$ , que indica o grau de redução e de defeitos no material, de 0,790 para 1,951, constatando que o OG irradiado a essa dose obteve um aumento de defeitos na malha e na aglomeração.

Esses resultados corroboram com os obtidos por KANG et al. (2015) que também avaliaram o efeito das irradiações em altas doses, as quais variaram entre 50 a 360 kGy e taxa de dose de 0,1 kGy/s. Os resultados das análises de Microscopia de força atômica (AFM) e análise da área superficial pelo método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) indicaram que a irradiação induz a redução do OG e gera simultaneamente microporos no plano de grafeno em todas as doses estudadas. Foram feitas medidas elétricas nas folhas do rOG e foi observado que a resistência diminuiu à medida com o aumento da dose, porém, quando este excedeu 200 kGy, houve um aumento da resistência devido aos defeitos que tais doses provocam na malha do rOG.

Apesar do feixe de elétrons ser uma interessante técnica para redução do OG, a radiação produzida pelo acelerador diminui rapidamente e deposita a maior parte da energia na superfície da amostra. Isso ocorre devido ao baixo poder de penetração do feixe de elétrons, o que limita as dimensões do sistema a ser irradiado, e por consequência, o uso dessa tecnologia (MIAO et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

#### 2.5.4 Redução do óxido de grafeno via radiação gama

Os primeiros estudos sobre a influência da interação da radiação por raios gama com o OG foram realizados por ZHANG et al (2012), a uma taxa de dose de 18 kGy/h e dose máxima de 300 kGy e em dimetil formamida (DMF), um solvente polar aprótico que gera os elétrons, pelo processo de radiólise do DMF, como descrito pela equação 2.



Os resultados de UV-vis mostraram o deslocamento da banda de 234 nm, atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de C-C do anel aromático para 269 nm, correspondente a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  das ligações C=C, indicando a redução do óxido de grafeno após a irradiação. JUNG et al. (2013) também obtiveram rOG a partir da irradiação do OG em DMF e observaram esse mesmo deslocamento nas bandas do espectro de UV-vis.

ZHANG et al. (2012) realizaram a irradiação do OG em solvente polar prótico (etanol/água), O OG foi disperso em água e diferentes álcoois, como etanol e isopropanol. Os resultados mostraram que a melhor condição para a redução foi alcançada com taxa total absorvida de 35 kGy e taxa de dose de 0,88 kGy/h, comprovada por diversas técnicas de caracterização, como por exemplo, espectroscopia Raman, que revelou um aumento na relação  $I_D/I_G$  no material após a irradiação. O estudo também avaliou a função do álcool no processo de radiólise e foi constatado que o etanol tem o maior poder de captura de agentes oxidantes, como apresentado por FLYUNT et al. (2014) no estudo com feixe de elétrons.

Estudos em outros solventes foram reportados. LI et al. (2014) reduziram o OG em água/etilenodiamina, nas mesmas condições de irradiação empregadas por ZHANG et al. (2012) e foi observado um aumento de cerca de 3 vezes na razão C/O no espectro obtido por XPS. TUYEN et al. (2016) irradiaram o OG em monoglicerídeo/etanol, com dose máxima

absorvida de 50 kGy e os espectros de FT-IR mostraram que as intensidades das bandas de absorção relacionados às funções oxigenadas diminuíram significativamente, evidenciando a eficácia da obtenção do rOG nesse meio reacional.

A respeito das condições de irradiação, a dose absorvida e a taxa de dose são os parâmetros mais avaliados. XIE et al. (2013) avaliaram a influência da dose absorvida na redução do OG e observaram um aumento de 4 vezes na razão C/O no espectro obtido por XPS para amostras irradiadas até 35 kGy. Por outro lado, doses superiores a esta tiveram um decréscimo na razão C/O.

O estudo também investigou a influência da taxa de dose e foi constatado que quanto menor a taxa de dose, maior o grau de redução do OG. Pelas análises de XPS, o valor da razão C/O foi de 3,9 (0,9 kGy/h) para 3,0 (2,4 kGy/h). Os autores justificaram que em taxas de doses mais altas a reação na superfície do OG é excessivamente rápida, aumentando sua agregação e dificultando a difusão da radiação pelas folhas.

SHARIARY; ATHAWALE (2015) relataram a redução do óxido de grafeno entre 2,88 e 14,40 kGy usando uma taxa de dose relativamente baixa, 0,24 kGy/h. As análises de FT-IR e Raman indicaram diminuição na intensidade das bandas características aos grupos oxigenados e o aumento na relação  $I_D/I_G$ , respectivamente, o que sugere a formação do rOG. A melhor condição para a redução do OG foi obtida a uma dose de 11,52 kGy, e a resistência elétrica do rOG calculado foi  $182\Omega$ , bem menor em comparação ao  $600\text{ k}\Omega$  do OG.

Por outro lado, NOH et al. (2014), reportaram bons resultados elétricos para as células solares poliméricas construídas com rOG sintetizado com doses entre 50 -1.500 kGy e taxa de dose de 10 kGy/h, valores esses muito superiores aos utilizados nos estudos anteriores. A condutividade do OG variou de  $10^{-5}$  para  $10^1$  S/cm após a irradiação à 1.500 kGy.

XU et al. (2013) publicaram a primeira revisão sobre as nanoestruturas e modificações das propriedades de sistemas a base de carbono, submetidos a radiação gama. Nesse trabalho, foram apresentados resultados demonstrando que os raios gama são mais eficientes na alteração da estrutura e dos grupos funcionais do OG quando comparados ao uso de feixe de elétrons para a redução desse nanomaterial.

## 2.6 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel – rOG-Ni

Os nanocompósito de grafeno/nanopartículas metálicas (Ag, Pt, Ni, Cu) e óxidos (ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) possuem as propriedades físico-químicas acentuadas em relação ao OG e podem adquirir novas funcionalidades devido ao efeito sinérgico entre o nanomaterial e a nanopartícula (CHEN et al., 2014). Recentemente, diversos estudos foram publicados sobre síntese e aplicação de nanocompósito de óxido de grafeno com nanopartícula de níquel. Há duas rotas principais para se obter o nanocompósito rOG-Ni: química e térmica (AL-NAFIEY et al., 2019).

### a) Via química

A síntese química consiste em utilizar um reagente para reduzir íons Ni<sup>2+</sup> proveniente de um sal de níquel, para a obtenção de nanopartícula metálica e, concomitantemente, reduzir o óxido de grafeno. LI et al. (2012) foram um dos primeiros grupos de pesquisa a sintetizarem o nanocompósito rOG-Ni, a partir de OG e NiCl<sub>2</sub>, utilizando hidrazina como agente redutor. Os resultados das análises de DRX mostraram picos de difração correspondentes aos respectivos planos (1 1 1) e (2 0 0) do níquel com estrutura cúbica de face centrada no difratograma do nanocompósito. Além disso, os picos característicos ao rOG, o que indica a redução do óxido de grafeno. Outros estudos também utilizaram a hidrazina para sintetizar o nanocompósito (KARIM et al., 2013; VALIPOUR; HAMNABARD, AHN, 2015). AL-NAFIEY et al. (2019) obtiveram o nanocompósito, reduzindo o OG e NiCl<sub>2</sub> na presença de NaBH<sub>4</sub>. As imagens obtidas por MEV-EDS mostraram as folhas do rOG decoradas com as nanopartículas de níquel, confirmando a eficácia da síntese.

### b) Via térmica

O rOG-Ni pode ser obtido pelo tratamento térmico do OG e do precursor de níquel. GABOARDI et al. (2014) reduziram primeiro o OG sob aquecimento, a 1.150 °C e alto vácuo (10<sup>-5</sup> mbar) e posteriormente o bis- acetilacetato de níquel (II), (Ni(acac)<sub>2</sub>), foi aquecido até 300 °C, em alto vácuo (10<sup>-6</sup> mbar), obtendo-se assim o nanocompósito. As micrografias do rOG-Ni obtidas por MET revelaram as folhas de óxido de grafeno reduzido

decoradas com as nanopartículas de níquel, cujo tamanho médio era de 17 nm. CAO et al. (2018) sintetizaram o nanocompósito, reduzindo simultaneamente, o OG e os íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , em uma síntese que envolve duas etapas, na primeira etapa ocorre a decomposição do sal de níquel em autoclave a 100 °C por 12 h. Posteriormente, a mistura é submetido a um aquecimento de 600 °C, na presença de gás  $\text{H}_2/\text{N}_2$  por 3 h, levando a formação do rOG-Ni.

c) Via química e térmica

Ocorre ainda, a combinação entre as duas rotas sintéticas descritas anteriormente, isto é, a utilização de reagentes redutores e o tratamento térmico da amostra, como foi reportado por NIU et al. (2014). Nesse estudo, o nanocompósito foi sintetizado pelo método solvotermal, utilizando o cloreto de níquel como precursor do metal e hidrazina como agente redutor. A mistura formada entre OG,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  e NaOH foi submetida ao aquecimento a 100 °C por 12h. Outros estudos sintetizam o rOG-Ni de forma semelhante (IVANOV et al., 2018; DAS; GHOSH; SEN, 2019).

Apesar das rotas sintéticas descritas acima serem eficientes para obtenção do rOG-Ni, possuem uma ou mais das seguintes desvantagens: uso de agentes redutores tóxicos; longo tempo de reação; procedimento complexo, com muitas etapas; o uso de altas temperaturas. Sendo assim, o desenvolvimento de novos métodos para obtenção de rOG-Ni se faz necessário.

d) Via radiação ionizante

A radiação ionizante tem se mostrado uma interessante alternativa para produção de nanocompósitos a base de grafeno (ZHANG et al., 2013; LIU et al., 2015; LUO et al., 2016). Como foi dito anteriormente, a síntese via radiação ionizante, o que abrange o feixe de elétrons e a radiação gama, é um método que não requer o uso de reagentes químicos, não gera resíduos tóxicos ou subprodutos indesejáveis e ocorre em temperatura e pressão ambiente. Ao que diz respeito a síntese do rOG-Ni via radiação ionizante, existem apenas três estudos reportados na literatura.

O primeiro estudo sobre síntese do rOG-Ni via radiação gama foi realizado por ZHAO et al. (2014), no qual OG e  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  foram dispersos em água/isopropanol e a mistura resultante foi saturada com gás  $\text{N}_2$  e submetida a irradiação gama com dose de 190 kGy e taxa de dose de 19 kGy/h. O nanocompósito obtido foi caracterizado por MET e DRX e as micrografias revelaram as folhas de rOG uniformemente recobertas pelas

nanopartículas de Ni com tamanho médio de 10 nm, o que evidencia a formação do rOG-Ni. O difratograma apresentou picos de difração ( $2\theta$ ) característicos do níquel metálico ( $44,4^\circ$ ,  $51,8^\circ$  e  $76,3^\circ$ ) e do óxido de grafeno reduzido ( $23,5^\circ$ ) o que confirma a simultânea redução do OG e do  $\text{Ni}^{2+}$ . Além da síntese, o estudo avaliou a capacidade de absorção eletromagnética do rOG-Ni e observou uma melhora dessa absorção quando comparada ao rOG.

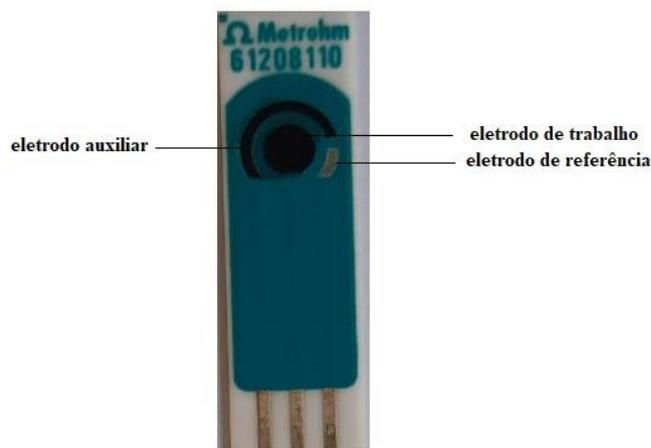
ZHANG et al. (2018) reportaram a síntese do rOG-Ni empregando doses de 50 e 200 kGy. A uma solução de OG previamente disperso em água, foi adicionado  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e a mistura formada foi tratada com gás  $\text{N}_2$  e submetida a irradiação por raios gama. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram que o valor da razão  $I_D/I_G$  calculado para o rOG-Ni irradiado a 200 kGy foi de 1,38, que é maior do que o valor calculado para o OG (0,86), sugerindo que defeitos e domínios  $\text{sp}^2$  menores foram criados no nanocompósito durante o processo redução do OG e a incorporação das nanopartículas de níquel na malha do rOG. Os autores também observaram que o OG e o  $\text{Ni}^{2+}$  foram simultaneamente reduzidos no processo de irradiação gama, conforme apresentado nos resultados de DRX.

MIN et al. (2015) reportaram a síntese do rOG-Ni utilizando um acelerador de elétrons como fonte de radiação ionizante. Nesse estudo, uma suspensão coloidal de OG e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  em etilenoglicol foi previamente aquecida a  $160^\circ\text{C}$  por 3 h, lavada com água/etanol e seca sob vácuo. O produto resultante da etapa anterior, OG- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , foi disperso em álcool isopropílico e submetido ao feixe de elétrons a uma taxa de dose 10 kGy/s e doses totais de 150 a 250 kGy. As micrografias de MET apresentaram as folhas de OG incorporadas com as nanopartículas metálicas, entretanto, os resultados de DRX não mostraram diferença entre a amostra que foi submetida ao feixe de elétrons e a amostra que foi somente tratada termicamente a  $160^\circ\text{C}$ , o que sugere que o feixe de elétrons, nas condições aplicadas, não foi capaz de reduzir o OG e o  $\text{Ni}^{2+}$ . O estudo comparou a eficiência no armazenamento de hidrogênio do nanocompósito irradiado (170 mAh/g) com o não irradiado (20 mAh/g) e foi observado uma significativa melhora dessa propriedade. Apesar dos autores reportarem que a síntese do nanocompósito foi realizada por feixe de elétrons, a amostra foi tratada termicamente e, portanto, não é possível constatar se a formação do nanocompósito se deu unicamente pelo processo de irradiação.

## 2.7 Eletrodos impressos - SPEs

Nos últimos anos, os eletrodos impressos, SPEs, (do inglês *screen printed electrode*) têm atraído atenção da comunidade científica devido as vantagens que apresentam em relação aos eletrodos tradicionais, como custo benefício, simplicidade na produção e manuseio, portabilidade e aplicação em campo (figura 4) (JAHANI; BEITOLLAHI, 2016; CINTI; ARDUINI, 2017). Os SPEs podem ser facilmente modificados, incorporando metais (KHAIRY et al., 2017; KHAIRY; AYOUB; BANKS, 2018), polímeros (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016; UYGUN et al., 2020), enzimas (RANA et al., 2017), entre outras moléculas, ampliando seu potencial de aplicação na detecção eletroquímica.

Figura 4 – Eletrodo impresso



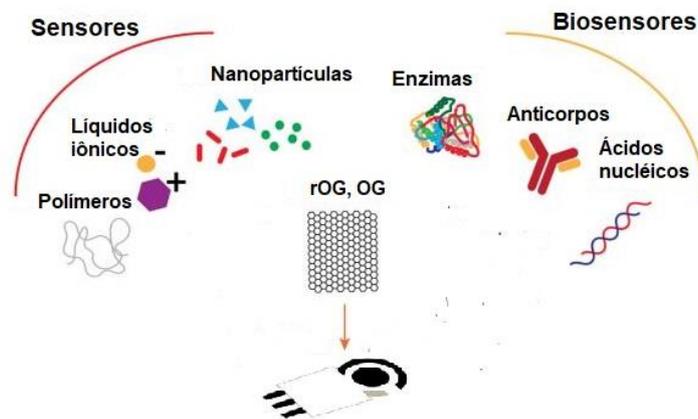
Fonte: Autora da dissertação.

A modificação dos SPEs é mais simples em comparação com os eletrodos de carbono vítreo convencionais, que requerem diversas etapas nesse processo, e pode ocorrer antes da impressão do eletrodo, alterando a composição das tintas de impressão pela adição do material de interesse, como por exemplo nanopartículas metálicas, ou após sua fabricação, por meios de dispersões do material e posterior deposição, por gotejamento, na superfície dos eletrodos, formando um filme (CINTI; ARDUINI 2017).

### 2.7.1 Eletrodos impressos modificados com óxido de grafeno

O grafeno e derivados apresentam-se com destaque na modificação de eletrodos, pois são capazes de melhorar significativamente o desempenho de vários sistemas eletroanalíticos (LAWAL, 2015; JAHANI; BEITOLLAHI, 2016). Existem diversos estudos reportados na literatura sobre a aplicação de eletrodos impressos modificados com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido (OG-SPE; rOG-SPE) para detecção eletroquímica de diversas espécies e esses eletrodos podem ser classificados em dois grupos, sensores ou biossensores, como ilustra a figura 5:

Figura 5 - Tipos de sensores baseados em eletrodos impressos modificados com óxido de grafeno



Fonte: Adaptado de CINTI; ARDUINI 2017.

#### *Biossensores*

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), biossensores são definidos como: “Instrumentos integrados que são capazes de fornecer uma informação analítica específica, quantitativa ou semi-quantitativa através do uso de um elemento de reconhecimento biológico que está em contato direto com o elemento de transdução”.

PING et al. (2011) publicaram um dos primeiros estudos sobre a detecção de glicose utilizando um eletrodo impresso modificado com rOG e funcionalizado com glicose oxidase. O biossensor foi analisado por amperometria, com potencial aplicado de -0,2 V, foi observado que a corrente aumentou linearmente com a concentração de glicose, no intervalo de 5,0  $\mu\text{M}$  a 10,0 mM e o valor de limite de detecção calculado foi de 1,0  $\mu\text{M}$ . Desde então foram reportados a detecção de glicose utilizando eletrodo impressos modificados com

diferentes nanocompósitos a base de grafeno (DHARA et al., 2015; ZHANG et al., 2018; PHETSANG et al., 2019).

Nanomateriais à base de grafeno têm sido utilizados na construção de imunossensores, isto é, biosensores funcionalizados com anticorpos ou antígenos. Recentemente, KINNAMON et al. (2018) publicaram um estudo que utilizava eletrodo impresso modificado com óxido de grafeno e incorporado com proteína específica para detecção do vírus da influenza A. Os resultados mostraram que o biosensor apresentou comportamento linear em uma faixa de concentração de  $10 \text{ ng. mL}^{-1}$  a  $10 \text{ } \mu\text{g. mL}^{-1}$ , com limite de detecção de  $10 \text{ ng. mL}^{-1}$ , incluindo os valores de intervalos pré e pós sintomático, podendo ser empregado para detectar a exposição ao vírus antes que os sintomas se manifestem.

### *Sensores*

A utilização de OG e rOG, na forma bruta ou na forma de nanocompósitos, para modificação de SPEs têm sido investigada para a detecção de diversas moléculas, com destaque para o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), analito que é bastante estudado, uma vez que sua presença sinaliza diversas reações enzimáticas (CINTI; ARDUINI, 2017), além de estar presente em diversas análises clínicas, ambientais, industriais e etc (CAROCHO; FERREIRA, 2013).

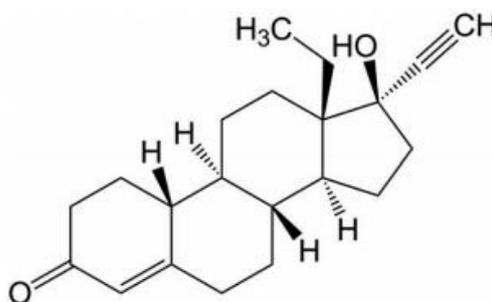
AKHTAR et al (2017) sintetizaram um nanocompósito formado por OG/quitosana/polipirrol e o utilizaram na modificação de um eletrodo impresso para detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e os resultados das análises por amperometria mostraram uma resposta linearmente proporcional a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avaliada ( $2,5 - 200 \text{ } \mu\text{M}$ ) e limite de detecção de  $1,95 \text{ } \mu\text{M}$ , indicando que o nanocompósito foi eficaz na detecção não enzimática do peróxido de hidrogênio. Outros estudos utilizando SPEs modificados com nanocompósito à base de óxido de grafeno (YANG et al., 2013; DHARA et al., 2015) mostraram eficiência na detecção desse analito.

Sensores modificado com OG e rOG sob as mais diversas formas, foram utilizados na detecção eletroquímica de uma gama de compostos químicos como: compostos fenólicos (FAKHARI; SAHRAGARD; AHMAR, 2014); ácido ascórbico (PING et al., 2012); ácido úrico (AHAMMAD et al., 2018); glicose (ZHANG et al., 2016); metais pesados (CHAIYO et al., 2016); entre outros.

### 2.7.2 Detecção eletroquímica do levonorgestrel

O levonorgestrel (LNG) é um hormônio sintético (figura 6) que pertence ao grupo dos hormônios esteroides e é bastante utilizado mundialmente como método contraceptivo para prevenção de gravidez (WANG et al., 2016). Em 2017, o Brasil consumiu mais de 15.700,00 unidades de contraceptivos (BAHAMONDES et al., 2017) e cerca de 77% do LNG ingerido é excretado em sua forma ativa e a eliminação ocorre principalmente pela urina, o que implica na contaminação do ambiente aquático (KING et al., 2016).

Figura 6 – Estrutura molecular do levonorgestrel



Fonte: DE SOUZA et al., 2019.

