

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Programa de Pós-Graduação em Química

ANA PAULA RUAS DE SOUZA

**Desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos
descartáveis para fins analíticos**

Versão corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
16/09/2015

ANA PAULA RUAS DE SOUZA

Desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos descartáveis para fins analíticos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador (a): Prof. Dr. Mauro Bertotti

São Paulo
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Souza, Ana Paula Ruas de
S729d Desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos descartáveis
para fins analíticos / Ana Paula Ruas de Souza. -- São Paulo,
2015.
134p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bertotti, Mauro

1. Métodos eletroanalíticos : Química analítica 2. Sensores
químicos I. T. II. Bertotti, Mauro, orientador.

543.0871 CDD

Aos meus amados pais, Eduardo e Cida.

Ao meu irmão, Marcio.

DEDICO

**Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti,
Pelos ensinamentos, paciência e confiança dispensados.**

DEDICO

AGRADECIMENTO(S)

A Deus.

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti, pela amizade, pela paciência, pela orientação e pela rica contribuição durante todo o desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes, pela amizade, por ter aceitado participar do Exame de Qualificação e pelos ensinamentos oferecidos neste trabalho e em outros trabalhos em colaboração.

À Profa. Dra. Sílvia Helena Pires Serrano, pela amizade, por ter aceitado participar do Exame de Qualificação e pelos ensinamentos oferecidos.

Ao Prof. Craig Banks, pelos ensinamentos durante os meses em Manchester/ Inglaterra e pela contribuição nesta tese.

À Profa. Susana Torresi, pelo trabalho em colaboração e por todo ensinamento.

À Profa. Denise Petri, pelo auxílio com a interpretação das imagens obtidas por AFM.

À Roselyn, pela amizade, pelo apoio, pelas risadas e momentos de descontração.

À Fabiana, pela amizade, pelos ensinamentos, pelos momentos de risada, pelas longas conversas e pelos trabalhos em colaboração.

À Profa. Lucia da UFABC, pelas amostras de água de rio e pela amizade.

Aos demais professores do Instituto de Química da USP pela amizade e pelos ensinamentos oferecidos.

Aos amigos do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (LSEME), Pollyana, Rosellyn, Lucas, Alex, Gabriel, Drochss, Maiara, Carla, pela convivência e ajuda.

Às “Meninas do Lab.” pela amizade incondicional, por todo o carinho, pelos abraços parceiros, pelos cafés no lab. e bloco 6, pelas risadas e pelo apoio.

À Nathalia Rodrigues, minha querida IC, pela paciência durante os meses de orientação a distância e durante os meses pré entrega de tese.

À Flavia e ao Arthur, meus ICs, pela paciência e por toda a contribuição no meu crescimento como co-orientadora.

À técnica Cristina, por toda a ajuda no laboratório e pelas longas conversas descontraídas.

Aos colegas de outros laboratórios, em especial ao Luís, pelo apoio com a construção da minha célula eletroquímica, pelas viagens maravilhosas para Congressos e pela amizade.

A todos os amigos e colegas do IQ-USP.

À minha família, pela paciência, convivência, amizade e pelo apoio incondicional.

Às amigas Nathally, Miriam, Daniela J., Daniela M., Leila, Luciana, Leopoldina, Paula pelos momentos descontraídos.

Ao Roberto, pela paciência e o carinho nestes últimos dias de elaboração da Tese.

A todos que, de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, à CAPES e à Pró-Reitoria de Pós Graduação da USP, pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

A principal meta da educação é criar homens que sejam capazes de fazer coisas novas, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam criadores, inventores, descobridores. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de criticar, verificar e não aceitar tudo que a elas se propõe. (Jean Piaget)

RESUMO

De Souza, A. P. R. **Desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos descartáveis para fins analíticos**. 2015. 134p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho trata do desenvolvimento de sensores eletroquímicos que possuam características descartáveis e ao uso destes dispositivos para a determinação de diferentes analitos em amostras biológicas, farmacêuticas e de interesse ambiental. O desenvolvimento e a aplicação dos sensores foram divididos em seis capítulos. O primeiro capítulo corresponde a fabricação de conjuntos de microeletrodos em suporte de CD-RW e placa fenolite utilizando impressão com tinta toner. Os conjuntos de microeletrodos foram fabricados por meio da deposição de duas máscaras de toner em um substrato de cobre ou ouro. Os eletrodos fabricados neste capítulo foram caracterizados e aplicados nos capítulos subsequentes.

Os resultados da aplicação do conjunto de microeletrodos de cobre (DCRM) foram descritos no segundo capítulo. Os dispositivos foram aplicados para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras de antisséptico bucal e clareadores dentais. As determinações foram realizadas em solução de tampão fosfato (pH 7.0) por meio da técnica de amperometria ($E = -0,2 \text{ V}$). Estes sensores foram também aplicados para determinação de ácido acetilsalicílico (AAS) em amostras farmacêuticas em solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por amperometria ($E = 0,6 \text{ V}$). A determinação de nitrato em amostra de água de rio foi realizada por amperometria ($E = -0,45 \text{ V}$) em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 2,0). Os resultados obtidos com o sensor demonstraram o sucesso das aplicações. As principais vantagens deste dispositivo dizem respeito à simplicidade de fabricação, baixo custo do equipamento e rapidez das análises.

A caracterização eletroquímica do sensor e a determinação de ciclopirox olamina em solução de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) utilizando o conjunto de microeletrodos de ouro (CD-RW) foi apresentada no terceiro capítulo. Os resultados obtidos mostraram que é possível realizar a determinação desta espécie de interesse em soluções oftalmológicas.

O desenvolvimento, a caracterização e aplicação de um novo conjunto de microeletrodos de ouro fabricados a partir da redução eletroquímica da 5-bromo-1,10-fenantrolina em solução de dimetilformaldemida (DMF) foi investida no quarto capítulo. A superfície foi bloqueada com um filme isolante de 1,10-fenantrolina e o sensor foi caracterizado como um conjunto de microeletrodos de ouro. O sensor foi aplicado para a determinação de peróxido de hidrogênio, nas condições descritas anteriormente a fim de avaliar a aplicabilidade deste dispositivo. Os resultados obtidos foram promissores.

A utilização de um eletrodo de microbanda impresso na configuração “*back-to-back*” foi descrita no quinto capítulo. A configuração faz uso da impressão de um novo eletrodo nas costas de um eletrodo impresso “tradicional”, aumentando com isso a sensibilidade do sensor. O eletrodo impresso na configuração “*back-to-back*” foi utilizado para a determinação de íons Pb(II) em amostras de água potável por meio da técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada e os resultados

obtidos foram concordantes com os encontrados utilizando espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado.

Os eletrodos de microbanda impressos na configuração “back-to-back” modificados com nanotubos de carbono para a determinação de capsaicina e dopamina e com ftalocianina de cobalto (II) para determinação de hidrazina foram investigados no sexto capítulo. Os resultados obtidos foram concordantes com aqueles descritos em outros trabalhos encontrados na literatura.

Palavras-chave: Conjunto de microeletrodos, eletrodos impressos, microbanda, configuração “*back-to-back*”, métodos eletroanalíticos e modificação eletroquímica.

ABSTRACT

De Souza, A. P. R. **Development of new disposable electrochemical sensors for analytical purposes.** 2015. 134 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents results on the fabrication of disposable electrochemical sensors and the use of such devices for the determination of different analytes in biological, pharmaceutical and environmental samples. The development and application of these sensors have been divided into six chapters. The first chapter describes the fabrication of a microelectrode ensemble (CD-RW) using ink toner. The sensor was fabricated by deposition of two toner pattern masks on copper and gold substrates. The electrodes fabricated according this procedure were characterized and applied in subsequent chapters.

The second chapter describes the use of a disposable copper random microarrays (DCRM) for the amperometric determination of three analytes: hydrogen peroxide in real samples (oral antiseptic and dental whitening) at -0.2 V in phosphate buffer (pH 7.0) solution, acetylsalicylic acid (ASA) in pharmaceutical formulations at 0.6 V in 0.10 mol L⁻¹ NaOH solution and nitrate in river samples at -0.45 V in a 0.10 mol L⁻¹ sodium sulfate solution (pH 2.0). The good results obtained with the DCRM demonstrated the successful application of this new sensor. The main advantages of the proposed manufacturing procedure are the simplicity, low cost of equipment and the high speed of production.

The third chapter presents results on the use of a gold random microarray (GRM) for the determination of ciclopirox olamine in 0.10 mol L⁻¹ Britton Robinson buffer solution (pH 5.0). Following the optimization of the experimental parameters, the proposed sensor presented excellent analytical properties for the amperometric detection of ciclopirox olamine at $+0.85$ V. The usefulness of the GRM sensor was confirmed by determining ciclopirox olamine in commercial products and the results obtained agreed well with those found by potentiometric titration and the labeled values.

The fourth chapter describes the fabrication of a random assembly of microelectrodes (RAMs) by electrochemical reduction of 5-bromo-1,10-phenanthroline in N,N-dimethylformamide (DMF), generating the 1,10-phenanthroline radical, which was covalently grafted on gold electrodes. After several potential cycles, the gold surface was partially blocked with an insulating film of 1,10-phenanthroline and the resulting modified electrode exhibited the characteristics of RAMs for the electrochemical reduction of the reversible probe 1,4-benzoquinone in DMF. This sensor was applied for hydrogen peroxide detection at -0.2 V in phosphate buffer (pH 7.0) solution.

The fifth chapter reports on the use of screen-printed back-to-back microband electroanalytical sensors for quantification of lead(II) ions in drinking water samples in 0.01 mol L⁻¹ HCl and the validation of the results by ICP-OES.

The sixth chapter shows results on the use of back-to-back screen-printed microband electrodes modified with single-walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine. The electroanalytical applications of this novel electrode configuration were exemplified towards the sensing of dopamine, capsaicin and hydrazine.

Keywords: random microelectrodes, Screen-printed electrode, microband, back-to-back configuration, electroanalytical methods and electrochemical modification.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Fenômenos de transporte de massa	21
1.2 Microeletrodos	23
1.2.1 Microeletrodo de disco	26
1.2.2 Microeletrodos de banda	28
1.2.3 Microeletrodo descartável	29
1.2.4 Conjunto e arranjo de microeletrodos	31
1.3 Eletrodos impressos	33
2. OBJETIVOS	36
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Reagentes	38
3.2 Instrumentação	39
3.3 Construção da célula eletroquímica utilizada nos Capítulos II e III.	40
3.4 Construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl utilizado nos Capítulos I, II e III.	42
3.5 Construção dos conjuntos descartáveis de microeletrodos utilizado nos Capítulos II e III.	42
3.6 Fabricação de microeletrodos de disco utilizados nos Capítulos I, II e III.	45
3.7 Construção do microeletrodo de banda utilizado no Capítulo V e VI.	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Capítulo I. Estudos Preliminares	48
4.1.1 Fabricação dos microeletrodos para uso em SECM	48

4.1.2	Fabricação de Macroeletrodos descartáveis	49
4.1.3	Fabricação de Microeletrodos descartáveis em superfície de ouro	51
4.2	Capítulo II. Conjunto de microeletrodos de cobre, DCRM.	61
4.2.1	Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodos de cobre	61
4.2.2	Aplicações Analíticas do conjunto de microeletrodos de cobre, DCRM	64
4.3	Capítulo III. Conjunto de microeletrodo de ouro, GAM	79
4.3.1	Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodo de ouro, GAM	79
4.3.2	Aplicação Analítica do Conjunto de microeletrodos de ouro, GAM	80
4.4	Capítulo IV: Fabricação do conjunto de microeletrodos de ouro modificados eletroquimicamente	90
4.4.1	Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodos de ouro modificados com 5-bromo-1,10-fenantrolina	90
4.4.2	Aplicação Analítica do conjunto de microeletrodos de ouro modificados com 5-bromo-1,10-fenantrolina	95
4.5	Capítulo V. Eletrodos de microbanda impressos com configuração “back-to-back”	97
4.5.1	Eletrodos de microbanda impressos na configuração “back-to-back”	97
4.5.2	Aplicação Analítica dos Eletrodos Impressos de Microbanda	98
4.6	Capítulo VI. Eletrodos de microbanda impressos na configuração “back-to-back” modificados com nanotubos de carbono ou ftalocianina de cobalto (II)	107
5.	Conclusões	116
6.	Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras

- Figura 1.** Regimes de difusão de um eletrodo de tamanho convencional (A) e de um microeletrodo (B) em tempos longos (Adaptada de (Ferreira, 2008)). 23
- Figura 2.** Geometria de microeletrodos e conjuntos de microeletrodos empregados na literatura: a) microdisco; b) microanel; c) arranjo de microdiscos; d) arranjo de microbanda e) microbanda; f) microcilindrico; g) microesfera; h) microhemisférico i) arranjo de fibras e j) arranjo interdigitado (Stulik, Amatore et al., 2000). ... 25
- Figura 3.** Esquema do processo de fabricação de um microeletrodo de disco utilizando um pipette puller. Etapa 1 processo térmico de selagem do vidro na fibra; Etapa 2: processo térmico e mecânico para afinamento do conjunto vidro e microfibras; Etapa 3: processo mecânico de divisão dos eletrodos e Etapa 4: contato elétrico externo (Castro, 2011). 27
- Figura 4.** Esquema dos Conjuntos/arranjos de microeletrodos. Difusão linear, formação da camada de difusão (A) ,Difusão radial, característica de microeletrodo (B), Sobreposição das camadas de difusão (C) e Alta sobreposição das camadas de difusão: difusão linear (D)(Davies e Compton, 2005). 32
- Figura 5.** Imagem ilustrativa do processo de “screen-printing” (Nascimento e Angnes, 1998). 34
- Figura 6.** Imagem esquemática de um eletrodo impresso ou serigrafado (A) eletrodo auxiliar, (W) eletrodo de trabalho, (R) eletrodo de referência e (C) contato elétrico. 34
- Figura 7.** Ilustração do eletrodos de microbanda impresso (A) e do eletrodo de microbanda impresso na configuração "back-to-back" (B)(De Souza, Foster et al., 2015). 35
- Figura 8.** A) Representação esquemática do conjunto de camadas de acrílico que constitui a célula eletroquímica; B) Imagem da célula eletroquímica após a colagem das placas de acrílico (espessura = 2,5 mm) juntamente com o conjunto de microeletrodos de cobre. 41
- Figura 9.** Imagem da célula eletroquímica acoplada aos três eletrodos. Eletrodo de trabalho (contato elétrico-vermelho), eletrodo de referência (contato elétrico-azul) e eletrodo auxiliar (contato elétrico-preto). 41
- Figura 10.** Etapas de fabricação do conjunto de microeletrodos de cobre contendo duas máscaras de toner. Passo 1: (A) o layout da máscara de toner para delimitar a área do conjunto de microeletrodos e (B) sensor após a transferência da primeira máscara de toner; Passo 2: (C) layout da imagem retangular com diferentes porcentagens de toner (90%) e (D) Sensor após a transferência da segunda máscara de toner. 44

Figura 11. Esquema do eletrodo de microbanda impresso.	47
Figura 12. Voltamograma registrado utilizando um microeletrodo de fibra de platina em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 0,01 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ . v: 50 mV s ⁻¹	48
Figura 13. Voltamogramas registrados utilizando um macroeletrodo descartável de ouro em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 0,015 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ . v: 50 mV s ⁻¹	50
Figura 14. Esquema da superfície do microeletrodo descartável (A) e imagem MEV, que mostra o poro formado após a impressão (B).....	51
Figura 15. Voltamogramas registrados utilizando um microeletrodo descartável de ouro (r = 40µm) em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 0,015 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ . v = 50 mV s ⁻¹	52
Figura 16. Esquema do procedimento de fabricação do microeletrodo descartável com duas camadas.....	53
Figura 17. Voltamogramas registrados utilizando uma superfície de ouro recoberta com uma camada de toner e a outra camada com: esmalte, goma, verniz ou zarcão. A solução utilizada foi de $K_3Fe(CN)_6$ 0,015 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ . v = 50 mV s ⁻¹	54
Figura 18. Voltamogramas registrados utilizando um microeletrodo descartável de ouro (r = 20µm) em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 0,015 mol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ . v = 50 mV s ⁻¹	55
Figura 19. Esquema Instrumental do Microscópio Eletroquímico de Varredura.	56
Figura 20. Curva de aproximação obtida com microeletrodo de Pt (r = 10 µm) em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 15 mmol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ para o substrato condutor. v = 10µm s ⁻¹	57
Figura 21. Imagens 2-D SECM obtidas com microeletrodo de Pt (r = 10 µm e RG = 10) registradas em uma superfície de ouro com recobrimento completo com duas camadas de toner (A), e com uma (B) e duas (C) camadas de toner, mas com área descoberta (microdisco). As imagens foram obtidas em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mmol L ⁻¹ e KCl 0.1 mol L ⁻¹	58
Figura 22. Valores de intensidade de corrente de pico (A e C), repetibilidade (quadrado) e reprodutibilidade (círculo) para as diferentes porcentagens de toner em superfície de (B) ouro e (D) cobre extraídos de voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mmol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ para ouro e MV ²⁺ 20 mmol L ⁻¹ e KCl 0,1 mol L ⁻¹ para cobre..	60
Figura 23. Imagens MEV: (A) superfície da placa de cobre, (B) conjunto de microeletrodos de cobre com 90% de recobrimento com toner, (C) e (D) imagens ampliadas dos microeletrodos.	62

- Figura 24.** A imagem (A) mostra voltamogramas cíclicos registrado em solução de MV^{2+} 20 $mmol L^{-1}$ e KCl 0,1 $mol L^{-1}$ com uma placa de cobre (a) e com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner (b). A imagem (B) mostra voltamogramas cíclicos registrados com um conjunto de microeletrodos de cobre em solução de MV^{2+} 20 $mmol L^{-1}$ e KCl 0,1 $mol L^{-1}$ (b) e em solução de KCl 0,1 $mol L^{-1}$ (c). $v = 50 mV s^{-1}$ 63
- Figura 25.** Voltamogramas cíclicos registrado em solução de MV^{2+} 20 $mmol L^{-1}$ + KCl 0,1 $mol L^{-1}$ com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner em diferentes velocidades de varredura. 64
- Figura 26.** Sinais amperométricos obtidos para adições de H_2O_2 usando eletrodo CDRM em um intervalo de concentração de 0,02 a 2,6 $mmol L^{-1}$ (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em tampão fosfato 0,1M (pH=7,0), $E = -0,2V$ vs. $Ag/AgCl$ (KCl sat.). 67
- Figura 27.** Voltamogramas cíclicos obtidos com conjunto de microeletrodos recobertos com toner em superfície de cobre em solução de $NaOH$ 0,1 $mol L^{-1}$ para adições de AAS na faixa de 2 – 9,3 $mmol L^{-1}$ (A) e curva analítica obtida por meio dos valores de corrente de pico extraída dos voltamogramas cíclicos (B). $v = 50 mV s^{-1}$ 70
- Figura 28.** Sinais amperométricos obtidos para adições de AAS em um intervalo de concentração de 10 (seta) a 400 $\mu mol L^{-1}$ (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em $NaOH$ 0,1M, $E = 0,6 V$ vs. $Ag/AgCl$ (KCl sat.). 71
- Figura 29.** Voltamogramas de pulso diferencial registrados com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner em solução de eletrólito suporte Na_2SO_4 0,1M (pH 2) (linha tracejada) e após adição de solução de $NaNO_3$ que resultou numa concentração final de 2mM (linha contínua), sendo (A) sem ativação e (B) com ativação da superfície de cobre. 74
- Figura 30.** Curva de calibração registrada com um conjunto de microeletrodos de cobre para sucessivas adições de solução de $NaNO_3$ em solução de Na_2SO_4 (pH 2) 0,1 $mol L^{-1}$ (A). A imagem (B) mostra a curva analítica. $E = -0,45 V$ vs $Ag / AgCl_{(sat. KCl)}$ 75
- Figura 31.** Respostas amperométricas obtidas com um conjunto de microeletrodos de cobre em solução de eletrólito suporte após adição de amostra do Rio Tamanduateí e sucessivas adições de solução padrão de $NaNO_3$ (A). A imagem (B) mostra a curva analítica. $E = -0,45V$ vs. $Ag / AgCl$ (KCl sat.). 76
- Figura 32.** Voltamogramas cíclicos (A) registrados em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 10 $mmol L^{-1}$ + KCl 0,1 $mol L^{-1}$ utilizando a superfície de ouro (CD-Rs) em tamanho convencional (a) e conjunto de microeletrodos de ouro (b). A imagem (B) mostra o item (b) ampliado. $v = 50 mV s^{-1}$ 80

Figura 33. Voltamogramas registrados em solução de tampão BR 0,1M (pH 2-12) (linha tracejada) e em presença de ciclopirox olamina 1 mmol L ⁻¹ (linha contínua).....	82
Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos com conjunto de microeletrodo de ouro em solução de tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 5) para adições de ciclopirox olamina na faixa de 0,8 a 2,2 mmol L ⁻¹ (A) e curva analítica obtida por meio dos valores de corrente de pico extraída dos voltamogramas cíclicos (B). v= 50 mV s ⁻¹	84
Figura 35. Curva de calibração obtida utilizando o conjunto de microeletrodos de ouro durante sucessivas adições de soluções de ciclopirox olamina em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 5)(A). A imagem (B) mostra a curva analítica. E = 0,85 V vs Ag / AgCl _(sat. KCl)	85
Figura 36. Respostas amperométricas obtidas com um conjunto de microeletrodos de ouro em solução do tampão BR (pH 5) para a amostra A e para sucessivas adições de solução padrão de ciclopirox olamina 0,1 mol L ⁻¹ . E = 0,85 V vs. Ag / AgCl (KCl sat.)(A). A imagem (B) mostra a curva analítica.	86
Figura 37. Voltamogramas cíclicos (1 (a), 2 (b), 20 (c) e 30 (d)) registrados com eletrodo de ouro modificado com 1,10- fenantrolina em solução de DMF contendo 0,1 M de n-Bu ₄ NPF ₆ e 51 mM de 5-bromo-1,10-fenantrolina (A). O painel B mostra voltamogramas cíclicos obtidos em solução de DMF contendo 0,1 M de n-Bu ₄ NPF ₆ e 1 mM de 1,4-benzoquinona antes da modificação (a), e após a modificação com 20 (b) e 30 (c) ciclos.	91
Figura 38. Imagens topográficas obtidas por MEV e AFM da superfície de Au antes (A e C, respectivamente) e depois (B e D, respectivamente) da modificação com filme de 1,10-fenantrolina (40 ciclos em DMF + n-Bu ₄ NPF ₆ + 0,1 mol L ⁻¹ contendo 5-bromo-1,10-fenantrolina 51 mmol L ⁻¹). Os painéis E (sem modificação) e F (com modificação) apresentam uma secção transversal da superfície de ouro obtida a partir da análise da imagem de AFM, sendo que a linha vermelha indica a altura da secção exposta no último painel.	94
Figura 39. Sinais amperométricos obtidos com conjunto de microeletrodo modificado com um filme de 1,10-fenantrolina para adições de H ₂ O ₂ em um intervalo de concentração de 0,6 a 21,5 mmol L ⁻¹ (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em tampão fosfato 0,1M (pH=7,0). E = 0,2V vs. Ag/AgCl (KCl sat.).	95
Figura 40. Voltamogramas de redissolução anódica obtidos em uma solução de HCl 0,02M (pH 1,7) na ausência (linha tracejada) e na presença (linha sólida) de ions Pb (II) na faixa de 5-110 µg L ⁻¹ e respectivas curvas de calibração (Os dados apresentados são uma média com as barras de erro) (N = 3). As Figuras A e C	

correspondem aos dados obtidos utilizando o bSPE e as Figuras B e D correspondem ao b ² SPE. Potencial e o tempo de deposição foram: -1,2 V e 30 segundos, respectivamente.	103
Figura 41. Relação entre a densidade de corrente e a concentração de íons Pb(II) numa solução de HCl 0,02 M (pH 1,7) utilizando o bSPE (quadrados) e b ² SPE (círculos). Potencial e tempo de deposição foram de: -1,2 V e 30 segundos, respectivamente.	104
Figura 42. Voltamogramas de redissolução anódica (A) registrados utilizando um eletrodo b ² SPE em amostra de água potável na ausência (linha tracejada) e presença de íons Pb(II) (linha sólida). A curva analítica (B) mostra os valores médios de corrente de pico e as respectivas barras de erros (N=3) obtidos a partir dos voltamogramas. Potencial e tempo de deposição foram: -1,2 V e 30 segundos, respectivamente.	106
Figura 43. Voltamogramas cíclicos registrados em solução de hexamino rutênio (III) 1 mM e KCl 0,1 M (A e B) e solução de ferrocianeto de potássio (II) 1 mM e KCl 0,1 M (C + D), utilizando o b-CNT-SPE (linha tracejada) e b ² -CNT-SPE (linha sólida) em velocidades de varredura de 5 mV s ⁻¹ (A + C) e 100 mV s ⁻¹ (B + D) (vs Ag / AgCl).	108
Figura 44. Voltamogramas cíclicos registrados com b-CNT-SPEs (linha tracejada) e b ² -CNT-SPEs (linha sólida) em solução de dopamina 50 µmol L ⁻¹ em tampão fosfato pH 7,4 (A) e curva analítica da DA para o intervalo de concentração de 5- 49,6 µM (B). v = 50mVs ⁻¹ (N = 3) (vs.Ag/AgCl).	111
Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de capsaicina 50 µmol L ⁻¹ em solução tampão de fosfato pH 1,25 (A) e as curvas analíticas da capsaicina (5-49,6 uM) (B) utilizando o b-CNT-SPE (linha tracejada e quadrados) e b ² -CNT-SPEs (linha sólida e círculos). v = 50 mV s ⁻¹ (N = 3) (vs Ag / AgCl).	113
Figura 46. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de hidrazina 100 µmol L ⁻¹ em tampão fosfato pH 7,4 (A) e a curva analítica que relaciona corrente de pico versus concentração de hidrazina (7,9-104 µM) (B) utilizando o b-CoPC-SPE (linha cinza e quadrados) e b ² -CoPC-SPEs (linha preta e círculos). v = 100 mV s ⁻¹ (N = 3) (vs Ag/AgCl).	114

