



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO/ÓXIDOS METÁLICOS COMO SENSOR PARA DETECÇÃO DE AGROTÓXICOS EM RECURSOS HÍDRICOS

Scholz, G. K. S.¹; de Gois, J. S.¹; Cesar, D. V.¹; Senna, L. F.¹

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro – RJ – Cep 20550-900. Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Departamento de Química Analítica.

klinsmann.santos@hotmail.com; lsenna@uerj.br; jeffersonsgois@gmail.com; debcesar@gmail.com

RESUMO

Este trabalho visa sintetizar e caracterizar compósitos de óxido de grafeno reduzido (RGO) e cobaltita de cobre (CuCo_2O_4) para aplicação como sensor eletroquímico. O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método de Hummers modificado e reduzido termicamente. O RGO foi adicionado durante a produção do CuCo_2O_4 por síntese hidrotérmica, formando nanocompósito RGO/ CuCo_2O_4 , depositado em carbono vítreo (GCE) via *drop casting*. Análises de difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) sugerem que o CuCo_2O_4 foi depositado na superfície do RGO. Ensaio eletroquímicos revelaram que o eletrodo modificado com nanocompósito apresentou menor resistência à transferência de carga, comparando com CuCo_2O_4 , em meio de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Testes iniciais mostraram que o eletrodo modificado com RGO e CuCo_2O_4 parecem ser aplicáveis na detecção do agrotóxico imidacloprido, mas o RGO/ CuCo_2O_4 não teve desempenho satisfatório, indicando a necessidade de novas modificações para sua aplicação efetiva.

Palavras-chave: Sensores Eletroquímicos, Nanocompósitos, Grafeno, Imidacloprido.

INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos são materiais sólidos compostos por múltiplas fases, onde pelo menos uma delas apresenta dimensões na escala nanométrica (1D, 2D ou 3D). A redução das dimensões para o nível nanométrico cria interfaces de fase com interações significativas, resultando em melhorias notáveis nas propriedades dos materiais (1). Essas melhorias derivam das características únicas que surgem quando os materiais na escala nanométrica são combinados com matrizes poliméricas, cerâmicas, metálicas ou outras (1).

Um sensor eletroquímico é projetado para fornecer dados precisos e em tempo real sobre a composição química de um sistema específico, operando de maneira contínua e reversível sem comprometer a integridade da amostra (2). Para alcançar resultados analíticos confiáveis, é crucial que ocorra uma interação eficiente entre o analito e a camada sensível de reconhecimento do sensor. Nesse contexto, a modificação de superfícies de eletrodos com nanocompósitos tem sido amplamente investigada, com o objetivo de aprimorar propriedades específicas que intensificam essa interação, resultando em maior seletividade e sensibilidade para o sensor (3).

O grafeno e seus derivados possuem propriedades notáveis, como alta área superficial específica, excelente condutividade elétrica e atividade catalítica significativa, o que os posiciona como materiais promissores no desenvolvimento de sensores eletroquímicos (2). No entanto, devido às limitações intrínsecas do grafeno isolado, ele é frequentemente integrado a outros nanomateriais, formando compósitos que aproveitam efeitos sinérgicos para otimizar propriedades desejáveis em análises eletroquímicas, como tem se mostrado eficaz em diversas pesquisas voltadas à detecção de pesticidas (4).

A cobaltita de cobre (CuCo_2O_4) é um óxido misto de cobre e cobalto que forma uma estrutura de espinélio, cujos cátions de cobre e cobalto ocupam posições específicas na rede cristalina de oxigênio. Devido à substituição de Co^{2+} na estrutura $\text{Co}^{2+}(\text{Co}_2)^{3+}\text{O}_4$ por Cu^{2+} , o material exhibe maior condutividade elétrica e atividade eletroquímica do que os óxidos monometálicos como CuO , Co_3O_4 , etc (5, 6). Há alguns registros da aplicação desse material na modificação de eletrodos, como na detecção eletroquímica de hidrazinas e metol (7), e no monitoramento de H_2O_2 liberado por células quando forma compósitos com o óxido de grafeno reduzido (5).