A técnica mais comumente utilizada para determinação analítica de hormônios esteroides é o HPLC acoplado ao MS. Esse método apresenta boa sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade na determinação do LNG, porém, apresenta como desvantagens o alto custo de operação e longo tempo de análise. Técnicas eletroquímicas são alternativas para análises de várias substâncias, incluído hormônios esteroides, pois é um método rápido, de fácil execução e baixo custo (LIPSKIKH et al., 2018).

No entanto, até o presente momento, existem apenas dois trabalhos publicados sobre a determinação eletroquímica do LNG. O primeiro trabalho foi reportado por GHONEIM et al. (2004) que utilizaram um eletrodo de gota mercúrio suspensa (HMDE) para detecção do hormônio por meio de análises de voltametrias cíclicas em janela de potencial catódico e em tais condições, verificaram o surgimento de único pico, representando o processo irreversível de redução do LNG. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) calculados foram de  $4,8 \times 10^{-10}$  e  $1,6 \times 10^{-9}$ , respectivamente.

E recentemente, DE SOUZA et al. (2019) investigaram o uso do eletrodo de mercúrio modificado com nanopartículas de prata na determinação eletroanalítica do LNG em

contraceptivos comerciais e em urina. O método eletroquímico avaliado pelos autores baseou-se na aplicação da voltametria cíclica na janela de redução de -1,0 a -2,0 V, e os respectivos valores encontrados LD e LQ foram de  $9,09 \times 10^{-8}$  M e  $3,03 \times 10^{-7}$  M.

Assim, não há trabalhos sobre a utilização de eletrodos impressos ou eletrodos modificados com nanomateriais à base de grafeno para análises eletroquímicas deste hormônio, sendo este um campo a ser explorado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes químicos

Os reagentes e solventes utilizados são comerciais e não foram previamente purificados. Grafite em pó com pureza de 99,99%, nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30%, todos da marca Merck; permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) da Labsynth; hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), da CAAL; cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) da Sigma-Aldrich.

#### 3.2 Vidrarias

Béqueres de 50, 100, 250, 1000 mL, balão de fundo redondo com 3 bocas esmerilhadas de 1000 mL, balão de fundo redondo com 1 boca esmerilhada de 250 mL, provetas de 5, 10, 25 e 100 mL, condensador de refluxo Allihn, funil de Buchner, Kitassato de 1000 mL, termômetro com escala de -10 a 250 °C, bagueta de vidro, pipetas de Pasteur, placas de Petri, vidro de relógio, micropipetas monocanal de 20, 100, 200 e 1000  $\mu\text{L}$ .

#### 3.3 Equipamentos

Para a síntese do óxido de grafeno (OG) e do nanocompósito (rOG-Ni) foram utilizadas ultracentrífuga da marca Hitachi modelo CR 20B, centrífuga de bancada Excelsa da Fanem modelo 206 BL, ultra sonicador da Sander ultrasonic modelo Soniclean 2PS, agitador com aquecimento e manta com agitação magnética da Fisatom, balança analítica da Shimadzu modelo AUY220, bomba de vácuo Biomec modelo B740/Q.

Para as irradiações com radiação gama, foi utilizado o Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 (figura 7), uma unidade totalmente projetada e construída com tecnologia nacional pelo Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas e Nucleares (CETER-IPEN).

Segundo a International Atomic Energy Agency (IAEA) essa instalação pertence à categoria IV e de acordo com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) está incluída no Grupo 1. A atividade da instalação, medida em fevereiro de 2018, foi de 14,8 PBq (400,00 kCi).

Figura 7 - Irradiador Multipropósito de Cobalto-60 do CETER/IPEN/CNEN-SP



Fonte: SANTOS, 2017.

O sistema de irradiação é totalmente automatizado e o equipamento pode ser operado em modo estacionário ou contínuo. A instalação conta também com diversos sistemas de monitoramento de radiação (dentro e fora da câmara de radiação), com sensores de proximidades que desativam o equipamento para evitar que pessoas não autorizadas se aproximem da máquina, entre outros (SANTOS, 2017).

A fonte utilizada é o radioisótopo  $^{60}\text{Co}$ , que se encontra na forma de pequenas pastilhas cilíndricas encapsuladas em tubos de aço inox 316L, constituindo uma fonte selada, conhecida como tipo lápis. As fontes ficam acondicionadas em *racks* no fundo de uma piscina, dentro da câmara de radiação, e no processo de irradiação, essas fontes são erguidas e ficam expostas próximas aos materiais a serem irradiados. A luz azul observada na piscina de contenção é devido ao efeito Cherenkov (figura 8).

Figura 8 - Fontes seladas de Cobalto-60 submersas na piscina de contenção.



Fonte: SANTOS, 2017

Para as irradiações com o feixe de elétrons foi utilizado o Acelerador de elétrons Dynamitron de 37,5 kW ( $E = 1,5 \text{ MeV}$ , 25 mA) da Radiation Dynamics Inc, localizado no CETER/IPEN/CNEN-SP (figura 9). O funcionamento dos aceleradores de elétrons é baseado no uso da eletricidade, que produz elétrons com alta energia cinética, que são retirados de um filamento de tungstênio, sendo necessário a aplicação de uma alta tensão para que isso ocorra. Um potencial de alta voltagem é estabelecido entre o ânodo e o cátodo, sob vácuo, e é essa diferença de potencial responsável pela aceleração dos elétrons.

Figura 9 - Acelerador de elétrons do CETER/IPEN/CNEN-SP



Fonte: SOUSA, 2015

### 3.4 Síntese dos nanomateriais

As sínteses do óxido de grafeno, do óxido de grafeno reduzido e do nanocompósito utilizados neste estudo estão descritos a seguir.

#### 3.4.1 Síntese do óxido de grafeno (OG)

O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do grafite pelo método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). A um balão foram adicionados 3 g de grafite, 3 g de  $\text{NaNO}_3$  e 140 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e a mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo. Em seguida, 18 g de  $\text{KMnO}_4$  foram adicionados, mantendo a temperatura em 10 °C. Após esse período, a mistura foi agitada por cerca de 2 h em temperatura ambiente e em seguida foi ajustada para 35 °C e o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 h. Posteriormente, foram adicionados lentamente 240 mL de água deionizada e a temperatura mantida em 90°C sob agitação por 1 h e em seguida foram adicionados mais 300 mL de água deionizada. Por fim, foram adicionados 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), sob agitação a temperatura ambiente.

O óxido de grafite obtido foi lavado sucessivamente com soluções de  $\text{NaOH}$  [1,0 M] e  $\text{HCl}$  [1,0 M] e centrifugado a 12.000 rpm até atingir pH 7. A mistura foi esfoliada com

etanol em um equipamento ultrassônico e o óxido de grafeno foi seco a temperatura ambiente.

O óxido de grafeno utilizado nas sínteses descritas nos itens 3.4.2 e 3.4.3, foi previamente tratado com hidróxido de sódio, conforme descrito por YANG et al. (2013). Brevemente, a uma dispersão aquosa de OG [ $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ] foi adicionado 1,8 g de NaOH, sob agitação e aquecimento a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 4 h. Posteriormente, 6 mL de HCl foram adicionados a mistura e o produto obtido foi lavado com água deionizada e recolhido após centrifugação de 10.000 rpm.

#### 3.4.2 Síntese do óxido de grafeno reduzido – rOG

O óxido de grafeno foi disperso em água/isopropanol (1:1), e a mistura mantida em banho ultrassônico por 30 minutos. Após esse período, a mistura foi saturada com gás  $\text{N}_2$  por cerca de 5 minutos e submetido a radiação gama com as doses de 20, 40, 80 kGy e taxa de dose de 10 kGy/h.

#### 3.4.3 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel – rOG-Ni

Para obtenção do nanocompósito, o complexo de níquel foi previamente sintetizado conforme descrito na literatura (AYALA; DE BELLIS, 2003). A um béquer foram adicionados 2,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 3 mL de solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Em outro béquer, 12,5 mL de hidróxido de amônio concentrado foram adicionados gradualmente a 2,5 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em água, até a mudança de coloração do meio reacional de verde para azul. Quando a mistura atingiu a temperatura ambiente foi adicionado, lentamente, uma solução previamente preparada contendo 2,5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 3 mL de solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Essa nova mistura foi submetida a um banho de gelo durante 15 minutos para acelerar a formação dos cristais. Por fim, a mistura foi filtrada à vácuo e os cristais de cor violeta, lavados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, seguida de pequenas porções de etanol e por último éter etílico.

Para a síntese do rOG-Ni foram utilizadas duas técnicas de irradiação da mistura de óxido de grafeno e complexo de níquel, a radiação gama e o feixe de elétrons. A 30 mL de

óxido de grafeno [ $1,6 \text{ mg. mL}^{-1}$ ] previamente disperso, como descrito no item 3.4.2, foram adicionados, lentamente, 10 mL do  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  [ $4 \text{ mg. mL}^{-1}$ ]. A mistura formada foi mantida sob agitação magnética por 10 minutos e em seguida saturada com gás  $\text{N}_2$ .

A mistura foi submetida a duas formas de radiação ionizante: i) por feixe de elétrons, nas doses de 20, 40, 80 kGy e taxa de dose de  $1,6 \text{ kGy.s}^{-1}$ ; ii) por radiação gama nas doses de 20, 40, 80 kGy e taxa de dose de 10 kGy/h. Após a irradiação, a mistura contendo o nanocompósito rOG-Ni foi centrifugada a 4.000 rpm, lavado três vezes com água deionizada e seco a temperatura ambiente.

O tempo de irradiação varia de acordo com a dose e taxa de dose empregadas. Por exemplo, para sintetizar o rOG aplicando a dose de 40 kGy, o tempo de exposição no Irradiador de Cobalto-60 foi de 4 h, enquanto que no Acelerador de elétrons foi de 25 s.

### 3.5 Técnicas de caracterização

A seguir, serão descritas as técnicas físico-químicas empregadas nas caracterizações das amostras.

#### 3.5.1 Espectroscopia vibracional e eletrônica

Os espectros Raman foram adquiridos no equipamento da marca Renishaw, modelo InVia, utilizando a linha de laser em 532 nm, com intensidade de 0,01% no Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) em colaboração com a Prof<sup>a</sup> Dra. Paola Corio. A deconvolução dos espectros foi feita no programa GRAMS/AI<sup>TM</sup> Spectroscopy Software -Thermo Fisher Scientific.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foram executadas no equipamento da Thermo Scientific, modelo K – Alpha, com fonte de Raios X – Monocromador micro focalizado, Al  $K\alpha$  com tamanho de ponto variável (300-400  $\mu\text{m}$  em passos de 5  $\mu\text{m}$ ). O equipamento pertence a Universidade Federal do ABC (UFABC).

#### 3.5.2 Difração de Raios X

As análises por difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Centro do Combustível Nuclear (CECON-IPEN/CNEN-SP), utilizando um difratômetro da marca Bruker, modelo D8ADVANCE, equipado com tubo de Cu operando em 40 kV e 30 mA, com janela de leitura de  $2\theta$  de 2 a 80 °, 2 s por passo de 0,04 °.

### 3.5.3 Morfologia

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram obtidas no microscópio JEOL, modelo JEM-2100, 200 kV, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM-IPEN/CNEN-SP). O cálculo do tamanho médio das nanopartículas foi realizado no software *ImageJ 1.52a* e para a construção dos histogramas de distribuição, foram utilizados 100 pontos para cada amostra analisada.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas no microscópio da marca Thermo, modelo Prisma, localizado no Centro do Combustível Nuclear (CECON-IPEN/CNEN-SP).

As imagens de microscopia de força atômica (AFM), foram obtidas no microscópio NanoScope V, da marca Bruker. O método utilizado foi o ScanAsyst e a ponteira utilizada a ScanAsyst-Air. As amostras analisadas foram dispersas em água deionizada (0,05 mg. mL<sup>-1</sup>) e sonicadas por 40 min. Após esse período, as dispersões foram gotejadas sobre um porta amostra recoberto com mica e mantidas em um dessecador para secagem. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LNNano, alocado no Centro Nacional de Pesquisas em Materiais (CNPEM).

## 3.6 Estudo do comportamento eletroquímico dos nanomateriais rOG e rOG-Ni

### 3.6.1 Modificação do eletrodo impresso

O eletrodo utilizado neste trabalho foi do tipo eletrodo impresso, *SPE* (*screen-printed electrode*) da marca Metrohm, modelo 6. 1208. 110, cujo eletrodo de referência era de prata e o eletrodo de trabalho e o auxiliar de carbono.

O eletrodo impresso teve sua superfície modificada pelo OG e pelo rOG e o rOG-Ni sintetizados por radiação gama nas três doses de estudo (20, 40 e 80 kGy), utilizando o

método *drop casting*, ou gotejamento, conforme é descrito a seguir: o nanomaterial foi disperso em DMF [ $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ] e submetido a banho ultrassônico por 30 minutos. Após dispersão,  $5 \mu\text{L}$  da mistura formada foi gotejada no eletrodo de trabalho e seco a temperatura ambiente (CINTI et al., 2015).

### 3.6.1.1 Funcionalização do eletrodo modificado com a enzima GOx

Para as análises de detecção enzimática de glicose, o eletrodo modificado com rOG, sintetizado com a dose de 40 kGy, foi funcionalizado com a enzima glicose oxidase (GOx) conforme descrito por PHETSANG et al., (2019). Ao eletrodo modificado, foi adicionado  $10 \mu\text{L}$  de uma solução contendo EDC [0, 4 M]/ NHS [0, 10 M] (1:1 v/v) e o mesmo foi mantido em repouso por 20 minutos. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente por 2 horas. Para a construção do biossensor,  $10 \mu\text{L}$  de uma solução de GOx, [ $5 \text{ mg. mL}^{-1}$ ] foi gotejada na superfície do eletrodo obtido na etapa anterior e o mesmo foi incubado a temperatura de  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas e em seguida foi lavado com PBS para uso posterior.

### 3.6.2 Condições eletroquímicas aplicadas nos ensaios de voltametria cíclica

Para a realização das análises de voltametria cíclica foi utilizado o potenciostato portátil da marca Metrohm, modelo 910 PSTAT mini e o PSTAT Software 1.0 para aquisição dos dados. Os experimentos do estudo do comportamento eletroquímico do rOG e do rOG-Ni na presença de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , foram realizados em meio neutro de KCl [0,05 M], com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e na janela de potencial de 0 a 1,2 eV.

Para avaliação do comportamento do eletrodo modificado com rOG como sensor para detecção de glicose, as voltametrias cíclicas foram conduzidas em meio PBS (pH 7), a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  e janela de potencial de -0,5 a 1,5 eV. E as análises de detecção da glicose com o eletrodo modificado com o rOG-Ni foram conduzidas em meio de KOH [0,1 M], a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  e janela de potencial de 0 a 1,0 eV.

Para avaliação do comportamento do eletrodo modificado com rOG na presença do hormônio levonorgestrel, as voltametrias foram conduzidas na presença de KCl [0,1 M] e

PBS [0,1 M] na proporção 3:1, a uma velocidade de varredura de  $25 \text{ mV.s}^{-1}$  e janela de potencial de 0 a 1,0 eV.

### 3.6.3 Quantificação do hormônio levonorgestrel

A quantificação do hormônio LNG foi realizada por LC-TOF-MS/MS. O método analítico aplicado foi baseado no estudo de WANG et al. (2018) com modificações, conforme descrito a seguir. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo líquido ultra rápido e os detectores de Uv vis SPD-20A e TOF-MS/MS, da marca Shimadzu. A coluna cromatográfica, C18 ACE 5 -  $250 \times 2,0 \text{ mm}$ , e o tamanho da partícula de  $2,5 \mu\text{m}$ . Como fase móvel foi utilizado  $\text{H}_2\text{O} + 1\%$  ácido acético da marca Labsynth e metanol da marca Sigma-Aldrich, 30 e 70% do volume, respectivamente. O volume de injeção da amostra foi de 20  $\mu\text{L}$ , com vazão de  $0,2 \mu\text{L}/\text{min}$  e temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para determinação quantitativa do hormônio LNG, foi feita uma curva de calibração nas concentrações de 0,06 a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  das soluções padrões obtidas pela diluição em água Milli-Q®, da solução estoque do hormônio LNG ( $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) em metanol. As análises do hormônio foram realizadas em triplicata por absorção no comprimento de onda de 244 nm (NASUHOGLU; BERK; YARGEAU, 2012). Os parâmetros de validação obtidos a partir das curvas de calibração do LNG são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de validação referente à curva de LNG obtidas no LC-TOF-MS/MS.

<b>Progestogênio</b>	<b>LOD (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>LNG</b>	0,02	0,06	0,9991

Fonte: Autora da dissertação.

A curva de calibração, os valores das áreas obtidas, a equação da reta e o método aplicado para determinação dos limites encontram-se detalhados no **ANEXO 1**.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi obtido a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). A função de cada reagente é descrita na tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados na síntese do óxido de grafeno.

Reagente	Função
Grafite	Precursor do OG
Ácido sulfúrico	Promover o aumento do espaçamento entre as camadas do grafite
Permanganato de potássio	Agente oxidante
Nitrato de sódio	Aumentar a taxa de oxidação dos planos basais
Peróxido de hidrogênio	Remover $KMnO_4$ em excesso
Hidróxido de sódio	Remover partículas aderidas
Ácido clorídrico	Remover $SO_4^{-2}$

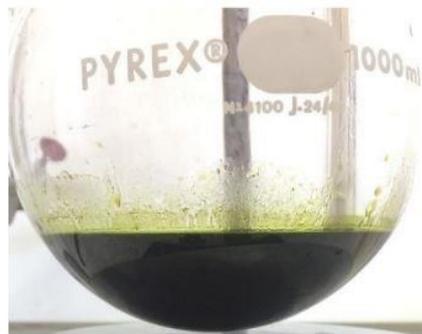
Fonte: Adaptado de PARK et al., (2018).

A oxidação ocorre pela reação do grafite com o heptóxido de di-manganês ( $Mn_2O_7$ ), espécie formada ao reagir o ácido sulfúrico e o permanganato de potássio conforme descrito nas equações 3 e 4 (DREYER et al., 2010; GAO, 2015).



A formação do  $Mn_2O_7$  foi evidenciada pela coloração esverdeada da solução após a adição do  $KMnO_4$  na presença de  $H_2SO_4$ , como mostra a figura 10.

Figura 10 – Formação do  $Mn_2O_7$  na síntese do OG.



Fonte: SOARES, 2019.

A adição do  $NaNO_3$  promove o distanciamento entre as camadas do grafite e conseqüentemente, auxilia no processo de oxidação dos planos basais (CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014). Ao final da síntese do óxido de grafite, o  $H_2O_2$  foi adicionado para a remoção do excesso do  $KMnO_4$  e nessa etapa da síntese, houve uma mudança na coloração da solução de preto para amarelo (figura 11), o que está de acordo com a literatura (CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

Figura 11 – Óxido de grafite



Fonte: Autora da dissertação.

## 4.2 Caracterização do óxido de grafeno

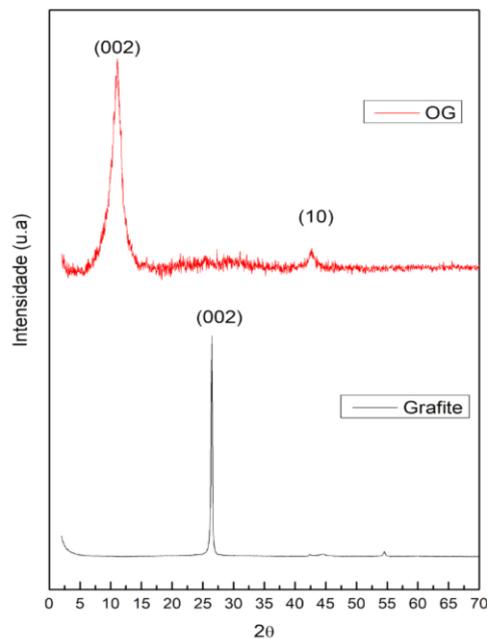
O óxido de grafeno sintetizado foi caracterizado por DRX, Raman e AFM.

#### 4.2.1 Difração de Raios X – DRX

A técnica de difração de Raios X é utilizada para se obter informações sobre as propriedades cristalinas dos materiais. A técnica possibilita identificar as fases cristalográficas, calcular a distância interplanar e número de camadas dos derivados de grafeno.

As análises de difração de Raios X foram utilizadas para monitorar a formação do OG, uma vez que o pico característico ( $2\theta \sim 26^\circ$ ) referente ao plano (0 0 2) do grafite, foi deslocado para ângulos menores ( $2\theta \sim 11^\circ$ ) atribuído ao conjunto de planos (0 0 2) do óxido de grafeno (HIDAYAH et al., 2017). A figura 12, apresenta os difratogramas típicos do óxido de grafeno e do grafite.

Figura 12 - Difratogramas do óxido de grafeno e do grafite



Fonte: Autora da dissertação.

A distância interplanar pode ser calculado pela lei de Bragg (equação 5).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

sendo:

$\lambda$  = comprimento de onda de radiação incidente;

$d$  = distância interplanar para conjunto dos planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina;

$\Theta$  = ângulo de difração (ângulo de Bragg).

O número estimado de camadas pode ser calculado utilizando a razão  $n\lambda/D$ , e  $D$  é obtido utilizando a equação de Scherrer (equação 6) (DEBYE; SCHERRER, 1916).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\Theta} \quad (6)$$

sendo:

$D$  = tamanho do cristalito;

$K$  = constante que depende do formato da partícula (adotou-se o da esfera: 0,9)

$\lambda$  = comprimento de onda de radiação incidente;

$\beta$  = largura da metade da altura do pico de difração;

$\Theta$  = ângulo de difração (ângulo de Bragg).