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de concentração em % (m/m) de peróxido de hidrogênio em amostras reais de produtos de higiene bucal.....	68
Tabela 2. Valores de concentração de AAS em amostras de fármacos comerciais.....	72
Tabela 3. Resultados obtidos pelo método amperométrico (n = 3) para a determinação de nitrato em amostras dos Rios Tamandateí e Atibaia.	77
Tabela 4. Comparação entre os diferentes métodos para determinação de íons nitrato.	78
Tabela 5. Valores de Potencial inicial e final, para os pH de 2 a 12, obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados em solução de tampão BR 0,1M (n=3).....	82
Tabela 6. Valores de $E_{ciclopírox\ olamina}$, decaimento do sinal analítico e pH para medidas de ciclopírox olamina 1 mmol L ⁻¹ em solução de tampão BR 0,1 M.	83
Tabela 7. Resultados obtidos para a análise de ciclopírox olamina em produtos farmacêuticos utilizando métodos amperométricos e titulação (n = 3) e os valores encontrados para o teste de adição e recuperação. Valor rotulado de ciclopírox olamina para os dois fármacos = 10 mg mL ⁻¹	87
Tabela 8. Comparação dos métodos amperométricos com outros métodos.	88
Tabela 9. Comparação de alguns métodos eletroanalíticas para a determinação de íons Pb (II).	100

1.1 Fenômenos de transporte de massa

Os fenômenos de transporte de massa são de fundamental importância para a interpretação dos resultados obtidos por meio das técnicas voltamétricas. Os processos que ocorrem no eletrodo podem ser divididos em: a chegada do material eletroativo à superfície do eletrodo, a transferência de elétrons entre o material e o eletrodo, e a saída do produto da reação. A cinética destes três passos influencia na velocidade global de um processo de eletrodo. Há três modos de transporte de massa: convecção, migração e difusão (Brett e Brett, 1998; Wang, 2000).

A convecção é resultado da agitação da solução por um dispositivo mecânico ou, na ausência deste elemento externo, esta é causada pela diferença das densidades entre dois pontos em função de um gradiente de temperatura ou de concentração (Brett e Brett, 1998)

A migração é o movimento de partículas carregadas sob a ação de um campo elétrico. Este fenômeno complica a interpretação de resultados obtidos por voltametria e é vantajoso que seus efeitos sejam minimizados. Para tal, um excesso de eletrólito suporte que não interfira no processo de eletrodo é adicionado à solução (Wang, 2000).

A difusão é um movimento natural observado sempre que existe uma diferença de concentração do soluto, mais rigorosamente, quando houver uma diferença de potencial químico de uma dada espécie entre dois pontos em uma solução (Brett e Brett, 1998).

Em um processo de eletrodo, o gradiente de concentração é estabelecido quando há consumo da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Um caso particular acontece quando há obtenção de uma resposta de estado estacionário e, desta forma, os valores de corrente não variam com o tempo. A equação 1 a seguir descreve as condições no estado estacionário e este comportamento pode ser conseguido empregando-se microeletrodos de disco (Brett e Brett, 1998).

$$I_L = 4nFDcr \quad \text{(Equação 1) (Brett e Brett, 1998)}$$

Onde I_L é definido como corrente no estado estacionário, n número de elétrons, F constante de Faraday, D coeficiente de difusão da espécie eletroativa, c concentração da espécie eletroativa no seio da solução e r raio do microeletrodo.

Quando a geometria do eletrodo é aproximada para o modelo de um eletrodo plano de largura infinita com o fluxo de espécies eletroativas perpendicular ao plano do eletrodo, o fluxo de material é uniformemente distribuído em toda a área superficial do eletrodo e a concentração da espécie eletroativa atinge o valor da concentração no seio da solução em distâncias relativamente curtas, ou seja, a camada de difusão pode ser considerada muito fina. Entretanto, o fluxo de material não é uniforme quando se limita o tamanho do eletrodo. O fluxo na borda é diferente do fluxo nas regiões centrais do eletrodo e este fenômeno é conhecido como efeito de borda. Desta forma, existem dois casos limitantes que são mostrados na Figura 1. No caso da Figura 1A, tem-se o modelo em que a espessura da camada de difusão, δ , é menor que o raio do eletrodo, r , e, portanto, a difusão é planar e na Figura 1B, tem-se o caso em que a espessura da camada de difusão, δ , é maior que o raio do eletrodo, r , e a difusão apresentada é radial, ou seja, o efeito de borda é predominante (Ferreira, 2008).

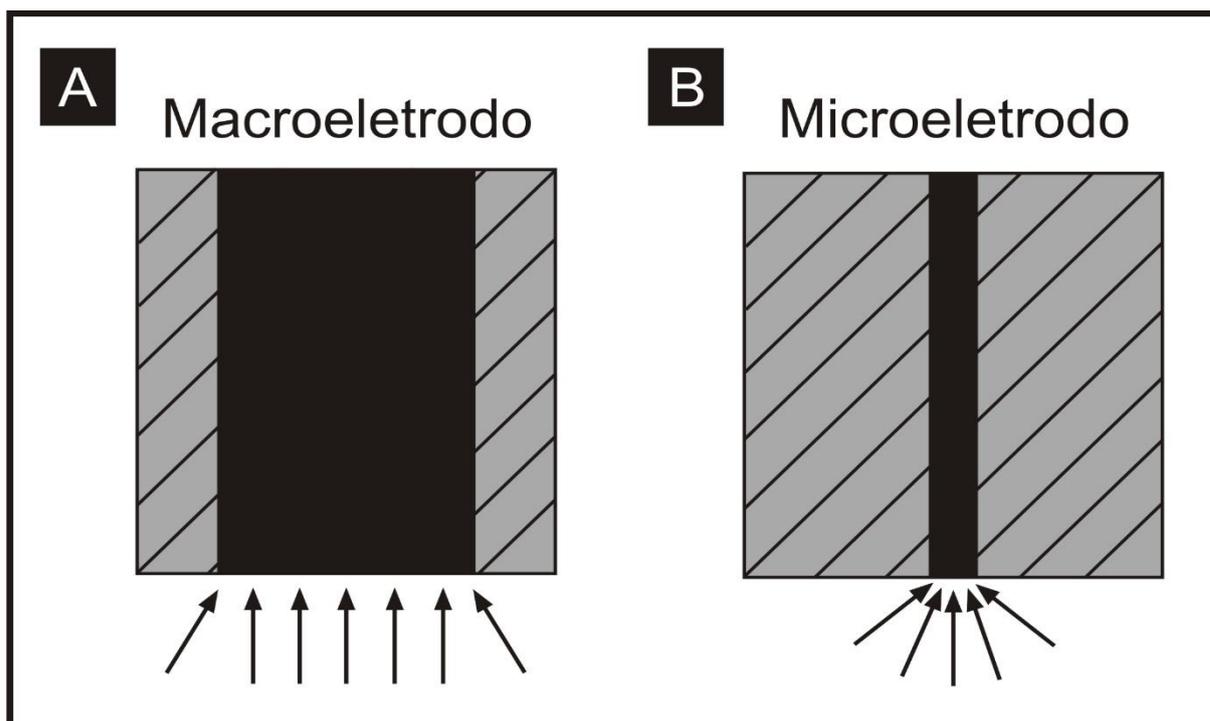


Figura 1. Regimes de difusão de um eletrodo de tamanho convencional (A) e de um microeletrodo (B) em tempos longos (Adaptada de (Ferreira, 2008)).

1.2 Microeletrodos

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos consiste em área de crescente interesse em função de algumas características favoráveis destes dispositivos. A portabilidade, seletividade, alta sensibilidade, ampla faixa linear, facilidade de automação, baixo custo, viabilidade de medições em campo, obtenção de dados em tempo real e principalmente a possibilidade de miniaturização são algumas das vantagens que fizeram estes dispositivos serem amplamente utilizados em áreas como eletroquímica e eletroanalítica (Correia, Mascaro *et al.*, 1995).

Na definição do termo “microeletrodo”, não somente fatores como tamanho e forma da superfície eletródica devem ser levados em consideração, mas também parâmetros temporais

da técnica eletroanalítica empregada, os quais governam a espessura da camada de difusão. Eletrodos de tamanho convencional ($r = 10^{-3}$ m) podem, sob certas condições experimentais, como tempos curtos, responder como microeletrodo. Entretanto, para que esse comportamento seja mantido em outras condições experimentais, é necessário que o eletrodo apresente tamanho substancialmente menor ($r = 10^{-6}$ m) (Paixão e Bertotti, 2009). Dessa forma, a definição de microeletrodo como eletrodo de tamanho micrométrico é arbitrária. Nesse sentido, a definição de microeletrodo pode ser mais abrangente e referir-se a qualquer eletrodo cuja dimensão, dentro de uma dada condição experimental, seja comparável ou menor que a da camada de difusão, δ (Stulik, Amatore *et al.*, 2000; Paixão e Bertotti, 2009). Sob essas condições, um perfil de estado estacionário ou pseudo estado estacionário (microeletrodos cilíndricos) é obtido. Eletrodos com estas características possuem um comportamento eletroquímico diferenciado, proporcionando voltamogramas com perfil sigmoideal referente ao estado estacionário. A obtenção do estado estacionário deve-se predominantemente ao transporte de massa mais eficiente nessas superfícies eletródicas, em que prevalece a difusão radial (Paixão e Bertotti, 2009).

Algumas características dos microeletrodos fazem com que estes sejam muito utilizados atualmente. Dentre estas características estão:

Queda ôhmica é reduzida devido à pequena área do eletrodo, tornando possível a realização de experimentos na ausência de eletrólito suporte ou em solventes orgânicos apolares (Correia, Mascaro *et al.*, 1995; Ferreira, 2008).

Baixa contribuição da corrente capacitiva, ou seja, a energia necessária para se carregar a dupla camada elétrica entre o eletrodo e a solução é insignificante devido à área diminuta do eletrodo. Como consequência, os microeletrodos exibem uma relação sinal-ruído bastante favorável (Correia, Mascaro *et al.*, 1995; Ferreira, 2008).

Alta eficiência do transporte de massa em processos de eletrodo, permitindo que condições de estado estacionário de corrente sejam rapidamente estabelecidas (Correia, Mascaro *et al.*, 1995; Ferreira, 2008).

Microeletrodos podem ser construídos facilmente e com custo relativamente baixo (Correia, Mascaro *et al.*, 1995; Ferreira, 2008).

Microeletrodos são sensores químicos, fabricados isoladamente ou em arranjos, possuindo as mais variadas configurações. A Figura 2 mostra diferentes geometrias para microeletrodos, as quais são mais encontradas na literatura (Stulik, Amatore *et al.*, 2000).

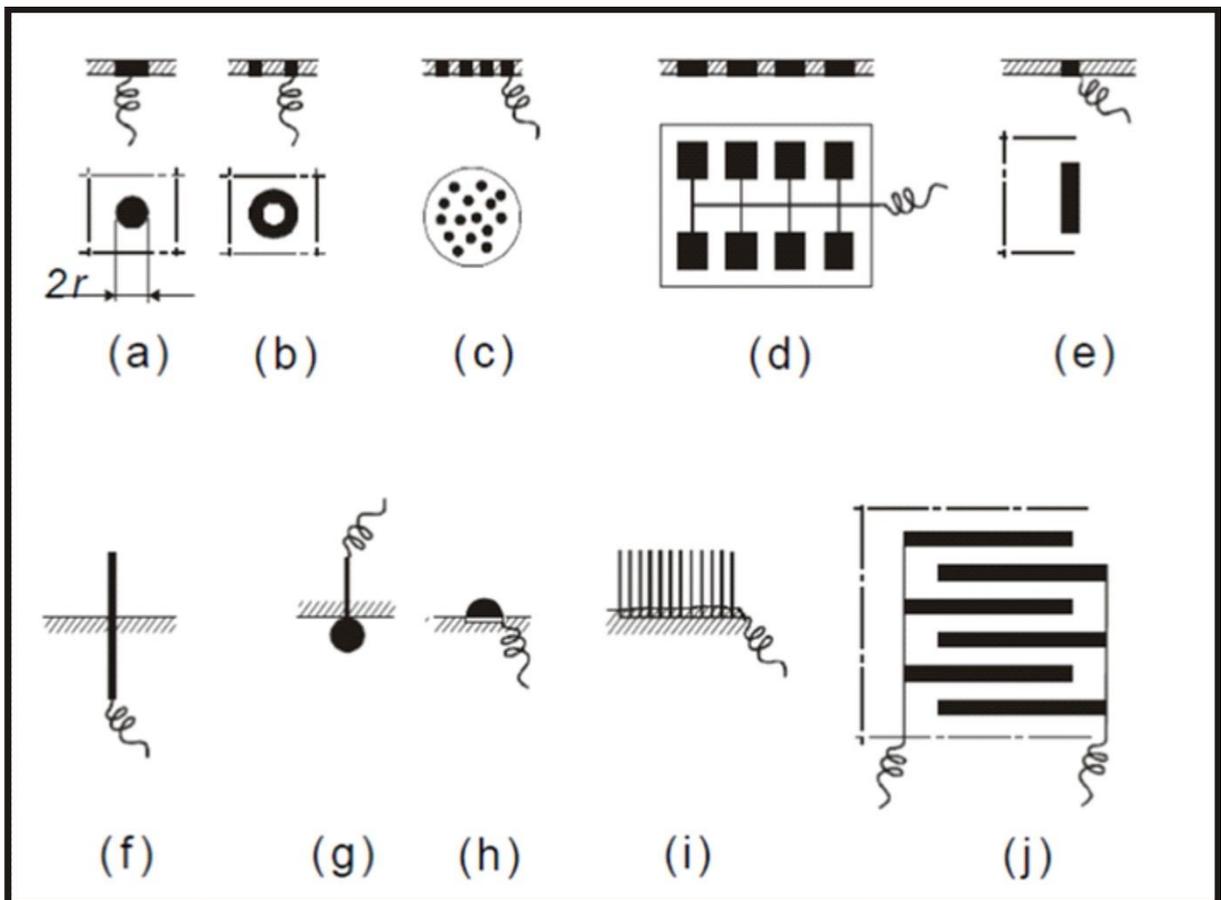


Figura 2. Geometria de microeletrodos e conjuntos de microeletrodos empregados na literatura: a) microdisco; b) microanel; c) arranjo de microdiscos; d) arranjo de microbanda e) microbanda; f) microcilindrico; g) microesfera; h) microhemisférico i) arranjo de fibras e j) arranjo interdigitado (Stulik, Amatore *et al.*, 2000).

No presente trabalho serão explorados os microeletrodos de disco e os de banda.

1.2.1 Microeletrodo de disco

Microeletrodos de discos são atualmente construídos por meio do processo de selagem que faz uso de capilares de vidro selados por meio de um equipamento conhecido como "*pipette puller*" (puxador de pipeta). Estes instrumentos funcionam à base de aquecimento do capilar de vidro com resistências elétricas ou por laser. Este último método possui vantagens, pois permite um controle mais apurado do aquecimento. Entretanto, trata-se de equipamentos de custo mais elevado do que o empregado para aquecimento elétrico. Nesse procedimento (Figura 3) de selagem, a microfibras é posicionada no centro de um capilar de vidro ao qual se pode aplicar vácuo para minimizar problemas posteriores oriundos de eventual presença de bolhas. Após a fixação do conjunto capilar/microfibras no instrumento, um programa de aquecimento controlado é elaborado em função do tipo de fibra e vidro utilizados. Normalmente nesse tipo de selagem, um primeiro programa de aquecimento é aplicado para selar o vidro na microfibras e um segundo programa de aquecimento, para esticar o vidro sobre a microfibras. Desta forma, a espessura da parede do isolante (vidro) é diminuída e abrem-se perspectivas para a miniaturização dos dispositivos fabricados. Neste sentido, cumpre ressaltar que microfibras do tipo *annealed*, mais moles do que as convencionais, podem ser afinadas utilizando-se um *pipette puller*. Nestas condições, microeletrodos de dimensões submicrométricas podem ser fabricados partindo-se de fibras de dimensões convencionais (com algumas dezenas de micrometros). Após a etapa 3 da Figura 3 pode ser realizado um corte do conjunto vidro e microfibras para exposição da área eletroativa. A possibilidade da construção de eletrodos de raios menores que o da microfibras de partida é interessante, já que um dos principais empecilhos

do processo de fabricação de eletrodos com raios menores que 10 μm é a manipulação da microfibras, muito dificultada sem a utilização de um microscópio (Paixão e Bertotti, 2009).

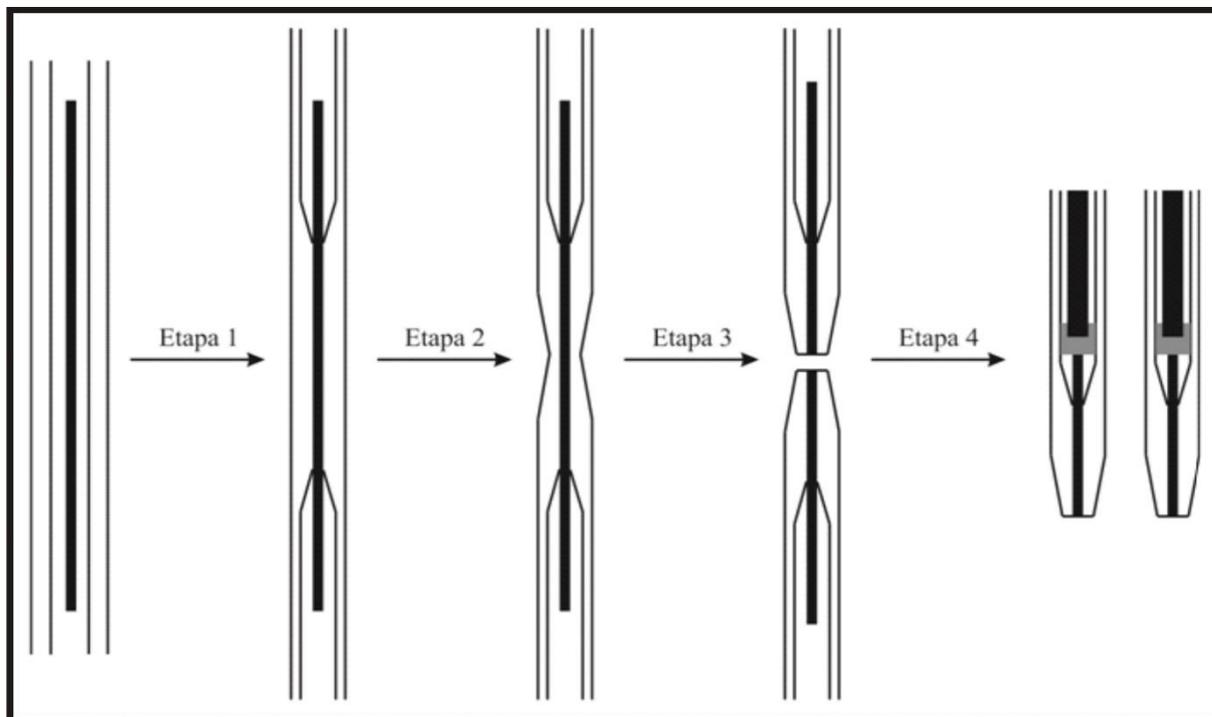


Figura 3. Esquema do processo de fabricação de um microeletrodo de disco utilizando um pipette puller. Etapa 1 processo térmico de selagem do vidro na fibra; Etapa 2: processo térmico e mecânico para afinamento do conjunto vidro e microfibras; Etapa 3: processo mecânico de divisão dos eletrodos e Etapa 4: contato elétrico externo (Castro, 2011).

Microeletrodos de disco podem ser fabricados por meio da técnica de selagem por aquecimento (De Souza, Lima *et al.*; Baldo, Daniele *et al.*, 1997; Baldo, Bragato *et al.*, 1998; Chang e Zen, 2006; Daniele, Baldo *et al.*, 2008; Paixão e Bertotti, 2009; Salles, De Souza *et al.*, 2009; Mezour, Morin *et al.*, 2011; Danis, Polcari *et al.*, 2015), “Screen-Printed” (Tieman, Igo *et al.*, 1991; Seddon, Shao *et al.*, 1994; Kadara, Jenkinson *et al.*, 2009b; Gomez-Mingot, Iniesta *et al.*, 2011; J. P. Metters, 2012; Metters, J. P., Tan, F. *et al.*, 2012; Niu, Lan *et al.*, 2013; Foster, Metters *et al.*, 2014), litografia (Schmueser, Walton *et al.*; Kokkinos, Economou *et al.*, 2008; Said, Twomey *et al.*, 2011; Jao, Franca *et al.*, 2015), dentre outras.

1.2.2 Microeletrodos de banda

Microeletrodos de banda possuem somente uma das dimensões em escala micrométrica, porém suas características difusionais associadas ao elevado transporte de massa são preservadas e conferem a este eletrodo voltamogramas com perfil sigmoidal (Paixão e Bertotti, 2009). É relevante ressaltar que nestes dispositivos as outras duas dimensões não são microscópicas, portanto os valores de intensidade de corrente obtidos com estes eletrodos são relativamente elevados. Uma característica importante de microeletrodos de banda diz respeito ao fato de não serem atingidas situações de estado estacionário em tempos curtos, como no caso das microesferas e dos microdiscos (Metters, Kadara *et al.*, 2012a; Metters, Randviir *et al.*, 2014). Um dos primeiros procedimentos empregados para a fabricação de microeletrodos de banda consistiu no encapsulamento de placas finas de ouro e platina preparadas por pulverização catódica. Após procedimento de polimento adequado, superfície constituída por uma banda de espessura definida foi exposta e obteve-se voltamograma com perfil sigmoidal característico de um microeletrodo para tempos longos (Morris, Franta *et al.*, 1987). Outros procedimentos para fabricação desse tipo de microeletrodo baseiam-se nas técnicas litográficas (Samuelsson, Armgarth *et al.*, 1991; Porat, Crooker *et al.*, 1997; Illa, Ordeig *et al.*, 2010), *screen-printed* (Honeychurch, Al-Berezanchi *et al.*, 2011; Metters, Kadara *et al.*, 2011; Metters, Kadara *et al.*, 2012a; 2013; Metters, Randviir *et al.*, 2014; De Souza, Foster *et al.*, 2015), entre outras descritas na literatura.