No entanto, foram encontrados poucos trabalhos para análise de pesticidas envolvendo esse material (8).

Dado esse contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanocompósitos à base de óxido de grafeno reduzido (RGO) e cobaltita de cobre (CuCo_2O_4), a fim de avaliar seu potencial de aplicação na determinação eletroanalítica de imidacloprido em recursos hídricos, através da modificação de eletrodos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos materiais (RGO, CuCo_2O_4 E RGO/ CuCo_2O_4)

A síntese do óxido bimetálico de cobre e cobalto e do nanocompósito com óxido de grafeno reduzido foi subdividido em três etapas. Inicialmente, óxido de grafeno (GO) foi produzido a partir da oxidação do grafite (Grafine 996100, granulometria média inferior a 150 μm , gentilmente cedido pela Nacional Grafite LTDA, BR) usando o método Hummers modificado (9), já estabelecido no grupo. Após a oxidação, o GO formado foi lavado várias vezes com uma solução 1:1 de H_2O_2 (10% m/m) e H_2SO_4 (5% m/v), posteriormente com água destilada até atingir pH = 6,0 e sendo seco em estufa a 60°C por 24h. O RGO foi obtido por redução térmica do GO a 600 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min e tempo de 1 min (9)

A síntese do CuCo_2O_4 foi realizada utilizando sulfatos de cobre e cobalto (>99% de pureza) em proporção estequiométrica de 1:2, os quais foram solubilizados em água deionizada, juntamente com 0,7207 g de ureia e 0,2000 g de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (99% de pureza), agitando-se por 30 minutos. Após esse período, a solução foi transferida para reator do tipo autoclave, a fim de conduzir a síntese hidrotérmica do material que foi mantido em estufa, por 12 horas a 100 °C. O material preparado foi filtrado e lavado com água deionizada até a remoção completa de sulfatos e atingir pH 6,0, sendo posteriormente seco em estufa por 24 h a 60 °C e depois calcinado em mufla a temperatura de 500°C por 5h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A síntese do nanocompósito RGO/ CuCo_2O_4 foi realizada de maneira semelhante ao método de produção de CuCo_2O_4 , com adição de RGO, na proporção mássica de 5 (RGO):1 (massa dos sulfatos de cobre e cobalto) para o preparo da solução usada na síntese hidrotérmica.

Caracterização dos materiais preparados

Os materiais sintetizados (RGO, CuCo_2O_4 e $\text{RGO/CuCo}_2\text{O}_4$) foram caracterizados por difração de raios X (XRD), utilizando um difratômetro de pó *Bruker* (modelo *D8 Advance*), radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), operado a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas foram registrados cobrindo uma faixa de 2θ entre 5 e 70° , com uma varredura de $4^\circ/\text{min}$.

Os mesmos materiais foram avaliados também por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com um espectrofotômetro *PerkinElmer* (modelo *Frontier*) equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR), cristal de seleneto de zinco, da *Pike Technologies* (modelo *MIRacle™*), em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 varreduras.

A análise morfológica das amostras foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (SEM) *JEOL* (modelo *JSM7100FT*), com tensão de aceleração de 15 kV usando elétrons secundários e ampliação de 10000x.

Modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE)

Os materiais sintetizados foram utilizados na modificação do eletrodo de carbono vítreo, GCE (Metrohm), com área superficial de $7,07\text{ mm}^2$, pela técnica de *drop casting*. Para isso, dispersou-se 10 mg do material preparado (RGO , CuCo_2O_4 ou $\text{RGO/CuCo}_2\text{O}_4$) em 1 mL de Acetona P.A. (Neon) e cerca de $20\text{ }\mu\text{L}$ de Nafion (20% m/v em solução alcoólica, contendo 34% m/v de água) por 30 minutos em ultrassom. Em seguida, foram aplicados $20\text{ }\mu\text{L}$ dessa solução na superfície do eletrodo de carbono vítreo previamente limpo e seco à temperatura ambiente. Os eletrodos modificados foram caracterizados eletroquimicamente.

Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

Os ensaios eletroquímicos para caracterização dos eletrodos modificados foram conduzidos em uma célula tradicional contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi o de carbono vítreo modificado, o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo foi uma espiral de platina. Em todos os casos foram empregados solução de $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de KCl contendo 5 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

foi utilizado um potenciostato/galvanostato da *Metrohm* (modelo *Autolab PGSTAT128N*), cujo *software NOVA 2.1* foi programado para aplicar uma perturbação senoidal de 10 mV_{RMS} de amplitude em torno de $0,2 \text{ V}$, por uma faixa de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz de frequência. Foram realizados também ensaios de voltametria cíclica (CV), aplicando-se uma varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma faixa de $-0,6$ a $1,0 \text{ V}$.

Testes iniciais para aplicação dos eletrodos modificados na detecção do agrotóxico imidacloprido

Os testes iniciais para a aplicação proposta foram realizados no mesmo tipo de célula eletroquímica, porém os ensaios de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizados em soluções tampão de fosfato (PBS) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, na presença ou ausência de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ do agrotóxico Imidacloprida (70% m/m). Os ensaios de CV foram realizados com varreduras de potencial de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com faixa de potencial entre $-1,4$ a $-0,1 \text{ V}$, enquanto varreduras na faixa de $-0,9$ a $-1,5 \text{ V}$, com amplitude de 25 mV , passo de -1 mV e tempo de modulação de $0,05 \text{ s}$ foram empregadas para os experimentos de DPV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

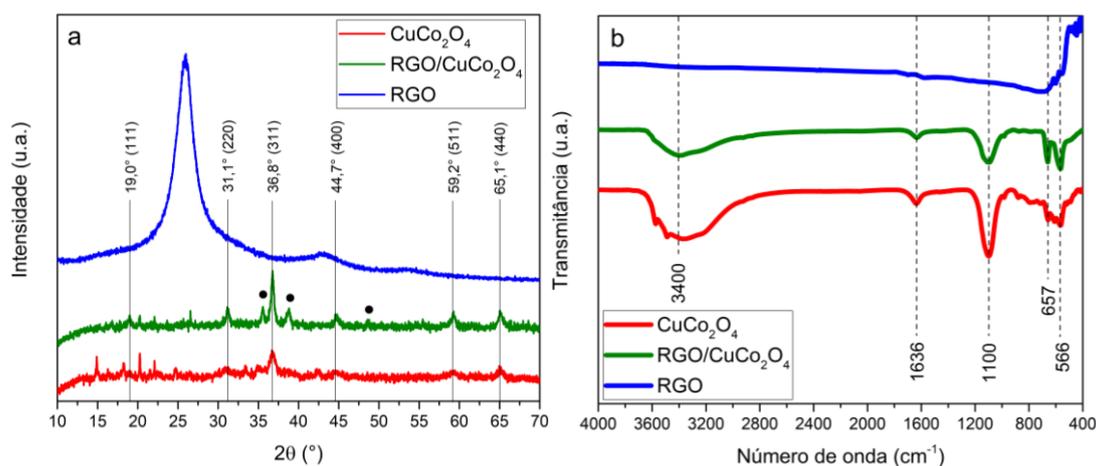
Caracterização dos materiais preparados

Na Figura 1a, pode-se observar os difratogramas do RGO, CuCo_2O_4 e RGO/ CuCo_2O_4 obtidos a partir das sínteses descritas. Para o RGO, a falta do pico característico do óxido de grafeno, em $2\theta = 11,4^\circ$ e a presença de um pico largo em $2\theta = 25,9^\circ$ indica que a redução foi bem-sucedida (10). Todos os picos de difração destacados nos difratogramas dos materiais CuCo_2O_4 e RGO/ CuCo_2O_4 sintetizados estão relacionados a uma estrutura cúbica do tipo espinélio característico da cobaltita de cobre, conforme a ficha JCPDS N°: 001-1155 (11). No entanto, a presença dos picos em $2\theta = 35,6^\circ$ (002), $38,8^\circ$ (111) e $48,6^\circ$ (-202), destacados com esferas, podem ser relacionados à segregação de cobre e formação da fase CuO (12).