Os ângulos de difração, as distâncias interplanares e o número de camadas cristalinas das amostras analisadas estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Os ângulos de difração, as distâncias interplanares e o número de camadas cristalinas calculadas para o grafite e o óxido de grafeno.

<b>Amostras</b>	<b>2<math>\Theta</math></b>	<b>Distância interplanar (nm)</b>	<b>Nº camadas</b>
Grafite	26,5 °	0,345	104
OG	11,1°	0,802	6

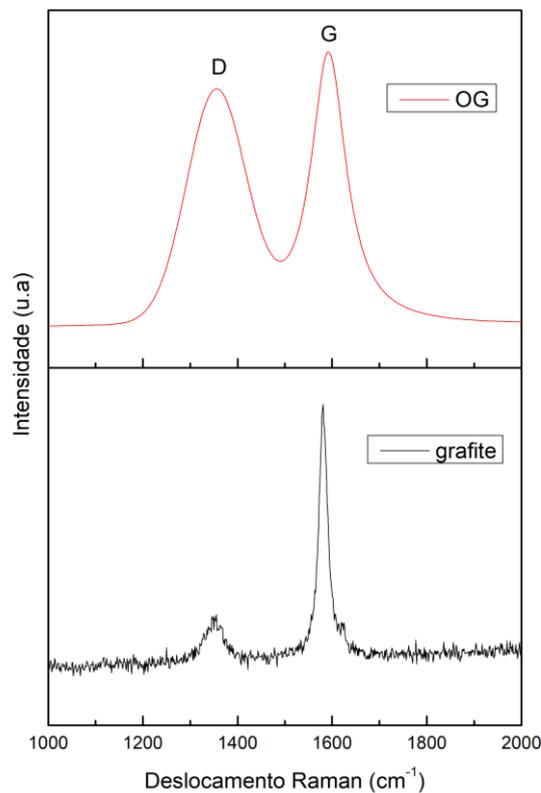
Fonte: Autora da dissertação.

A distância interplanar do OG foi de 0,802 nm, que é maior em relação a distância calculada para o grafite, 0,345 nm, o que está de acordo com a literatura (EMIRU; AYELE, 2017). O aumento da distância interplanar do OG se deve à inserção dos grupos funcionais oxigenados entre as folhas do grafite, que evidencia a formação do óxido de grafeno (CHEN et al., 2018).

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva muito utilizada para analisar defeitos estruturais em materiais à base de carbono (FERRARI; BASKO, 2013). O espectro característico apresenta duas bandas: a banda G ( $\sim 1.600 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde às ligações de carbono hibridizado  $\text{sp}^2$  e a banda D ( $\sim 1.350 \text{ cm}^{-1}$ ), que indica defeitos e desordem na rede devido, por exemplo, à presença do heteroátomo oxigênio (RAMESHA; SAMPATH, 2009). Os espectros Raman para o grafite e o óxido de grafeno são apresentados na figura 13.

Figura 13 - Espectros Raman do óxido de grafeno e do grafite



Fonte: Autora da dissertação.

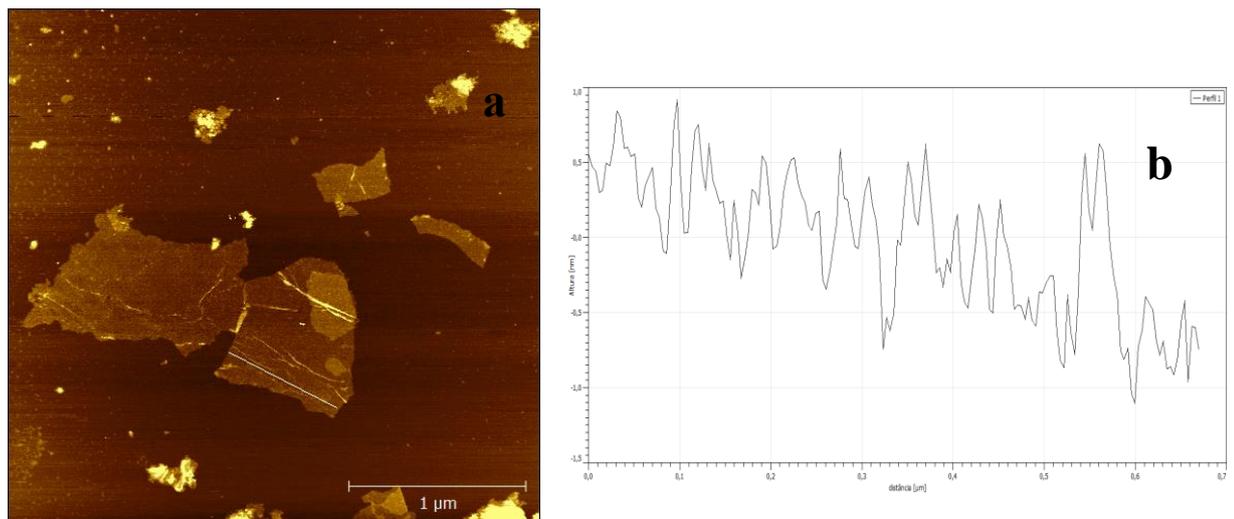
O grafite apresentou a banda G muito intensa em  $1.582 \text{ cm}^{-1}$  e após o processo de oxidação, essa banda foi deslocada para  $1.591 \text{ cm}^{-1}$ . A banda D do grafite, por sua vez, localizada em  $1.348 \text{ cm}^{-1}$ , apresentou uma intensidade muito menor em relação a banda D do óxido de grafeno. Há formação de defeitos pela inserção dos grupos funcionais oxigenados na malha do grafite (ZHAO; LIU; LI, 2015).

#### 4.2.3 Microscopia de força atômica – AFM

A microscopia de força atômica foi utilizada para analisar a morfologia do óxido de grafeno. Segundo GEORGAKILAS (2014), esta foi a primeira técnica de microscopia que identificou opticamente que uma monocamada de grafeno tem a espessura de um átomo.

A figura 14 apresenta a imagem do OG, na qual observa-se o formato característico das folhas e o contraste nas cores, que indica o número de camadas. Quanto mais clara a região da amostra maior o número de camadas empilhadas. Um perfil de altura da folha demarcada na imagem indicou o valor de 1 nm, corroborando com o descrito na literatura (BO et al., 2014; MOOSA; JAAFAR, 2017).

Figura 14 - Microscopia de força atômica do óxido de grafeno (a); perfil de altura (b)

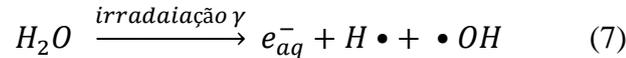


Fonte: Autora da dissertação.

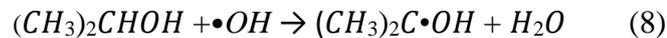
#### 4.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido via radiação gama

Na síntese do óxido de grafeno reduzido via radiação gama, realizada em meio aquoso, os raios gama interagem com a água e produzem espécies radicalares, em um processo conhecido como radiólise da água (BYAKOV; NICHIPOROV, 1990).

Dentre os produtos primários formados, há formação de três principais espécies: elétrons aquosos ( $e^-_{aq}$ ), radical hidrogênio ( $H\bullet$ ) e radical hidroxila ( $\bullet OH$ ), como descrito na equação 7.



Os  $e^-_{aq}$  e os  $H\bullet$  são agentes redutores que reduzem o óxido de grafeno, enquanto o  $\bullet OH$  é um agente oxidante. Para evitar a oxidação do meio reacional e, portanto, para evitar a oxidação do rOG, foi adicionado álcool isopropílico, que atua como um “sequestrador” de radical hidroxila (equação 8) (BUXTON et al., 1988; FLYUNT et al., 2014). Além disso, o meio foi saturado com gás  $N_2$ , para a remoção do oxigênio.



Os valores das doses empregadas no processo de redução do OG, foram escolhidos com base na literatura, conforme descrito na tabela 2 (seção 2.5) e variaram dentro de um intervalo muito amplo, de 3 a 1.500 kGy.

As doses entre 35 - 50 kGy foram as mais estudadas e apresentaram resultados satisfatórios que comprovaram a obtenção do rOG via radiação gama. Assim, foi-se escolhida a dose intermediária de 40 kGy, uma dose abaixo, 20 kGy, e outra acima desse valor, 80 kGy, para realizar a síntese do rOG.

Além disso, foi levado em consideração a capacidade de operação dos equipamentos utilizados nas sínteses, visto que, um dos objetivos do presente trabalho era o de sintetizar rOG-Ni nas duas rotas de radiação ionizantes, feixe de elétrons e radiação gama.

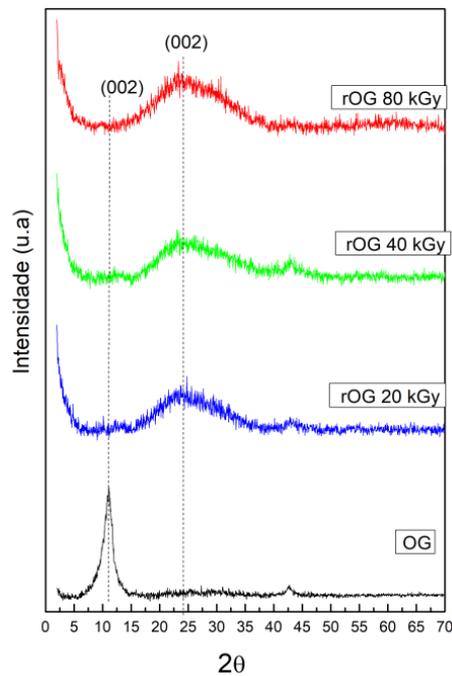
#### 4.4 Caracterização do óxido de grafeno reduzido

O óxido de grafeno reduzido foi caracterizado por de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).

#### 4.4.1 Difração de Raios X - DRX

A difração de Raios X foi utilizada para confirmar a redução do óxido de grafeno. A figura 15 demonstra que o pico (0 0 2) característico do OG localizado em  $11,1^\circ$  foi deslocado para  $2\theta \sim 24^\circ$  após o processo de irradiação, indicando que houve a redução do nanomaterial (TUYEN et al., 2016).

Figura 15 - Difratomogramas do óxido de grafeno antes e após a redução



Fonte: Autora da dissertação.

A tabela 6 apresenta a distância interplanar das amostras irradiadas nas doses de 20, 40, e 80 kGy. Foi possível observar que o aumento da dose foi inversamente proporcional a diminuição da distância entre as camadas. A diminuição dessa distância é atribuída à remoção parcial dos grupos funcionais oxigenados que ocorre no processo de redução. (STOBINSKI et al., 2014; YANG et al., 2019).

Tabela 6 - Os ângulos de difração, as distâncias interplanares e os números de camadas cristalinas calculados para o óxido de grafeno antes e após a redução

<b>Amostras</b>	<b>2<math>\Theta</math></b>	<b>Distância interplanar (nm)</b>	<b>Nº camadas</b>
OG	11,1°	0,802	6
rOG 20 kGy	24,4°	0,372	4
rOG 40 kGy	24,3°	0,374	3
rOG 80 kGy	23,9°	0,381	3

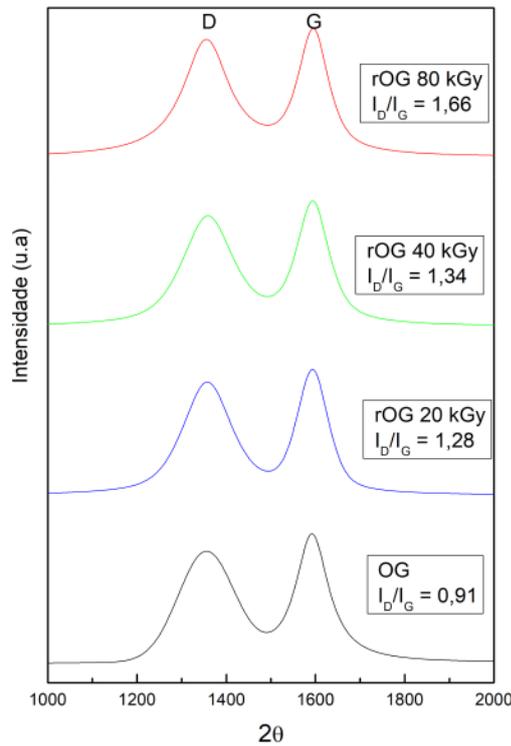
Fonte: Autora da dissertação.

O número de camadas é um parâmetro importante na caracterização desses nanomateriais, pois afetam suas propriedades eletrônicas. Segundo STOBINSKI et al. (2014), o número camadas do óxido de grafeno é 6-7 e para o óxido de grafeno reduzido é de 2-3 o que está de acordo com os valores calculados.

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

Em todos os espectros Raman do óxido de grafeno reduzido as bandas características D e G estão localizadas na mesma posição,  $\sim 1.356$  e  $\sim 1.593$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (figura 16).

Figura 16 – Espectros Raman do óxido de grafeno antes e após a redução



Fonte: Autora da dissertação.

O aumento do valor da razão  $I_D/I_G$  indica a diminuição no grau de oxidação do nanomaterial. O presente trabalho utilizou 10 pontos para cada amostra analisada, afim de se obter um valor mais confiável, uma vez que muitos estudos utilizam apenas um ponto no espectro para identificar o OG ou rOG, o que pode refletir em incertezas adicionais aos valores da razão (WRÓBLEWSKA et al., 2017). A tabela 7 mostra os valores médios de  $I_D/I_G$  e seus respectivos desvios padrão.

Tabela 7 - Cálculo da razão  $I_D/I_G$  e os respectivos desvios padrão

Amostra	$I_D/I_G$	Desvio padrão
OG	0,91	0,04
rOG 20 kGy	1,28	0,02
rOG 40 kGy	1,34	0,30
rOG 80 kGy	1,66	0,40

Fonte: Autora da dissertação.

Observou-se que o aumento da razão  $I_D/I_G$  é diretamente proporcional ao da dose aplicada sobre o nanomaterial em seu processo de redução. JUNG et al. (2013) reportaram

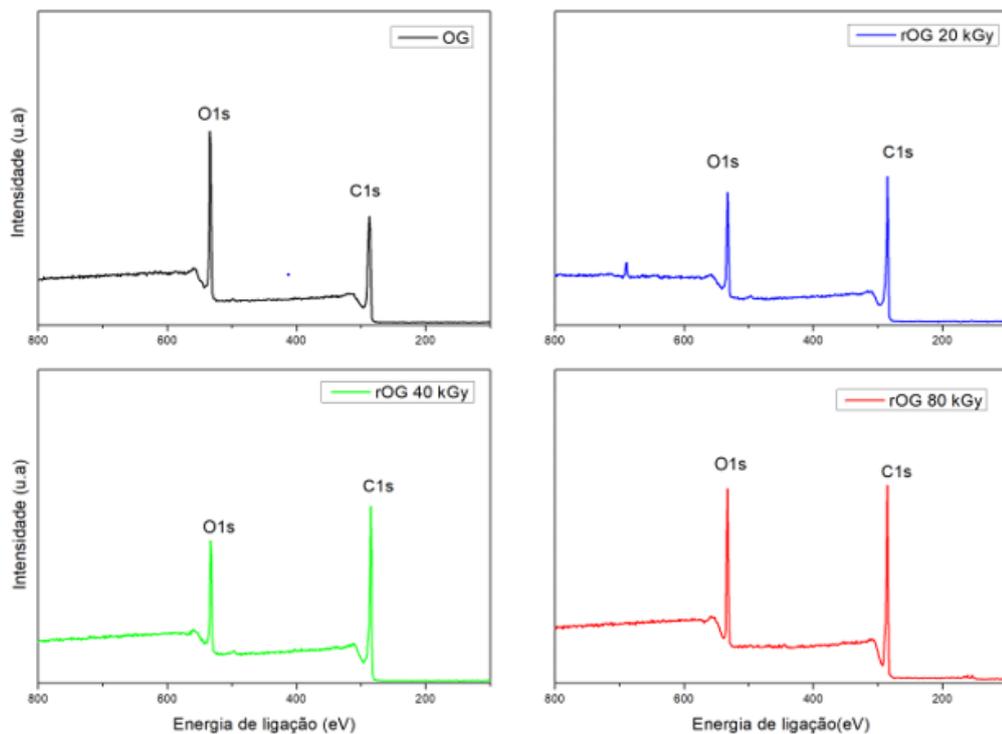
resultados semelhantes em um estudo que mostrou que o valor de  $I_D/I_G$  do OG aumentou gradualmente de 0,9 para 1,57 conforme o aumento da dose empregada (50 – 1.500 kGy) na síntese do rOG via radiação gama.

#### 4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) é uma técnica que permite analisar as ligações químicas entre carbono-carbono e carbono-oxigênio, e assim, verificar o conteúdo dos grupos funcionais oxigenados antes e após a irradiação do OG.

Os espectros XPS do óxido de grafeno e do óxido de grafeno reduzido via radiação gama são apresentados na figura 17. Os dois picos presentes nos espectros são referentes ao carbono (C1s) e ao oxigênio (O1s), cuja as energias de ligação são 285,08 e 533,08 eV, respectivamente.

Figura 17- Espectros de XPS do óxido de grafeno antes e após a redução



Fonte: Autora da dissertação.

Após o processo de redução, os grupos funcionais oxigenados do óxido de grafeno foram parcialmente removidos e isto pode ser constatado pela diminuição da porcentagem

do elemento oxigênio em todas as amostras de rOG (tabela 8). Com os valores de porcentagens de carbono e oxigênio encontrados, foi possível calcular a razão C/O, um parâmetro para monitorar o processo de redução do OG (STOBINSKI et al., 2014).

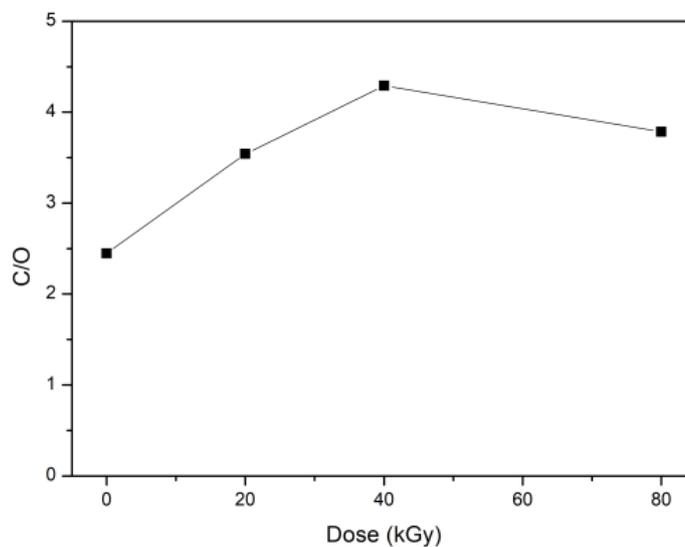
Tabela 8- Quantificação dos elementos químicos presentes no OG e rOG determinados por XPS

<b>Amostras</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Oxigênio (%)</b>	<b>C/O</b>
OG	70,98	29,02	2,45
rOG 20 kGy	77,98	22,02	3,54
rOG 40 kGy	81,1	18,9	4,29
rOG 80 kGy	77,54	20,46	3,78

Fonte: Autora da dissertação

A figura 18 mostra que a razão C/O do OG aumentou de 2,45 para 3,54 e 4,29 após a irradiação de 20 e 40 kGy, respectivamente. YANG et al. (2019) obtiveram resultados semelhantes para OG irradiado via feixe de elétrons, no qual a razão C/O foi de 1,55 para 4,75, que corresponde ao valor do OG e rOG 40 kGy, respectivamente. Por outro lado, foi possível observar que para a dose de 80 kGy, o valor de C/O diminuiu. XIE et al. (2013) relataram que para doses acima de 35,5 kGy a razão C/O diminuiu devido a possíveis danos na superfície do OG, resultando na diminuição de ligações carbono-carbono.