1.2.3 Microeletrodo descartável

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos com certas características específicas (aplicação em campo e de baixo custo) é uma das áreas que cresce mais rapidamente em Química Analítica. Em grande parte, o interesse nesse tipo de pesquisa deve-se à necessidade do desenvolvimento de metodologias analíticas cada vez mais sensíveis, seletivas e robustas para a quantificação de analitos de interesse presentes em matrizes complexas, como por exemplo, sangue e urina (Tudos, Besselink *et al.*, 2001). Devido à presença de inúmeras substâncias químicas neste tipo de amostras, problemas de envenenamento da superfície do eletrodo são muitas vezes observados. Nestes casos, recorre-se usualmente a processos de renovação da superfície do eletrodo com conseqüente aumento no tempo de análise.

Esse tipo de empecilho pode ser solucionado utilizando-se eletrodos descartáveis e, nos últimos anos, o interesse no desenvolvimento desses sensores vem aumentando consideravelmente (Horakova-Brazdilova, Fojtova *et al.*, 2008; Ke, Tseng *et al.*, 2008; Prasad, Muthuraman *et al.*, 2008; Priano, Gonzalez *et al.*, 2008). A construção de eletrodos descartáveis também chama a atenção em função da possibilidade de acoplamento a equipamentos para auto avaliação clínica, como é o caso da “fita” para o monitoramento de glicose utilizada por pacientes com diabetes (Sensors for Medicine and Science, 2008). Dessa forma, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos descartáveis pode gerar conhecimento não somente acadêmico, mas também de tecnologia aplicável para a melhoria do padrão de vida dos seres humanos.

Alguns pré-requisitos são necessários para a fabricação desse tipo de eletrodo e entre eles podem ser destacados: baixo custo, reprodutibilidade da área do eletrodo de trabalho e possibilidade de produção em larga escala. No momento, métodos baseados em eletrodos

impressos são os mais utilizados (Chin, Wu *et al.*, 2007; Ke, Tseng *et al.*, 2008; Prasad, Muthuraman *et al.*, 2008), mas estes geram dispositivos cujas respostas analíticas apresentam baixa reprodutibilidade e inviabilizam a produção e uso em larga escala. Esse problema deve-se a dois principais fatores: alta heterogeneidade da tinta utilizada e falta de reprodutibilidade do processo de impressão do eletrodo de trabalho.

Na literatura há relatos de estudos nos quais são utilizadas impressoras de jato de tinta (Setti, Fraleoni-Morgera *et al.*, 2004; Ebbens, Hutt *et al.*, 2006; Kordas, Mustonen *et al.*, 2006; Yoshioka e Jabbour, 2006; Cho, Parameswaran *et al.*, 2007; Ebbens, Hutt *et al.*, 2007; Mustonen, Kordas *et al.*, 2007; Wei, Ruan *et al.*, 2007; Venancio, Mattoso *et al.*, 2008) para a obtenção de melhor resolução da área dos eletrodos fabricados sobre diferentes substratos (por exemplo, CD-R de Au (Cho, Parameswaran *et al.*, 2007), filmes de Cu depositados sobre vidro (Ebbens, Hutt *et al.*, 2007) e eletrodo de ouro modificado com bismuto (Jothimuthu, Wilson *et al.*). Nestes casos, foi utilizada uma impressora de jato de tinta cujos cartuchos foram preenchidos com soluções contendo tíóis. Após a impressão do desenho desejado sobre os substratos, a área não recoberta pela tinta era corroída com solução apropriada. Vale salientar que o trabalho de Cho e colaboradores (Cho, Parameswaran *et al.*, 2007) demonstra a possibilidade de impressão direta de monocamadas de tíóis sobre a superfície de CD-R de Au sem necessidade de modificação da impressora ou corte do substrato para um tamanho específico, facilitando assim o processo de fabricação dos eletrodos.

Além dos trabalhos relatados anteriormente, uma nova metodologia para construção de um sensor de ouro descartável constituído por arranjos de microeletrodos (Richter, Munoz *et al.*, 2007). O procedimento empregado utiliza impressão com máscara de toner em diferentes porcentagens. Foram registrados voltamogramas com o dispositivo desenvolvido e estes apresentaram perfil sigmoidal como esperado, indicando que o transporte de massa ocorre por

difusão radial. Pela análise dos resultados concluiu-se que não há necessidade de agitação da solução durante as medidas e que a repetibilidade para o sinal voltamétrico de Cu(II) e Hg(II) foi maior que 99% (desvio padrão inferior a 1%), o que demonstra a excelente performance do dispositivo (Richter, Munoz *et al.*, 2007). Neste caso, o dispositivo apresenta características de conjunto de microeletrodos. A seção a seguir conceitua os arranjos ou conjuntos de microeletrodos.

1.2.4 Conjunto e arranjo de microeletrodos

Além da dificuldade de fabricação, microeletrodos individuais de pequenas dimensões apresentam uma desvantagem adicional relacionada à necessidade de monitoramento de correntes muito baixas, às vezes na escala de fA. Entretanto, ao se trabalhar com “ensembles” (conjuntos) e “arrays” (arranjos) de microeletrodos individuais, correntes significativamente mais altas podem ser obtidas se os dispositivos individuais forem interconectados (Paixão e Bertotti, 2009). Há algumas estratégias para a confecção de conjunto ou arranjo de microeletrodos de diferentes geometrias e a denominação (arranjo ou conjunto) dependerá do controle (arranjo = ordenado) ou não (conjunto = aleatório) da distância entre os microeletrodos (Paixão e Bertotti, 2009). Nestes casos, a distância entre os microeletrodos individuais consiste em aspecto importante, pois cálculos teóricos preveem que para microeletrodos de disco de raio a projetados de acordo com a configuração de arranjo, a interpenetração entre as camadas de difusão dos microeletrodos individuais ocorre desde que a distância entre os microeletrodos seja inferior a $6a$ (Paixão e Bertotti, 2009), Figura 4b. Caso a distância seja inferior a $6a$, será observada sobreposição das camadas de difusão dos microeletrodos individuais (Figura 4c)

ocasionando um transporte de massa por difusão linear (Figura 4d), o que acarretará num perfil voltamétrico característico de macroeletrodo.

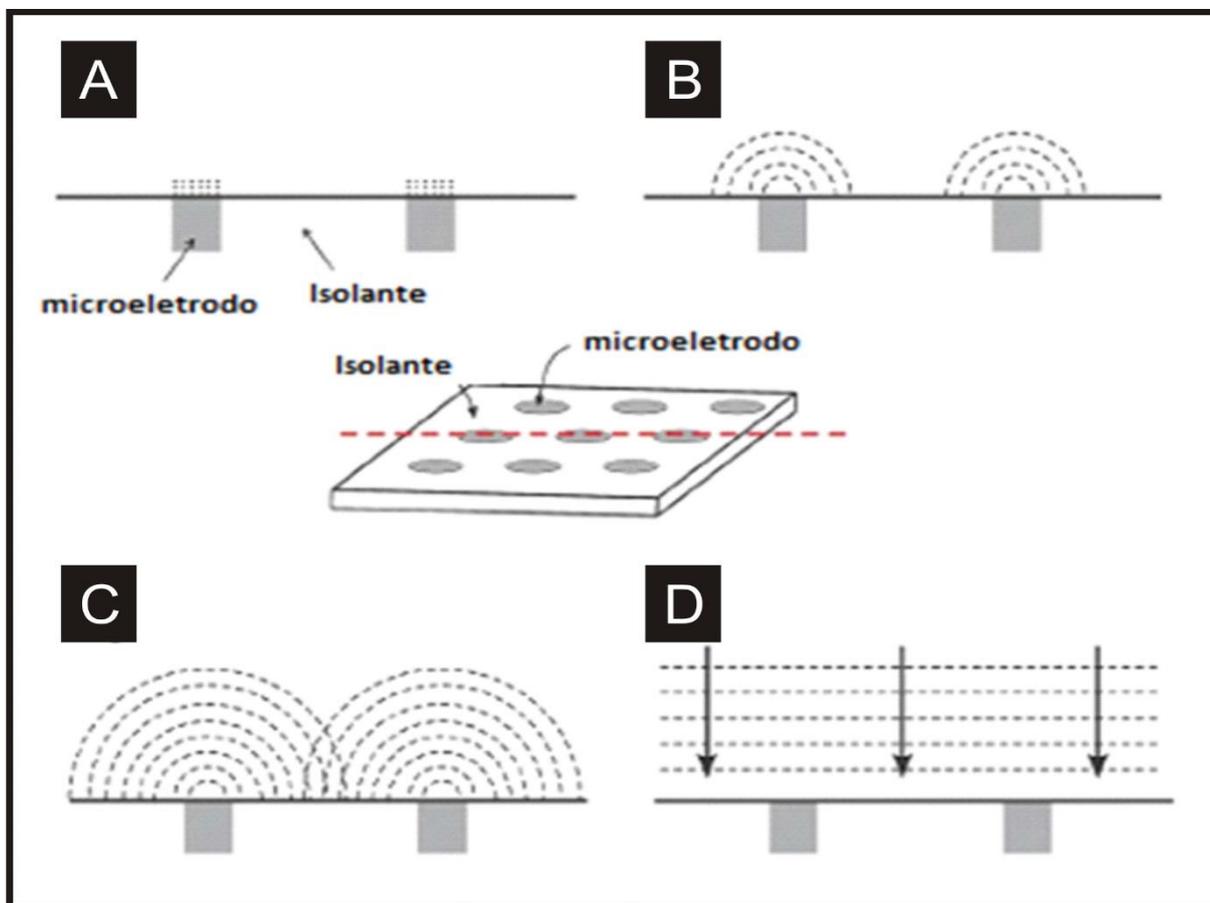


Figura 4. Esquema dos Conjuntos/arranjos de microeletrodos. Difusão linear, formação da camada de difusão (A), Difusão radial, característica de microeletrodo (B), Sobreposição das camadas de difusão (C) e Alta sobreposição das camadas de difusão: difusão linear (D) (Davies e Compton, 2005).

A literatura reporta alguns métodos de fabricação de conjunto e arranjo de microeletrodos, sendo alguns deles derivados da construção de microeletrodos individuais (Paixão e Bertotti, 2009). Dentre esses métodos, podem ser citados aqueles envolvendo técnicas de microfabricação, métodos mecânicos com fios e camadas de filmes finos de camadas metálicas, formação de compósitos, sonoquímica, utilização de moldes preparados por

nanomateriais e de líquidos iônicos, método de eletrodo impresso e máscaras de toner. Dentre os métodos citados anteriormente, serão descritos no presente trabalho a fabricação de conjuntos ou arranjos de microeletrodos por métodos impressos com tinta de carbono ou toner.

1.3 Eletrodos impressos

Os sensores eletroquímicos impressos/serigrafados apresentam um alto potencial de implementação no campo industrial devido à possibilidade de produção em massa, sensibilidade, reprodutibilidade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez. Destas vantagens, destacam-se o baixo custo e facilidade de uso, determinantes no desenvolvimento de versões comercializáveis para o público em geral (Kadara, Jenkinson *et al.*, 2009b; Tan, Metters *et al.*, 2013; Foster, Metters *et al.*, 2014; Metters, Randviir *et al.*, 2014).

O Eletrodo Impresso (EI), "Screen-Printed Electrode", é constituído por um filme depositado sobre um suporte inerte, geralmente de PVC ou cerâmica de alumina. Em geral, este filme é parcialmente coberto por uma segunda camada de um isolante para definir uma área de contato elétrico numa extremidade e outra área que serve como a superfície do eletrodo na outra extremidade (Nascimento e Angnes, 1998; Kadara, Jenkinson *et al.*, 2009a; Metters, Kadara *et al.*, 2012a).

O processo de "screen-printing" consiste basicamente em forçar a tinta a passar através de uma tela para ser depositada sobre um substrato plano. O desenho definido pelas partes abertas da tela é reproduzido no substrato e gera a forma do eletrodo. Uma combinação do uso sucessivo de diferentes telas e diferentes tintas é normalmente utilizada na preparação dos

eletrodos. Em geral, a etapa final de impressão consiste na aplicação de uma camada parcial de um isolante para definir uma área a ser usada como contato elétrico numa extremidade e outra área para ser a superfície do eletrodo na outra extremidade (Nascimento e Angnes, 1998). A Figura 5 ilustra o procedimento de preparação dos EIs.

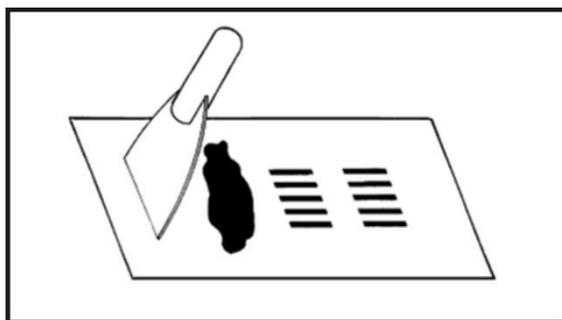


Figura 5. Imagem ilustrativa do processo de “screen-printing” (Nascimento e Angnes, 1998).

A Figura 6 mostra um desenho esquemático do aspecto final de um sensor eletroquímico impresso ou serigrafado.

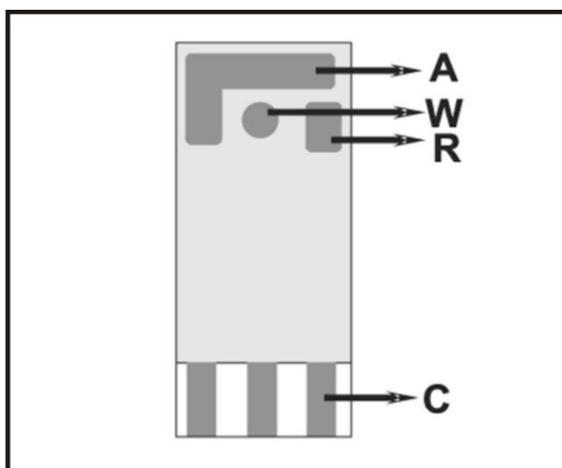


Figura 6. Imagem esquemática de um eletrodo impresso ou serigrafado (A) eletrodo auxiliar, (W) eletrodo de trabalho, (R) eletrodo de referência e (C) contato elétrico.

As etapas básicas da confecção de um EI são a preparação ou seleção da tinta, seleção da tela, impressão, secagem e cura. O processo é repetido para as camadas sucessivas.

Recentemente, introduziu-se o conceito de configuração do eletrodo serigrafado ou impresso “*back-to-back*”, que consiste em dois eletrodos impressos, fisicamente isolados, posicionados de costas um para o outro. Os eletrodos “*back-to-back*” apresentam dois eletrodos conectados conjuntamente, permitindo assim que num mesmo suporte sejam obtidos dois eletrodos. Esta abordagem utiliza a parte de trás do suporte de plástico, geralmente desprezada nos sensores impressos, convertendo este "espaço morto" em um sensor eletroquímico, resultando com isso em uma melhoria no desempenho analítico. A Figura 7 mostra o conceito de eletrodos de microbanda impresso (Figura 7A) e eletrodos de microbanda impresso na configuração “*back-to-back*” (Figura 7B).

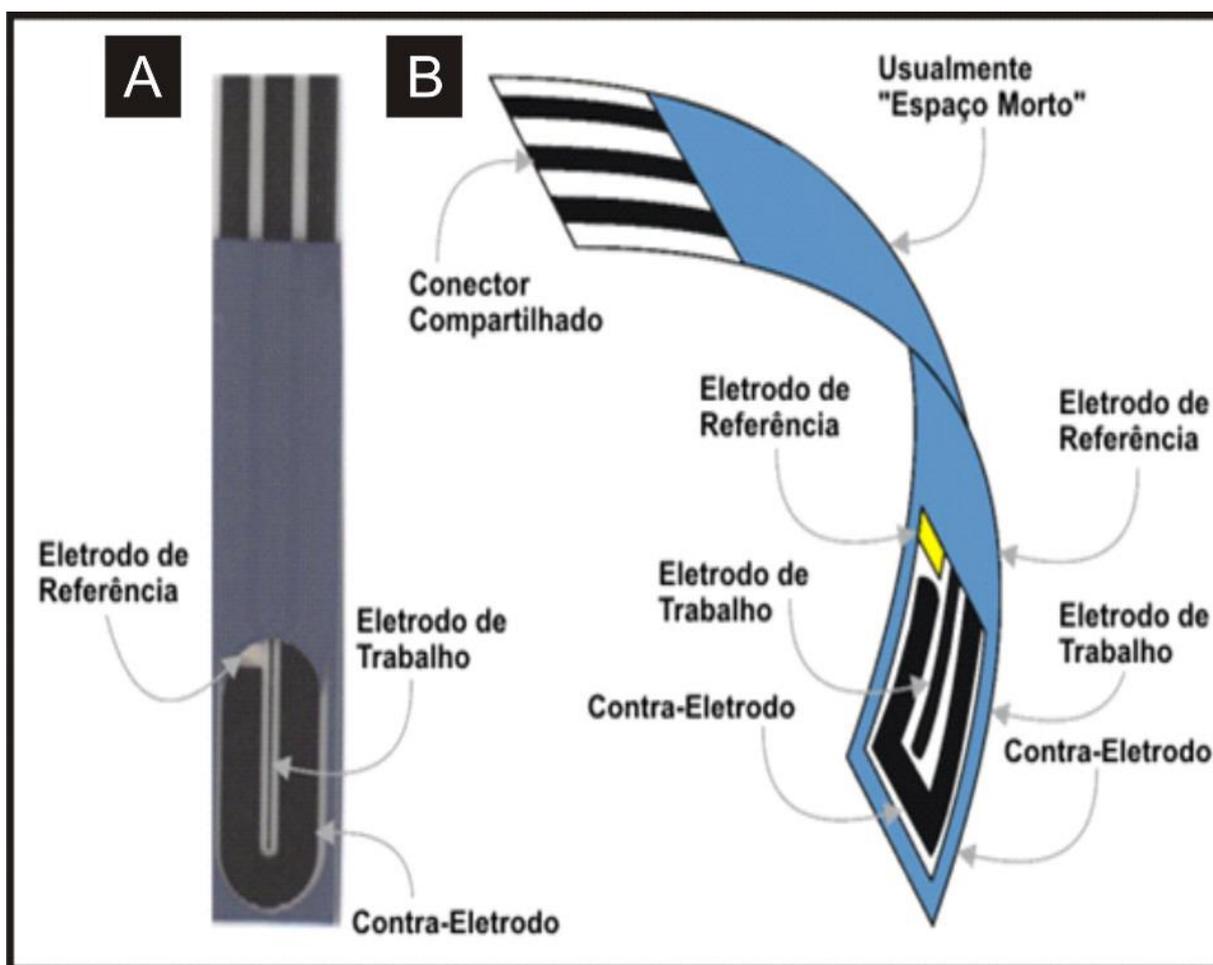


Figura 7. Ilustração do eletrodos de microbanda impresso (A) e do eletrodo de microbanda impresso na configuração "back-to-back" (B)(De Souza, Foster et al., 2015).

2. OBJETIVOS

Desenvolver novos sensores eletroquímicos que possuam características descartáveis e aplicá-los para a determinação de diferentes analitos em amostras biológicas, farmacêuticas e de interesse ambiental.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo I. Aprimorar a fabricação de conjuntos de microeletrodos em suporte de CD-RW e placa fenolite.

Capítulo II. Caracterizar o sensor eletroquímico e realizar algumas determinações de interesse analítico (análise de AAS, nitrato e peróxido de hidrogênio) para os conjuntos de microeletrodos de cobre a fim de demonstrar o grande potencial comercial do dispositivo.

Capítulo III. Caracterizar o dispositivo utilizado e realizar a determinação do fármaco ciclopirox olamina utilizando o conjunto de microeletrodos de ouro.

Capítulo IV. Desenvolver, caracterizar e aplicar um novo conjunto de microeletrodos de ouro fabricados a partir da imobilização de 1,10-fenantrolina na superfície do eletrodo.

Capítulo V. Caracterizar e utilizar um eletrodo de microbanda impresso na configuração “*back-to-back*” para a determinação de Pb(II).

Capítulo VI. Caracterizar e utilizar um eletrodo de microbanda impresso na configuração “*back-to-back*” modificado com nanotubos de carbono para determinação de capsaicina e dopamina e com ftalocianina de cobalto (II) para determinação de hidrazina.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Todas as soluções utilizadas nos procedimentos experimentais foram preparadas a partir de reagentes de grau de pureza analítica dissolvidos em água desionizada (processada em sistema Nanopure Infinity, Barnstead 18 MΩ cm). Os reagentes utilizados foram hexacianoferrato de potássio ($K_3Fe(CN)_6$), cloreto de potássio (KCl), metil viologênio (MV^{2+}), sulfato de sódio, ciclopirox olamina (CO), hidróxido de sódio, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido acético, acetato de sódio, nitrato de sódio, dopamina (DA), nitrato de chumbo (II), ácido clorídrico, hidrazina (HI), Capsaicina (CA), ácido acetilsalicílico (AAS) e peróxido de hidrogênio.

A solução tampão Britton-Robinson (tampão BR) foi preparada a partir da mistura de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ formada pelos ácidos acético, bórico e fosfórico. O pH de 2,0 a 7,0 foi ajustado pela adição de quantidade suficiente de solução de NaOH 2 mol L^{-1} .

A solução oftalmológica que contém ciclopirox olamina foi adquirida em uma farmácia comum. Durante as análises amperométricas, foram transferidos $200 \mu\text{L}$ da amostra de solução oftalmológica contendo ciclopirox olamina para $2,0 \text{ mL}$ de solução de tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0) contida na célula eletroquímica descrita no item 3.3.

3.2 Instrumentação

Todos os procedimentos experimentais foram realizados em um *bipotenciostato autolab* PGSTAT 30 (Ecochemie) conectado a um computador, empregando uma célula eletroquímica com sistema de três eletrodos (eletrodos de trabalho, referência e auxiliar).

A *análise potenciométrica* da ciclopirox olamina na amostra de fármaco foi realizada segundo a metodologia descrita na Farmacopéia (Convention, 2009). A amostra de ciclopirox olamina foi dissolvida em 2 mL de metanol e foi avolumada para 40 mL com água desionizada. A mistura foi titulada com a solução padrão de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O volume do ponto de equivalência foi utilizado para o cálculo da concentração do analito de interesse.

As imagens obtidas por meio do *Microscópio de Força Atômica* (AFM) foram obtidas usando um sistema de imagem molecular PicoSPM-LE, a frequência de ressonância foi um pouco abaixo 294 kHz com cantilever operando em modo de contato intermitente (AAC mode) para medir a topografia e a rugosidade da superfície de Au/eletrodo de ITO e 1,10-fenantrolina/Au/eletrodo de ITO.

Imagens dos filmes de 1,10-fenantrolina depositados em eletrodos de Au/e em ITO foram obtidas com um *Microscópio Eletrônico de Varredura* (MEV, JSM-7401F, JEOL).

As determinações de íons chumbo utilizando a *Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado* (ICP-OES) indutivamente foram realizadas utilizando a Thermo Scientific DUO iCAP 6300 ICP Spectrometer.