A Figura 1b mostra os espectros de FTIR dos materiais sintetizados. Para o RGO, a ausência de bandas características de grupos contendo oxigênio, normalmente presentes no óxido de grafeno (GO), confirma a sua redução. O espectro FTIR do CuCo_2O_4 apresenta duas bandas em torno de 566 e 657 cm^{-1} , atribuídas à

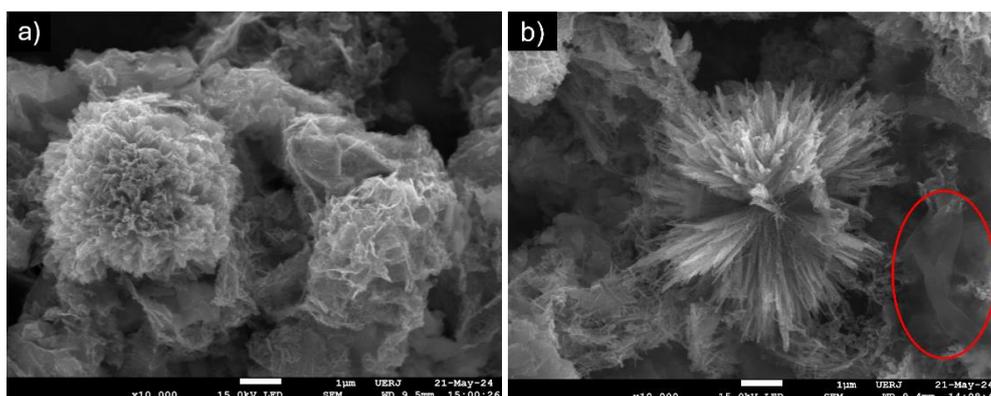
vibração de estiramento da ligação $\text{Co}^{3+}\text{-O}^{2-}$ nos sítios tetraédricos, e de $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ nos sítios octaédricos, respectivamente, indicando que as amostras preparadas apresentam a fase formada pela CuCo_2O_4 (12). Já a banda em torno de 1100 cm^{-1} é oriunda do grupo de sulfato no SDS e as bandas largas em 3400 cm^{-1} e de baixa intensidade em torno de 1636 cm^{-1} são referentes à umidade da amostra (13).

Figura 1 – Resultados da caracterização dos materiais produzidos: (a) XRD e (b) FTIR



As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentam as morfologias da cobaltita de cobre e de seu composto formado com o RGO (Figuras 2a e 2b, respectivamente), assemelhando-se a estruturas com aspecto de flores, já evidenciadas na literatura (14). Nota-se uma pequena diferença entre os dois materiais: enquanto o CuCo_2O_4 apresentou uma morfologia mais arredondada, o composto apresentou um aspecto mais espinhoso, com presença de nanoagulhas, mais comum em sínteses envolvendo reações solvotérmicas seguidas de calcinação (6). Sugere-se que o CuCo_2O_4 tenha se formado na superfície das folhas de RGO (destacado em vermelho), sofrendo assim uma pequena alteração na sua morfologia.