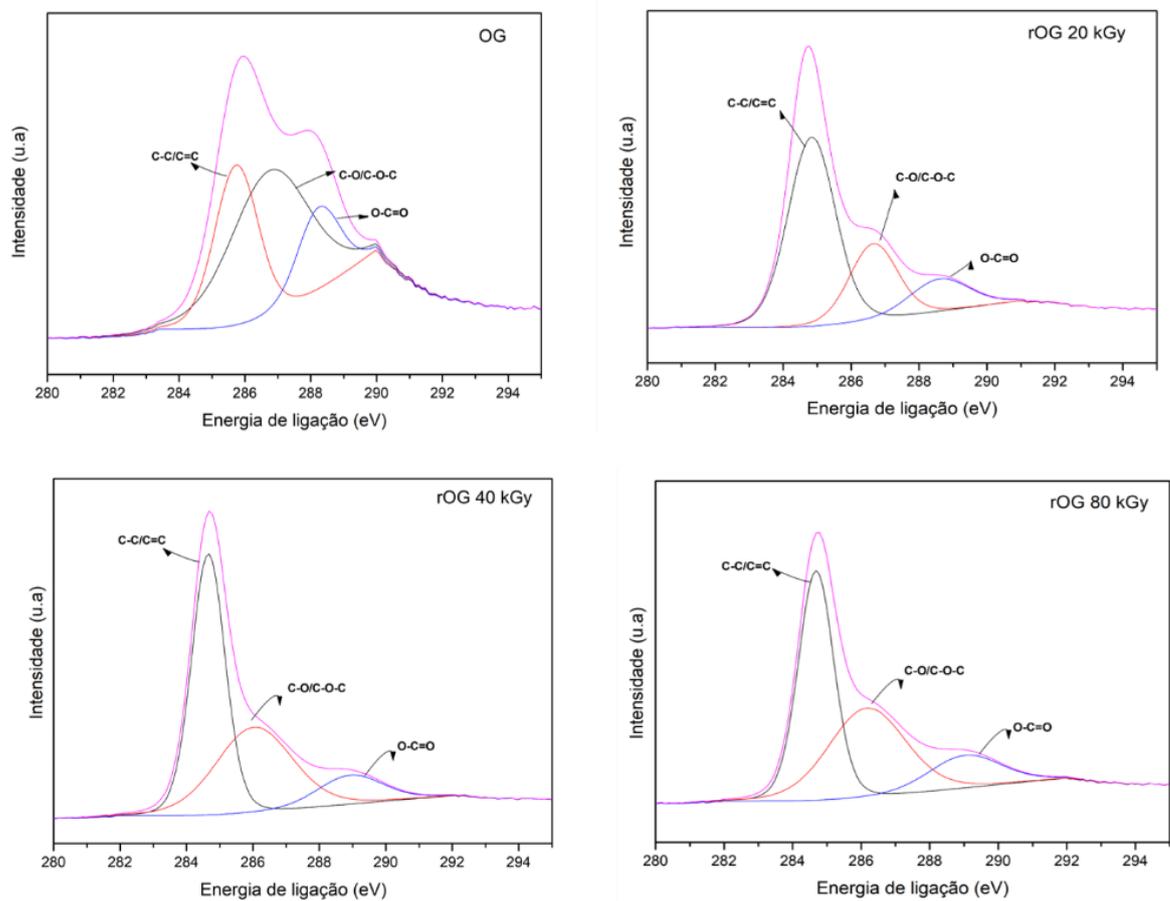
Figura 18- Influência da dose absorvida no valor da razão C/O



Fonte: Autora da dissertação.

Os espectros de alta resolução do C1s para o OG e o rOG são apresentados na figura 19. Nos espectros obtidos foi possível observar três picos de energia de ligação localizados em 284,7, 286, 4, e 288,8 eV que correspondem, respectivamente, as ligações de carbonos aromáticos (C-C/C=C), grupo epóxi (C-O/C-O-C) e grupo carboxila (O-C=O). Com o aumento da dose de irradiação, a intensidade dos picos referente aos grupos oxigenados foram gradualmente diminuindo, e por sua vez, a intensidade do pico referente a ligação C-C aumentou, o que está de acordo com a literatura (JUNG et al., 2013; NOH et al., 2014).

Figura 19- Espectros XPS de alta resolução C1s para óxido de grafeno antes e após a redução



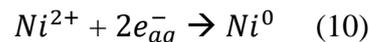
Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.5 Síntese do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel (rOG-Ni) via radiação ionizante.

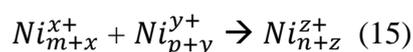
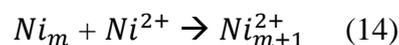
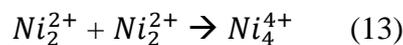
Os nanocompósitos rOG-Ni foram sintetizados via radiação gama e via feixe de elétrons e o mecanismo de formação baseia-se no fenômeno da radiólise. A radiólise da água gera espécies que atuam como agentes redutores, conforme apresentado na seção 4.3 (equação 7). Assim como na síntese de óxido de grafeno reduzido apresentado anteriormente, no processo de síntese do nanocompósito via radiação ionizante foi adicionado o álcool isopropílico para captura de radical hidroxila (equação 8). O produto resultante da reação entre o álcool e o OH• atua como um redutor secundário para íons metálico (equação 9):



As espécies redutoras formadas no processo de radiólise,  $e^-_{aq}$  e  $H\bullet$ , que possuem os respectivos potenciais de redução, -2,9 e -2,4 V (BUXTON et al., 1988), são capazes de reduzir os cátions metálicos, no caso o  $Ni^{2+}$ , cujo potencial de redução é -0,24 V (HARRIS, 2007) levando-o para o estado de valência zero, como descrito nas equações 10 e 11:

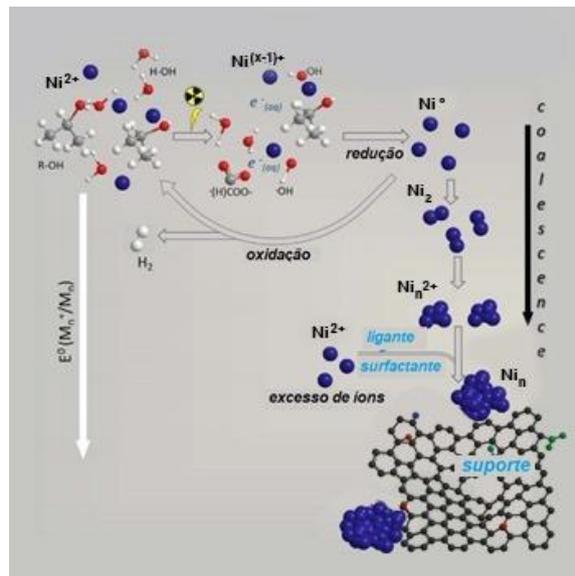


Após a formação de níquel metálico na solução há uma tendência destes em formar dímeros ou reagirem com as espécies iônicas presentes no meio reacional, formando pontos de nucleação (figura 20), isto é, pontos de crescimento dessas nanopartículas, conforme descrito nas equações 12-15, onde  $m$ ,  $n$  e  $p$  representam os centros de nucleação e  $x$ ,  $y$  e  $z$ , a valência dos íons associados (CLIFFORD; CASTANO; ROJAS, 2017).



As interações descritas pelas equações acima, ocorrem devido ao fato da energia de ligação entre os metais e entre metal e íon, serem mais forte do que entre o metal e solvente ou metal e ligante (BELLONI, 2006).

Figura 20 – Síntese das nanopartículas de níquel via radiação gama



Fonte: Adaptado de CLIFFORD; CASTANO; ROJAS, 2017.

Desta forma, durante a síntese do nanocompósito rOG-Ni via radiação ionizante, há a formação da nanopartícula de níquel e sua incorporação nas folhas de óxido de grafeno, conforme ilustra a figura 20.

#### 4.6 Caracterização do nanocompósito rOG-Ni

A síntese de nanopartículas metálicas via radiação ionizante é influenciada por alguns parâmetros experimentais, como por exemplo, a dose absorvida, concentração do sal, taxa de dose (ABEDINI et al., 2013; ČUBOVÁ; ČUBA, 2020). Esses parâmetros determinam propriedades das nanopartículas formadas.

Desta maneira, é necessário um estudo prévio para se determinar as melhores condições de sínteses. O presente trabalho estudou três parâmetros na síntese dos nanocompósitos rOG-Ni via radiação ionizante, a saber:

- Tipo de radiação ionizante: radiação gama x feixe de elétrons
- Concentração do íon metálico: 40 e 250 mg. mL<sup>-1</sup>

- Dose absorvida: 20, 40 e 80 kGy

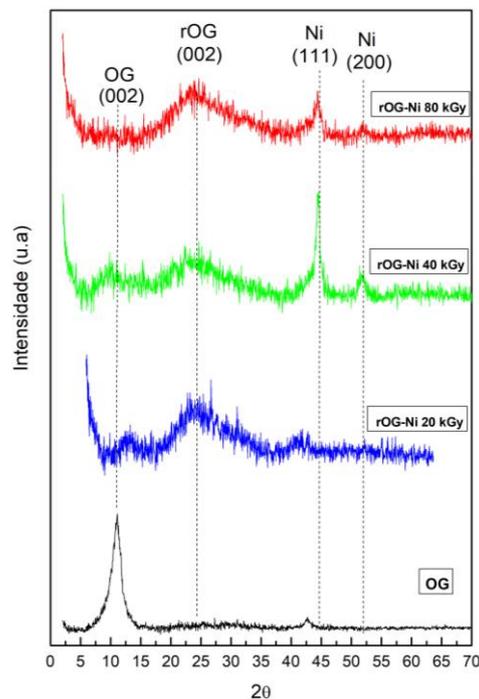
Os nanocompósitos obtidos pelas duas rotas sintéticas, feixe de elétrons e radiação gama, foram caracterizados por DRX e TEM.

#### 4.6.1 Difração de Raios X – DRX

*Tipo de radiação ionizante: radiação gama x feixe de elétrons*

Os difratogramas do OG e do rOG-Ni obtido via radiação gama são ilustrados na figura 21. Observou-se que o pico (0 0 2) característico do OG localizado em  $11,1^\circ$  foi deslocado para ângulos maiores, aproximadamente em  $24^\circ$ , para todas as doses de irradiação utilizadas na síntese do nanomaterial, indicando a formação do rOG (ZHAO et al., 2014).

Figura 21 – Difratogramas do rOG-Ni via radiação gama



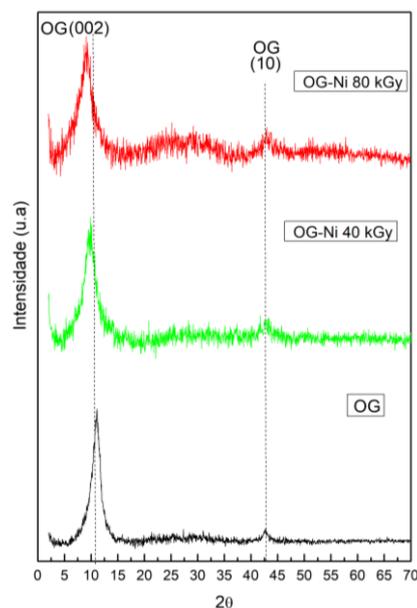
Fonte: Autora da dissertação.

Além disso, verificou-se o surgimento de dois picos de difração, localizados em  $44,5^\circ$  e  $51,8^\circ$  correspondentes aos respectivos planos (1 1 1) e (2 0 0) do níquel com estrutura cúbica de face centrada (COD n° 2100658.) (ZHANG et al., 2018).

Assim, a caracterização por DRX evidenciou que a radiação gama levou a simultânea redução do OG e formação da nanopartícula do níquel, o que corrobora com o que foi observado por ZHAO et al. (2014).

A figura 22 apresenta os difratogramas obtidos para os nanocompósitos sintetizados por feixe de elétrons. Ao contrário do que foi observado nos difratogramas do rOG-Ni obtido por radiação gama, não houve o deslocamento do pico característico do OG, ou seja, não há evidências de que ocorreu o processo de redução do OG submetido ao feixe de elétrons.

Figura 22 - Difratogramas do rOG-Ni via feixe de elétrons



Fonte: Autora da dissertação.

Não foram observados os picos de difração correspondentes ao níquel nos difratogramas acima. Uma possível explicação consiste no tipo de fonte de radiação ionizante empregada, no caso feixe de elétrons. Um estudo publicado por MIN et al., (2015), no qual o nanocompósito de  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OG}$  foi submetido ao feixe de elétrons, obtiveram resultados semelhantes, ou seja, verificaram que o óxido de grafeno não foi reduzido em dose absorvida máxima de 250 kGy e uma taxa de dose de 10 kGy/s, uma dose e uma taxa de dose bem maior que a utilizada no presente estudo.

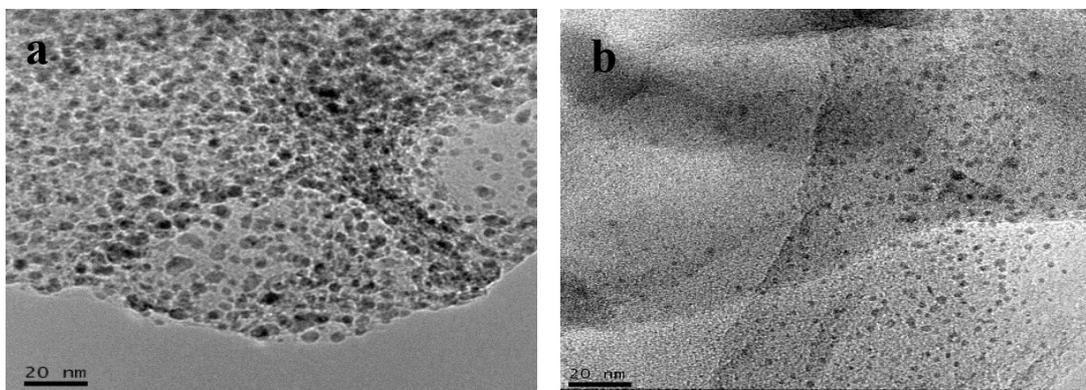
#### 4.6.2 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica fundamental para a determinação do tamanho, formato e dispersão de nanopartículas (ANJUM, 2016). Por meio das imagens dos nanocompósitos rOG-Ni e OG-Ni obtidas por MET, foi possível avaliar a influência da concentração do complexo de níquel e da dose absorvida no tamanho da nanopartícula de níquel.

##### *Influência da concentração do íon*

O nanocompósito OG-Ni obtido via feixe de elétrons foi sintetizado em duas diferentes concentrações, 40 e 250 mg. mL<sup>-1</sup>. A figura 23 apresenta as micrografias do OG-Ni sintetizado a uma dose de 40 kGy, na qual foi possível observar que para a amostra de maior concentração, as nanopartículas são visivelmente maiores em relação a amostra de menor concentração.

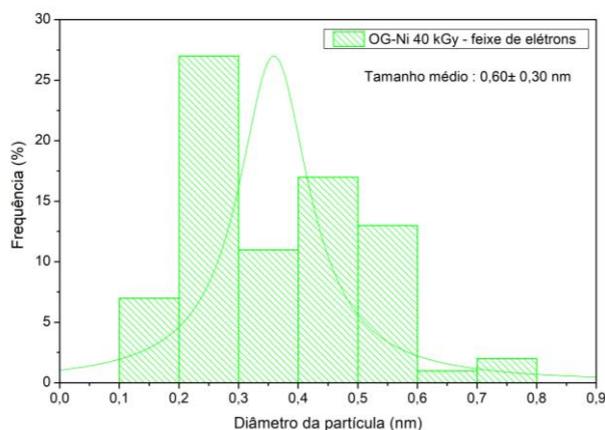
Figura 23 - Micrografias do OG-Ni sintetizado via feixe de elétrons a uma dose de 40 kGy com as concentrações (a) 250 mg. mL<sup>-1</sup> e (b) 40 mg. mL<sup>-1</sup>



Fonte: Autora da dissertação

No entanto, não foi possível realizar o cálculo do tamanho de partícula para amostra de maior concentração, devido aos pontos de aglomeração das nanopartículas de níquel. O histograma para a amostra menos concentrada é apresentado na figura 24, que demonstra que o tamanho médio da partícula calculado foi de  $0,60 \pm 0,30$  nm.

Figura 24 – Histograma do tamanho das nanopartículas de níquel obtidas via feixe de elétrons



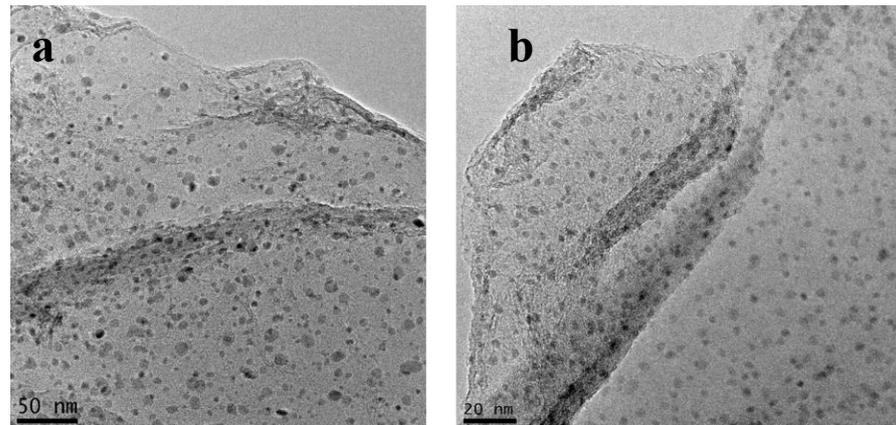
Fonte: Autora da dissertação.

Desta forma, as análises das micrografias indicaram que a diminuição da concentração do íon metálico (precursor) refletiu na diminuição do tamanho médio das nanopartículas, o que está de acordo com o reportado por ABEDINI et al., (2012), que realizaram um estudo para diferentes concentrações (de 5,0 a  $6,4 \times 10^{-5}$  mol. mL<sup>-1</sup>) de nanopartículas de Al-Ni sintetizados por radiação gama. Segundo o estudo, a relação entre a concentração do metal precursor e o tamanho da partícula pode ser explicada por três principais motivos. Primeiro, com o aumento da concentração dos íons precursores no meio reacional, a taxa de associação iônica, sob irradiação, para formar nanopartículas maiores aumenta. Segundo, as pequenas partículas fazem movimentos ondulatórios e colidem umas com as outras em solução, refletindo na aglomeração das nanopartículas. E terceiro, se algum polímero, como PVA, for utilizado na síntese como estabilizante, isso pode alterar a viscosidade da solução, e por consequência, aumentar a velocidade do movimento das partículas.

#### *Efeito da dose*

As micrografias do rOG-Ni obtidos via radiação gama nas doses de 40 e 80 kGy, com concentração do complexo de níquel de 40 mg. mL<sup>-1</sup>, são mostradas na figura 25. Pode-se observar as nanopartículas metálicas uniformemente distribuídas sobre as folhas de rOG, e que possuem um formato predominantemente esférico.

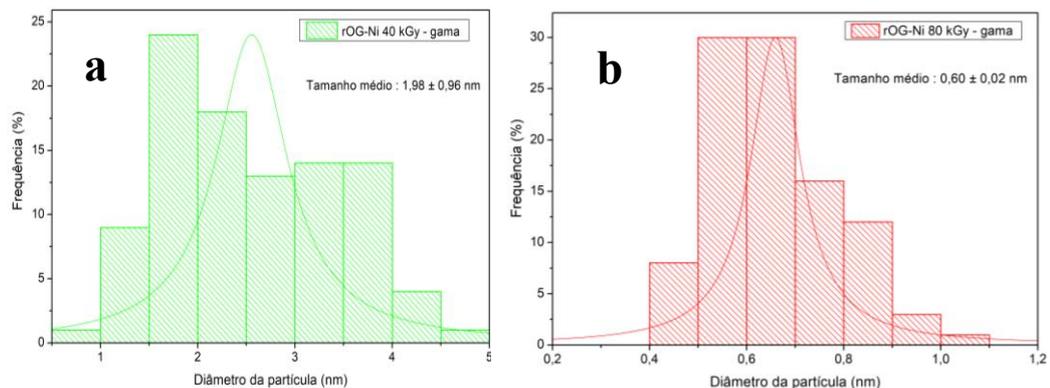
Figura 25 – Micrografias do rOG-Ni sintetizado via radiação gama a uma dose de (a) 40 e (b) 80 kGy



Fonte: Autora da dissertação.

Os histogramas (figura 26) mostraram que o tamanho médio das nanopartículas de níquel diminuiu de 1,98 nm a 40 kGy, para 0,60 nm a 80 kGy. Notou-se que a curva de distribuição de tamanho para amostra rOG-Ni 80 kGy é mais estreita em relação a curva da amostra rOG-Ni 40 kGy, portanto, apresenta uma distribuição mais uniforme.

Figura 26 – Histogramas do tamanho das nanopartículas de níquel obtidas via radiação gama a uma dose de (a) 40 e (b) 80 kGy



Fonte: Autora da dissertação.

Deste modo, os resultados indicaram que quanto maior a dose aplicada, menor o tamanho da nanopartícula formada. Outros trabalhos reportados na literatura observaram esse comportamento. Um estudo publicado por GHARIBSHAHI et al. (2017) sobre a síntese de nanopartículas de platina via radiação gama constatou que o aumento da dose de 80 para 110 kGy refletiu na diminuição da nanopartícula de 4,4 para 3,0 nm.

ABEDINI et al., (2012), obtiveram resultados semelhantes no estudo de nanopartículas de Al-Ni sintetizadas via radiação gama. Foi constatado que para as doses empregadas, 60 e 100 kGy, o tamanho médio das nanopartículas diminuiu de 32,7 para 4,4 nm, respectivamente. Segundo os autores, em doses baixas, a concentração de íons metálicos é maior do que átomos metálicos, assim, esses íons podem ionizar as nanopartículas e formar aglomerados. No entanto, em doses mais altas, a concentração desses íons é menor, pois são consumidos durante o processo de nucleação (figura 20), e assim, as nanopartículas formadas possuem menor tamanho.

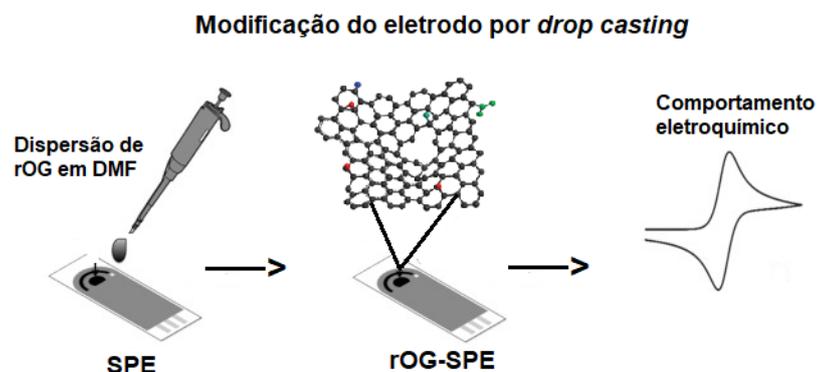
#### 4.7 Estudo do comportamento eletroquímico

O estudo do comportamento eletroquímico dos nanomateriais sintetizados via radiação gama foi avaliado por voltametria cíclica, e para isto, a superfície do eletrodo de trabalho do SPE foi modificada com OG e pelo rOG e o rOG-Ni, sintetizados nas três doses de estudo (20, 40 e 80 kGy).