Os experimentos usando *Microscópio Eletroquímico de Varredura* (SECM) foram realizados em solução de ferricianeto de potássio 1 mmol L^{-1} em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um microeletrodo de platina com diâmetro de $10 \text{ }\mu\text{m}$ como ponta de prova, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um fio de platina como contra-eletrodo. Primeiramente, foram obtidas

as curvas de aproximação para um substrato de ouro não polarizado, um substrato isolante e, posteriormente, com o substrato de ouro polarizado. Experimentos nas superfícies de ouro contendo pequenas partes recobertas com um isolante (toner) foram realizados da mesma maneira. Por meio das curvas de aproximação foi possível determinar a distância limite entre o microeletrodo e o substrato para que não ocorresse a quebra da ponta de prova e na qual pudessem ser obtidas informações sobre a topografia da superfície. Essa distância deve corresponder à posição na qual a corrente medida aumenta ou diminui entre 10 % e 25% da corrente obtida em regiões afastadas do substrato. Mantida a posição no eixo z, varia-se seguidamente a posição do microeletrodo nas posições y e x a velocidades controladas. A imagem obtida ao final do experimento correspondeu ao relevo da superfície contendo a parte isolante sobre a superfície de ouro.

3.3 Construção da célula eletroquímica utilizada nos Capítulos I, II e III.

A célula eletroquímica em acrílico ($V = 3 \text{ mL}$) foi confeccionada utilizando equipamento a laser de CO_2 (Gravograph Industrie International modelo L- Solution 100), e o dispositivo foi desenhado empregando o programa Corel Draw 12 (Corel Corporation – versão 12.0.0.-2003) no Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica - LAIA. A célula foi projetada com o intuito de selar e delimitar a área do eletrodo de trabalho (sensor descartável), como pode ser visto nas fotos apresentadas na Figura 8.

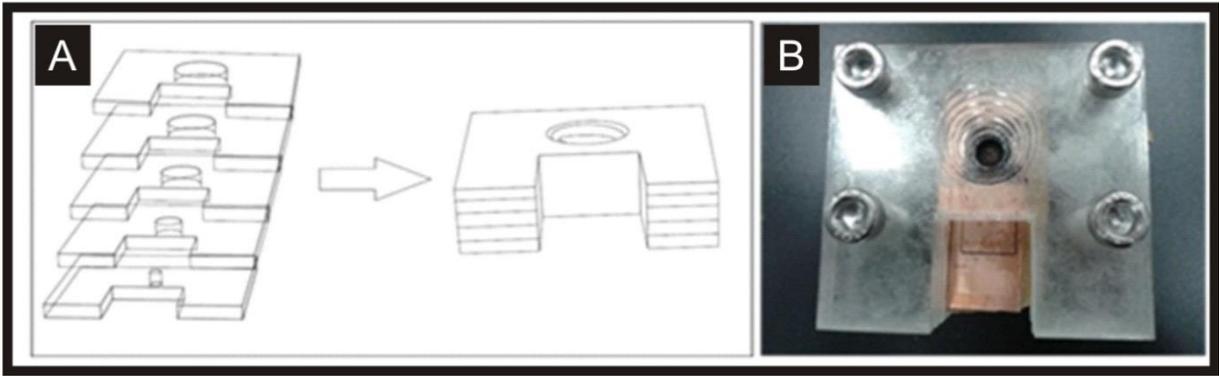


Figura 8. A) Representação esquemática do conjunto de camadas de acrílico que constitui a célula eletroquímica; B) Imagem da célula eletroquímica após a colagem das placas de acrílico (espessura = 2,5 mm) juntamente com o conjunto de microeletrodos de cobre.

A Figura 9 mostra a célula eletroquímica acoplada aos eletrodos de trabalho, referência e auxiliar.

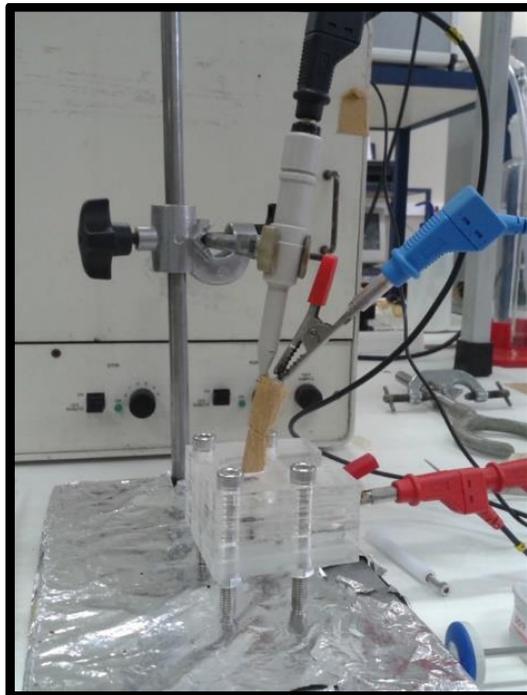


Figura 9. Imagem da célula eletroquímica acoplada aos três eletrodos. Eletrodo de trabalho (contato elétrico-vermelho), eletrodo de referência (contato elétrico-azul) e eletrodo auxiliar (contato elétrico-preto).

3.4 Construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl utilizado nos Capítulos I.

Um fio de prata de aproximadamente 1 mm de diâmetro foi utilizado para a construção do eletrodo de Ag/AgCl. Este fio foi polido com lixa d'água 600. Em seguida, foi depositado AgCl sobre o fio de prata mantendo um potencial constante por 10 segundos em uma solução saturada de KCl utilizando um eletrodo de Ag/AgCl comercial como referência e um eletrodo de platina como auxiliar. A seguir o fio foi introduzido em ponteira plástica de pipeta contendo uma solução saturada de KCl e na extremidade inferior da ponteira de plástico foi fixado sob pressão um pedaço de separador de baterias com objetivo de permitir o contato eletrolítico. Os eletrodos de referência fabricados foram testados medindo-se o potencial contra um eletrodo de referência comercial.

3.5 Construção dos conjuntos descartáveis de microeletrodos utilizado nos Capítulos II e III.

O conjunto de microeletrodos com área reprodutível foi fabricado usando duas máscaras de toner. O layout das máscaras de toner foi projetado utilizando um software gráfico CorelDraw X5. As máscaras foram impressas com o auxílio de uma impressora HP LaserJet em papéis adesivos de etiqueta [30]. A primeira máscara de toner foi utilizada para delimitar a área do disco (2 mm de diâmetro) e a segunda máscara de toner (com uma porcentagem diferente de toner preto) foi usada para definir a distribuição irregular de microeletrodos, como mostrado na Figura 10. As máscaras de toner foram transferidas por aquecimento para uma

placa metálica de cobre ou de ouro (com diâmetro de 10 mm e largura de 25 mm) durante 600 segundos com auxílio de uma prensa térmica. A temperatura de transferência foi otimizada e os estudos indicaram que com valores superiores a 120°C houve uma expansão substancial do toner, impedindo a formação dos microeletrodos. Conseqüentemente, os dispositivos foram fabricados à temperatura de 120°C.

No caso do substrato de cobre, a placa “fenolite” foi previamente limpa utilizando ácido nítrico (10% v / v) e água destilada. Para a determinação de nitrato, a etapa de pré tratamento da superfície de cobre foi realizada antes da transferência das camadas de toner.

No caso do substrato de ouro (CD-RW), a camada polimérica foi removida da superfície de ouro utilizando ácido nítrico concentrado e água destilada.

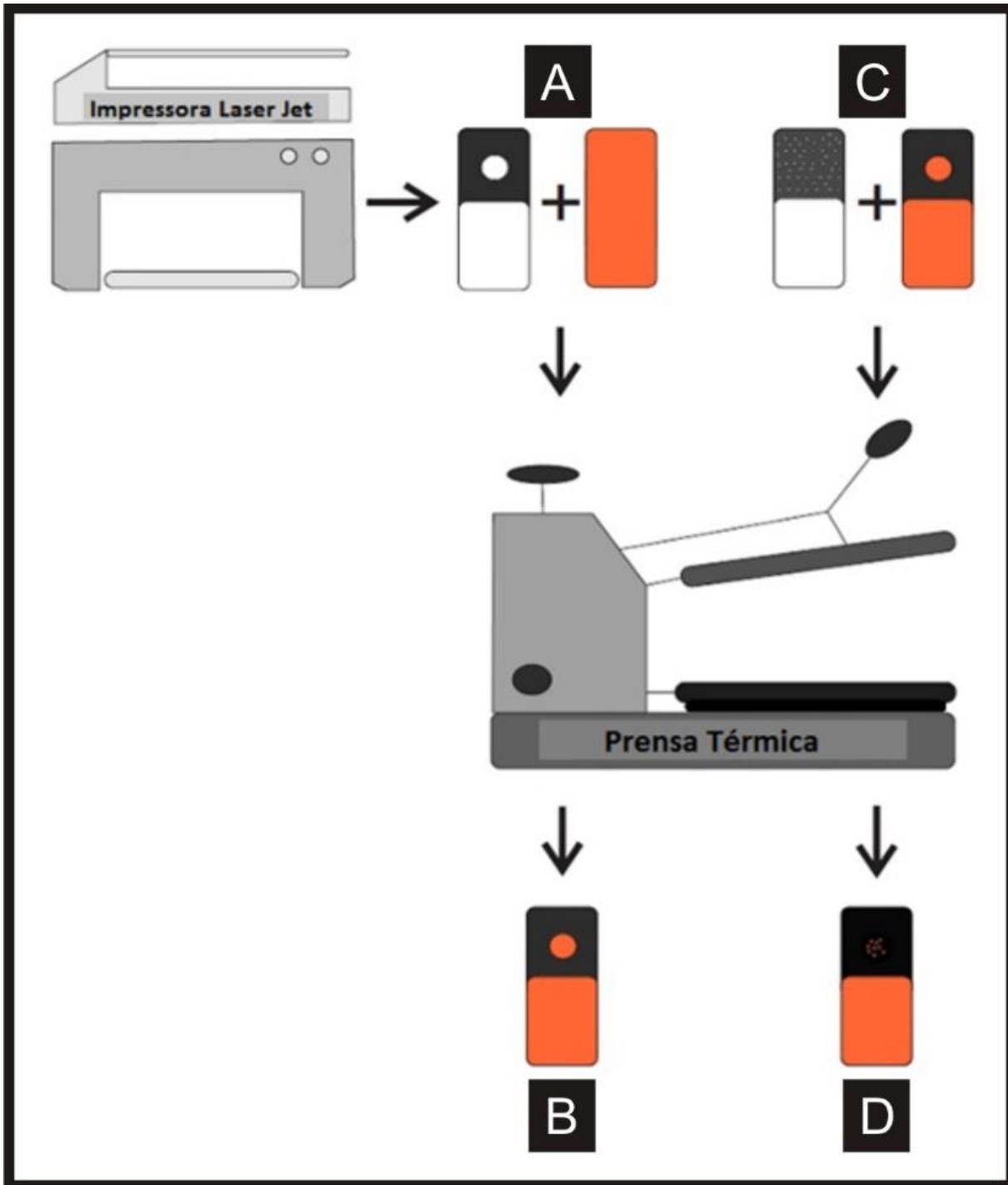


Figura 10. Etapas de fabricação do conjunto de microeletrodos de cobre contendo duas máscaras de toner. Passo 1: (A) o layout da máscara de toner para delimitar a área do conjunto de microeletrodos e (B) sensor após a transferência da primeira máscara de toner; Passo 2: (C) layout da imagem retangular com diferentes porcentagens de toner (90%) e (D) Sensor após a transferência da segunda máscara de toner.

3.6 Fabricação de microeletrodos de disco utilizados nos Capítulos I, II e III.

Na fabricação dos microeletrodos empregou-se o equipamento Flaming/Brown Micropipette Puller modelo P-97 (Sutter Instrument Company®). Capilares de vidro borossilicato (Sutter Instrument Company®) foram utilizados para a fabricação dos microdispositivos. Os capilares tinham as seguintes dimensões: diâmetro externo de 1,5 mm, diâmetro interno de 0,86 mm e comprimento de 15 cm. Utilizaram-se microfibras (Alfa Aesar®) de ouro e platina com diferentes dimensões. Para a medida da resistência elétrica dos dispositivos foi utilizado um multímetro digital modelo IK1500A (Icel). Foi empregada uma bomba a vácuo modelo NOF-650 (New Pump) para a fabricação dos microeletrodos. A Figura 3 (Introdução) mostra as etapas do procedimento de fabricação. Para visualização da área ativa dos microdispositivos foi utilizado um microscópio óptico NI 150 High Intensity Illuminator (Nikon Instruments Inc.). As medidas eletroquímicas foram realizadas em um bipotenciostato da Autolab PGSTAT 30 (EcoChemie), conectado a um computador e utilizando o software GPES 4.9. Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada, sendo o eletrodo de trabalho um microeletrodo, o eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl(sat) e o eletrodo auxiliar um fio de platina.

3.7 Construção do microeletrodo de banda utilizado no Capítulo V e VI.

Todas as determinações analíticas realizadas nos capítulos V e VI do presente trabalho foram realizadas utilizando um Eletrodo de Microbanda Impresso (bSPE), constituído por um eletrodo de trabalho de carbono-grafite (100 µm de diâmetro e 20 mm de comprimento), um contra-eletrodo de carbono-grafite e um eletrodo de referência de Ag / AgCl (Smith, Foster *et al.*, 2014). Estes bSPEs foram fabricados no laboratório utilizando uma máquina de serigrafia microDEK 1760RS (DEK, Weymouth, Reino Unido) com desenhos de estêncil apropriados. Uma tinta de carbono- grafite (Código do Produto: C2000802P2; Gwent Materiais Eletrônicos Ltd, UK) foi empregada na impressão da primeira tela na superfície de uma película flexível de poliéster (Autostat, 250 µm de espessura). Esta camada foi mantida numa estufa com ventilação a 60°C durante 30 minutos. A camada confeccionada anteriormente define o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo de carbono-grafite, como mostra a Figura 11, além de definir as largas bandas de carbono que serão utilizadas como contato elétrico entre o adaptador e o potenciostato com o objetivo de melhorar a reprodutibilidade e a estabilidade eletroquímica do eletrodo (F. E. Galdino, 2015). Em seguida, o eletrodo de referência de prata / cloreto de prata foi incluído por impressão utilizando uma pasta de Ag / AgCl (Código do Produto: C2040308P2; Gwent Materiais Eletrônicos Ltd, UK) sobre o substrato de plástico. Por último, uma tinta dielétrica (tinta não condutora) (Código do Produto: D2070423D5; Gwent Materiais Eletrônicos Ltd, UK) foi impressa para cobrir as áreas que não correspondem aos eletrodos e ao contato elétrico, conforme visto na Figura 11 (cor cinza). Depois deste procedimento, foi realizado novamente o procedimento de cura a 60°C durante 30 minutos. Após estas etapas, o sensor eletroquímico está pronto para uso.

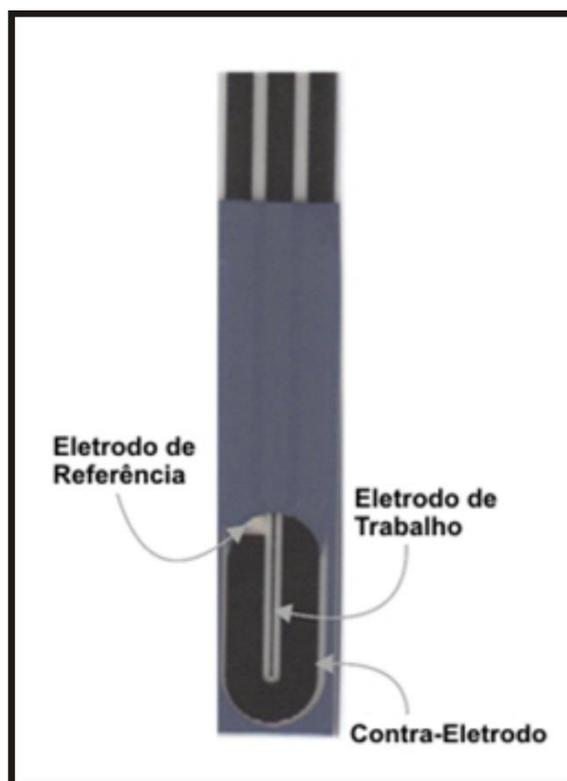


Figura 11. Esquema do eletrodo de microbanda impresso.

Os eletrodos de microbanda impressos na configuração “back to back” (b^2 SPE) seguem a mesma metodologia apresentada anteriormente, com o diferencial de que o procedimento é realizado em ambos os lados do suporte flexível de poliéster. Os eletrodos podem também ser modificados com ftalocianina de cobalto (II) (CoPC) com a tinta de carbono-grafite e o mediador CoPC (Product code: C2030408P3; Gwent Electronic Materials Ltd, UK) ou com nanotubos de carbono (SWCNT) utilizando a tinta SWCNT (Product Code: VC100, South West NanoTechnologies, Norman, USA). Deste ponto em diante, o CoPC e eletrodos SWCNT microbanda será indicada como b-CoPC-SPE e b^2 -CNT-SPE. A mesma notação será aplicada no decorrer do Capítulo V, ou seja, quando os eletrodos são produzidos “back-to-back” um sobrescrito “2” é introduzido. Assim, no caso de o eletrodo de microbanda (bSPE) ser fabricado na configuração “back-to-back”, usa-se a denominação b^2 SPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Capítulo I. Estudos Preliminares

4.1.1 Fabricação dos microeletrodos para uso em SECM

A etapa inicial do presente trabalho foi a construção dos microeletrodos, conforme descrito na parte experimental. Os eletrodos construídos foram de fibra de Pt e os seus perfis voltamétricos foram registrados em solução de ferricianeto de potássio. O perfil voltamétrico referente ao microeletrodo construído encontra-se na Figura 12.

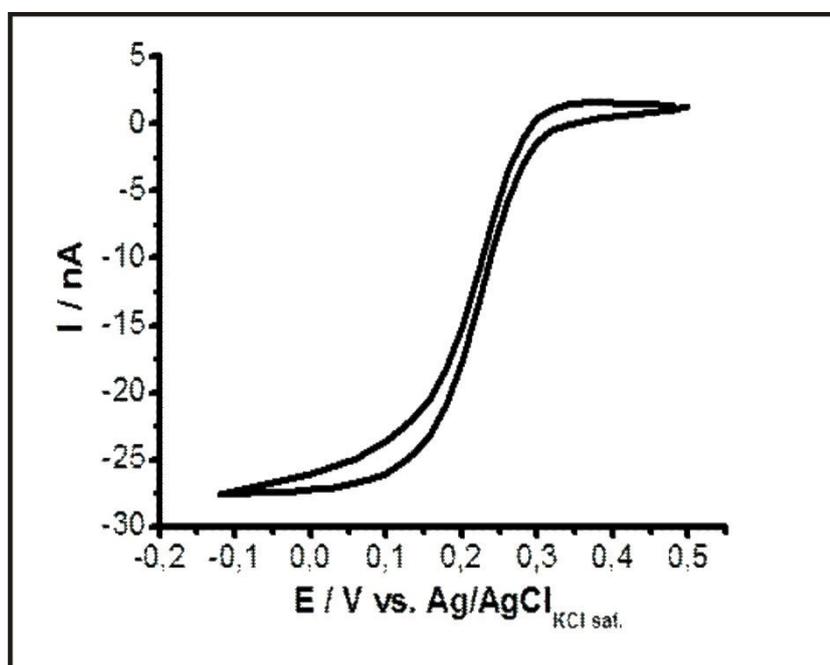


Figura 12. Voltamograma registrado utilizando um microeletrodo de fibra de platina em solução de $K_3Fe(CN)_6$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. v : 50 mV s^{-1} .

Pela equação 1, usada para definir a corrente limite em microeletrodos de disco, mostrada na Introdução, é possível calcular o raio do microeletrodo. Substituindo as variáveis, o valor calculado do raio do microeletrodo é aproximadamente 10 μm . Este microeletrodo foi utilizado em outros estudos descritos neste trabalho utilizando SECM.

4.1.2 Fabricação de Macroeletrodos descartáveis

A construção de eletrodos descartáveis de tamanho convencional foi primordial para a familiarização com o software, Corel Draw, utilizado para desenhar os eletrodos.

O software utilizado possibilita a configuração do desenho do eletrodo com discos de diâmetros definidos.

Os macroeletrodos projetados são posteriormente impressos e transferidos por aquecimento para a superfície condutora (CD-RW de ouro) (Angnes, Richter *et al.*, 2000). O esquema de fabricação dos eletrodos descartáveis encontra-se na Figura 10.

Os voltamogramas obtidos utilizando o macroeletrodo descartável confeccionado a partir de CD-RW de ouro encontram-se na Figura 13.

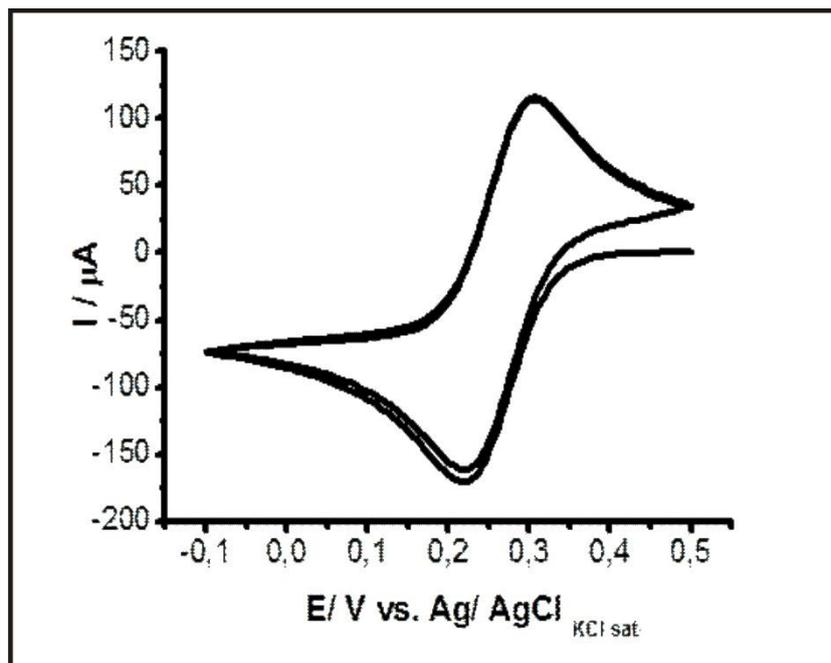


Figura 13. Voltamogramas registrados utilizando um macroeletrodo descartável de ouro em solução de $K_3Fe(CN)_6$ $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. v : 50 mV s^{-1} .

Ao analisar o perfil voltamétrico mostrado na Figura 13, é possível obter o valor de corrente de pico (I_p), da ordem de $100 \mu\text{A}$. O valor de I_p encontrado, por meio do voltamograma cíclico obtido com o macroeletrodo confeccionado é aproximadamente 15 vezes maior que o de outros trabalhos descritos na literatura (Angnes, Richter *et al.*, 2000; Lowinsohn, Richter *et al.*, 2006), nos quais utiliza-se o mesmo método de fabricação e trabalha-se com eletrodos de mesma dimensão e concentração similar da solução de hexacianoferrato (III) de potássio. O aumento considerável da corrente em relação àquelas encontradas na literatura deve-se ao recobrimento não homogêneo da superfície do eletrodo, que será melhor discutido no próximo item deste capítulo. O perfil voltamétrico observado está de acordo com o perfil obtido utilizando eletrodos de tamanho convencional, para os quais o transporte de massa é governado por difusão planar.

4.1.3 Fabricação de Microeletrodos descartáveis em superfície de ouro

A construção com êxito dos macroeletrodos descartáveis e a familiarização com o software possibilitaram a próxima etapa do presente trabalho, que consiste na confecção de microeletrodos descartáveis de ouro. A priori, o interesse do presente trabalho era o desenvolvimento de uma metodologia para fabricação de microeletrodo descartável com tamanho pré-estabelecido através do software. Inúmeras tentativas foram realizadas, sem êxito, para construção de um microeletrodo descartável (raio do microdisco = 40 μm). Isso pode ser devido à transferência não uniforme do toner. O fato de a transferência não ser uniforme ocasiona a formação de poros, visíveis apenas ao microscópio, que respondem como um conjunto de microeletrodos. A Figura 14 mostra por meio de esquema os poros e um microdisco.