Figura 2 – Imagens de MEV dos materiais sintetizados: a) CuCo_2O_4 ; b) $\text{RGO/CuCo}_2\text{O}_4$



Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

Os resultados das análises de CV dos eletrodos modificados são apresentados na Figura 3a. Com relação ao eletrodo GCE/CuCo₂O₄ pode-se observar que não houve a presença clara dos picos de oxidação e redução do [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, sistema já conhecido na literatura por apresentar um par redox bem caracterizado e reversível. Este resultado indica que o eletrodo modificado com o CuCo₂O₄ puro dificulta a atividade redox que ocorre na superfície do eletrodo. Já para o caso do eletrodo modificado com o compósito (GCE/RGO/CuCo₂O₄), foi possível observar a formação dos picos mencionados, mostrando uma contribuição positiva do RGO (na estrutura do compósito) na atividade de transferência de elétrons do eletrodo. No entanto, ao compararmos os voltamogramas do GCE/RGO/CuCo₂O₄ e GCE/RGO, percebe-se que há uma redução da intensidade e um alargamento dos picos, além de uma separação maior entre eles (diferença entre o potencial de pico anódico e catódico), alterando de 223 mV (GCE/RGO) para 488 mV (GCE/RGO/CuCo₂O₄). Tal resultado indica que a transferência de elétrons no eletrodo modificado com o compósito é mais lenta do que aquele modificado apenas com o RGO (15).

A Figura 3b apresenta o diagrama de Nyquist do GCE modificado com os materiais sintetizados. Observa-se em todos os espectros um semicírculo (arco capacitivo) em frequências mais altas, correspondentes aos processos limitados por transferência de elétrons, seguido por uma etapa linear em frequências mais baixas, atribuída aos processos limitados por difusão (16). Como pode ser observado entre os eletrodos modificados analisados, o GCE/RGO/CuCo₂O₄ apresentou uma redução do arco capacitivo em relação ao GCE/CuCo₂O₄, reforçando que a formação do compósito promove uma menor resistência à transferência de carga e um favorecimento das reações redox, propriedade desejada na aplicação em sensores eletroquímicos. Além disso, o eletrodo modificado apenas com o RGO apresentou um arco capacitivo ainda menor que o do compósito, reforçando os resultados da voltametria cíclica de que as reações redox tendem a ser facilitadas nessa conformação. A Figura 3b apresenta também o circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados de impedância, sendo possível obter os valores quantitativos (presentes na Tabela 1) da resistência da solução (R_s), resistência à transferência de carga (R_{ct}), elemento de difusão Warburg (W) e elemento de constante de fase (CPE), responsável pela capacitância da dupla camada elétrica.

Figura 3 – Ensaios eletroquímicos para os eletrodos modificados com os materiais sintetizados, em solução de 5 mmol.L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 0,1 mol.L⁻¹ de KCl: (a) voltametria cíclica e; (b) Diagrama de Nyquist em potencial de 0,2 V.