##### 4.7.1 Modificação e caracterização do eletrodo impresso - SPE

O eletrodo impresso foi modificado pelo método *drop casting*, que consiste no gotejamento de uma dispersão do nanomaterial, conforme ilustra a figura 27. Segundo CINTI; ARDUINI (2017), esse método é amplamente utilizado para modificar os SPEs devido ao baixo custo e simplicidade de execução.

Figura 27 - Modificação do SPE pelo método *drop casting*.



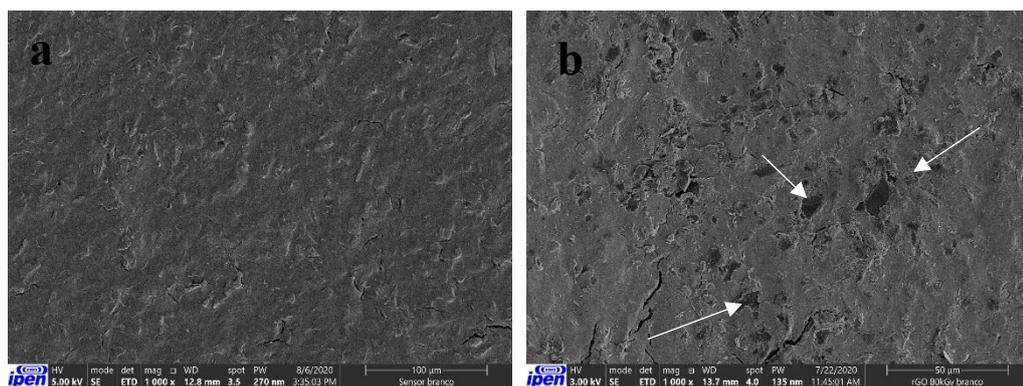
Fonte: Adaptado de VARODI et al., 2019.

O efeito do solvente na solubilidade do óxido de grafeno reduzido foi avaliado com a finalidade de obter a melhor condição de dispersão e, conseqüentemente, o melhor recobrimento da superfície do eletrodo. A dispersão do nanomaterial foi realizada em diferentes solventes: água, etanol, acetona, hexano e dimetilformamida (DMF). Como esperado, devido à perda parcial dos grupos funcionais oxigenados no processo de redução por irradiação gama, a dispersão em meio aquoso foi menos eficaz. O rOG apresentou melhor dispersão em DMF, um solvente orgânico polar aprótico, que possui uma constante dielétrica alta e, portanto, foi o solvente utilizado. Trabalhos anteriores relataram que grafeno e derivados formam dispersões estáveis na presença desse solvente (KHAN et al., 2015; CINTI et al., 2015).

Para verificar se a superfície do eletrodo de trabalho estava recoberta com o óxido de grafeno reduzido, o eletrodo modificado, rOG 80 kGy -SPE, foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia Raman.

Nas imagens obtidas por MEV antes (figura 28a) e após (figura 28b) a modificação do eletrodo por *drop casting* foi possível observar algumas regiões mais escuras atribuídas a presença do nanomaterial na superfície do eletrodo.

Figura 28 – Micrografias do SPE antes (a) e após (b) a modificação por *drop casting* com a amostra de rOG 80 kGy

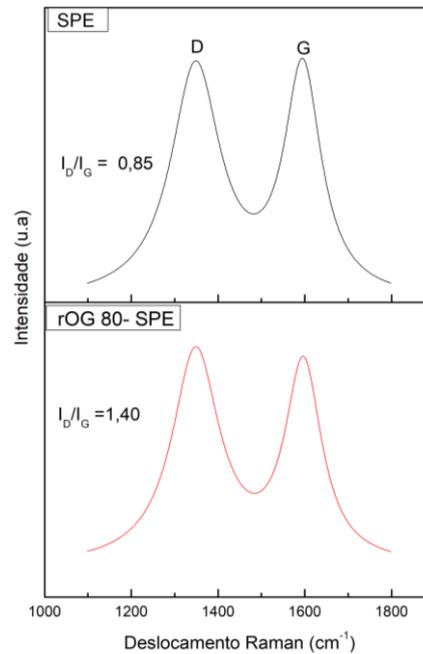


Fonte: Autora da dissertação.

Nos espectros Raman apresentados na figura 29, foi possível observar a presença das bandas características D ( $1.347\text{ cm}^{-1}$ ) e G ( $1.594\text{ cm}^{-1}$ ) tanto para o eletrodo modificado quanto para o branco (sem modificação). Tal observação era esperada, uma vez que ambos

os eletrodos são à base de carbono e tal verificação foi reportada na literatura (RANDVIIR et al., 2014).

Figura 29 – Espectros Raman do SPE e rOG 80-SPE

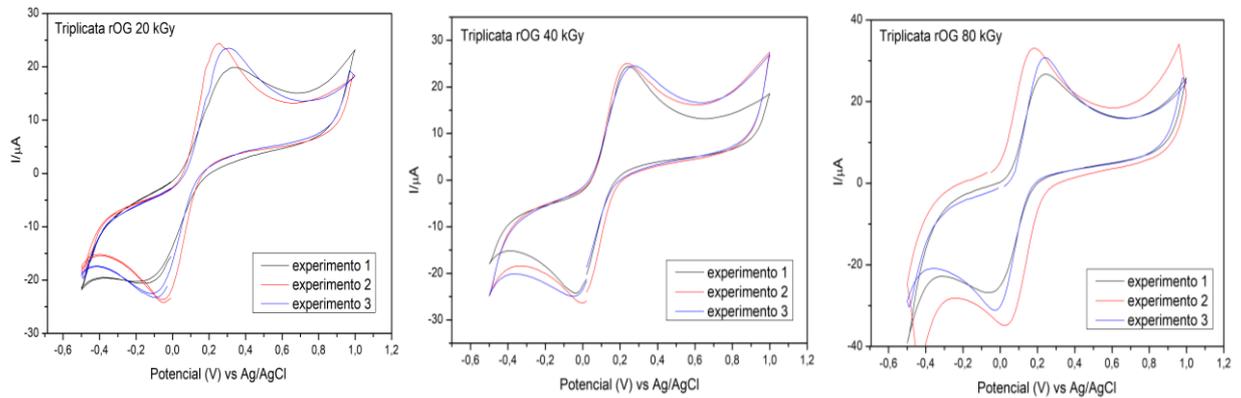


Fonte: Autora da dissertação.

Os valores calculados da razão  $I_D/I_G$  para o SPE e o rOG 80-SPE foram de 0,85 e 1,40, respectivamente, e essa diferença confirmou a modificação da superfície do eletrodo. CINTI et al., (2015) verificaram resultado semelhante em seu estudo, no qual os respectivos valores de  $I_D/I_G$  calculados para o SPE de *carbon black* (branco) e o modificado com rOG foram de 0,97 e 1,26, o que corrobora com o observado.

Para verificar a reprodutibilidade dos eletrodos modificados com o óxido de grafeno reduzido, nas três doses de estudo, 20, 40 e 80 kGy (rGO20-SPE, rGO40-SPE e rOG80-SPE), foram realizadas voltametria cíclicas das soluções de KCl [0,05 M] e  $K_4Fe(CN)_6$  [2 mM] em triplicatas. A figura 30 apresenta os três voltamogramas cíclicos para cada eletrodo modificado com o nanomaterial.

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do rOG20-SPE, rOG40-SPE e rOG80-SPE em solução de KCl [0,05 M] e  $K_4Fe(CN)_6$  [2 mM] a uma velocidade de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  na janela de potencial de -0,6 a 1,2 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Para cada eletrodo modificado, foi calculado o desvio padrão entre os valores de corrente de pico anódico,  $I_{pa}$ , conforme apresentado na tabela 9. Verificou-se que os valores encontrados eram inferiores a 10%, o que demonstrou que o procedimento para modificação do microdispositivo foi uniforme.

Tabela 9 - Valores de  $I_{pa}$  das triplicatas de rOG -SPE e seus respectivos desvios padrão

Amostra	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	Média do valor de $I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	Desvio padrão do $I_{pa}$
rOG 20 -SPE	20	22,33	2,08
	23		
	24		
rOG 40 - SPE	26	24,33	1,53
	24		
	23		
rOG 80 - SPE	26	29,00	2,16
	30		
	32		

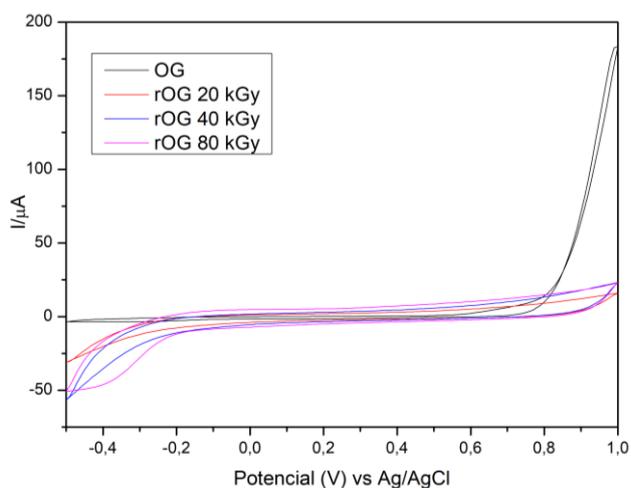
Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.7.2 Avaliação do comportamento eletroquímico do óxido de grafeno reduzido

A voltametria cíclica é uma importante técnica eletroquímica que permite a investigação de processos de oxirredução de espécies moleculares (ELGRISHI et al., 2018).

A figura 31 apresenta voltamogramas cíclicos em meio de KCl [0,05 M] de eletrodos modificados com OG e rOG obtidos nas três doses absorvidas utilizadas, tais condições são o “branco” na detecção eletroquímica.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do OG antes e após irradiação gama, em solução de KCl [0,05 M], a uma velocidade de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  na janela de potencial de  $-0,6$  a  $1,2 \text{ eV}$

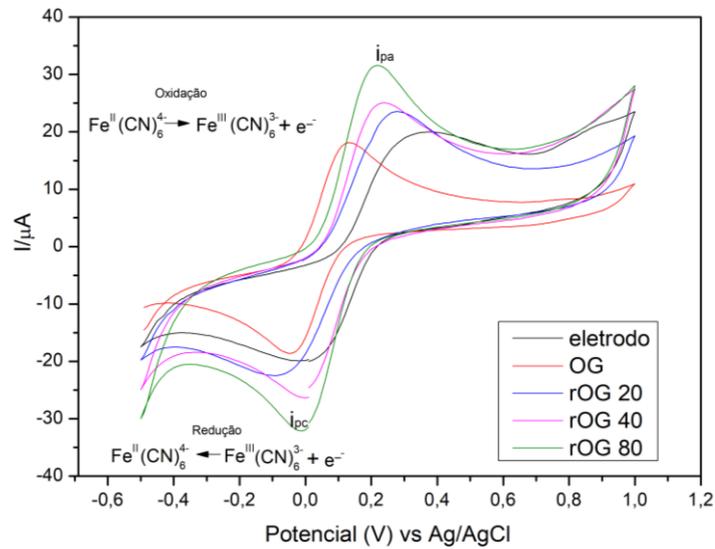


Fonte: Autora da dissertação.

Para a avaliação do comportamento eletroquímico de tais eletrodos os experimentos foram realizados na presença de ferricianeto de potássio,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [2 mM]. O ferricianeto é comumente utilizado como par redox padrão em análises de voltametria cíclica e possui um perfil característico em formato de “pato” (ELGRISHI et al., 2018).

A figura 32 apresenta os voltamogramas de oxirredução dos eletrodos modificados com OG, com os rOG e o eletrodo sem modificação, e foi observado que todas as amostras avaliadas exibiram, nas condições aplicadas, um comportamento reversível, porém, com significativa diferença no valor da corrente de pico anódica.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos do OG antes e após irradiação gama, em solução de KCl [0,05 M] e  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [2 mM] a uma velocidade de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Observou-se que o valor de  $I_{pa}$  é diretamente proporcional ao aumento da dose aplicada sobre o nanomaterial em seu processo de redução. Além disso, verificou-se que o eletrodo sem a modificação, apresentou um valor de  $I_{pa}$  maior que do OG, porém, menor do que o rOG, o que comprova que a modificação do eletrodo com o óxido de grafeno reduzido de fato, melhora o desempenho eletroquímico do microdispositivo.

A tabela 10 apresenta os valores das correntes de pico anódicos ( $I_{pa}$ ) e catódicos, ( $I_{pc}$ ), e diferença de potencial, ( $\Delta E_p$ ), dos eletrodos analisados. O nanomaterial que apresentou maior valor de  $I_{pa}$ ,  $31 \mu\text{A}$ , foi o rOG 80 kGy, que representou um aumento de 86% em relação ao valor para o OG, indicando que a redução do nanomaterial sintetizado por irradiação gama proporcionou um aumento na taxa de transferência eletrônica, apresentando assim maior condutividade.

Tabela 10 - Valores das  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  e  $\Delta E_p$  para amostras na presença de  $K_4Fe(CN)_6$  [2 mM].

Amostra	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$\Delta E_p$ (mV)
OG	18	-18	172
rOG 20 kGy	23	-23	363
rOG 40 kGy	26	-26	254
rOG 80 kGy	31	-30	223

Fonte: Autora da dissertação.

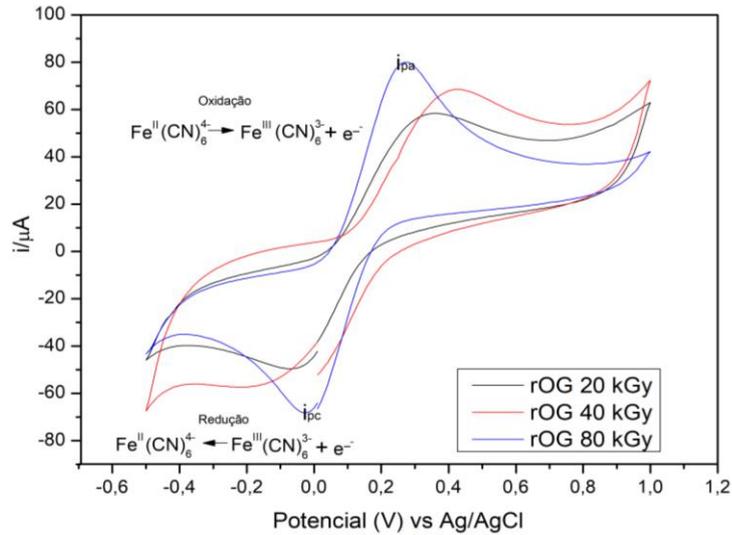
A redução do óxido de grafeno implica na remoção dos grupos funcionais oxigenados, o que resulta na restauração das ligações de carbono  $sp^2$  na malha do OG, devolvendo assim, a característica de duplas ligações conjugadas que possibilitam uma rápida transferência eletrônica. (CAMARGO, 2015).

PASAKON et al. (2019) também observaram essa relação do aumento do pico de corrente anódica com o aumento da condutividade do material. Foi observado que na presença do analito  $K_4Fe(CN)_6$  [5 mM], a corrente anódica do eletrodo não modificado aumentou de  $\sim 3$  para  $\sim 6 \mu A$  no eletrodo modificado com grafeno e foi possível utilizá-lo para detecção de  $H_2O_2$ .

Os valores de diferença dos potenciais de pico anódico e catódico,  $\Delta E_p$ , obtidos demonstraram que o rOG 80 kGy apresentou o menor valor de  $\Delta E_p$  entre os rOG, o que indica diminuição na resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ), resultando num material menos resistivo eletricamente (ELGRISHI et al., 2018).

A figura 33 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados na presença de solução de  $K_4Fe(CN)_6$  [4 mM], e foi possível observar o aumento da corrente de pico anódico com o aumento da concentração do analito .

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos dos rOG nas três doses de estudo, em solução de KCl [0,05 M] e  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [4 mM] a uma velocidade de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  na janela de potencial de - 0,6 a 1,2 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Os resultados mostraram que houve um aumento expressivo do valor de  $I_{pa}$  ao dobrar a concentração da solução de ferricianeto de potássio (tabela 11) em relação ao resultado obtido anteriormente (tabela 10). Observou-se novamente que o aumento da dose absorvida pelo OG no processo de redução levou ao aumento dos valores de  $I_{pa}$ .

Tabela 11 – Valores das  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  e  $\Delta E_p$  para amostras na presença de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [4 Mm].

Amostra	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\Delta E_p$ (mV)
rOG 20 kGy	57	-50	400
rOG 40 kGy	68	-56	620
rOG 80 kGy	80	-69	280

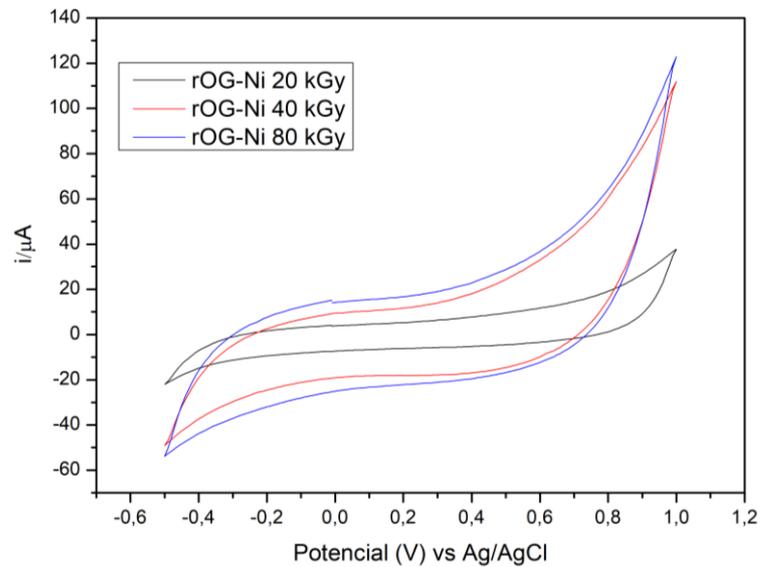
Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.7.3 Avaliação do comportamento eletroquímico do nanocompósito rOG-Ni

O estudo do comportamento eletroquímico do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido incorporado com níquel por radiação gama foi avaliado na presença e na ausência do ferricianeto de potássio.

A figura 34 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com rOG-Ni, nas três doses de estudo, em meio de KCl [0,05 M], na qual não foi observado nenhum sinal de corrente de pico anódico ou catódico.

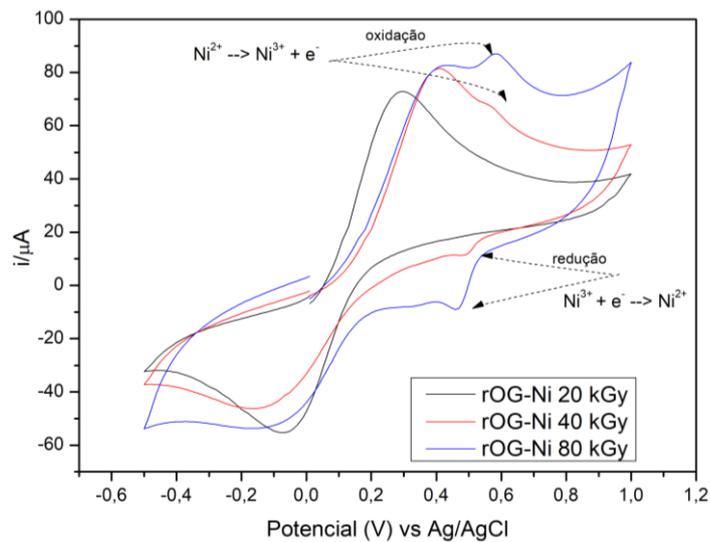
Figura 34- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com o rOG-Ni, em solução de KCl [0,05 M], a uma velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  na janela de potencial de 0 a 1,2 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Os voltamogramas cíclicos de oxirredução dos eletrodos modificados com o nanocompósitos na presença de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  [4 mM] , são apresentados na figura 35, e foi possível observar um perfil reversível para as três amostras, isto é, rOG-Ni de 20, 40 e 80 kGy.

Figura 35 - Voltamogramas cíclicos dos rOG-Ni nas três doses de estudo, em solução de KCl [0,05 M] e  $K_4Fe(CN)_6$  [4 mM] a uma velocidade de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  na janela de potencial de -0,6 a 1,2 eV



Fonte: Autora da dissertação

Nos voltamogramas observou-se a presença de dois pares de picos de oxirredução, o primeiro par, em 390 e 135 mV, foi atribuído ao  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e o segundo, em 580 e 470 mV, atribuído ao  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$ , indicando a presença das nanopartículas deste metal no eletrodo modificado. MAMURU; JAJI (2015) observaram resultados semelhantes ao analisar um eletrodo de platina modificado com nanopartículas de níquel por voltametria cíclica na presença de ferricianeto.

Ao comparar os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com rOG e com o rOG-Ni, sob as mesmas condições de análise, foi possível observar que houve diferença no valor das intensidades de corrente de pico anódico (tabela 12), indicando que a presença da nanopartícula de níquel na superfície do eletrodo melhorou o desempenho eletroquímico do microdispositivo.