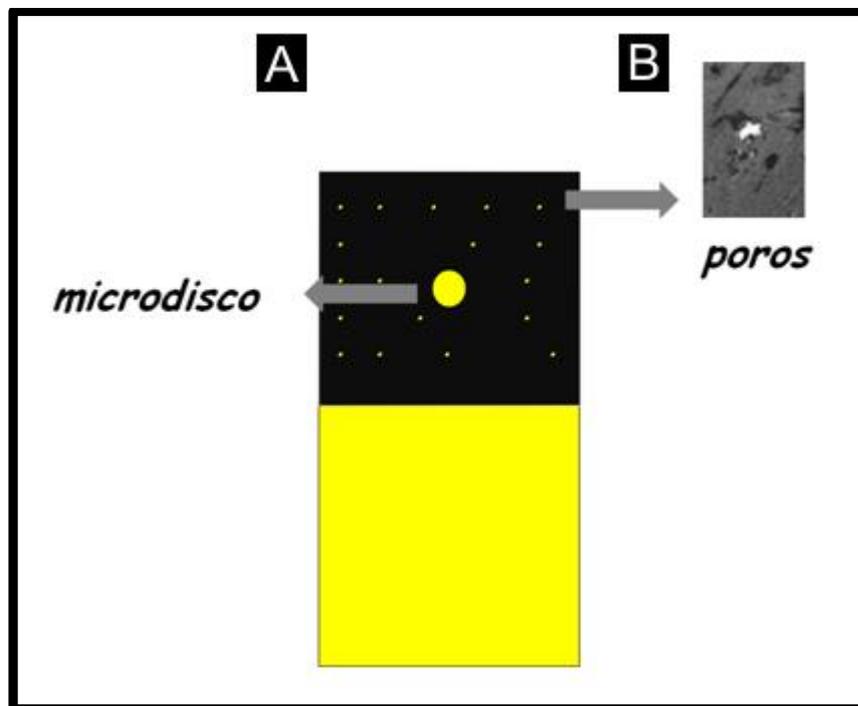


Figura 14. Esquema da superfície do microeletrodo descartável (A) e imagem MEV, que mostra o poro formado após a impressão (B).

O perfil sigmoidal obtido encontra-se na Figura 15.

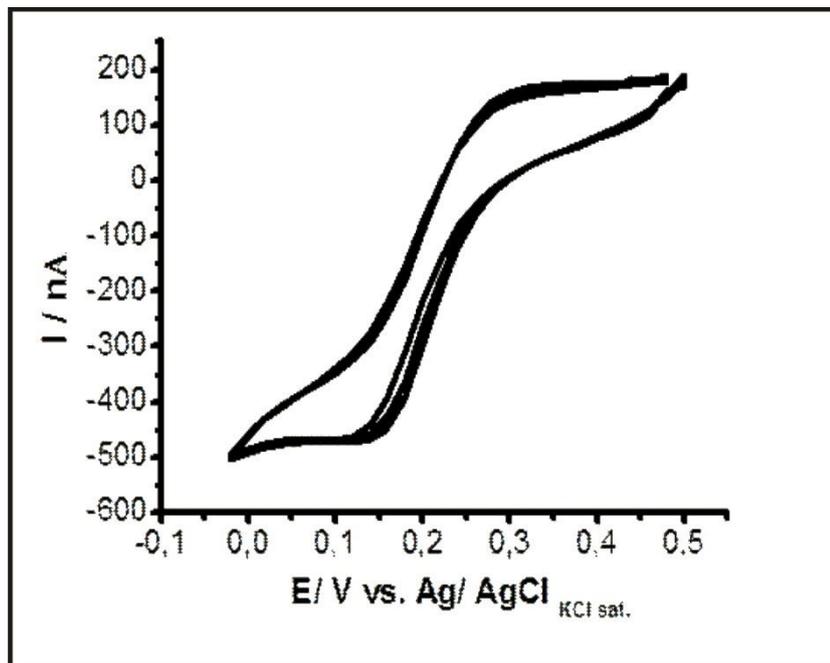


Figura 15. Voltamogramas registrados utilizando um microeletrodo descartável de ouro ($r = 40\mu\text{m}$) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 15 mostra o perfil voltamétrico obtido para o microeletrodo construído, com o qual se pode observar um alto valor de corrente comparado aos encontrados para microeletrodos de tamanho semelhante. Após o cálculo do raio do microeletrodo, utilizando a equação 1, constatou-se que o raio real do microeletrodo é $180 \mu\text{m}$. Este valor demonstra a existência de poros na superfície do toner que respondem como microeletrodos. Os poros, ocasionados pela não homogeneidade do recobrimento com toner são reportados na literatura, por exemplo no trabalho de Lowinsohn e col. (Lowinsohn, Richter *et al.*, 2006). Neste trabalho, os autores utilizaram o artifício de preencher os poros com esmalte de unha.

Com o intuito de minimizar a quantidade de poros na superfície do toner, foram otimizados os seguintes parâmetros: tempo e temperatura de aquecimento utilizados na transferência do toner. Os tempos variaram de 1 a 15 minutos. Valores superiores a 10 min.

danificaram a superfície de ouro. O tempo escolhido foi de 10 min. Em relação à temperatura de aquecimento, os valores avaliados variaram de 100 a 240 °C. Os valores de temperatura superiores a 120°C danificaram a superfície, portanto o valor escolhido foi de 120°C. Os voltamogramas registrados com os microeletrodos construídos com os parâmetros otimizados geraram valores de correntes limites com as quais foram calculados os raios. Os raios calculados apresentaram diminuição significativa, aproximadamente de 50% em relação ao raio calculado de 180 µm.

Através dos resultados anteriormente apresentados foi possível inferir que uma camada de recobrimento com toner não foi suficiente para o isolamento da superfície. A próxima etapa do presente trabalho foi a otimização de diferentes materiais utilizados para isolar a superfície de ouro que não foi coberta pelo toner. Os materiais estudados para aplicação sobre a camada de toner foram: esmalte de unha, goma e verniz utilizados em trabalhos artesanais e zarcão utilizado em construção. A Figura 16 esquematiza o procedimento de aplicação do material.

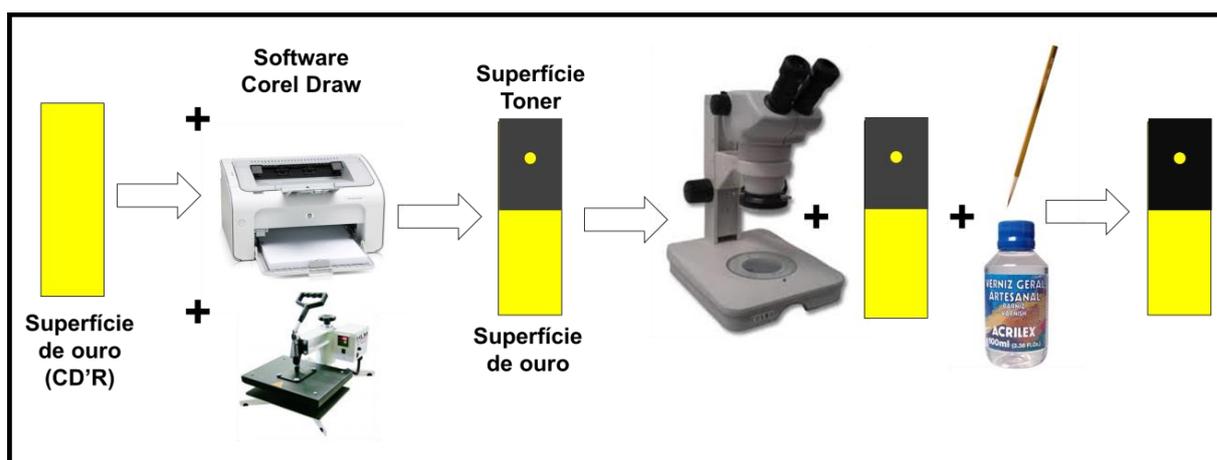


Figura 16. Esquema do procedimento de fabricação do microeletrodo descartável com duas camadas.

A Figura 17 mostra os voltamogramas registrados em solução de hexacianoferrato de potássio para os eletrodos recobertos com diferentes materiais.

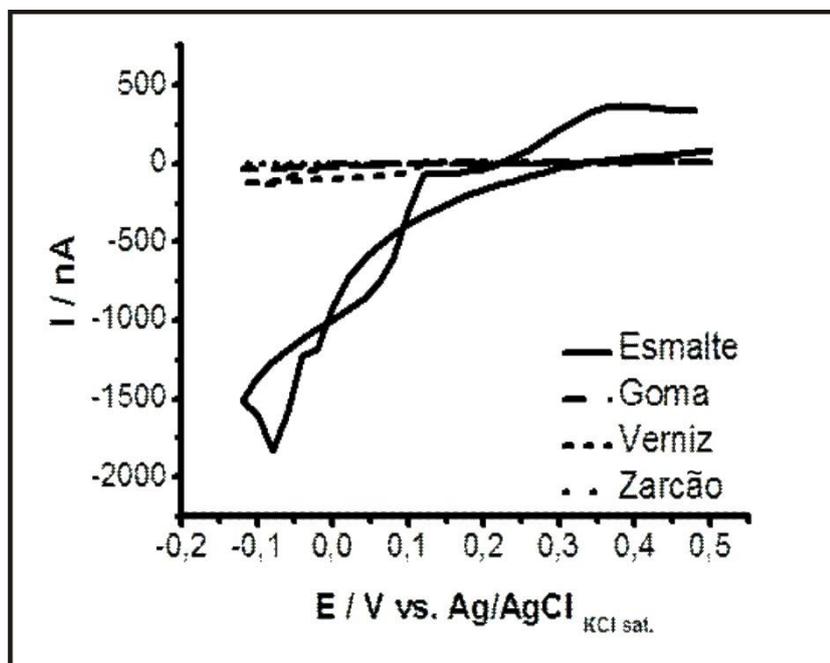


Figura 17. Voltamogramas registrados utilizando uma superfície de ouro recoberta com uma camada de toner e a outra camada com: esmalte, goma, verniz ou zarcão. A solução utilizada foi de $K_3Fe(CN)_6$ $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O material que proporcionou menor valor de corrente limite, ou seja, maior isolamento da superfície foi escolhido. O material definido para estudos futuros foi o verniz. Na Figura 18 pode-se observar o voltamograma registrado com microeletrodo de ouro ($r = 20 \mu\text{m}$) fabricado com uma camada de toner e uma camada de verniz.

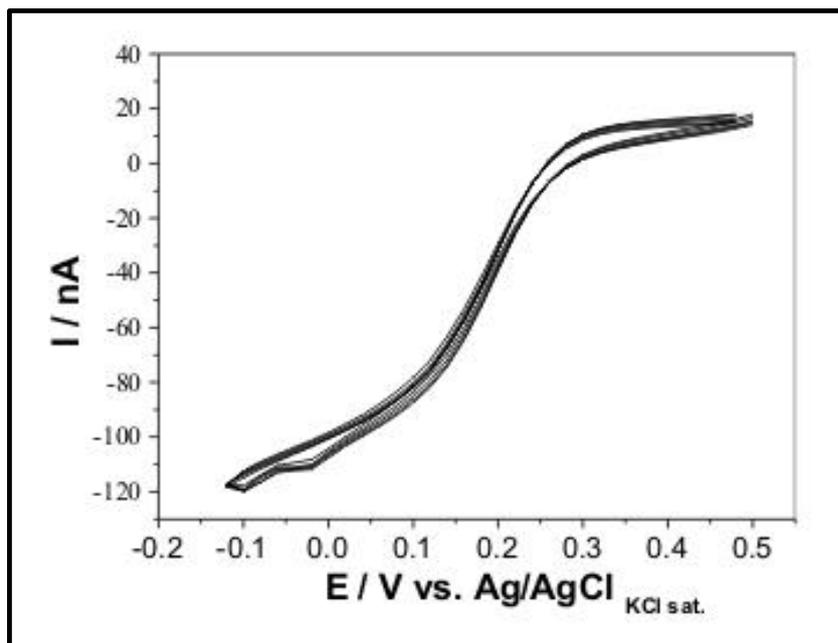


Figura 18. Voltamogramas registrados utilizando um microeletrodo descartável de ouro ($r = 20\mu\text{m}$) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O valor do raio do microeletrodo calculado através dos voltamogramas apresentados na Figura 18 foi $18 \mu\text{m}$. O valor obtido está coerente com o valor pré-estabelecido pelo software (raio estabelecido pelo programa = $20 \mu\text{m}$). Apesar do êxito na construção deste microeletrodo, alguns fatores devem ser levados em consideração. Em 10 eletrodos confeccionados, apenas 5 eletrodos apresentaram voltamogramas cíclicos com perfil sigmoidal em solução de ferricianeto de potássio. Dos eletrodos que funcionaram, apenas 20% apresentaram raio real próximo do raio pré-estabelecido. O tempo médio para confecção de um microeletrodo foi de aproximadamente 2h e 30 min., devido à necessidade de aplicação do verniz fazendo uso do microscópio, conforme mostrado na Figura 16.

O método de construção desenvolvido é considerado artesanal. Este método de confecção de microeletrodos não possibilitou exatidão e precisão na construção, além de não possibilitar a fabricação em grande escala. Pelos motivos citados, um método alternativo de

construção de microeletrodos descartáveis utilizando mais de uma camada de toner foi estudado.

Para avaliar o isolamento da superfície de toner foi utilizada a SECM. A técnica de Microscopia Eletroquímica de Varredura envolve o deslocamento controlado de um microeletrodo nas direções x , y e z , com velocidade constante na ordem de $\mu\text{m/s}$. A resolução das imagens obtidas utilizando SECM é fortemente influenciada pelo tamanho da ponta de prova e também pela distância entre o microeletrodo e a superfície da amostra.

O esquema apresentado na Figura 19 mostra a configuração da aparelhagem utilizada nos experimentos em SECM.

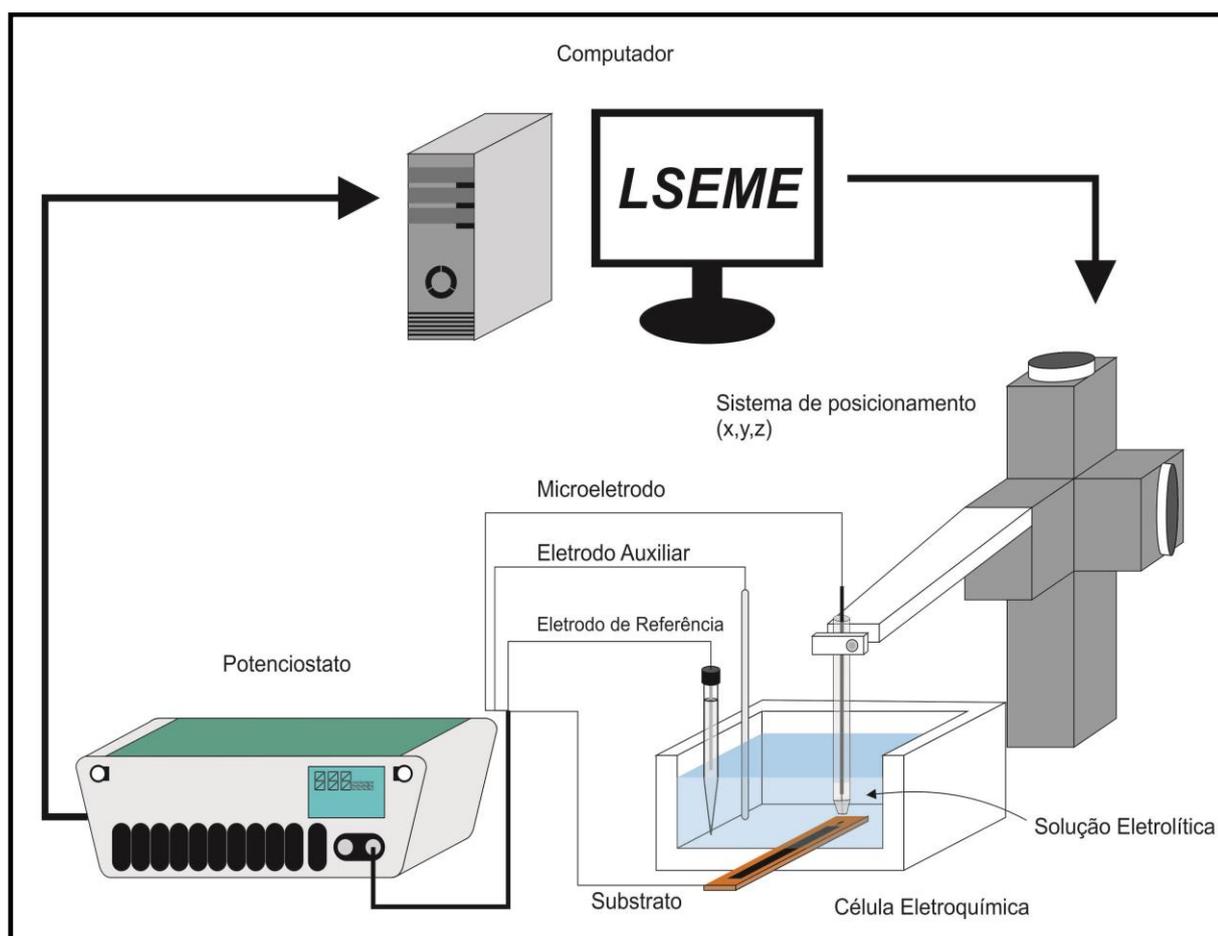


Figura 19. Esquema Instrumental do Microscópio Eletroquímico de Varredura.

A Figura 20 mostra a curva de aproximação obtida nos experimentos em SECM. Curvas de aproximação permitem avaliar as características geométricas da ponta de prova e obter, com considerável precisão, a distância entre o substrato e o microeletrodo.

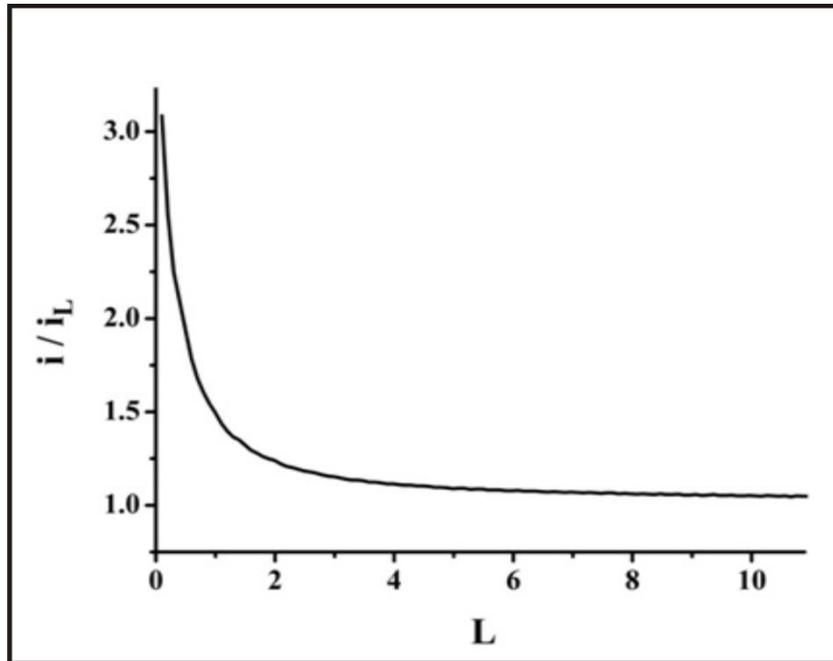


Figura 20. Curva de aproximação obtida com microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu\text{m}$) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 15 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o substrato condutor. $v = 10 \mu\text{m s}^{-1}$.

As curvas de aproximação apresentam os valores de distância e corrente normalizados. A normalização é realizada da seguinte maneira.

$$i_T = \frac{i}{i_{\text{solução}}} \quad \text{vs.} \quad L = \frac{d}{r}$$

(equação 2)

sendo:

i = corrente monitorada pelo microeletrodo durante a aproximação;

$i_{\text{solução}}$ = corrente monitorada à distância infinita do substrato;

d = distância relativa microeletrodo – substrato;

r = raio do microeletrodo (μm)

A Figura 21 mostra as imagens em 2-D registradas na superfície de ouro (CD-RW) com uma (Figura 21B) ou duas camadas (Figura 21C) de recobrimento com toner. A imagem 2-D da Figura 21B mostra altos valores de corrente limite em toda a superfície, indicando que o substrato não está completamente isolado, pois há transferência de elétrons entre o mediador (ferricianeto) e a superfície. A Figura 21C indica que há isolamento da superfície, com exceção da região descoberta (microdisco), pois os valores de corrente limite são da mesma ordem de grandeza que o substrato isolante, indicando com isso que com duas camadas de toner o ouro fica completamente isolado.

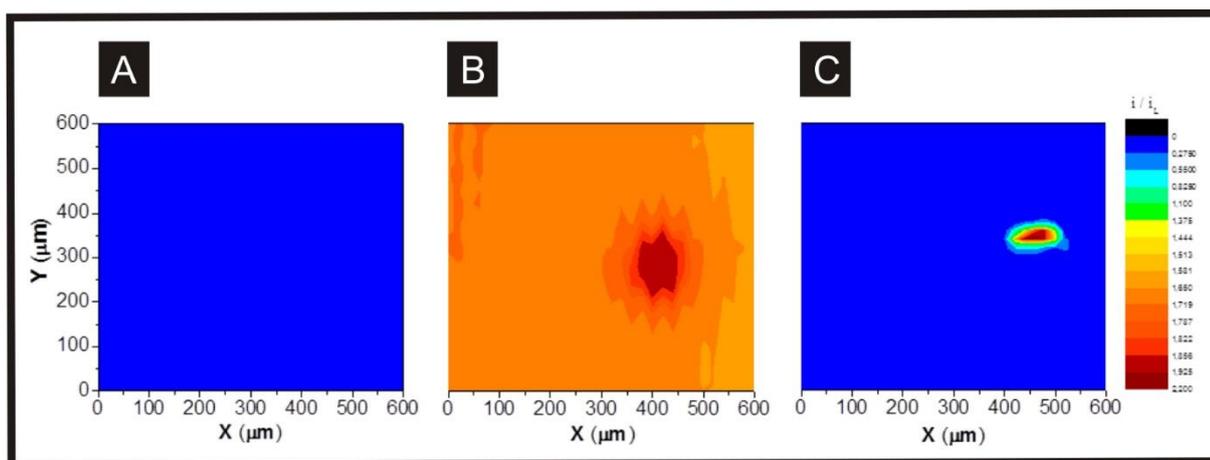


Figura 21. Imagens 2-D SECM obtidas com microeletrodo de Pt ($r = 10 \mu\text{m}$ e $RG = 10$) registradas em uma superfície de ouro com recobrimento completo com duas camadas de toner (A), e com uma (B) e duas (C) camadas de toner, mas com área descoberta (microdisco). As imagens foram obtidas em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 15 mmol L^{-1} e KCl 0.1 mol L^{-1} .

Embasados nos estudos desenvolvidos, pode-se constatar que com duas camadas de toner há um isolamento da superfície de ouro. Voltamogramas foram registrados utilizando o microeletrodo descartável com um microdisco e duas camadas de recobrimento com toner. Em 10 eletrodos fabricados, nenhum apresentou valor de raio semelhante. O método que utiliza a fabricação com recobrimentos consecutivos foi inviabilizado devido à grande dificuldade na impressão de duas camadas de toner sobrepostas.