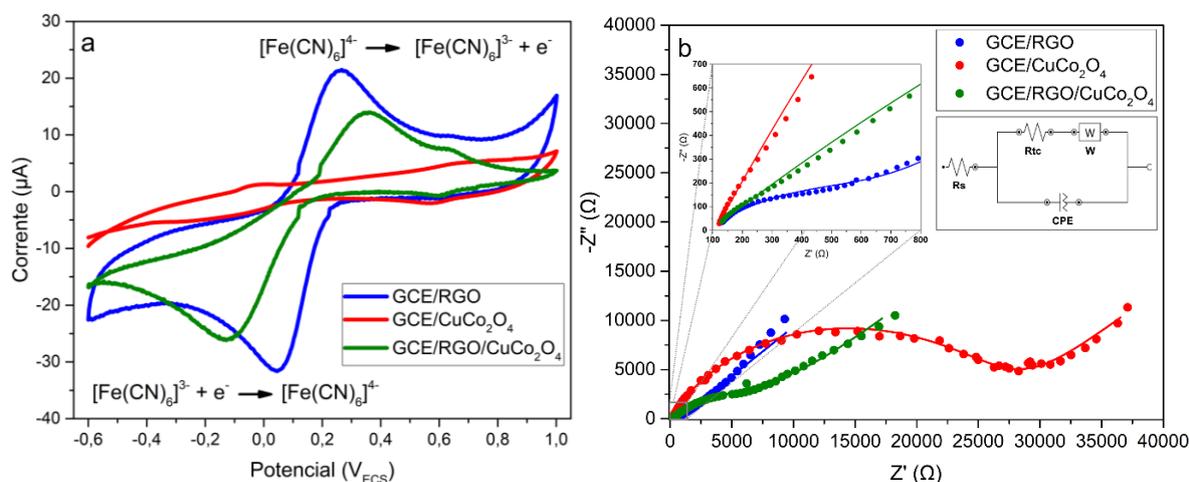


Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos pelo ajuste dos dados de impedância

Amostra	Rs (Ω)	Rct (kΩ)	W (µMho.s ^{1/2})	CPE		X ²
				Y0 (µMho.s ^N)	N	
GCE/RGO	91,0	0,74	288	34,7	0,505	0,0902
GCE/CuCo ₂ O ₄	108	27,2	286	4,04	0,740	0,0855
GCE/RGO/CuCo ₂ O ₄	94,2	11,7	243	47,9	0,492	0,1735

Segundo Pyun (17), pode-se calcular a capacitância da dupla camada elétrica independente da frequência efetiva (Cdl) através da Equação (1), quando há a presença de reações faradaicas.

$$Cdl = (Y_0)^{1/N} \cdot \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\frac{(N-1)}{N}} \quad (1)$$

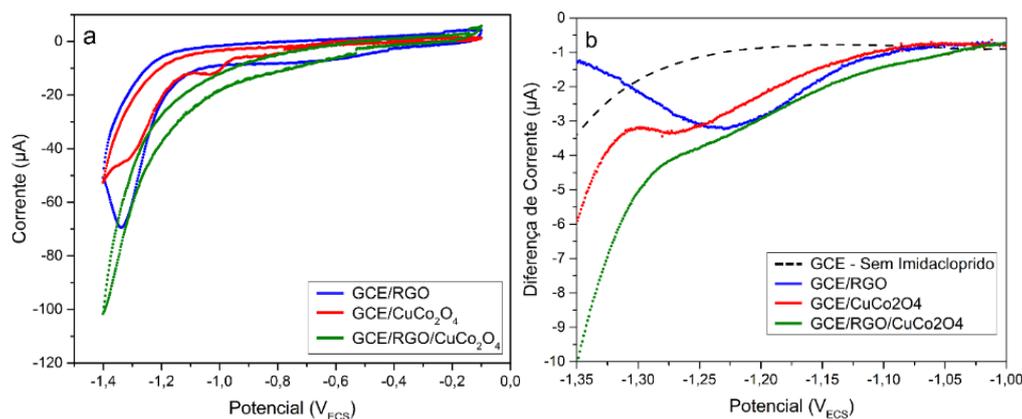
Os valores de capacitância específica da dupla camada elétrica (Cdl/área) calculados foram: 1,56 µF/cm², para o GCE/RGO; 3,76 µF/cm², para o GCE/CuCo₂O₄ e; 2,55 µF/cm² para o GCE/RGO/CuCo₂O₄. Na eletroanalítica, a corrente capacitiva, originada pela redistribuição de íons na dupla camada elétrica, é proporcional à Cdl e pode interferir na detecção da corrente faradaica, responsável pela transferência de elétrons de interesse analítico (3). Ao compararmos o eletrodo modificado com o composto e com o CuCo₂O₄ puro, houve uma redução da Cdl, favorecendo sua aplicação como sensor eletroquímico.