Tabela 12 - Comparação entre os valores de  $I_{pa}$ , obtidos sob mesmas condições de análise, para os eletrodos modificados com rOG e rOG-Ni

<b>Amostra</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu</math>A)</b>	<b>Amostra</b>	<b><math>I_{pa}</math> (<math>\mu</math>A)</b>
rOG 20 kGy	57	rOG- Ni 20 kGy	71
rOG 40 kGy	68	rOG-Ni 40 kGy	80
rOG 80 kGy	80	rOG-Ni 80 kGy	83

Fonte: Autora da dissertação.

Os resultados de voltametria cíclica para as amostras estudadas indicaram que houve um aumento no valor de corrente de pico em comparação ao óxido de grafeno, evidenciando que o processo de redução melhorou o desempenho eletroquímico dos nanomateriais. Os resultados apresentados levaram a experimentos exploratórios de avaliação do desempenho dos eletrodos estudados para aplicações como sensores eletroquímicos.

Vale ressaltar que tanto as amostras de glicose quanto as de levonorgestrel são amostras preparadas a partir um padrão, e portanto, não são amostras reais.

## **4.8 Aplicação dos eletrodos modificados com rOG e com rOG-Ni como sensor eletroquímico**

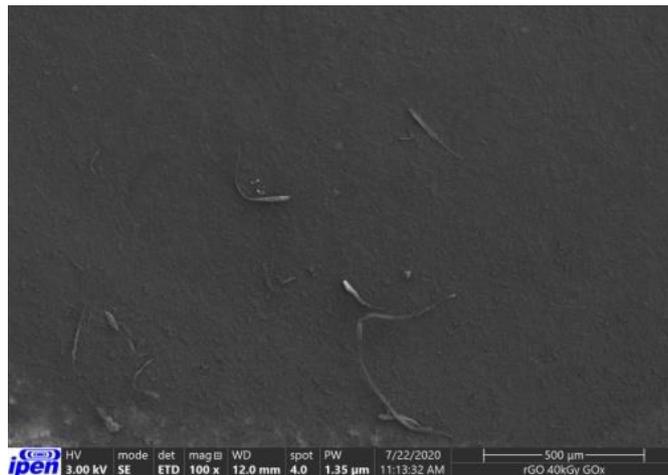
### **4.8.1 Detecção de glicose**

Neste estudo foram utilizados os eletrodos modificados rOG-SPE e rOG-Ni-SPE, sintetizados sob a dose de 40 kGy para a detecção de glicose, um analito extensamente analisado na área de sensores eletroquímico.

#### **4.8.1.1 Detecção enzimática da glicose**

A funcionalização do rOG40-SPE com a glicose oxidase, GOx, (conforme descrito na seção 3.6.1.2) foi confirmada pela a análise em MEV, conforme apresentado na figura 36. As micrografias apresentadas comprovam a presença das enzimas.

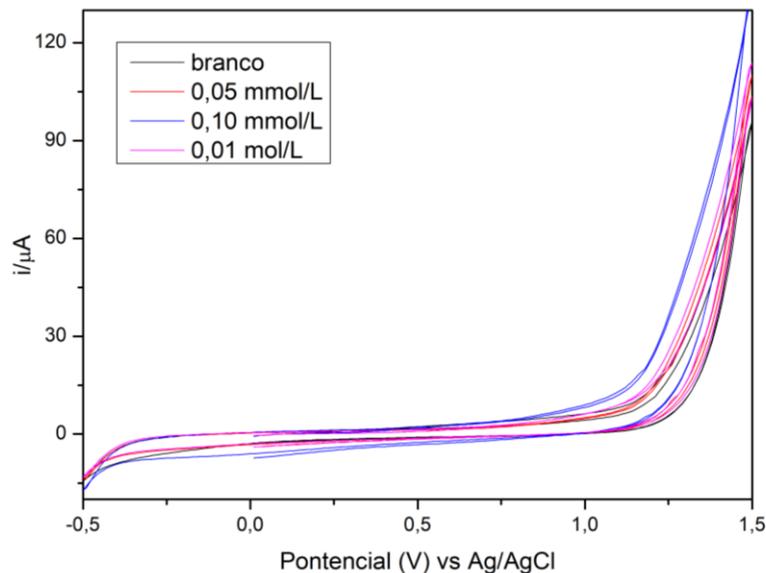
Figura 36 – Micrografia do rOG40-SPE funcionalizado com GOx



Fonte: Autora da dissertação.

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo rOG40-SPE sem a GOx, em meio de PBS, são apresentados na figura 37. Não foi observado nenhum sinal de corrente de pico anódico ou catódico nos voltamogramas do eletrodo na presença da glicose nas três concentrações avaliadas.

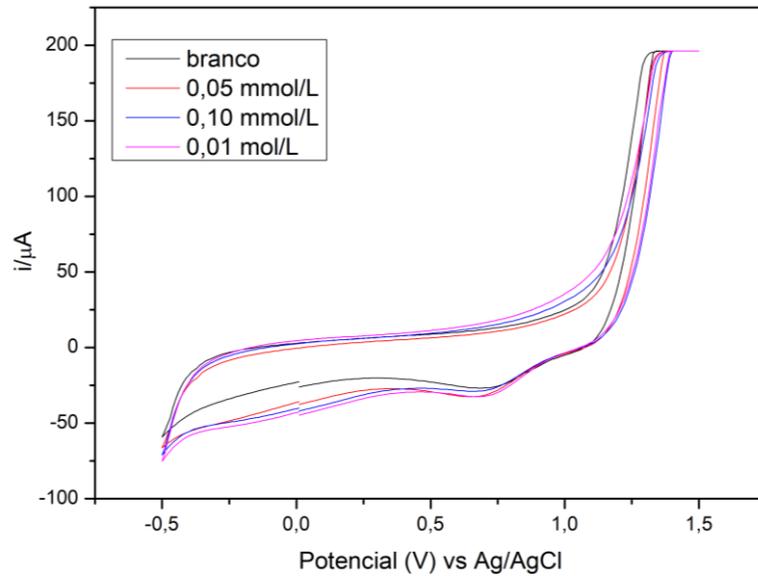
Figura 37 – Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE na ausência e presença da glicose, em meio PBS (pH 7), a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial de -0,5 a 1,5 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Por outro lado, a figura 38 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo rOG-SPE/GOx, na qual foi observado um pico catódico em 0,7 V, referente a presença da glicose, nos três voltamogramas.

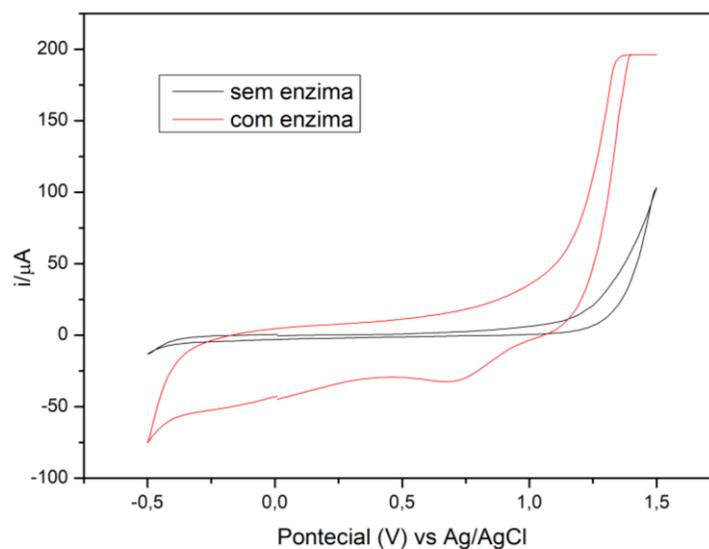
Figura 38 – Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE/GOx na ausência e presença da glicose, em meio PBS (pH 7), a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; janela de potencial de -0,5 a 1,5 eV



Fonte: Autora da dissertação.

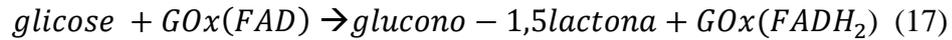
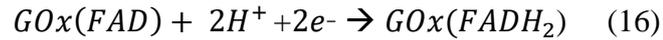
Deste modo, ao comparar os resultados obtidos (figura 39), pode-se verificar que somente o eletrodo rOG-SPE/GOx foi capaz de detectar a presença da glicose no meio reacional.

Figura 39 – Comparativo entre o eletrodo modificado com e sem enzima na detecção da glicose



Fonte: Autora da dissertação.

A detecção ocorrer pela reação da glicose com o centro ativo redox ( $\text{FAD}/\text{FADH}_2$ ) da glicose oxidase (equação 16 e 17).

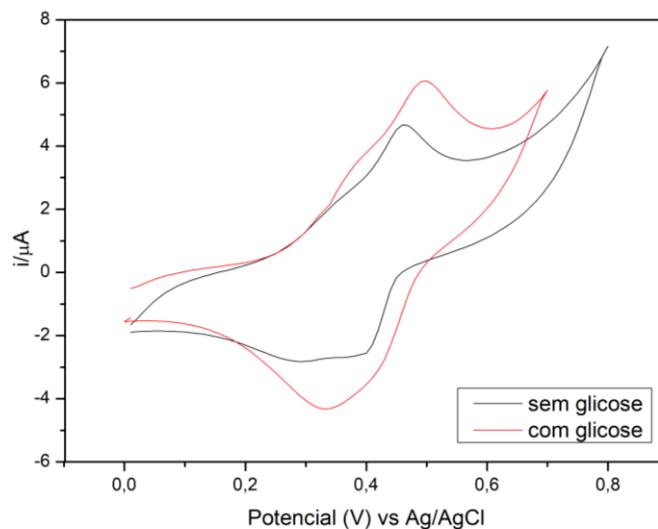


Quando o meio reacional está saturado com gás inerte é possível observar a presença da corrente de pico catódico e anódico da enzima, porém como o experimento de voltametria cíclica do presente estudo ocorreu em sistema aberto, na presença de oxigênio, foi verificado apenas a corrente de pico catódico referente a formação da  $FADH_2$  (PALANISAMY; VILIAN; CHEN, 2012; KRISHNAN et al., 2019).

#### 4.8.1.2 Detecção não enzimática da glicose

O rOG-Ni-SPE também foi avaliado na detecção de glicose [3 mM], sem a incorporação da GOx, em meio de KOH [0,1 M], como apresentado nos voltamogramas da figura 40.

Figura 40 - Voltamogramas do eletrodo modificado com rOG-Ni em meio de KOH [0,1 M], na presença e ausência de glicose [3 mM], a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; janela de potencial de 0 a 1,0 eV



Fonte: Autora da dissertação.

A partir dos voltamogramas acima foi possível verificar que além de um perfil reversível, o rOG-Ni-SPE apresentou na presença da glicose, um deslocamento do potencial

do pico anódico de 462 para 498 V em relação ao branco (sem a glicose) e um aumento de cerca de 30% na intensidade da corrente de pico anódico.

O processo de oxidação da glicose em glucolactona é eletrocatalisado pelo par redox  $Ni^{3+}/Ni^{2+}$ , conforme as reações descritas nas equações 18-20.



Os resultados obtidos indicaram que o eletrodo rOG-Ni sintetizado por radiação gama atuou como um sensor capaz de detectar glicose devido à natureza eletroativa das nanopartículas de níquel, corroborando com estudos reportados na literatura (WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2016).

Vale ressaltar que as intensidades de corrente de pico, para a detecção de glicose, apresentados pelo rOG-Ni-SPE são menores em comparação ao rOG-SPE/GOx, o que sugere uma maior sensibilidade do eletrodo funcionalizado com a enzima. Contudo, é necessário um estudo quantitativo para determinação de parâmetros importantes para a aplicação dos sensores estudados, como limite de detecção e quantificação, sensibilidade, seletividade, estabilidade e repetibilidade.

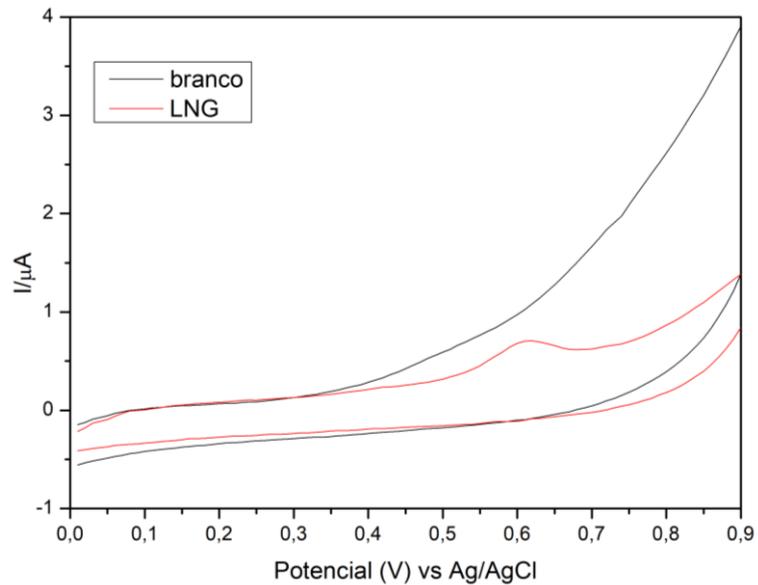
#### 4.8.2 Detecção do hormônio levonorgestrel

##### 4.8.2.1 rOG-SPE na presença do levonorgestrel

O comportamento eletroquímico do rOG80-SPE foi avaliado na presença do hormônio levonorgestrel (LNG). Foram realizados experimentos de voltametria cíclica na presença e ausência (branco) do LNG.

Os voltamogramas são apresentados na figura 41, na qual foi possível observar uma inflexão anódica em 0,6 V para o rOG-SPE na presença do hormônio. O processo eletroquímico observado representa uma reação de oxidação não reversível do LNG. Por outro lado, não foi possível observar nenhum processo faradaico no voltamograma que corresponde ao rOG-SPE na ausência do hormônio.

Figura 41 - Voltamogramas cíclicos do rOG-SPE na presença e na ausência do LNG [0,13 mg. L<sup>-1</sup>], em meio KCl [0,1 M] e PBS [0,1 M] a uma velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup>; janela de potencial de 0 a 1,0 eV

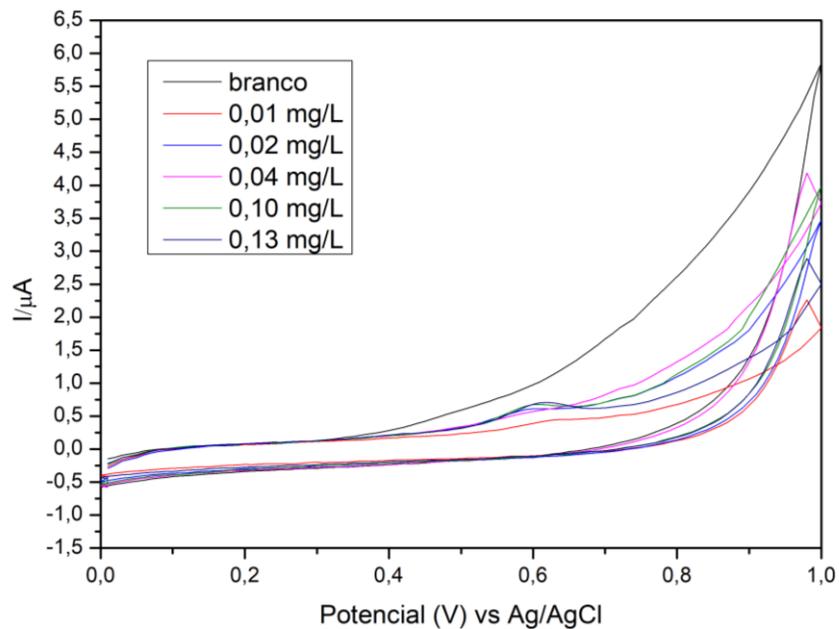


Fonte: Autora da dissertação.

#### 4.8.2.2 Estudo da relação entre a concentração do levonorgestrel e a intensidade da $I_{pa}$

Para avaliar a relação entre a concentração do LNG e a intensidade da corrente de pico anódica, as voltametrias cíclicas foram realizadas na presença do hormônio em diferentes concentrações (0,01 a 0,13 mg L<sup>-1</sup>), em meio de KCl [0,1 M] e PBS [0,1 M]. A figura 42 apresenta os voltamogramas cíclicos para cada concentração de LNG utilizada.

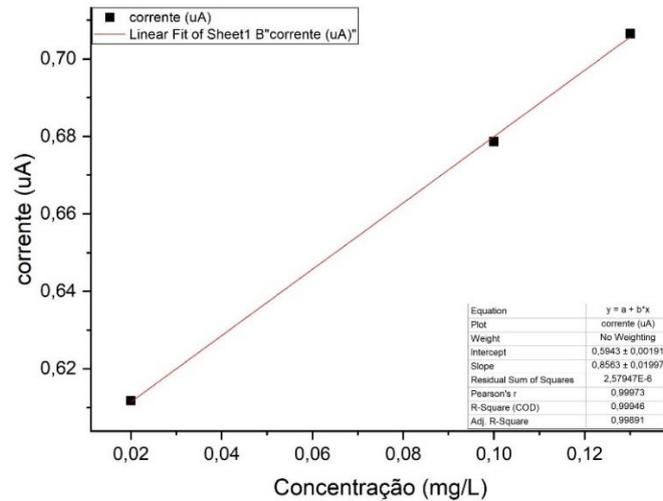
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos do LNG em concentrações de 0,01 a 0,13 mg L<sup>-1</sup>, em meio KCl [0,1 M] e PBS [0,1 M] a uma velocidade de varredura de 25 mV.s<sup>-1</sup>; janela de potencial de 0 a 1,0 eV



Fonte: Autora da dissertação.

Uma curva analítica foi obtida a partir dos dados da figura acima. Para construção da curva, foi feita a integração dos picos dos cinco voltamogramas referente ao hormônio apresentado na figura 39 e verificou-se que não houve detecção para as concentrações de 0,01 e 0,04 mg L<sup>-1</sup>, e isso ocorreu possivelmente, porque a concentração de 0,01 mg L<sup>-1</sup> é menor que a sensibilidade do eletrodo. Para a concentração de 0,04 mg L<sup>-1</sup>, provavelmente ocorreu um erro na execução da análise, tendo em vista que foi possível a detecção para a concentração de 0,02 mg L<sup>-1</sup>. Deste modo, foram utilizados apenas três pontos para a obtenção da curva, conforme ilustra a figura 43.

Figura 43 - Curva da relação da [LNG] x Ipa



Fonte: Autora da dissertação.

Observou-se uma dependência linear entre a concentração do levonorgestrel e a corrente de pico anódico correspondente, cujo valor do  $R^2$  encontrado foi de 0,9995. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados com base nas respectivas equações 21 e 22 (SHRIVASTAVA et al., 2011):

$$LD = 3,3 \times \frac{ERRO\ DO\ SLOPE}{SLOPE\ ESTIMADO} \quad (21)$$

$$LQ = 10 \times \frac{ERRO\ DO\ SLOPE}{SLOPE\ ESTIMADO} \quad (22)$$

A tabela 13 apresenta os parâmetros analíticos determinados para os dois métodos utilizados, o eletroanalítico (voltametria cíclica) e o cromatográfico (HPLC), na qual foi possível observar que ambas as técnicas possuem linearidade, entretanto, os valores de limite de detecção e quantificação do método cromatográfico são menores em comparação ao método eletroanalítico.

Apesar dos valores dos limites da técnica cromatográfica serem inferiores, o valor de LD para duas técnicas estão na mesma ordem de grandeza. O uso de outras técnicas eletroanalíticas como a voltametria de onda quadrada ou o pulso diferencial, possibilitaria o alcance de parâmetros inferiores aos obtidos, visto que tais técnicas permitem a pré-concentração do analito, tornando a detecção mais sensível (AGOSTINHO, 2012).

Tabela 13 - Comparação entre os métodos utilizados

<b>Parâmetros analíticos</b>	<b>HPLC</b>	<b>Voltametria cíclica</b>
Quadrado do coeficiente de correlação linear, $R^2$	0,9991	0,9995
Limite de detecção, LD (mg/L)	0,02	0,08
Limite de Quantificação, LQ (mg/L)	0,06	0,77

Fonte: Autora da dissertação.

Para a determinação eletroanalítica do LNG em contraceptivos comerciais e em urina, DE SOUZA et al. (2019) utilizaram eletrodo de amálgama modificado com nanopartículas de prata. O método eletroquímico avaliado pelos autores baseou-se na aplicação da voltametria cíclica na janela catódica, de -1,0 a -2,0 V e observou-se um sinal que corresponde ao pico em -1,4 V. O hormônio foi detectado mesmo para concentrações muito baixas, com LD de  $9,09 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ ) e LQ de  $3,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ ), porém, utilizando um eletrodo de amálgama, que além de ser tóxico devido a presença de mercúrio na composição, possui um tempo de fabricação relativamente longo (1 semana).

Estes resultados mostram que o eletrodo modificado com o óxido de grafeno reduzido via radiação gama pode ser aplicado na detecção eletroquímica do levonorgestrel. É importante ressaltar que, os voltamogramas e a curva obtida são resultados prévios. Para consolidação do método eletroquímico de detecção do LNG propõem-se a realização da validação do método analítico a partir da determinação de parâmetros como: seletividade, linearidade, exatidão e robustez (RIBANI et al., 2004).