Uma alternativa viável foi a fabricação dos conjuntos de microeletrodos com base em um estudo realizado previamente pelo grupo de pesquisa (Richter, Munoz *et al.*, 2007). O método consiste na utilização do software Corel Draw para definir as porcentagens de toner no recobrimento da superfície de ouro. Segundo Richter e col. (Richter, Munoz *et al.*, 2007), com 95% de toner no recobrimento os poros formados são da ordem de 100 μm . Nesse trabalho, mostram-se imagens da superfície recoberta com diferentes porcentagens de toner e observou-se que o número e o diâmetro dos poros são alterados de acordo com a porcentagem de toner. A mudança na porcentagem de toner altera a quantidade de tinta preta utilizada durante a impressão e, por consequência, altera-se o número e o diâmetro dos poros. Quanto maior a porcentagem de toner, menor o número e o diâmetro dos poros. Para a aplicação deste método fez-se necessário otimizar o valor da porcentagem de toner no recobrimento, a repetibilidade (10 medidas consecutivas utilizando o mesmo sensor) e reprodutibilidade (10 medidas com 10 sensores diferentes). A Figura 22 mostra os valores de intensidade de corrente, repetibilidade e reprodutibilidade para porcentagens de toner que variam de 90 a 100% para a superfície de ouro e cobre.

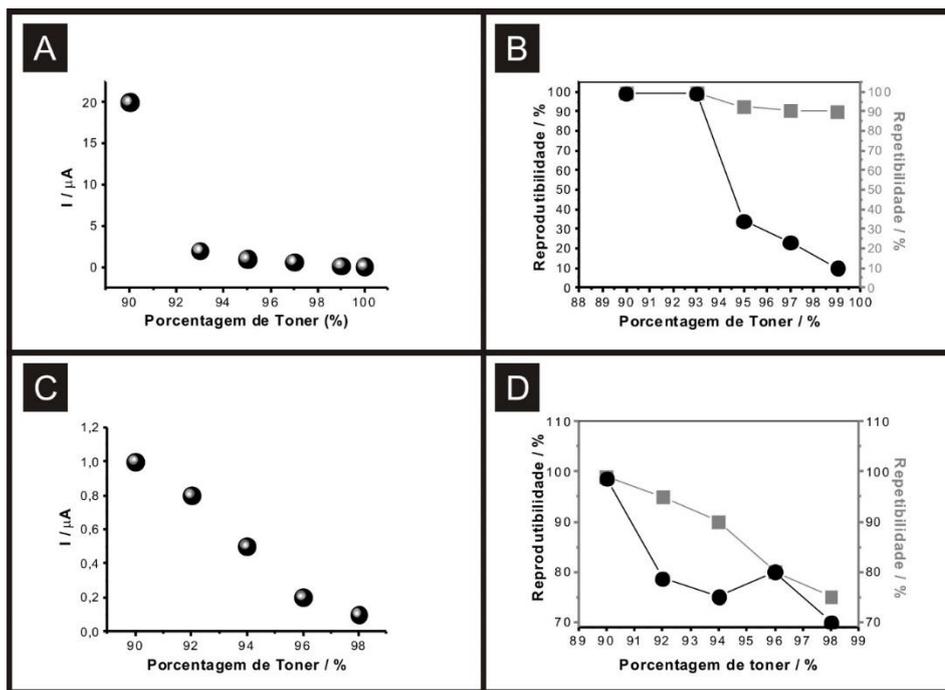


Figura 22. Valores de intensidade de corrente de pico (A e C), repetibilidade (quadrado) e reprodutibilidade (círculo) para as diferentes porcentagens de toner em superfície de (B) ouro e (D) cobre extraídos de voltamogramas registrados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 15 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ouro e MV^{2+} 20 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para cobre.

O valor de porcentagem de toner escolhido para as medidas futuras foi de 93 e 90% para ouro e de 90% para cobre, por apresentar a melhor relação I_p /repetibilidade/reprodutibilidade. A caracterização e aplicação do conjunto de microeletrodos de ouro, GAM, será apresentada no Capítulo III e os dados referentes ao conjunto de microeletrodos de cobre, DCRM, constarão do Capítulo II. As curvas analíticas e as determinações de concentração do analito na amostra foram realizadas com o mesmo sensor descartável com base nos resultados obtidos pelo teste de reprodutibilidade. Este teste consistiu em determinações diárias, durante 30 dias, da concentração da sonda redox apropriada e verificação do decaimento do sinal analítico. O decaimento de corrente limite foi menor que 10%, comparando a primeira e a última análise, demonstrando que apesar do eletrodo ter características descartáveis ele poderia ser usado durante todo o procedimento analítico diário, semanal ou mensal.

4.2 Capítulo II. Conjunto de microeletrodos de cobre, DCRM.

4.2.1 Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodos de cobre

A Figura 23 mostra imagens MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) obtidas de uma superfície da placa fenolite de cobre (A) e de um conjunto de microeletrodos de cobre (90% de toner) (B, C e D). Os microeletrodos de cobre, como pode ser observado na imagem B, possuem uma geometria irregular devido à expansão do toner gerada pelo aquecimento. O diâmetro dos microeletrodos de cobre variou de 17 a 100 μm , com valor médio de aproximadamente 60 μm . A estimativa da densidade de microeletrodos foi obtida por meio da análise da Figura 23B, onde 55 microeletrodos foram encontrados em uma área de 3 mm^2 . A Figura 23B mostra que a distribuição dos microeletrodos é aleatória dentro do intervalo, no entanto foi encontrado um bom valor de reprodutibilidade para as medidas analíticas (desvio padrão em relação à corrente limite para 10 medidas consecutivas foi inferior a 5%), como mostrado no Capítulo I do presente trabalho. As Figuras 23C e D mostram imagens ampliadas do conjunto de microeletrodos e duas regiões distintas são claramente notadas: uma camada coberta pelo toner que atua como um isolante, e uma outra camada com cobre exposto que atua como microeletrodo. A camada de toner encontrada ao redor da superfície de cobre ativo tem uma espessura de cerca de 6 μm (Richter, Munoz *et al.*, 2007).

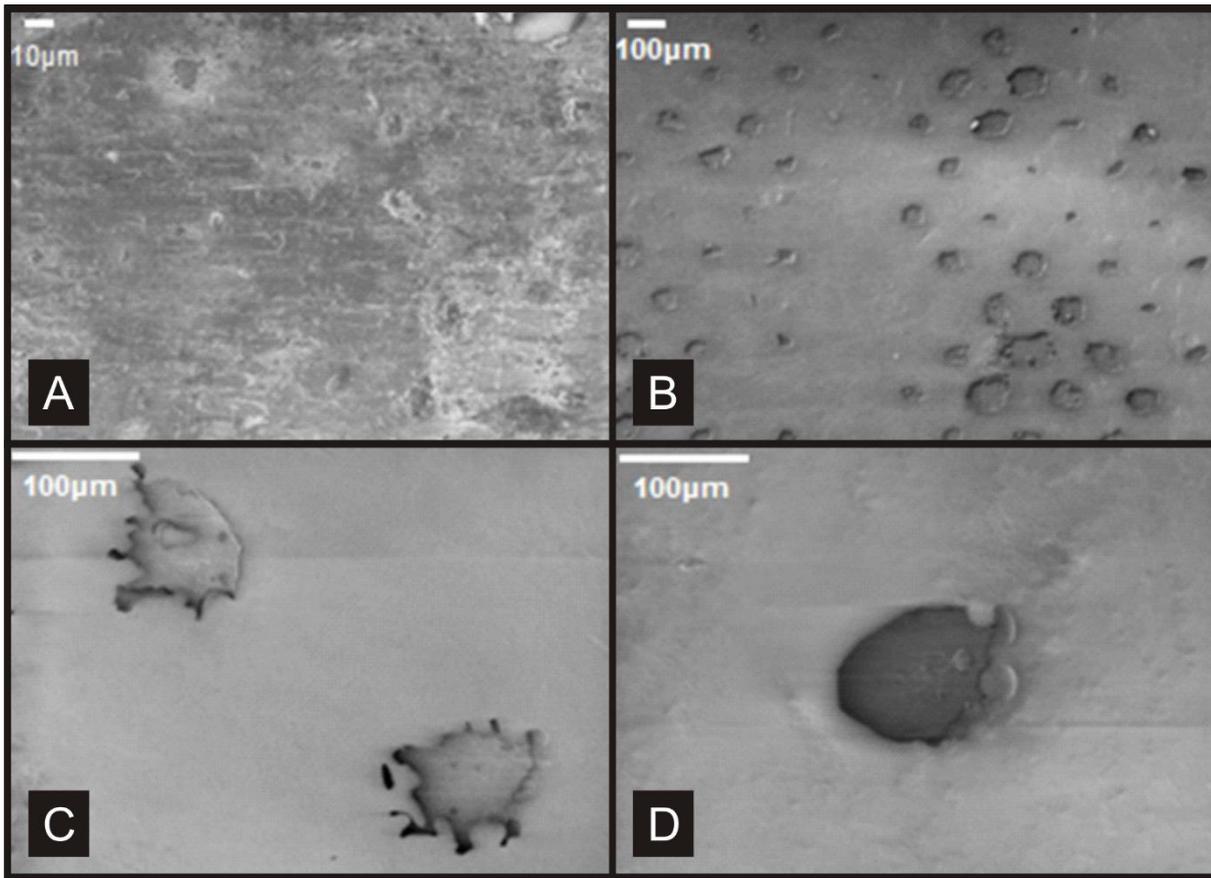


Figura 23. Imagens MEV: (A) superfície da placa de cobre, (B) conjunto de microeletrodos de cobre com 90% de revestimento com toner, (C) e (D) imagens ampliadas dos microeletrodos.

A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com uma placa de cobre (curva A) e com um conjunto de microeletrodos de cobre (curva B) em uma solução de MV^{2+} . As alterações no perfil voltamétrico variaram de um perfil característico de macroeletrodo para um perfil sigmoidal típico de um microeletrodo obtido quando o transporte de massa ocorre por difusão radial, ou seja, uma situação de estado estacionário é rapidamente alcançada. Além disso, a corrente registrada com o conjunto de microeletrodos é muito menor, como resultado do revestimento da superfície com a máscara de toner e menor área eletroquimicamente ativa.

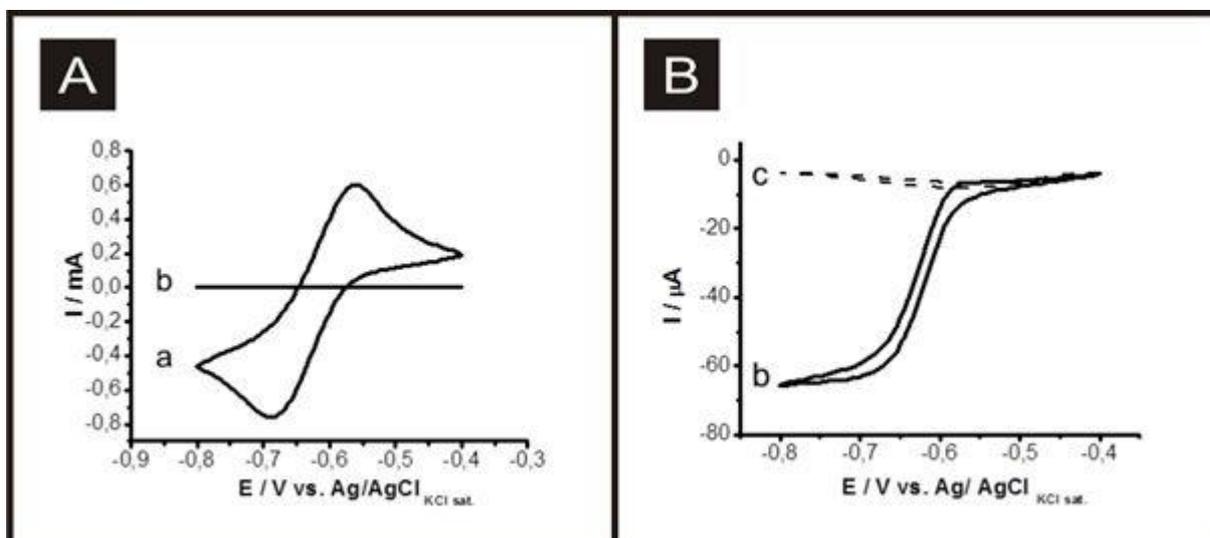


Figura 24. A imagem (A) mostra voltamogramas cíclicos registrado em solução de MV^{2+} 20 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com uma placa de cobre (a) e com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner (b). A imagem (B) mostra voltamogramas cíclicos registrados com um conjunto de microeletrodos de cobre em solução de MV^{2+} 20 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) e em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (c). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 25 mostra a influência da velocidade de varredura no perfil voltamétrico obtido com o conjunto de microeletrodos para o intervalo de 50 a 2000 mV s^{-1} . O perfil voltamétrico com pico é perceptível para velocidades de varredura altas, o que indica uma mudança no transporte de massa a partir de uma determinada espessura da camada de difusão (processo de difusional radial para difusão planar).

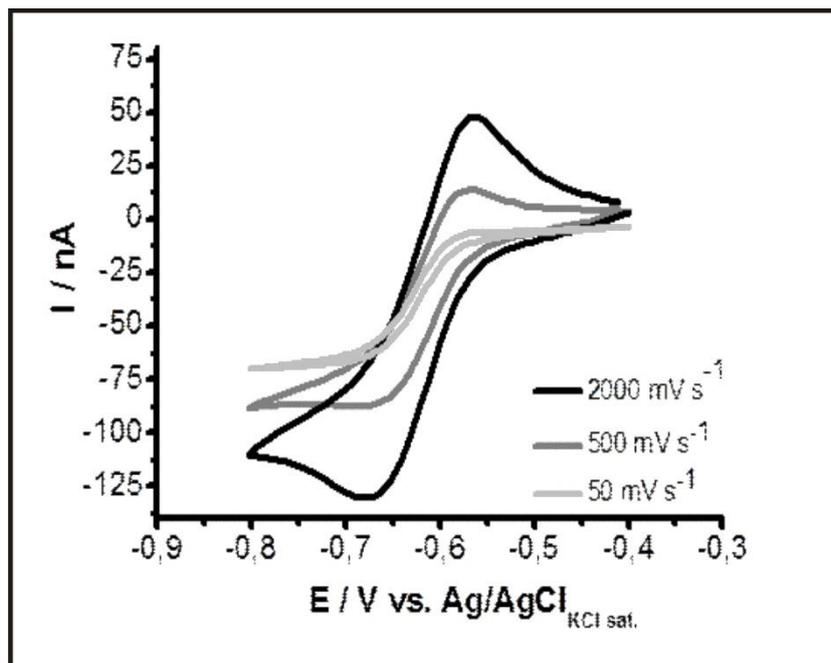


Figura 25. Voltamogramas cíclicos registrado em solução de $MV^{2+} 20 \text{ mmol L}^{-1} + \text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner em diferentes velocidades de varredura.

4.2.2 Aplicações Analíticas do conjunto de microeletrodos de cobre, DCRM

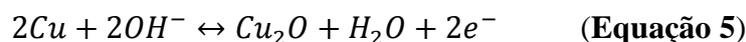
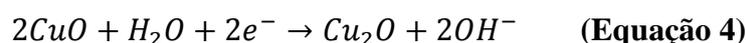
Eletrodo de cobre recoberto com toner: Determinação de peróxido de hidrogênio

Introdução Parcial

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um poderoso agente oxidante. A determinação rápida e precisa de H_2O_2 é de extrema importância devido ao seu emprego na indústria alimentícia e farmacêutica, em análises ambientais, dentre outras (Mattos, Shiraishi *et al.*, 2003).

Vários métodos têm sido utilizados para a determinação de H₂O₂, como por exemplo, a titulometria, espectrofotometria, cromatografia e quimiluminescência(Zhang, Yuan *et al.*). Comparado-se a detecção eletroquímica de H₂O₂ com os métodos citados anteriormente, é possível alcançar menores limites de detecção e menor custo (Zhang, Yuan *et al.*). Eletrodos de platina são utilizados para a detecção de H₂O₂, permitindo a oxidação em potenciais mais positivos que 0,65 V vsAg/AgCl/KCl_{sat}, o que leva também à oxidação de alguns contaminantes geralmente presentes nas amostras. Com o objetivo de evitar a influência de interferentes, um grande número de metais e eletrodos modificados têm sido utilizados para catalisar a redução/oxidação de H₂O₂ (Vazquez, De Sanchez *et al.*, 1994; Somasundrum, Kirtikara *et al.*, 1996; Zhang, Yuan *et al.*, 2011). Dentre vários, o cobre é particularmente interessante como material eletródico, pois apresenta baixa resistividade, é uma matéria prima barata, está disponível comercialmente em inúmeras formas e os métodos para sua eletrodeposição são bem estabelecidos na literatura (Song, Hwang *et al.*; Vazquez, De Sanchez *et al.*, 1994; Somasundrum, Kirtikara *et al.*, 1996; Garjonyte e Malinauskas, 1998; 1999; Miao, Yuan *et al.*, 2008; Zhang, Yuan *et al.*, 2011).

A redução de H₂O₂ em eletrodos de cobre em tampão borato 0,1 mol L⁻¹(pH 9,2) livre de O₂ foi estudada por Vazquez e colaboradores (Vazquez, De Sanchez *et al.*, 1994), que sugeriram um mecanismo por meio do qual um elétron é transferido para o H₂O₂ (equação 3), seguido da redução do Cu(II) (equação 4):



Esses processos foram utilizados para a construção de um sensor para H_2O_2 por Somasundrum (Somasundrum, Kirtikara *et al.*, 1996) com o uso de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,7) em um macroeletrodo de cobre (diâmetro 3,1mm). Com base nos dados reportados na literatura, pretende-se neste trabalho determinar H_2O_2 em amostras de produtos de higiene bucal utilizando conjuntos de microeletrodos descartáveis de cobre.

Resultados e Discussões parciais

No grupo de pesquisa, alguns estudos já foram realizados a fim de avaliar o mecanismo da reação de redução do H_2O_2 em superfície de cobre utilizando como eletrólito suporte uma solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (Dantas, M. C *et al.*, 2014). Dantas e colaboradores avaliaram a influência do pH nos processos de eletroredução do H_2O_2 na superfície de cobre e os autores constataram que a solução tampão fosfato pH 7,0 apresentou os melhores valores de sensibilidade para as medidas analíticas e, portanto, foram utilizadas nos trabalhos futuros.

Com base nos resultados preliminares obtidos, foi estabelecida como solução eletrolítica o tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=7,0) e como potencial aplicado - 0,2V. A curva analítica (Figura 26) registrada com o conjunto de microeletrodos recobertos com toner em superfície de cobre para a determinação de peróxido de hidrogênio foi construída utilizando os parâmetros descritos anteriormente.

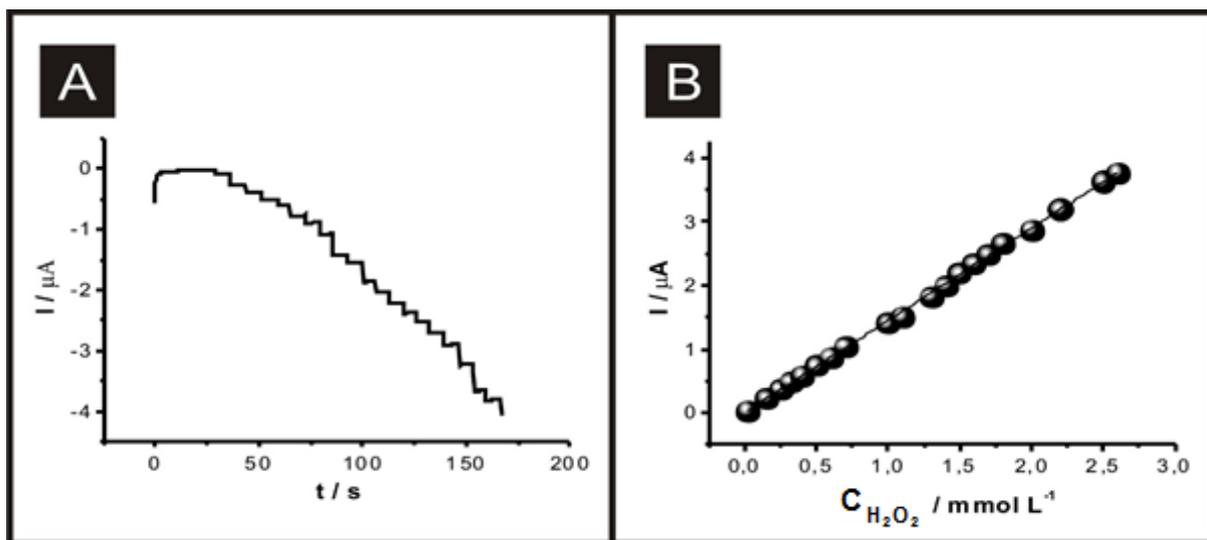


Figura 26. Sinais amperométricos obtidos para adições de H_2O_2 usando eletrodo CDRM em um intervalo de concentração de $0,02$ a $2,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em tampão fosfato $0,1M$ ($pH=7,0$), $E = -0,2V$ vs. $Ag/AgCl$ ($KCl \text{ sat.}$).

A faixa linear da curva analítica foi de $0,02$ a $2,6 \text{ mmol L}^{-1}$ com limite de detecção (3σ) e quantificação (10σ) de $0,2$ ($n = 10$) e $0,6$ ($n = 10$) $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Após a construção da curva analítica, a metodologia desenvolvida utilizando sensores descartáveis foi aplicada para duas amostras, uma de enxaguante bucal e a outra de gel clareador, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de concentração em % (m/m) de peróxido de hidrogênio em amostras reais de produtos de higiene bucal

Amostras	Concentrações em % (m/m)		
	Método amperométrico*	Método titulométrico*	Valores do Rótulo
Enxaguatório (Colgate)	1,4±0,2	1,5±0,1	1,5
Gel clareador	4,3±0,1	4,4±0,2	4

*número de medidas realizadas = 3.

Os dados obtidos e apresentados na Tabela 1 mostram que este método é promissor para a determinação de H₂O₂ em amostras de produtos de higiene bucal.

Eletrodo de cobre recoberto com toner: Determinação de AAS

Introdução parcial

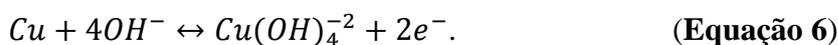
O ácido acetilsalicílico, AAS, também chamado ácido 2-acetoxi-benzóico, é um dos compostos sintéticos de maior relevância em todo o campo da química farmacêutica. Ele é empregado como analgésico e antipirético (Quintino, Corbo *et al.*, 2002).

Há um número grande de métodos analíticos para a determinação de AAS em amostras de fluidos biológicos e produtos farmacêuticos. Dentre os métodos reportados na literatura para determinação de AAS, estão os potenciométricos, espectrofotométricos, amperométricos, cromatográficos e voltamétricos (Quintino, Corbo *et al.*, 2002). O presente trabalho propõe um método de determinação de AAS que faz uso da técnica de amperometria e de um conjunto de microeletrodos descartável de cobre.