Testes iniciais para aplicação dos eletrodos modificados na detecção do agrotóxico imidacloprido

A Figura 4a apresenta os voltamogramas cíclicos, do GCE modificado com os materiais sintetizados, em solução contendo o agrotóxico imidacloprido e tampão de fosfato (PBS). O processo de redução do imidacloprido é complexo e nem sempre é possível observar todas as etapas. Nos voltamogramas apresentados pode-se observar a presença de um a dois picos de redução do analito em valores de potenciais mais negativos que $-1,0$ V, dependendo da modificação realizada na superfície do GCE. Além disso, não foi possível observar picos de oxidação, ressaltando a irreversibilidade do sistema estudado. Nota-se o surgimento de um pico próximo de $-1,3$ V nos eletrodos modificados GCE/RGO e GCE/CuCo₂O₄, que pode ser representado pela redução do analito. Para o GCE/CuCo₂O₄ foi possível observar também um pico próximo a $-1,0$ V, possivelmente devido a uma etapa intermediária da redução do imidacloprido (16). Já para o eletrodo GCE/RGO/CuCo₂O₄ não foi possível observar com clareza a formação do pico de redução do analito.

Através dos ensaios de DPV (Figura 4b), pode-se observar a presença de picos de redução do imidacloprido bem definidos em torno de $-1,23$ V para o GCE/RGO (18). Por sua vez, para o GCE/CuCo₂O₄, houve um leve deslocamento do potencial de redução para valores mais negativos e a formação de um pico pouco definido e de intensidade similar ao do GCE/RGO, indicando que a presença de cobaltita ou de RGO levariam a resultados similares em termos de detecção do analito. No entanto, assim como observado nos ensaios de CV, a presença do composto na modificação do eletrodo (GCE/RGO/CuCo₂O₄) não se apresentou favorável para a finalidade proposta, não sendo possível observar o pico de redução do analito.

Figura 4 – (a) CV e (b) DPV aplicados aos eletrodos modificados.



CONCLUSÃO

As técnicas de caracterização de XRD e FTIR foram essenciais para confirmar a síntese do óxido de grafeno reduzido (RGO) e cobaltita de cobre (CuCo_2O_4). A microscopia eletrônica de varredura (SEM) trouxe informações da morfologia predominante dos materiais, possuindo, o nanocompósito RGO/ CuCo_2O_4 , o aspecto de flores com nanoagulhas em sua estrutura. O eletrodo modificado com o nanocompósito se mostrou eletroquimicamente mais ativo em um meio redox padrão em comparação com o eletrodo modificado com CuCo_2O_4 puro, além de apresentar menores valores de resistência à transferência de carga e de capacitância da dupla camada elétrica, mostrando-se mais promissor para aplicação como sensor. Contudo, os ensaios realizados em meio contendo o analito demonstraram que o GCE/RGO e o GCE/ CuCo_2O_4 são mais aplicáveis para a detecção do agrotóxico imidacloprido em meio aquoso. Desse modo, novas modificações deverão ser realizadas, visando o desenvolvimento do compósito com condições mais adequadas para a finalidade desejada.

REFERÊNCIAS

- (1) OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E. et al. Nanocomposites: A brief review. *Health and technology*, v. 10, n. 1, p. 51-59, 2020. doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x.
- (2) KANOUN, O. et al. A review of nanocomposite-modified electrochemical sensors for water quality monitoring. *Sensors*, v. 21, n. 12, p. 4131, 2021. doi.org/10.3390/s21124131.
- (3) LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química nova*, v. 29, p. 1318-1325, 2006. doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029.
- (4) ALVES, C. C.; COELHO, M. K. L.; PEREIRA, A. C. Sensores Eletroquímicos à Base de Diferentes Materiais Voltados para a Determinação de Pesticidas. *Revista virtual de química*, v. 12, p. 1599-1625, 2020. doi: 10.21577/1984-6835.20200124.
- (5) JIANG, L. et al. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide supported dumbbell-shaped CuCo_2O_4 for real-time monitoring of H_2O_2 released from cells. *Microchemical Journal*, v. 160, p. 105521, 2021. doi.org/10.1016/j.microc.2020.105521.