## 5 CONCLUSÃO

Na redução do óxido de grafeno realizada por radiação gama, as análises por espectroscopia Raman e de fotoelétrons por Raios X (XPS) confirmaram que o grau de redução foi proporcional ao aumento da dose aplicada sobre o óxido de grafeno.

O comportamento eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica pela incorporação do rOG no eletrodo impresso. Nos experimentos em solução de ferricianeto de potássio foi constatado que o valor de corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) foi diretamente proporcional ao aumento da dose aplicada para a obtenção a redução do óxido de grafeno. O maior valor de  $I_{pa}$ , foi cerca de 86% maior que o valor apresentado para o óxido de grafeno. Este resultado confirmou que a redução do óxido de grafeno aumenta a taxa de transferência eletrônica e consequentemente a condutividade do nanomaterial.

Para as sínteses de rOG-Ni foram utilizadas duas técnicas de radiação ionizante: a radiação gama e o feixe de elétrons. Na radiação gama, as análises por difração de Raios X indicaram que houve a redução do óxido de grafeno simultaneamente a formação das nanopartículas de níquel e as análises de microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que quanto maior a dose aplicada para a obtenção do nanocompósito, menor foi o tamanho da nanopartícula obtida.

Ao comparar as técnicas de radiação gama e feixe de elétrons, nas mesmas doses aplicadas, para a síntese do rOG-Ni foi observado que o feixe de elétrons não reduziu o óxido de grafeno, mas apenas os íons de níquel, levando a nanopartículas. Isso ocorreu, provavelmente, devido a diferença de energia entre as duas técnicas, pois a radiação gama possui maior energia e maior capacidade de penetração em comparação ao feixe de elétrons.

Nos experimentos de voltametria cíclica em ferrocianeto de potássio para os eletrodos modificados com rOG-Ni, foram observado dois pares redox, o primeiro par em 390 e 135 mV, foi atribuído ao  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e o outro em 580 e 470 mV, foi atribuído a presença do níquel ( $Ni^{3+}/Ni^{2+}$ ). Ao comparar os voltamogramas cíclicos dos eletrodos impressos modificados com rOG e rOG-Ni, obtidos sob as mesmas condições de análise, foi possível observar que a presença da nanopartícula de níquel na superfície do eletrodo favoreceu o aumento das intensidades de corrente de pico anódico.

A radiação ionizante, tanto a gama quanto a de feixe de elétrons, foi um método eficiente e *eco friendly* para a obtenção de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido/níquel, pois em ambos os casos não houve o uso de redutores e produção de resíduos químicos tóxicos. A aplicação do rOG funcionalizado com GOx, do rOG-Ni não funcionalizado como sensores para detecção de glicose e do rOG na detecção do levonorgestrel demonstrou que os eletrodos modificados por esses nanomateriais apresentaram bom desempenho eletroquímico, sendo muito promissores a aplicação em kit diagnóstico e no monitoramento ambiental.

## TRABALHOS FUTUROS

- Comparar o efeito da dose no tamanho das nanopartículas de níquel no nanocompósito rOG-Ni sintetizado por radiação gama e por feixe de elétrons.
- Avaliar o efeito da taxa de dose na síntese de rOG e rOG-Ni.
- Validar o uso do eletrodo modificado com rOG para detecção de levonorgestrel e validar o uso do rOG funcionalizado com GOx como sensor de glicose estudando o limite de detecção e quantificação, a seletividade e estabilidade do eletrodo, e repetibilidade das análises.
- Funcionalizar o rOG-Ni-SPE com a GOx, comparar os resultados eletroanalíticos com rOG e verificar qual dos eletrodos modificados é o mais eficiente como sensor de glicose.

## REFERÊNCIA

ABEDINI, A.; BAKAR, A. A. A.; LARKI, F.; MENON, P.S.; ISLAM, M. S.; SHAARI, S. Recent advances in shape-controlled synthesis of noble metal nanoparticles by radiolysis route. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 1, p. 287, 2016.

ABEDINI, A.; DAUD, A. R.; HAMID, A. A.; OTHMAN, N. K.; SAION, E. A review on radiation-induced nucleation and growth of colloidal metallic nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 474, p. 1-10, 2013.

ABEDINI, A.; LARKI, F.; SAION, E.; ZAKARIA, A.; HUSSEIN, M. Z. Influence of dose and ion concentration on formation of binary Al–Ni alloy nanoclusters. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, n. 10, p. 1653-1658, 2012.

AGOSTINHO, T. de C. *Análise voltamétrica de 3, 4-metilenodioximetanfetamina*. 2012. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 20 de abril de 2020.

AHAMMAD, A. S.; ISLAM, T.; HASAN, M. M.; MOZUMDER, M. I.; KARIM, R.; ODHIKARI, N.; PAL, P. R.; SARKER, S.; KIM, D. M. Reduced graphene oxide screen-printed FTO as highly sensitive electrodes for simultaneous determination of dopamine and uric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 5, p. B174, 2018.

AKHTAR, M. A.; HAYAT, A.; IQBAL, N.; MARTY, J. L.; NAWAZ, M. H. Functionalized graphene oxide–polypyrrole–chitosan (fGO–PPy–CS) modified screen-printed electrodes for non-enzymatic hydrogen peroxide detection. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 19, n. 10, p. 334, 2017.

AL-NAFIEY, A.; AL-MAMOORI, M. H.; ALSHREFI, S. M.; AHMED, R. T. One step to synthesis (rOG/Ni NPs) nanocomposite and using to adsorption dyes from aqueous solution. *Materials Today: Proceedings*, v. 19, p. 94-101, 2019.

AMIEVA, E. J. C.; LÓPEZ-BARROSO, J.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C. *Recent Advances in Graphene Research*. Cap. 12, Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. p. 257-298, 2016.

ANJUM, D. H. Characterization of nanomaterials with transmission electron microscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 146, 2016.

ANSÓN-CASAOS, A.; PUÉRTOLAS, J. A.; PASCUAL, F. J.; HERNÁNDEZ-FERRER, J.; CASTELL, P.; BENITO, A. M.; MASER, W. K.; MARTINEZ, M.T. The effect of gamma-irradiation on few-layered graphene materials. *Applied Surface Science*, v. 301, p. 264-272, 2014.

- AYALA, J. D.; DE BELLIS, V. M. *Química Inorgânica Experimental*. 2003.
- BAGRI, A.; MATTEVI, C.; ACIK, M.; CHABAL, Y. J.; CHHOWALLA, M.; SHENOY, V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry*, v. 2, n. 7, p. 581-587, 2010.
- BAHAMONDES, L.; ALI, M.; MONTEIRO, I.; FERNANDES, A. Stagnant contraceptive sales after the Zika epidemic in Brazil. *The European Journal of Contraception & Reproductive Health Care*, v. 22, n. 5, p. 381-383, 2017.
- BELLONI, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. *Catalysis Today*, v. 113, n. 3-4, p. 141-156, 2006.
- BO, Z.; SHUAI, X.; MAO, S.; YANG, H.; QIAN, J.; CHEN, J.; YAN, J.; CEN, K. Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications. *Scientific Reports*, v. 4, n. 4684, p. 1-8, 2014.
- BOTTARI, G.; HERRANZ, M. Á.; WIBMER, L.; VOLLAND, M.; RODRÍGUEZ-PÉREZ, L.; GULDI, D. M.; HIRSCH, A.; MARTÍN, N.; D'SOUZA, F.; TORRES, T. Chemical functionalization and characterization of graphene-based materials. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 15, p. 4464-4500, 2017.
- BRODIE, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, n. 149, p. 249-259, 1859.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B.; TSANG, W. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in aqueous solution). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.
- BYAKOV, V. M.; NICHIPOROV, F. G. *Radiolysis of Water in Nuclear Reactors*, 1990.
- CAMARGO, M. N. L. de. *Influência do grau de redução do óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido nas suas propriedades eletroquímicas*. 2015. 111 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 24 de abril de 2020.
- CAO, M.; FENG, L.; YANG, P.; WANG, H.; LIANG, X.; CHEN, X. Fabrication of reduced graphene oxide decorated with gold and nickel for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 7, p. 4874-4883, 2018.
- CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. R. F. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food and chemical toxicology*, v. 51, p. 15-25, 2013.
- CHAIYO, S.; MEHMETI, E.; ŽAGAR, K.; SIANGPROH, W.; CHAILAPAKUL, O.; KALCHER, K. Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode. *Analytica chimica acta*, v. 918, p. 26-34, 2016.

CHEN, G.; WANG, F.; LIU, F.; ZHANG, X. One-pot preparation of Ni-graphene hybrids with enhanced catalytic performance. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 568-574, 2014.

CHEN, J. J.; LI, Y.; ZHENG, X. M.; HE, F. A.; LAM, K. H. Enhancement in electroactive crystalline phase and dielectric performance of novel PEG-graphene/PVDF composites. *Applied Surface Science*, v. 448, p. 320-330, 2018.

CHEN, L.; XU, Z.; LI, J.; MIN, C.; LIU, L.; SONG, X.; CHEN, G.; MENG, X. Reduction and disorder in graphene oxide induced by electron-beam irradiation. *Materials Letters*, v. 65, n. 8, p. 1229-1230, 2011.

CHOWDHURY, D. R.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Advances*, v. 4, p. 15138- 15145, 2014.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 1, p. 291-312, 2014.

CINTI, S.; ARDUINI, F. Graphene-based screen-printed electrochemical (bio) sensors and their applications: Efforts and criticisms. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 89, p. 107-122, 2017.

CINTI, S.; ARDUINI, F.; CARBONE, M.; SANSONE, L.; CACCIOTTI, I.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G. Screen-Printed Electrodes Modified with Carbon Nanomaterials: A Comparison among Carbon Black, Carbon Nanotubes and Graphene. *Electroanalysis*, v. 27, n. 9, p. 2230-2238, 2015.

CLIFFORD, D. M.; CASTANO, C. E.; ROJAS, J. V. Supported transition metal nanomaterials: Nanocomposites synthesized by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 132, p. 52-64, 2017.

COTE, L. J.; CRUZ-SILVA, R.; HUANG, J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 31, p. 11027-11032, 2009.

ČUBOVÁ, K.; ČUBA, V. Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation—a review. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 158, p. 153-164, 2020.

DAS, P.; GHOSH, S.; SEN, M. B. Heterogeneous catalytic reduction of 4-nitroaniline by RGO-Ni nanocomposite for water resource management. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 22, p. 19731-19737, 2019.

DEBYE, P.; SCHERRER, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 1916, p. 1-15, 1916.

DE SOUZA, A. M. B.; FOGLIATO, D. K.; PETRONI, J. M.; FERREIRA, V. S.; LUCCA, B. G. Voltammetric study and electroanalytical determination of contraceptive levonorgestrel using silver solid amalgam electrode fabricated with nanoparticles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 99, n. 5, p. 397-408, 2019.

DHARA, K.; THIAGARAJAN, R.; NAIR, B. G.; THEKKEDATH, G. S. B. Highly sensitive and wide-range nonenzymatic disposable glucose sensor based on a screen printed carbon electrode modified with reduced graphene oxide and Pd-CuO nanoparticles. *Microchimica Acta*, v. 182, n. 13-14, p. 2183-2192, 2015.

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

DUAN, W.; LI, A.; CHEN, Y.; ZHANG, J.; ZHUO, K. Amino acid-assisted preparation of reduced graphene oxide-supported PtCo bimetallic nanospheres for electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 49, n. 4, p. 413-421, 2019.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.

EMIRU, T. F.; AYELE, D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, v. 4, n. 1, p. 74-79, 2017.

FAKHARI, A. R.; SAHRAGARD, A.; AHMAR, H. Development of an Electrochemical Sensor Based on Reduced Graphene Oxide Modified Screen-Printed Carbon Electrode for the Determination of Buprenorphine. *Electroanalysis*, v. 26, n. 11, p. 2474-2483, 2014.

FANIYI, I. O.; FASAKIN, O.; OLOFINJANA, B.; ADEKUNLE, A. S.; OLUWASUSI, T. V.; ELERUJA, M. A.; AJAYI, E. O. B. The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 1181, 2019.

FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 14, p. 6426-6432, 2010.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.

FLORES-ROJAS, G. G.; LÓPEZ-SAUCEDO, F.; BUCIO, E. Gamma-irradiation applied in the synthesis of metallic and organic nanoparticles: A short review. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 169, p. 107962, 2020.

FLYUNT, R.; KNOLLE, W.; KAHNT, A.; PRAGER, A.; LOTNYK, A.; MALIG, J.; GULDI, D.; ABEL, B. Mechanistic aspects of the radiation-chemical reduction of graphene oxide to graphene-like materials. *International Journal of Radiation Biology*, v. 90, n. 6, p. 486-494, 2014.

GABOARDI, M.; BLIERSBACH, A.; BERTONI, G.; ARAMINI, M.; VLAHOPOULOU, G.; PONTIROLI, D.; MAURON, P.; GIACOMO MAGNANI, G.; SALVIATI, G.; ZÜTTEL, A.; RICCÒ, M. Decoration of graphene with nickel nanoparticles: study of

the interaction with hydrogen. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 4, p. 1039-1046, 2014.

GAO, W. *Graphene oxide - Reduction ecipes, spectroscopy and applications*. Switzerland: Springer International Publishing: 2015. Ok GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403-408, 2009.

GASCHO, J. L.; COSTA, S. F.; RECCO, A. A.; PEZZIN, S. H. Graphene oxide films obtained by vacuum filtration: x-ray diffraction evidence of crystalline reorganization. *Journal of Nanomaterials*, v. 2019, p. 1-12, 2019.

GEORGAKILAS, V. *Functionalization of graphene*. Wiley-VCH (Ed.), p. 426, 2014.

GHARIBSHAHI, E.; SAION, E.; ASHRAF, A.; GHARIBSHAHI, L. Size-controlled and optical properties of platinum nanoparticles by gamma radiolytic synthesis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 130, p. 211-217, 2017.

GHONEIM, M. M.; BAUMANN, W.; HAMMAM, E.; TAWFIK, A. Voltammetric behavior and assay of the contraceptive drug levonorgestrel in bulk, tablets, and human serum at a mercury electrode. *Talanta*, v. 64, n. 4, p. 857-864, 2004.

Graphene oxide – What is it? Nanografi Nano Technology, 2018. Disponível em: <https://nanografi.com/blog/graphene-oxide-what-is-it/> Acesso em: 07 de junho de 2020.

GUO, H. L.; WANG, X. F.; QIAN, Q. Y.; WANG, F. B.; XIA, X. H. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, v. 3, n. 9, p. 2653-2659, 2009.

GURUNATHAN, S.; HAN, J. W.; EPPAKAYALA, V.; KIM, J. H. Microbial reduction of graphene oxide by *Escherichia coli*: a green chemistry approach. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, v. 102, p. 772-777, 2013.

HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 2007. W. H. Freeman and Company. P.

HE, Q.; WU, S.; GAO, S.; CAO, X.; YIN, Z.; LI, H.; CHEN, P.; ZHANG, H. Transparent, flexible, all-reduced graphene oxide thin film transistors. *ACS nano*, v. 5, n. 6, p. 5038-5044, 2011.

HIDAYAH, N. M. S.; LIU, W. W.; LAI, C. W.; NORIMAN, N. Z.; KHE, C. S.; HASHIM, U.; LEE, H. C. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. *AIP Conference Proceedings*, v. 1892, n. 1, p. 150002\_1-150002\_8, 2017.

HONG, J.; JUNG, Y.; KIM, S. Preparation of reduced graphene oxide electrodes treated by electron beam irradiation and their electrochemical behaviors. *Research on Chemical Intermediates*, v. 45, n. 5, p. 2715-2726, 2019.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p. 1339-1339, 1958.

INIESTRA-GALINDO, M. G.; PÉREZ-GONZÁLEZ, J.; BALMORI-RAMÍREZ, H. M.; FLORES-ESPERILLA, A. L. Role of trapped water in the microwave assisted reduction and exfoliation of graphene oxide. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 17, n. 2, p. 445-453, 2018.

ISMAIL, Z. Green reduction of graphene oxide by plant extracts: a short review. *Ceramics International*, v. 45, n. 18, p. 23857-23868, 2019.

IVANOV, M. S.; KHOMCHENKO, V. A.; SALIMIAN, M.; NIKITIN, T.; KOPYL, S.; BURYAKOV, A. M.; MISHINA, E.D.; SALEHLI, F.; MARQUES, P. A. A. P.; GONÇALVES, G.; FAUSTO, R.; PAIXÃO, J. A.; KHOLKIN, A. L. Self-assembled diphenylalanine peptide microtubes covered by reduced graphene oxide/spiky nickel nanocomposite: An integrated nanobiomaterial for multifunctional applications. *Materials & Design*, v. 142, p. 149-157, 2018

JAHANI, S.; BEITOLLAHI, H. Selective detection of dopamine in the presence of uric acid using NiO nanoparticles decorated on graphene nanosheets modified screen-printed electrodes. *Electroanalysis*, v. 28, n. 9, p. 2022-2028, 2016.

JIANG, H.; ZHAO, B.; LIU, Y.; LI, S.; LIU, J.; SONG, Y.; XIN, W.; REN, L. Review of photoreduction and synchronous patterning of graphene oxide toward advanced applications. *Journal of Materials Science*, v. 55, p. 480-497, 2020.

JOSE, P. P. A.; KALA, M. S.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, SABU.; Reduced graphene oxide produced by chemical and hydrothermal methods. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 8, p. 16306-16312, 2018.

JUNG, C.; PARK, Y.; HWANG, I.; GO, Y.; NA, S.; SHIN, K.; LEE, J.; CHOI, J. Eco-friendly and simple radiation-based preparation of graphene and its application to organic solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 47, n. 1, p. 015105, 2013.

JUNG, I.; DIKIN, D. A.; PINER, R., D.; RUOFF, R. S. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at “low” temperatures. *Nano letters*, v. 8, n. 12, p. 4283-4287, 2008.

JUNG, J.; JUNG, C.; OH, M.; HWANG, I.; JUNG, C.; SHIN, K.; HWANG, J.; PARK, S.; CHOI, J. Rapid, facile, and eco-friendly reduction of graphene oxide by electron beam irradiation in an alcohol–water solution. *Materials Letters* v. 126, p. 151–153, 2014.

KANG, M.; LEE, D. H.; KANG, Y.; JUNG, H. Electron beam irradiation dose dependent physico-chemical and electrochemical properties of reduced graphene oxide for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 184, p. 427-435, 2015.

KANYONG, P.; RAWLINSON, S.; DAVIS, J. Fabrication and electrochemical characterization of polydopamine redox polymer modified screen-printed carbon electrode for the detection of guanine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 233, p. 528-534, 2016.

KARIM, M. R.; SHINODA, H.; NAKAI, M.; HATAKEYAMA, K.; MATSUI, T.; TANIGUCHI, T.; KOINUMA, M.; KURMOO, M.; MATSUMOTO, Y.; HAYAMI, S.

Electrical conductivity and ferromagnetism in a reduced graphene–metal oxide hybrid. *Advanced Functional Materials*, v. 23, n. 3, p. 323-332, 2013.

KHAIRY, M.; AYOUB, H. A.; BANKS, C. E. Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes. *Food chemistry*, v. 255, p. 104-111, 2018.

KHAIRY, M.; KHORSHED, A. A.; RASHWAN, F. A.; SALAH, G. A.; ABDEL-WADOOD, H. M.; BANKS, C. E. Simultaneous voltammetric determination of antihypertensive drugs nifedipine and atenolol utilizing MgO nanoplatelet modified screen-printed electrodes in pharmaceuticals and human fluids. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 252, p. 1045-1054, 2017.

KHAN, M. S.; SHAKOOR, A.; KHAN, G. T.; SULTANA, S.; ZIA, A. A Study of Stable Graphene Oxide Dispersions in Various Solvents. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, v. 37, n. 1, p. 62-67, 2015.

KIEW, S. F.; KIEW, L. V.; LEE, H. B., IMAE, T.; CHUNG, L. Y. Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: a review. *Journal of Controlled Release*, v. 226, p. 217-228, 2016.

KING, O. C.; VAN DE MERWE, J. P.; MCDONALD, J. A.; LEUSCH, F. D. Concentrations of levonorgestrel and ethinylestradiol in wastewater effluents: Is the progestin also cause for concern?. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1378-1385, 2016.

KINNAMON, D. S.; KRISHNAN, S.; BROSLER, S.; SUN, E.; PRASAD, S. Screen printed graphene oxide textile biosensor for applications in inexpensive and wearable point-of-exposure detection of influenza for at-risk populations. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 8, p. B3084, 2018.

KRISHNAN, S. K.; SINGH, E.; SINGH, P.; MEYYAPPAN, M.; NALWA, H. S. A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors. *RSC advances*, v. 9, n. 16, p. 8778-8881, 2019.

KWON, S.; JUNG, C.; NA, S. Electron-beam-induced reduced graphene oxide as an alternative hole-transporting interfacial layer for high-performance and reliable polymer solar cells. *Organic Electronics*, v. 34, p. 67-74, 2016.

LAWAL, A. T. Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors. *Talanta*, v. 131, p. 424-443, 2015.

LI, B.; CAO, H.; YIN, J.; WU, Y. A.; WARNER, J. H. Synthesis and separation of dyes via Ni@ reduced graphene oxide nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 5, p. 1876-1883, 2012.

LI, B.; JIN, X.; LIN, J.; CHEN, Z. Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 189, p. 128-134, 2018.