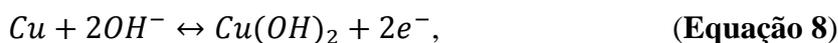
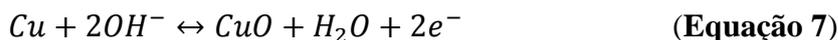
Resultados e Discussões parciais

Para a determinação de AAS, faz-se necessário realizar um pré-tratamento da superfície de cobre em solução de NaOH. O pré-tratamento favorece a determinação de AAS em potenciais mais adequados. Durante uma varredura de potencial no intervalo de -0,8 a 0,8 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} em meio básico, superfícies de cobre são oxidadas e três processos anódicos podem ser citados (Shams El Din e Abd El Wahab, 1965; Paixao, Ponzio *et al.*, 2006): as oxidações de Cu a Cu(I), Cu a Cu(II) e Cu(II) a Cu(III). A reação de oxidação de Cu a Cu(I) em -0,4 V é descrita segundo a reação:

Em potenciais próximos a 0 V ocorre a oxidação de Cu a Cu(II):



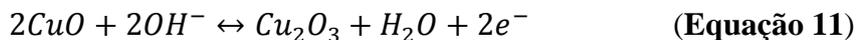
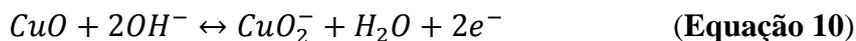
Em potenciais mais positivos a formação de Cu(II) ocorre por meio das reações:



No entanto, alguns artigos na literatura atribuem a formação de Cu(OH)₂ à reação:



Em 0,6V a oxidação de Cu(II) a Cu(III) é dada pelas reações:



e em ambas as equações de formação de Cu(III) utiliza-se como precursor o CuO (Paixao, Ponzio *et al.*, 2006). O pré-tratamento da superfície do eletrodo de cobre foi realizado por meio de uma varredura de potencial no intervalo de -0,8 a 0,8 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} em NaOH 0,1 mol L⁻¹, objetivando a ampliação da janela de potencial. Além disso, alguns estudos relatam a ação eletrocatalítica dos eletrodos de cobre na oxidação de AAS, com possível participação de Cu(III) como mediador na reação de transferência de elétrons (Quintino, Corbo *et al.*, 2002; Souza, Felix *et al.*, 2014).

A Figura 27 mostra voltamogramas registrados em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ com adições consecutivas de AAS.

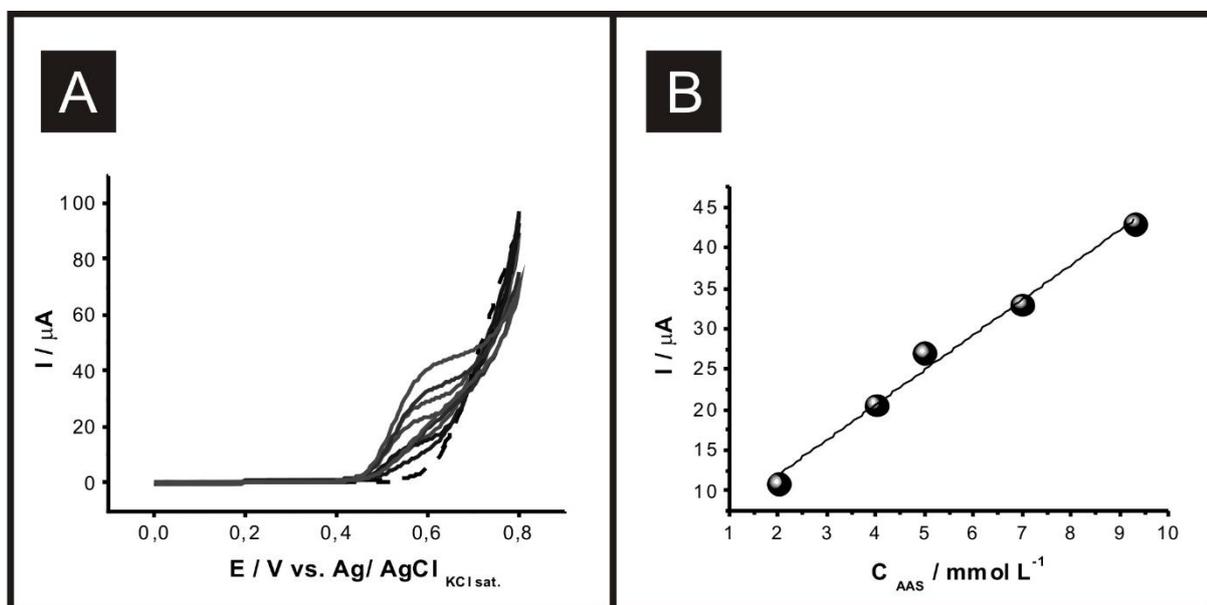


Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos com conjunto de microeletrodos recobertos com toner em superfície de cobre em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para adições de AAS na faixa de 2 – 9,3 mmol L⁻¹(A) e curva analítica obtida por meio dos valores de corrente de pico extraída dos voltamogramas cíclicos (B).v= 50 mV s⁻¹.

O intervalo linear foi de 2 a 9,3 mmol L⁻¹ de acordo com a equação: $I (\mu\text{A}) = 3,3 + 4,3 C_{\text{AAS}} (\text{mmol L}^{-1})$ com coeficiente de correlação linear de 0,998. Com os dados obtidos é possível concluir que existe uma relação linear entre corrente de pico e concentração do AAS no intervalo estudado.

Para construção da curva amperométrica de AAS fez-se necessário realizar um estudo de potencial aplicado para a faixa de 0,5 a 0,7 V. A faixa de concentração adotada para este estudo foi de 10 a 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O potencial de 0,6 V apresentou a melhor relação de corrente limite/ concentração do analito e o melhor coeficiente de correlação linear para a faixa de concentração estudada.

Após o estudo do potencial de oxidação, foi construída a curva analítica conforme mostra a Figura 28.

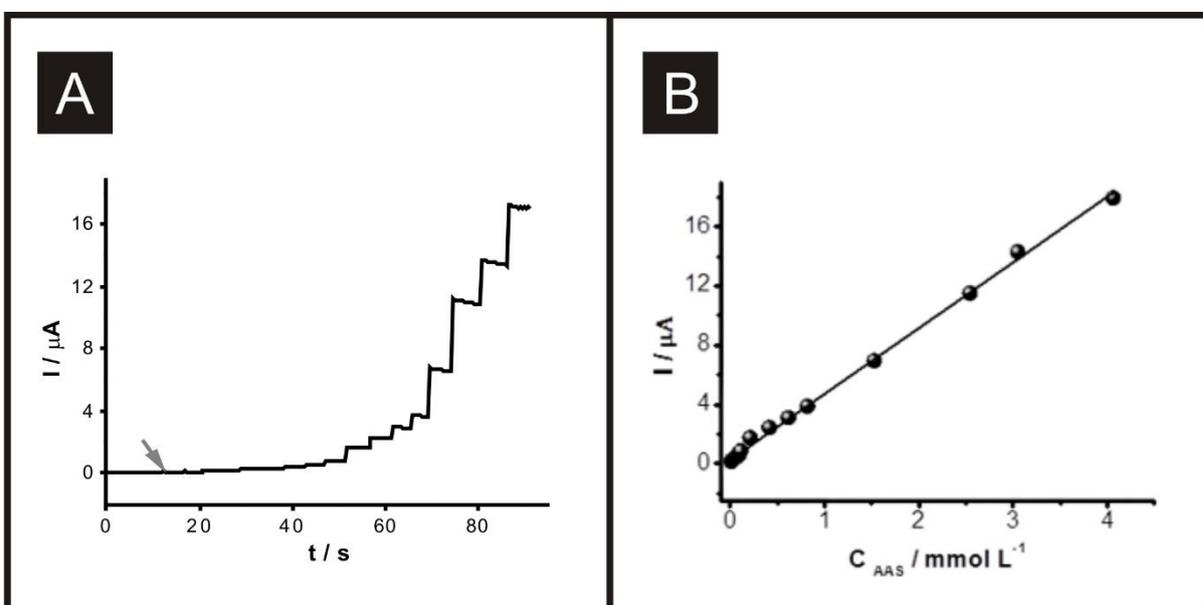


Figura 28. Sinais amperométricos obtidos para adições de AAS em um intervalo de concentração de 10 (seta) a 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em NaOH 0,1M, $E = 0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (KCl sat.).

A faixa linear da curva analítica foi 10 a 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção e quantificação de 2 ($n = 10$) e 6 ($n = 10$) $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Com os parâmetros otimizados e curva analítica construída, realizou-se a determinação de AAS em amostras de fármacos comerciais.

Tabela 2. Valores de concentração de AAS em amostras de fármacos comerciais

Amostra Comercial	Massa (mg)		
	Método amperométrico*	Método Espectrofotométrico*	Valores do rótulo
Aspirina Efervescente	$(40 \pm 5) \times 10$	$(45 \pm 2) \times 10$	500
Melhoral Infantil	$86,5 \pm 0,9$	$85,6 \pm 0,5$	85
AAS infantil	104 ± 7	100 ± 5	100

*Valor médio obtido a partir de três determinações consecutivas.

Os dados obtidos e apresentados na Tabela 2 mostram que este método é promissor para a determinação de AAS em amostras farmacêuticas. Como pode ser visto, os valores obtidos pelo método amperométrico foram comparáveis àqueles oriundos do uso da metodologia padrão, segundo o teste *t student* com 90 - 95% de confiança.

Determinação de Nitrato utilizando o conjunto de microeletrodos de cobre

Introdução parcial

Os íons nitrito e nitrato podem ser encontrados em águas como o produto da decomposição de resíduos orgânicos, proveniente do nitrogênio orgânico em forma de amônio, que é então oxidado aos íons nitrito e nitrato (Gamboa, Pena *et al.*). O íon nitrato pode ser encontrado naturalmente no solo, água, vegetais e comida (C.M.Gamboa, Peña *et al.*, 2009).

Os íons nitrato e nitrito são espécies muito solúveis em água e, devido a este fato, esses íons chegam facilmente até as águas subterrâneas, levando à contaminação da água usada para o abastecimento. A ingestão de altas quantidades de íons nitrato pode causar a “Síndrome do Bebê Azul” (Kokkinos, Economou *et al.*, 2012). Além disso, os íons nitrato são precursores importantes das nitrosaminas, que têm potente ação carcinogênica (Gamboa, Pena *et al.*).

Resultados e Discussões parciais

A determinação de íons nitrato é comumente realizada em superfície de cobre após procedimento de ativação. Os autores Juan C.M Gamboa e col. (Gamboa, Pena *et al.*; Gamboa, Petri *et al.*) observaram que há uma melhora no sinal voltamétrico quando o eletrodo de cobre é submetido a um pré-tratamento por meio de um processo de ativação. De acordo com os autores, o eletrodo de cobre deve sofrer uma pré-etapa de ativação, antes da determinação de

íons nitrato. Para a solução de nitrato, foram realizados alguns testes para ativação da superfície utilizando a técnica de pulso diferencial, seguindo o procedimento experimental relatado pelos autores. O eletrodo de cobre foi ativado por polarização em 0,50 V durante 15 s e depois em -0,25 V por 15 s. A Figura 29 mostra os voltamogramas obtidos por pulso diferencial para íons nitrato, com (Figura 29B) e sem ativação da superfície (Figura 29A). Pela comparação dos voltamogramas registrados utilizando o conjunto de microeletrodos de cobre, pode-se verificar que após a ativação da superfície há uma melhora significativa do sinal.

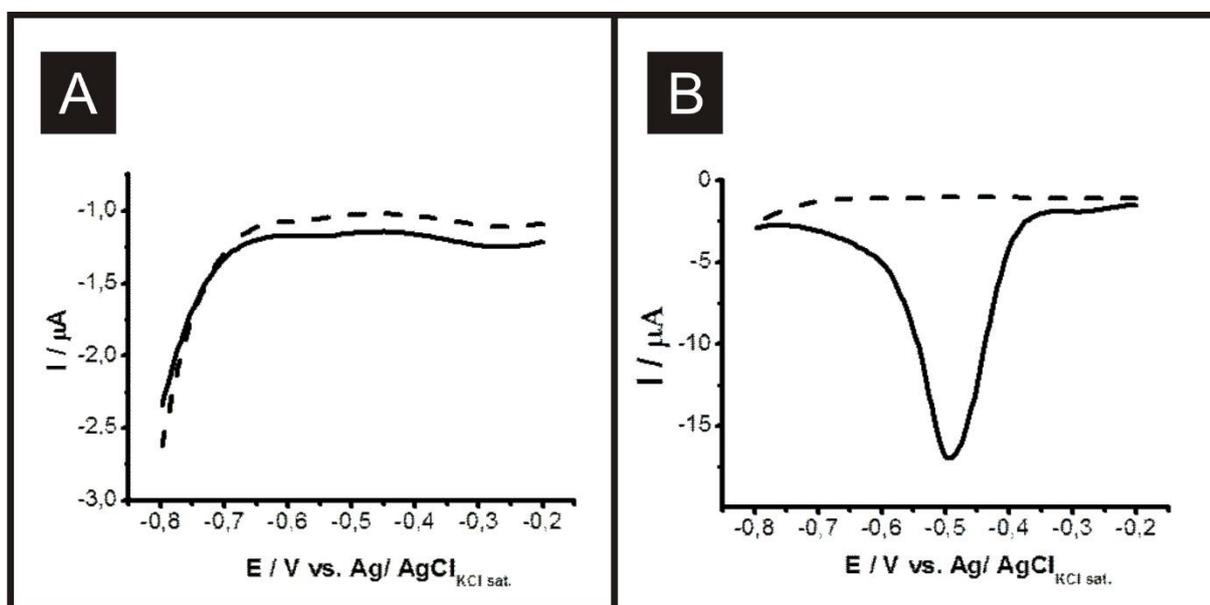


Figura 29. Voltamogramas de pulso diferencial registrados com um conjunto de microeletrodos com 90% de revestimento com toner em solução de eletrólito suporte Na_2SO_4 0,1M (pH 2,0) (linha tracejada) e após adição de solução de NaNO_3 que resultou numa concentração final de 2mM (linha contínua), sendo (A) sem ativação e (B) com ativação da superfície de cobre.

Em seguida, foi realizado um estudo do potencial aplicado nas medidas realizadas por amperometria. Os amperogramas obtidos com o potencial aplicado de $-0,45\text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl}_{\text{sat}})}$ apresentaram maiores valores de intensidade de corrente e o coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e, portanto, foi escolhido para os estudos amperométricos futuros.

A Figura 30 mostra o sinal amperométrico obtido a partir de sucessivas adições de padrão de nitrato. Uma relação linear foi encontrada para o intervalo de concentração de $0,05$ até $1,7\text{ mmol L}^{-1}$ e a curva analítica obedece à equação: $I (\mu\text{A}) = -0,6 - 2,7 [\text{nitrato}] (\text{mmolL}^{-1})$, com um coeficiente de correlação linear de $0,997$. Os limites de detecção e de quantificação (3-sigma e 10-sigma, respectivamente, sendo sigma o desvio padrão da resposta de 10 medidas voltamétricas obtidas para o branco) foram estimados como $0,8$ e $3\ \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

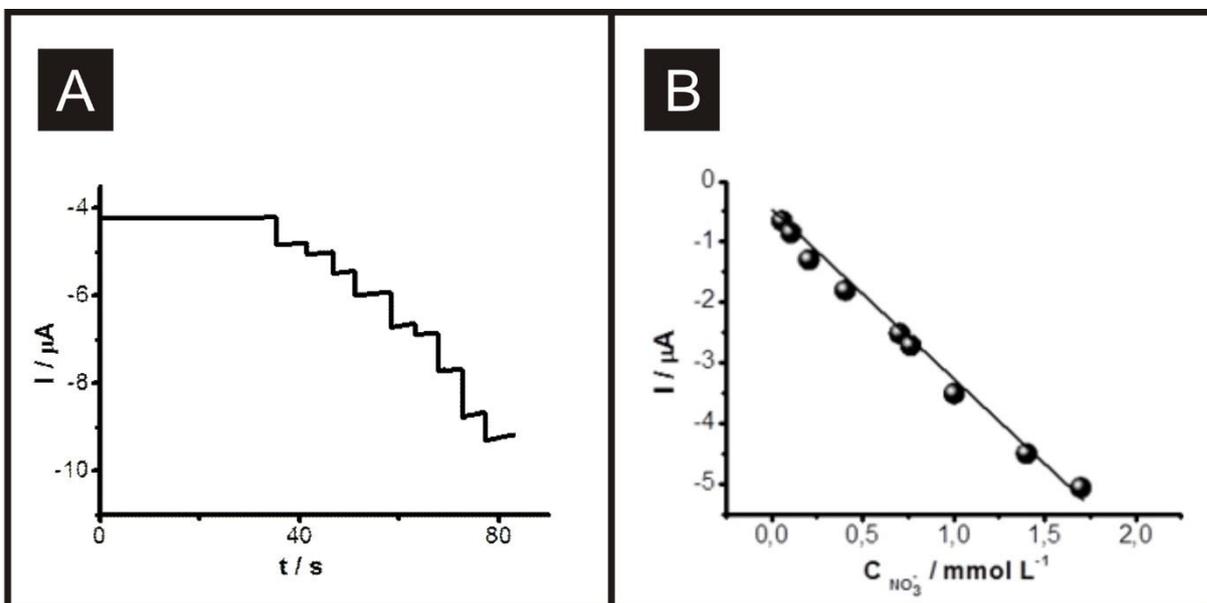


Figura 30. Curva analítica registrada com um conjunto de microeletrodos de cobre para sucessivas adições de solução de NaNO_3 em solução de Na_2SO_4 ($\text{pH } 2,0$) $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (A). A imagem (B) mostra a curva analítica. $E = -0,45\text{ V vs Ag / AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$.

A Figura 31 mostra os resultados obtidos para uma amostra do Rio Tamanduateí (A) após sucessivas adições de solução padrão de NaNO_3 . A imagem inserida mostra que há uma boa relação linear entre os parâmetros: concentração do analito e corrente catódica.

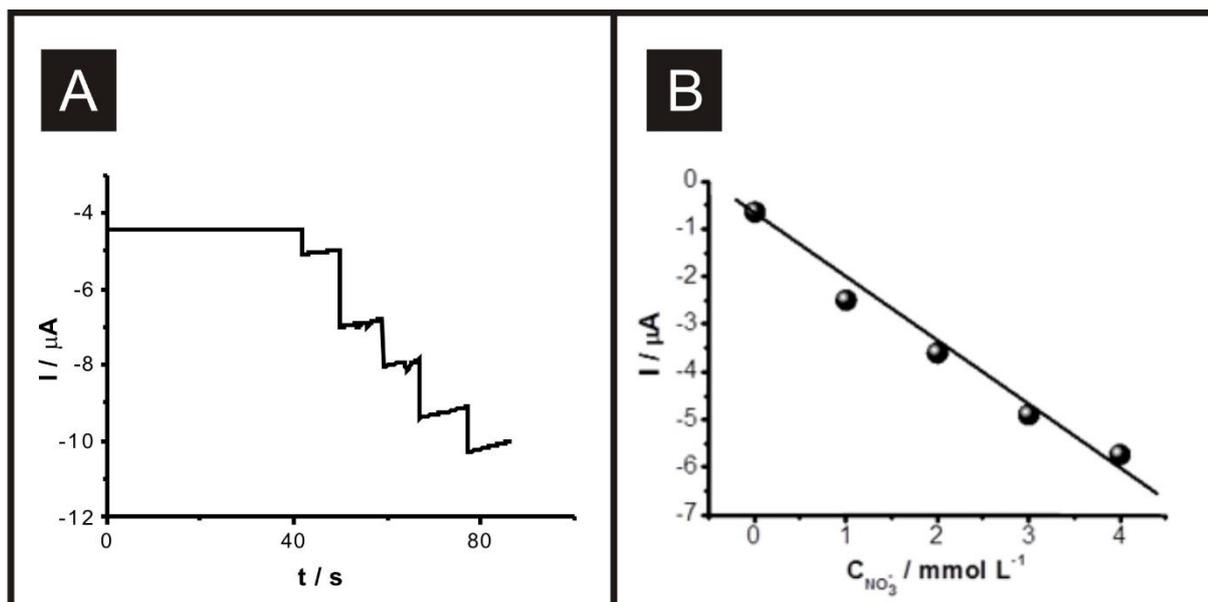


Figura 31. Respostas amperométricas obtidas com um conjunto de microeletrodos de cobre em solução de eletrólito suporte após adição de amostra do Rio Tamanduateí e sucessivas adições de solução padrão de NaNO_3 (A). A imagem (B) mostra a curva analítica. $E = -0,45\text{V vs. Ag / AgCl (KCl sat.)}$.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos pelo método proposto para dois pontos de coleta nos Rios Tamanduateí e Atibaia, localizados no Estado de São Paulo. Os estudos de adição e recuperação foram realizados com o objetivo de investigar a influência da matriz nas medidas analíticas e a exatidão do método proposto.

Tabela 3. Resultados obtidos pelo método amperométrico (n = 3) para a determinação de nitrato em amostras dos Rios Tamanduateí e Atibaia.

Amostras	Concentração do Nitrato (mmol L ⁻¹)			
	Amperometria ± SD	Adicionado	Encontrado	Recuperado / %
Tamanduateí (A)	0,74±0,01	1,00	1,50	80,0
Tamanduateí (B)	0,73±0,02	1,00	1,78	105,0
Atibaia (C)	0,21±0,02	1,00	1,20	100,0
Atibaia (D)	0,30±0,02	1,00	1,40	110,0

Para fins de verificação do efeito causado pela matriz das águas dos rios, aplicou-se o método de adição e recuperação de íons nitrato na amostra. Este método consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito à amostra para avaliar se a resposta corresponde ao esperado. Os resultados obtidos para o teste de recuperação encontram-se dentro do valor aceitável, que varia de 80,0 a 110,0% para amostras com concentrações superiores a 0,1 mg/kg (Bruce, Minkkinen *et al.*, 1998; Huber, 1998). Conclui-se que o método desenvolvido usando o conjunto de microeletrodos de cobre é promissor para a determinação de íon nitrato em amostras de interesse ambiental, como água de rios.

A Tabela 4 mostra a comparação entre o método desenvolvido e alguns trabalhos da literatura. Primeiramente, é relevante ressaltar que vários desses trabalhos dependem de processos de modificação da superfície dos eletrodos sólidos e este tipo de procedimento eleva o custo final da análise, além de acarretar em um maior erro no procedimento experimental. O conjunto de microeletrodos de cobre utilizado no presente trabalho não faz uso de modificação da superfície do eletrodo. A faixa linear de resposta dos íons nitrato para o método proposto encontra-se concordante com os valores descritos. O limite de detecção obtido com o conjunto

de microeletrodo de cobre é menor que os demais limites de detecção mostrados, demonstrando que o presente método é promissor para a determinação de íons nitrato em baixa concentração.

Tabela 4. Comparação entre os diferentes métodos para determinação de íons nitrato.

Eletrodo de trabalho	Técnica	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de Detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Eletrodo de boro dopado com diamante modificado com nanopartículas de cobre	Voltametria de Varredura Linear	10–100	1,5	(Welch, Hyde <i>et al.</i> , 2005)
Eletrodo de cobre, ouro ou carbono vítreo modificado com filme de cobre	Voltametria de Varredura Linear	10–200	–	(Davis, Moorcroft <i>et al.</i> , 2000)
Eletrodo de ouro modificado com nanopartículas de prata	Voltametria Cíclica	10–10000	10	(Fajerweg, Ynam <i>et al.</i> , 2010)
Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de cobre	Voltametria Cíclica	500–2000	30	(Andreoli, Annibaldi <i>et al.</i> , 2011)
Eletrodo de microdisco de fibra de carbono modificado com cobre	Voltametria por onda quadrada	3 - 2000	1,1	(Yu, Zhang <i>et al.</i> , 2015)
Microeletrodo de Platina com cobre eletrodepositado	Amperometria	100 - 4000	- -	(Li, Sun <i>et al.</i> , 2015)
Eletrodo de cobre (placa de circuito elétrico)	Pulso Diferencial	100 - 2500	- 4,2	(C.M.Gamboa, Peña <i>et al.</i> , 2009)
Conjunto de microeletrodo de cobre (placa de circuito elétrico)	Amperometria	50 - 1700	0,8	Trabalho atual

4.3 Capítulo III. Conjunto de microeletrodo de ouro, GAM

4.3.1 Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodo de ouro, GAM

A quantidade e o diâmetro dos microeletrodos gerados dependem da porcentagem de toner e a quantidade de tinta preta utilizada durante a etapa de impressão. A partir dos estudos realizados no capítulo I, foram obtidos voltamogramas com o conjunto de microeletrodos de ouro, fabricado com 90% de toner, em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mmol L^{-1} em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos com estes eletrodos apresentaram uma boa correlação entre a repetibilidade e os valores de reprodutibilidade (RSD de 0,7% e 0,8%, respectivamente). Estes resultados estão de acordo com os obtidos quando as superfícies de cobre foram utilizadas como substrato para a fabricação dos conjuntos de microeletrodos de cobre (DCRM) (De Souza, Felix *et al.*, 2014).