- (6) SUN, J.; XU, C.; CHEN, H. A review on the synthesis of CuCo_2O_4 -based electrode materials and their applications in supercapacitors. *Journal of materiomics*, v. 7, n. 1, p. 98-126, 2021. doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.013.
- (7) SAMANTA, S.; SRIVASTAVA, R. CuCo_2O_4 based economical electrochemical sensor for the nanomolar detection of hydrazine and metol. *Journal of electroanalytical chemistry*, v. 777, p. 48-57, 2016. doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.07.024.
- (8) MAJI, B. et al. Highly sensitive and selective nonenzymatic sensing of glyphosate using FTO-modified MOF-derived CuCo_2O_4 nanostructures intercalated in protonated-g- C_3N_4 and 3D-graphene oxide sheets. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 62, n. 8, p. 3477-3491, 2023. doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04426.
- (9) CESAR, D. V.; BENEVIDES, A. P. Simple termal reduction of graphene oxide. In: 20th International Symposium on Intercalation Compounds – ISIC2019, 2019, Campinas. 20th International Symposium on Intercalation Compounds – ISIC2019, 2019.
- (10) SALEEM, H.; HANEEF, M.; ABBASI, H. Y. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials chemistry and physics*, v. 204, p. 1-7, 2018. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020.
- (11) VIJAYAKUMAR, S.; LEE, S.; RYU, K. Hierarchical CuCo_2O_4 nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance. *Electrochimica acta*, v. 182, p. 979-986, 2015. doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.021.
- (12) SINGH, J.; KAUR, G.; RAWAT, M. A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its applications. *J. Bioelectron. Nanotechnol*, v. 1, n. 9, 2016.
- (13) LIANG, P.; WANG, F.; HU, Z. Controlled synthesis of ordered sandwich CuCo_2O_4 /reduced graphene oxide composites via layer-by-layer heteroassembly for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, v. 350, p. 627-636, 2018. doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.021.
- (14) VIJAYAKUMAR, S.; NAGAMUTHU, S.; RYU, K. CuCo_2O_4 flowers/Ni-foam architecture as a battery type positive electrode for high performance hybrid supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, v. 238, p. 99-106, 2017. doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.178

- (15) RUSLING, J. F.; SUIB, S. L. Characterizing materials with cyclic voltammetry. *Advanced Materials*, v. 6, n. 12, p. 922-930, 1994.
- (16) MAJIDI, M. R.; GHADERI, S. Facile fabrication and characterization of silver nanodendrimers supported by graphene nanosheets: a sensor for sensitive electrochemical determination of Imidacloprid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 792, p. 46-53, 2017. doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.028.
- (17) PYUN, S. Strategies of metal corrosion protection. *ChemTexts*, v. 7, n. 1, p. 2, 2020. doi.org/10.1007/s40828-020-00121-y.
- (18) LEI, W. et al. Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 183, p. 102-109, 2013. doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.118.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE/METAL OXIDE-BASED NANOCOMPOSITES AS SENSORS FOR PESTICIDE DETECTION IN WATER RESOURCES

ABSTRACT

This work aims to synthesize and characterize composites of reduced graphene oxide (RGO) and copper cobaltite (CuCo_2O_4) for application as an electrochemical sensor. Graphene oxide was synthesized using the modified Hummers' method and thermally reduced. RGO was added during the production of CuCo_2O_4 by hydrothermal synthesis, forming the RGO/ CuCo_2O_4 nanocomposite, which was deposited on a glassy carbon electrode (GCE) via drop casting. X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) analyses suggest that CuCo_2O_4 was deposited on the surface of RGO. Electrochemical tests revealed that the nanocomposite-modified electrode showed lower charge transfer resistance compared to CuCo_2O_4 in a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ medium. Initial tests indicated that the RGO and CuCo_2O_4 -modified electrode may be applicable for the detection of the pesticide imidacloprid. However, the RGO/ CuCo_2O_4 composite did not perform satisfactorily, highlighting the need for further modifications for its effective application.

Keywords: Electrochemical Sensors; Nanocomposites; Graphene; Imidacloprid.