LI, J.; ZHANG, B.; LI, L.; MA, H.; YU, M.; LI, J.  $\gamma$ -ray irradiation effects on graphene oxide in an ethylenediamine aqueous solution, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 94, p. 80-83, 2014.

LIPSKIKH, O. I.; KOROTKOVA, E. I.; KHRISTUNOVA, Y. P.; BAREK, J.; KRATOCHVIL, B. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes-a critical review. *Electrochimica Acta*, v. 260, p. 974-985, 2018.

LIU, G.; WANG, N.; ZHOU, J.; WANG, A.; WANG, J.; JIN, R.; LV, H. Microbial preparation of magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites for the removal of organic dyes from aqueous solutions. *RSC Advances*, v. 5, n. 116, p. 95857-95865, 2015.

LIU, G.; WANG, Y.; PU, X.; JIANG, Y.; CHENG, L.; JIAO, Z. One-step synthesis of high conductivity silver nanoparticle-reduced graphene oxide composite films by electron beam irradiation. *Applied Surface Science*, v. 349, p. 570-575, 2015.

LIU, Y.; LI, Y.; YANG, Y.; WEN, Y.; WANG, M. Reduction of graphene oxide by thiourea. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 11, n. 11, p. 10082-10086, 2011.

LUO, K.; LI, J.; LI, L.; LI, J. A facile method for preparing 3D graphene/Ag aerogel via gamma-ray irradiation. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 24, n. 11, p. 720-724, 2016.

MAHATA, S.; SAHU, A.; SHUKLA, P.; RAI, A.; SINGH, M.; RAI, V. K. Bio-inspired unprecedented synthesis of reduced graphene oxide: a catalytic probe for electro-/chemical reduction of nitro groups in an aqueous medium. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 3, p. 2067-2073, 2018.

MAMURU, S. A.; JAJI, N. Voltammetric and impedimetric behaviour of phytosynthesized nickel nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 347-356, 2015.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z., SLESAREV, ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.

MIAO, M.; HAWKINS, S. C.; CAI, J. Y.; GENGENBACH, T. R.; KNOTT, R.; HUYNH, C. P. Effect of gamma-irradiation on the mechanical properties of carbon nanotube yarns. *Carbon*, v. 49, n. 14, p. 4940-4947. 2011.

MIN, Y.; LEE, W.; GWAK, G.; PAEK, S.; OH, J. Synthesis of Ni/Graphene Nanosheets via Electron Beam Irradiation and Their Enhanced Electrochemical Hydrogen Storage Properties. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 36, n. 11, p. 2627-2631, 2015.

MOHAN, V. B.; LAU, K. T.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: a review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, v. 142, p. 200-220, 2018.

MOOSA, A. A.; JAAFAR, J. N. Green reduction of graphene oxide using tea leaves extract with applications to lead ions removal from water. *Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, n. 2, p. 38-47, 2017.

MUSZYNSKI, R.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 14, p. 5263-5266, 2008.

NASUHOGLU, D.; BERK, D.; YARGEAU, V. Photocatalytic removal of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 52-60, 2012.

NIU, L.; WANG, J.; HONG, W.; SUN, J.; FAN, Z.; YE, X.; WANG, H.; YANG, S. Solvothermal synthesis of Ni/reduced graphene oxide composites as electrode material for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 123, p. 560-568, 2014.

NOH, Y.; PARK, S.; HWANG, I.; CHOI, J.; KIM, S.; JUNG, C.; NA, S. High-performance polymer solar cells with radiation-induced and reduction-controllable reduced graphene oxide as an advanced hole transporting material. *Carbon*, v. 79, p. 321-329, 2014.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GROGPROEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OKUNO, E. *Radiação: efeitos, riscos e benefícios*. São Paulo: Oficina de Textos, 2018.

OLIVEIRA, A. E. F.; BRAGA, G. B.; TARLEY, C. R. T.; PEREIRA, A. C. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, v. 53, n. 17, p. 12005-12015, 2018.

PALANISAMY, S.; VILIAN, A. E.; CHEN, S. M. Direct electrochemistry of glucose oxidase at reduced graphene oxide/zinc oxide composite modified electrode for glucose sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 3, p. 2153-2163, 2012.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 90, p. 75-127, 2017.

PARK, J.; CHO, Y. S.; SUNG, S. J.; BYEON, M.; YANG, S. J.; PARK, C. R. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. *Energy Storage Materials*, v. 14, p. 8-21, 2018.

PARK, S. H.; KIM, H. S. Environmentally benign and facile reduction of graphene oxide by flash light irradiation. *Nanotechnology*, v. 26, n. 20, p. 205601, 2015.

PASAKON, P.; MENSING, J. P.; PHOKARATKUL, D.; KARUWAN, C.; LOMAS, T.; WISITSORAAAT, A.; TUANTRANONT, A. A high-performance, disposable screen-printed carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes/graphene for ultratrace level electrochemical sensors. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 49, n. 2, p. 217-227, 2019.

PATEL, S. K.; CHAROLA, S.; JANI, C.; LADUMOR, M.; PARMAR, J.; GUO, T. Graphene-based highly efficient and broadband solar absorber. *Optical Materials*, v. 96, p. 109330, 2019.

PEI, S.; CHENG, H. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210-3228, 2012.

PEI, S.; ZHAO, J.; DU, J.; REN, W.; CHENG, H. M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, v. 48, n. 15, p. 4466-4474, 2010.

PHETSANG, S.; JAKMUNEE, J.; MUNGKORNASAWAKUL, P.; LAOCHAROENSUK, R.; OUNNUNKAD, K. Sensitive amperometric biosensors for detection of glucose and cholesterol using a platinum/reduced graphene oxide/poly (3-aminobenzoic acid) film-modified screen-printed carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, v. 127, p. 125-135, 2019.

PIKAEV, A. K.; ERSHOV, B. G. Primary products of the radiolysis of water and their reactivity. *Russian Chemical Reviews*, v. 36, n. 8, p. 602, 1967.

PING, J.; WANG, Y.; FAN, K.; WU, J.; YING, Y. Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 28, n. 1, p. 204-209, 2011.

PING, J.; WU, J.; WANG, Y.; YING, Y. Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 34, n. 1, p. 70-76, 2012.

PINO, E. S.; GIOVEDI, C. Radiação ionizante e suas aplicações na indústria. *UNILUS Ensino e Pesquisa*, v. 2, n. 2, p. 47-52, 2013.

PRIYADARSINI, S.; MOHANTY, S.; MUKHERJEE, S.; BASU, S.; MISHRA, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 123-137, 2018.

QIU, Y.; GUO, F.; HURT, R.; KULAOTS, I. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. *Carbon*, v. 72, p. 215-223, 2014.

RAMESHA, G. K.; SAMPATH, S. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an *in situ* Raman spectroelectrochemical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 19, p. 7985-7989, 2009.

RANA, S.; MITTAL, S. K.; SINGH, N.; SINGH, J.; BANKS, C. E. Schiff base modified screen printed electrode for selective determination of aluminium (III) at trace level. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 239, p. 17-27, 2017.

RANDVIIR, E. P.; BROWNSON, D. A.; METTERS, J. P.; KADARA, R. O.; BANKS, C. E. The fabrication, characterisation and electrochemical investigation of screen-printed graphene electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 10, p. 4598-4611, 2014.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTOS, P. S. *Estudo e otimização dos parâmetros de processamento por radiação gama em escala industrial considerando fatores operacionais*. 2017. 92 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 07 de janeiro de 2020.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Synthesis of graphene using gamma radiations. *Bulletin of Materials Science*, v. 38, n. 3, p. 739-745, 2015.

SHIN, H. J.; KIM, K. K.; BENAYAD, A.; YOON, S. M.; PARK, H. K.; JUNG, I. S.; JIN, M. H.; JEONG, H. K.; KIM, J. M.; CHOI, J. H.; SHIN, H. S.; LEE, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 12, p.1987-1992, 2009.

SHRIVASTAVA, A. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of young scientists*, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2011.

SILIPIGNI, L.; SALVATO, G.; DI MARCO, G.; FAZIO, B.; TORRISI, A.; CUTRONEO, M.; TORRISI, Band-like transport in high vacuum thermal reduced graphene oxide films. *Vacuum*, v. 165, p. 254-261, 2019.

SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SOARES, J. J. S. *Utilização do nanocompósito à base de óxido de grafeno no pericárdio bovino empregado em dispositivos cardiovasculares*. 2019. 118 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br> > Acesso em: 08 de abril de 2020.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.

STANKOVICH, S.; PINER, R. D.; CHEN, X.; WU, N.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, n. 2, p. 155-158, 2006.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898.

STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 195, p. 145-154, 2014.

TARCAN, R.; TODOR-BOER, O.; PETROVAI, I.; LEORDEAN, C.; ASTILEAN, S.; BOTIZ, I. Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 4, p. 1198-1224, 2020.

TRAN, D. N.; KABIRI, S.; LOSIC, D. A green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using non-aromatic amino acids. *Carbon*, v. 76, p. 193-202, 2014.

TUYEN, L. A.; HUY, H. T.; DUOC, N. T.; BINH, D.; HOMG, P. T. T. The effect of gamma-irradiation on graphene oxide in a monoglyceride/ethanol solution. *Nuclear Science and Technology*, v. 6, n. 3, p. 48-53, 2016.

UYGUN, H. D. E.; UYGUN, Z. O.; CANBAY, E.; SAĞIN, F. G.; SEZER, E. Non-invasive cortisol detection in saliva by using molecularly cortisol imprinted fullerene-acrylamide modified screen printed electrodes. *Talanta*, v. 206, p. 120225, 2020.

VALIPOUR, A.; HAMNABARD, N.; AHN, Y. Performance evaluation of highly conductive graphene (RGO HI-AcOH) and graphene/metal nanoparticle composites (RGO/Ni) coated on carbon cloth for supercapacitor applications. *RSC Advances*, v. 5, n. 113, p. 92970-92979, 2015.

VARODI, C.; POGACEAN, F.; COROS, M.; ROSU, M.; STADEN, R. S.; GAL, E.; TUDORAN, L.; PRUNEANU, S.; MIREAL, S. Detection of 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine Biomarker with a Screen-Printed Electrode Modified with Graphene. *Sensors*, v. 19, n. 19, p. 4297, 2019.

VINH, T. L.; KHIEM, T. N.; CHINH, H. D.; TUAN, P. V.; TAN, V. T. Adsorption capacities of reduced graphene oxide: effect of reductants. *Materials Research Express*, v. 6, n. 7, 2019.

VIRDIS, B.; DENNIS, P. G. The nanostructure of microbially-reduced graphene oxide fosters thick and highly-performing electrochemically-active biofilms. *Journal of Power Sources*, v. 356, p. 556-565, 2017.

VOIRY, D.; YANG, J.; KUPFERBERG, J.; FULLON, R.; LEE, C.; JEONG, H. Y.; SHIN, H. S.; CHHOWALLA, M. High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide. *Science*, v. 353, n. 6306, p. 1413-1416, 2016.

WANG, J.; SALIHI, E. C.; ŠILLER, L. Green reduction of graphene oxide using alanine. *Materials Science and Engineering: C*, v. 72, p. 1-6, 2017.

WANG, R.; ZHANG, L.; ZHANG, Z.; TIAN, Y. Comparison of ESI-and APCI-LC-MS/MS methods: a case study of levonorgestrel in human plasma. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, v. 6, n. 6, p. 356-362, 2016.

WANG, S.; WANG, X.; LI, C.; XU, X.; WEI, Z.; WANG, Z.; QU, R. Photodegradation of 17B-estradiol on silica gel and natural soil by UV treatment. *Environmental Pollution*, v. 242, p. 1236-1244, 2018.

WANG, Z.; HU, Y.; YANG, W.; ZHOU, M.; HU, X. Facile one-step microwave-assisted route towards Ni nanospheres/reduced graphene oxide hybrids for non-enzymatic glucose sensing. *Sensors*, v. 12, n. 4, p. 4860-4869, 2012.

WEISS, J. Radiochemistry of aqueous solutions. *Nature*, v. 153, n. 3894, p. 748, 1944.

WRÓBLEWSKA, A.; DUZYNSKA, A.; JUDEK, J.; STOBINSKI, L.; ZERANSKA, K.; GERTYCH, A, P.; ZDROJEK, M. Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 47, 2017.

WU, Y.; LV, M.; LI, B.; GE, J.; GAO, L. A rapid, green and controllable strategy to fabricate electrodeposition of reduced graphene oxide film as sensing materials for determination of taxifolin. *Nano*, v. 10, n. 03, p. 1550044, 2015.

XIE, S.; ZHANG, B.; WANG, C.; WANG, Z.; LI, L.; LI, J. Building up Graphene-Based Conductive Polymer Composite Thin Films Using Reduced Graphene Oxide Prepared by  $\gamma$ -Ray Irradiation, *The Scientific World Journal*, v. 2013, p. 1-7, 2013.

XU, C.; SHI, X.; JI, A.; SHI, L.; ZHOU, C.; CUI, Y. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants. *PloS one*, v. 10, n. 12, 2015.

XU, Z.; CHEN, L.; LIU, L.; WU, X.; CHEN, L.; Structural changes in multi-walled carbon nanotubes caused by  $\gamma$ -ray irradiation. *Carbon*, v. 49, n. 1, p. 350-351, 2011.

XU, Z.; CHEN, L.; ZHOU, B.; LI, Y.; LI, B.; NIU, J.; SHAN, M.; GUO, Q; WANG, Z.; QIAN, X. Nano-structure and property transformations of carbon systems under  $\gamma$ -ray irradiation: a review. *Rsc Advances*, v. 3, n. 27, p. 10579-10597, 2013.

YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE JR, C. A.; RUOFF, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 47, n. 1, p. 145-152, 2009.

YANG, J.; YU, J. H.; STRICKLER, J. R.; CHANG, W. J.; GUNASEKARAN, S. Nickel nanoparticle–chitosan-reduced graphene oxide-modified screen-printed electrodes for enzyme-free glucose sensing in portable microfluidic devices. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 47, p. 530-538, 2013.

YANG, K.; FENG, L.; HONG, H.; CAI, W.; LIU, Z. Preparation and functionalization of graphene nanocomposites for biomedical applications. *Nature protocols*, v. 8, n. 12, p. 2392-2403, 2013.

YANG, Y.; CHEN, L.; LI, D. Y.; YI, R. B.; MO, J. W.; WU, M. H.; XU, G. Controllable reduction of graphene oxide by electron-beam irradiation. *RSC advances*, v. 9, n. 7, p. 3597-3604, 2019.

YANG, Y.; LIN, Q.; DING, B.; WANG, J.; MALGRAS, V.; JIANG, J.; AHAMAD, T. Lithium-ion capacitor based on nanoarchitected polydopamine/graphene composite anode and porous graphene cathode. *Carbon*, v. 167, p. 627-633, 2020.

YE, M., ZHANG, Z., ZHAO, Y., QU, L. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage. *Joule*, v. 2, n. 2, p. 245-268, 2017.

ZAABA, N. I.; FOO, K. L.; HASHIM, U.; TAN, S. J.; LIU, W. W.; VOON, C. H. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia engineering*, v. 184, p. 469-477, 2017.

ZHANG, B.; LI, L.; WANG, Z.; XIE, S.; ZHANG, Y.; SHEN, Y.; YU, M.; DENG, B.; HUANG, Q.; FAN, C.; LI, J. Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 16, p. 7775-7781, 2012

ZHANG, C.; ZHANG, Z.; YANG, Q.; CHEN, W. Graphene-based Electrochemical Glucose Sensors: Fabrication and Sensing Properties. *Electroanalysis*, v. 30, n. 11, p. 2504-2524, 2018.

ZHANG, Q. L.; ZHANG, Y.W.; GAO, Z. H.; MA, H. L.; WANG, S. J.; PENG, J.; LI, J. Q.; ZHAI, M. L. A. facile synthesis of platinum nanoparticle decorated graphene by one-step gamma-ray induced reduction for high rate supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, p. 321-328, 2013.

ZHANG, X.; HAN, S.; XIAO, P.; FAN, C.; ZHANG, W. Thermal reduction of graphene oxide mixed with hard carbon and their high performance as lithium ion battery anode. *Carbon*, v. 100, p. 600-607, 2016.

ZHANG, X.; ZHANG, Z.; LIAO, Q.; LIU, S.; KANG, Z.; ZHANG, Y. Nonenzymatic glucose sensor based on in situ reduction of Ni/NiO-graphene nanocomposite. *Sensors*, v. 16, n. 5, p. 1791, 2016.

ZHANG, Y.; MA, H.; CAO, K.; WANG, L.; ZENG, X.; ZHANG, X.; HE, L.; LIU, P.; WANG, Z.; MAOLIN, Z. Gamma Irradiation-Induced Preparation of Graphene-Ni Nanocomposites with Efficient Electromagnetic Wave Absorption. *Materials*, v. 11, n. 11, p. 2145, 2018.

ZHANG, Y.; MA, H. L.; ZHANG, Q.; PENG, J.; LI, J.; ZHAI, M.; YU, Z. Z. Facile synthesis of well-dispersed graphene by  $\gamma$ -ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 26, p. 13064-13069, 2012.

ZHANG, Y.; XIA, X.; LIU, B.; DENG, S.; XIE, D.; LIU, Q.; TU, J. Multiscale Graphene-Based Materials for Applications in Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, v. 9, n. 8, p. 1803342, 2019.

ZHAO, H.; LI, Z.; ZHANG, N.; DU, Y.; LI, S.; SHAO, L.; GAO, D.; HAN, X.; XU, P.  $\gamma$ -irradiation induced one-step synthesis of electromagnetic functionalized reduced graphene oxide-Ni nanocomposites. *RSC advances*, v. 4, n. 57, p. 30467-30470, 2014.

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. *Graphene Oxide: Physics and Applications.*, Heidelberg: Springer, 2015.

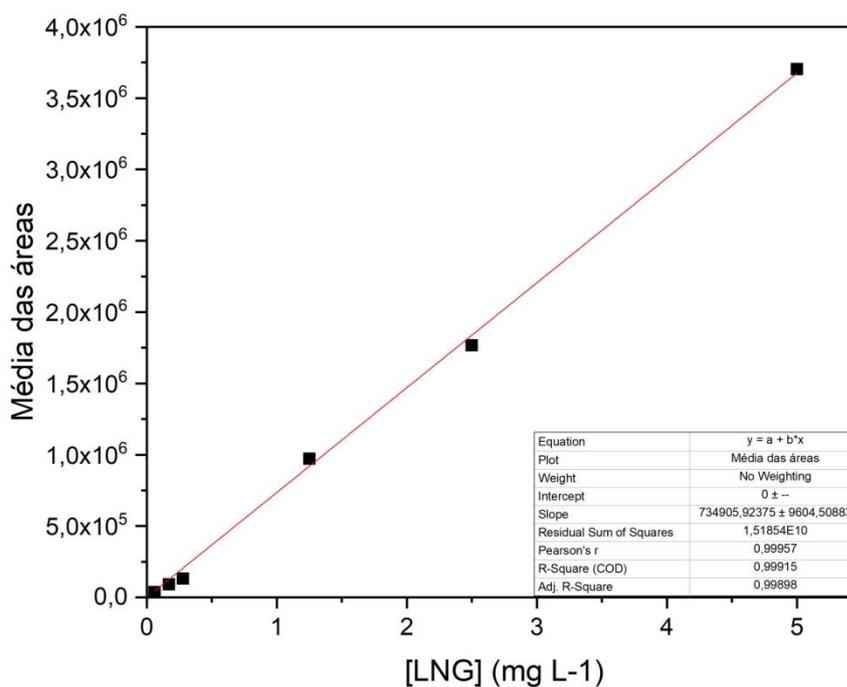
ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R. D.; RUOFF, R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, v. 48, n. 7, p. 2118-2122, 2010.

## ANEXO I

Tabela 1 - Medições realizadas em triplicata do hormônio LNG para obtenção da curva de calibração.

Padrões	[LNG] (mg L <sup>-1</sup> )	Área I	Área II	Área III	Média das áreas
1	5	3821363	3538924	3745636	3701974
2	2,5	2219012	1490970	1589750	1766577
3	1,25	964167	973151	977825	971714
4	0,28	132840	132430	132719	132663
5	0,17	90148	90057	90098	90101
6	0,06	28390	35582	45222	36398

Figura 1- Curva de calibração do LNG obtida a partir do uso de CLAE-UV; método isocrático: 70% de metanol e 30% de água reagente acidificada com 1% v/v de ácido acético; volume de injeção: 20 µL.



Para o cálculo dos LOD e LOQ, as menores concentrações devem ser utilizadas, as quais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentrações e dados de áreas utilizados na determinação dos LOD e LOQ.

<b>Padrões</b>	<b>[LNG] (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área I</b>	<b>Área II</b>	<b>Área III</b>	<b>Média das áreas</b>
<b>4</b>	0,28	132840	132430	132719	132663
<b>5</b>	0,17	90148	90057	90098	90101
<b>6</b>	0,06	28390	35582	45222	36398

Segundo Shrivastava e Gupta (80) os limites podem ser calculados aplicando-se as equações a seguir:

$$LOD_{LNG} = \frac{\text{ERRO PADRÃO DO VALOR PREVISTO DE Y}}{\text{INCLINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO}} \times 3,3 = \frac{5461,7}{734958} \times 3,3 = 0,02 \text{ mg L}^{-1}$$

$$LOQ_{LNG} = LOD \times 3 = 0,02 \times 3 = 0,06 \text{ mg L}^{-1}$$

O valor do erro padrão previsto para y foi determinado pela função “EPADYX” do Software Excel.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.

---

---