A Figura 32 mostra os voltamogramas registrados em uma superfície de ouro CD-RW (linha tracejada) e com um conjunto de microeletrodos de ouro (linha sólida) em uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As alterações no perfil voltamétrico são correspondentes a um perfil característico de macroeletrodo para o perfil sigmoidal típico dos microeletrodos devido ao transporte de massa mais eficiente, o que permite que a situação de estado estacionário seja alcançada rapidamente.

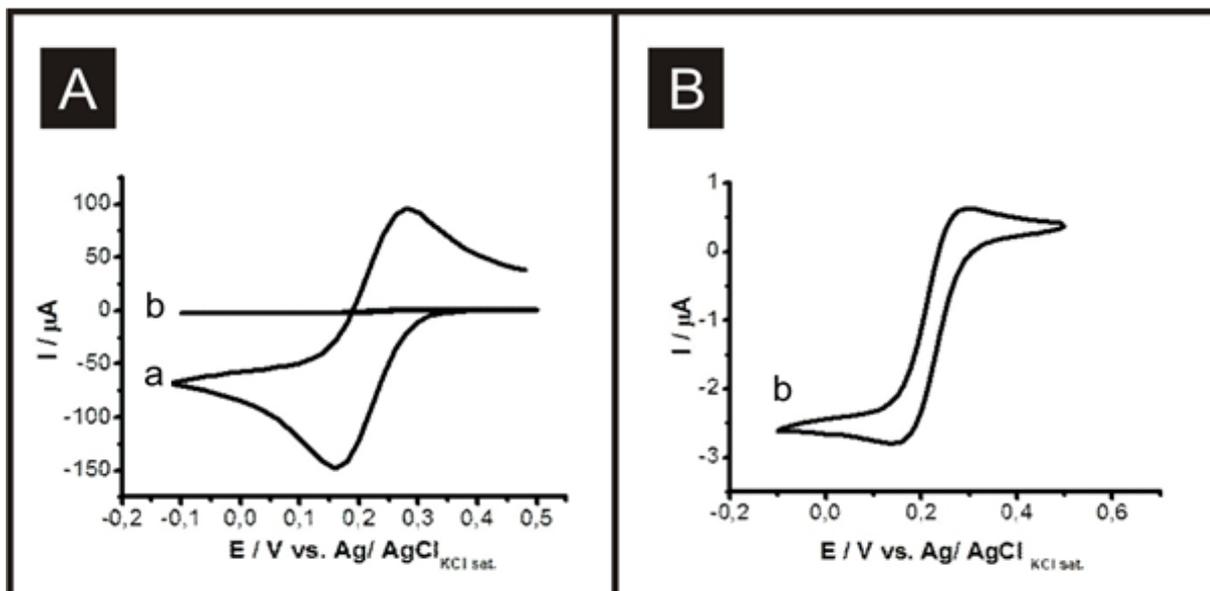


Figura 32. Voltamogramas cíclicos (A) registrados em solução de $K_3Fe(CN)_6$ 10 mmol L^{-1} + KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ utilizando a superfície de ouro (CD-RWs) em tamanho convencional (a) e conjunto de microeletrodos de ouro (b). A imagem (B) mostra o item (b) ampliado. v : 50 mV s^{-1}

4.3.2 Aplicação Analítica do Conjunto de microeletrodos de ouro, GAM

Determinação de ciclopirox olamina.

Introdução Parcial

Ciclopirox (6-ciclohexil-1-hidroxi-4-metil-2(1H)-piridina) associado com olamina (2-aminoetanol) é um agente antifúngico, com ampla aplicação, e possui atividade contra a maioria dos fungos patogênicos, incluindo dermatófitos, leveduras, fungos dimórficos, eumycetes e

actinomicetos. A ciclopirox olamina pode ser encontrada na forma de loção, suspensão tópica, creme, gel, dentre outras (Kim, Lee *et al.*, 2001; Bu, Fan *et al.*).

A ação antifúngica do ciclopirox olamina deve-se ao seu potencial de inibir a incorporação celular de compostos essenciais, e numa concentração elevada pode alterar a permeabilidade da célula, provocando a desorganização das estruturas internas de células de levedura, bem como ter um efeito inibidor sobre as enzimas que estão envolvidas nos processos celulares dos fungos (Kim, Lee *et al.*, 2001).

A literatura reporta algumas metodologias desenvolvidas para a determinação de ciclopirox olamine em soluções tópicas, cremes e outros materiais. Dentre os métodos utilizados encontram-se em destaque a cromatografia a gás, cromatografia líquida de alta eficiência e a eletroforese capilar (Bisceglia, Yu *et al.*, 2010). Entretanto, devido ao alto consumo de reagente e o alto custo destas técnicas, a busca por novas estratégias para determinação deste fármaco torna-se relevante. Neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia simples e de baixo custo para a determinação de ciclopirox olamina.

Resultados e Discussões parciais

O primeiro estudo realizado foi a avaliação da faixa de potencial de trabalho dos conjuntos de microeletrodos recobertos com toner em superfície de ouro. A Tabela 5 mostra os valores de potencial inicial (E_i) e potencial final (E_f) para os pH de 2,0 a 7,0.

Tabela 5. Valores de Potencial inicial e final, para os pH de 2,0 a 7,0, obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados em solução de tampão BR 0,1M (n=3).

pH	E _i /V	E _f /V
2,0	0	1
3,0	0	1
4,0	0	1
5,0	0	1
6,0	0	1
7,0	0	1

Foram registrados voltamogramas cíclicos em solução de tampão BR (pH 2,0 – 7,0) em presença ciclopirox olamine 1 mmol L⁻¹ para avaliação do potencial de resposta do fármaco, conforme Figura 33.

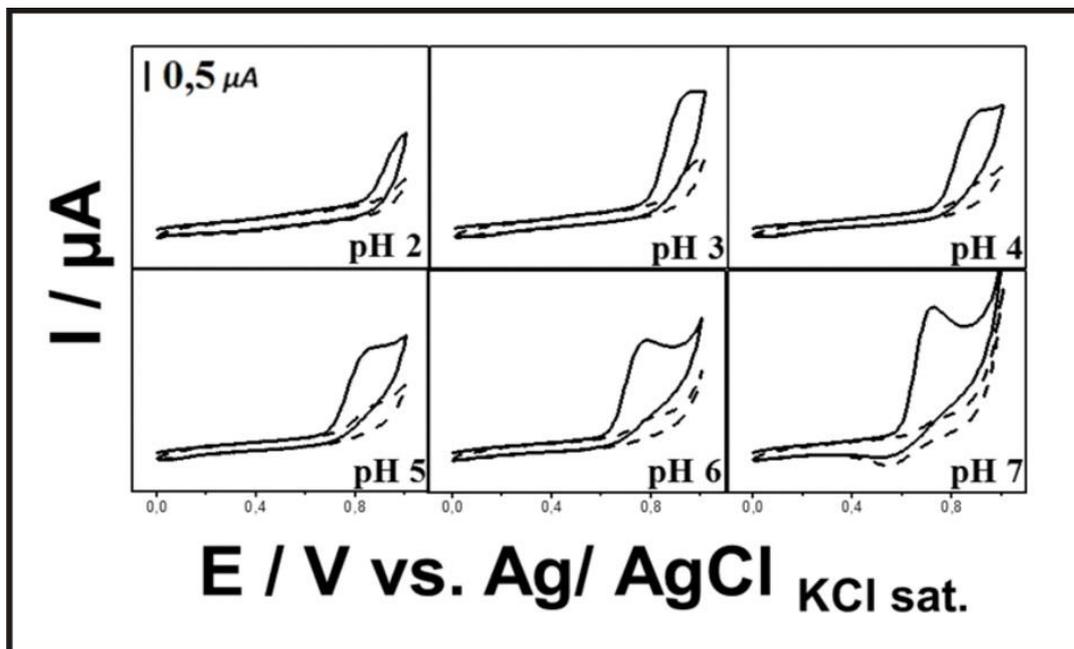


Figura 33. Voltamogramas registrados em solução de tampão BR 0,1M (pH 2,0-7,0) (linha tracejada) e em presença de ciclopirox olamina 1 mmol L⁻¹ (linha contínua).

Com base nos valores de corrente de pico, extraídos dos voltamogramas apresentados na Figura 33, foi possível identificar o potencial de pico (E_p), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de $E_{\text{ciclopirox olamina}}$, decaimento do sinal analítico e pH para medidas de ciclopirox olamina 1 mmol L^{-1} em solução de tampão BR $0,1 \text{ M}$.

pH	E_p/V (n=3)	Varição da I_p (n = 20)/ %
2,0	0,99	20
3,0	0,95	15
4,0	0,92	15
5,0	0,86	10
6,0	0,78	21
7,0	0,72	31

O pH escolhido para os estudos futuros foi 5, por apresentar o maior valor de corrente de pico (I_p) e a menor variação da I_p . Em relação à estabilidade do ciclopirox olamina, Ferreira, L. M. C. e col. realizaram testes de estabilidade do fármaco e indicaram que a melhor faixa de trabalho está entre os pH 4,0 e 5,0 (Ferreira, Felix *et al.*). A Figura 34 apresenta voltamogramas registrados em solução de tampão BR pH 5,0 com adições de ciclopirox olamina.

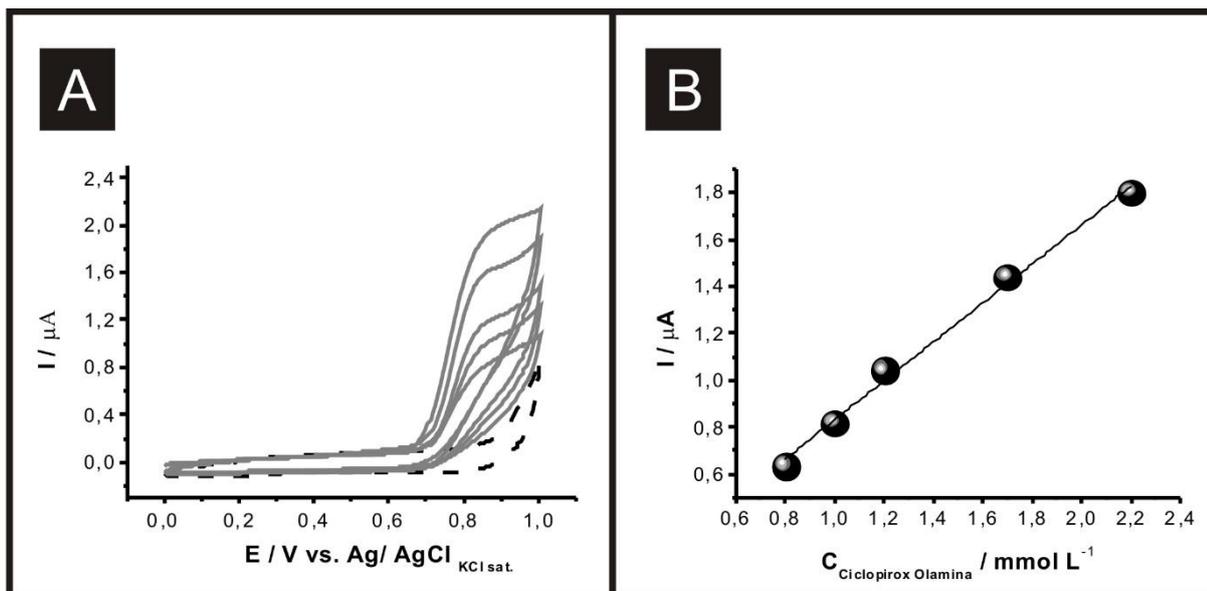


Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos com conjunto de microeletrodo de ouro em solução de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,0$) para adições de ciclopirox olamina na faixa de $0,8$ a $2,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (A) e curva analítica obtida por meio dos valores de corrente de pico extraída dos voltamogramas cíclicos (B). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nas condições experimentais expostas, construiu-se uma curva analítica para o ciclopirox olamina em solução de tampão BR. A relação linear foi obtida para o intervalo de $0,8$ a $2,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de acordo com a equação: $I (\mu\text{A}) = -0,0011 + 0,83 C_{\text{ciclopirox olamina}} (\text{mmol L}^{-1})$, $r^2 = 0,993$ ($n = 3$). Com os dados obtidos pela curva é possível dizer que há uma resposta linear para o processo de oxidação da ciclopirox na superfície deste eletrodo.

A determinação de ciclopirox olamina em amostras comerciais foi realizada por meio da técnica de amperometria. Para tal, foi feito um estudo para escolha do potencial a ser utilizado e o valor que apresentou melhor relação entre I_p /concentração do analito e melhor correlação linear foi o de $0,85\text{V}$. O eletrólito suporte utilizado nestes estudos foi o tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 5,0$) e o potencial aplicado nos experimentos amperométricos foi $0,85 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{(\text{KCl}_{\text{sat}})}$. A Figura 35 mostra o sinal amperométrico obtido a partir de sucessivas adições de padrão de ciclopirox olamina. Uma relação linear foi encontrada para o intervalo de

concentração de 0,06 - 1,1 mmol L⁻¹ e a curva analítica obedece à equação: $I \text{ (nA)} = 1,39 + 83,9$ [ciclopirox olamina] (mmolL⁻¹), com um coeficiente de correlação linear de 0,997. Os limites de detecção e de quantificação foram estimados como 3 e 11 μmol L⁻¹, respectivamente.

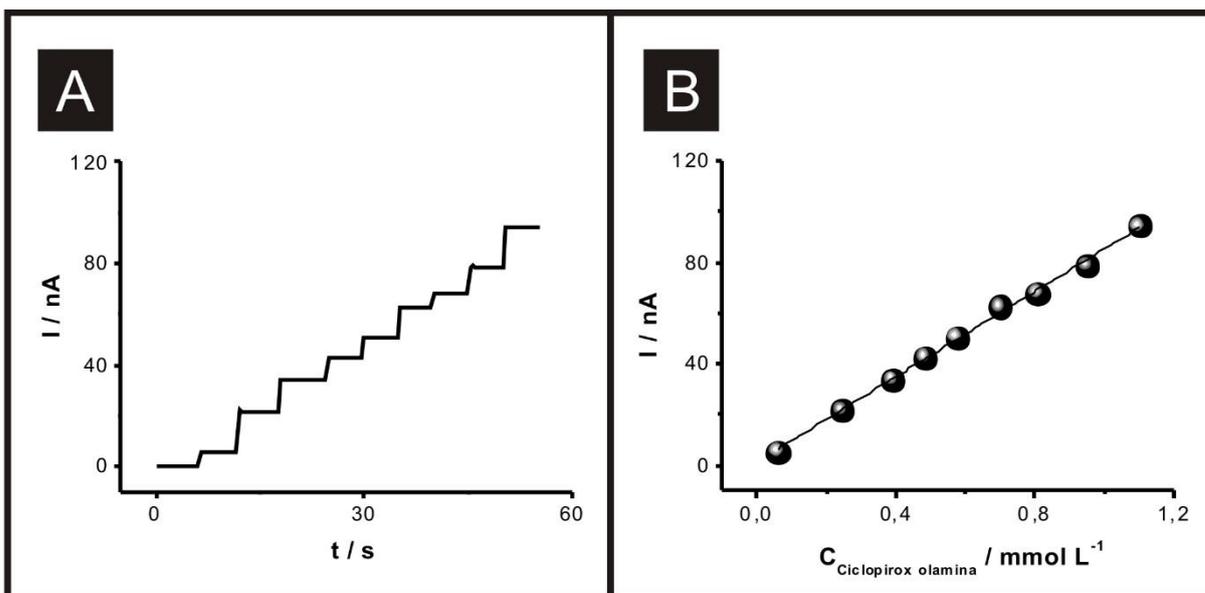


Figura 35. Curva analítica obtida utilizando o conjunto de microeletrodos de ouro durante sucessivas adições de soluções de ciclopirox olamina em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,0)(A). A imagem (B) mostra a curva analítica. $E = 0,85 \text{ V vs Ag / AgCl}_{(sat. KCl)}$.

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para uma amostra comercial após sucessivas adições de um padrão de ciclopirox olamina. A imagem inserida mostra que há uma boa relação linear entre a concentração do analito e a corrente de oxidação.

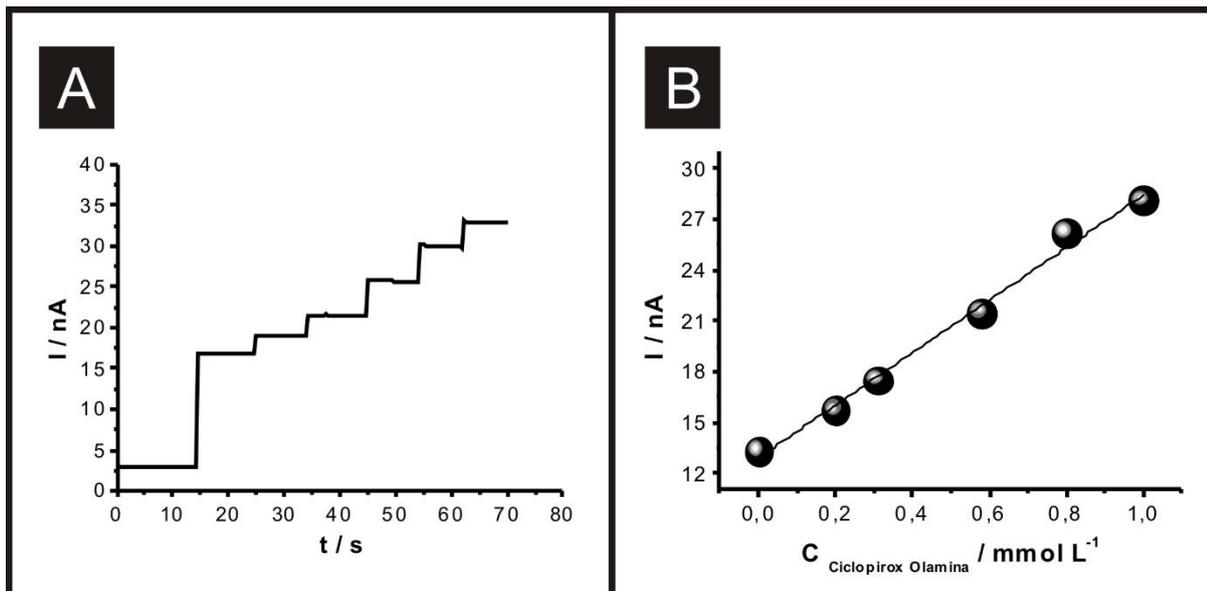


Figura 36. Respostas amperométricas obtidas com um conjunto de microeletrodos de ouro em solução do tampão BR (pH 5,0) para a amostra A e para sucessivas adições de solução padrão de ciclopirox olamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $E = 0,85 \text{ V vs. Ag / AgCl (KCl sat.)}$ (A). A imagem (B) mostra a curva analítica.

As amostras comerciais de fármacos analisadas contêm, além do ciclopirox olamina, outros compostos tais como: metilparabeno, glicerol, propilparabeno, álcool isopropílico, o polisorbato 80 e o estearato de macrogol. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos pelo método proposto e os obtidos pelo método de titulação potenciométrica descrito na Farmacopéia Americana [24]. Os estudos de adição e recuperação foram realizados com o objetivo de investigar a influência da matriz nas medidas analíticas e a exatidão do método proposto.

Tabela 7. Resultados obtidos para a análise de ciclopirox olamina em produtos farmacêuticos utilizando métodos amperométricos e titulação ($n = 3$) e os valores encontrados para o teste de adição e recuperação. Valor rotulado de ciclopirox olamina para os dois fármacos = 10 mg mL^{-1} .

Amostras	Concentração da ciclopirox olamina (mg mL^{-1})				
	Amperometria \pm SD	Adicionado	Encontrado	Recuperado / %	Titulação \pm SD (Convention, 2009)
(A)	$10,2 \pm 0,4$	0,2	10,5	101,0	$9,5 \pm 0,3$
(B)	$10,5 \pm 0,5$	0,2	10,7	100,0	$10,2 \pm 0,2$

Como pode ser visto a partir dos resultados apresentados na Tabela 6, os valores obtidos por meio dos métodos amperométrico e de titulação (recomendado pela farmacopeia) são concordantes em um nível de confiança de 95% (*t-student*). Os valores encontrados para o estudo de recuperação são próximos a 100% para ambas as amostras, mostrando que não há interferência dos componentes da matriz para a determinação de ciclopirox olamina utilizando o método amperométrico e o conjunto de microeletrodos de ouro.

O desempenho do método analítico amperométrico foi comparado com os de diversos métodos descritos na literatura e encontram-se resumidos na Tabela 8. Pode-se observar que o método proposto tem um limite de detecção e uma boa faixa de concentração linear, permitindo análises com ou sem diluição da amostra. Além disso, o método amperométrico usando o conjunto de microeletrodos de ouro possui como características principais a simplicidade e a rapidez das análises, especialmente quando comparado com os métodos espectrofotométricos e cromatográficos.

Tabela 8. Comparação dos métodos amperométricos com outros métodos.

Técnica [a]	Preparação da amostra	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referências
Amperometria	Diluição	2 - 200	1	(Ferreira, Felix <i>et al.</i> , 2012)
Electroforese	Diluição	2,64 - 264	0,39	(Felix, Do Lago <i>et al.</i> , 2011)
CG/MS	Extração	-----	0,01	(Bisceglia, Yu <i>et al.</i> , 2010)
Cromatografia	Derivatização em pré- coluna	1 – 100	0,04	(Escarrone, Bittencourt <i>et al.</i> , 2008)
Espectrofluorometria (Análise de injeção sequencial)	-----	-----	70	(Llorent- Martinez, Jimenez- Lopez <i>et al.</i> , 2013)
Polarografia anódica	-----	9 - 58	0,9	(Ibrahim e El- Enany, 2003)

MEKC	-----	0.15 - 10	0,04	(Li, Jiang <i>et al.</i> , 2008)
Amperometria (conjunto de microeletrodos de ouro)	-----	60 - 1100	3	Este trabalho

[a] CG/MS: Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massa; MEKC: Cromatografia eletrocinética micelar

4.4 Capítulo IV: Fabricação do conjunto de microeletrodos de ouro modificados eletroquimicamente

4.4.1 Caracterização eletroquímica do conjunto de microeletrodos de ouro modificados com 5-bromo-1,10-fenantrolina

Os conjuntos de microeletrodos apresentam uma série de vantagens, já tratadas na presente tese, que justificam o crescente número de pesquisas com estes dispositivos e a busca por novos sensores. A funcionalização da superfície do eletrodo (ouro, cobre, carbono, platina) é bastante conhecida e tem sido no decorrer dos anos foco de pesquisas. As funcionalizações incluem, por exemplo, adsorção e deposição de compostos orgânicos, redução de cloreto áurico, deposição de diferentes polímeros, entre outros (Ulman, 1991; Brust, Walker *et al.*, 1994; Liu, Xu *et al.*, 1998; Brockman, Frutos *et al.*, 1999; Aslan e Pérez-Luna, 2002; Patrone, Palacin *et al.*, 2003; Palacin, Bureau *et al.*, 2004; Shi, Wang *et al.*, 2005). A maioria dos procedimentos de funcionalização envolve a geração de radicais altamente reativos que se ligam à superfície do eletrodo. Com base neste princípio, as superfícies podem ser parcialmente bloqueadas por procedimentos semelhantes, que envolvem a formação de radicais reativos que reagem quimicamente com a superfície (Lawless, Bartak *et al.*, 1969; Andrieux, Hapiot *et al.*, 1990; Andrieux, Le Gorande *et al.*, 1992; Saveant, 2002; Adenier, Chehimi *et al.*, 2004; Pinson e Podvorica, 2005; Chehimi, Hallais *et al.*, 2008; Savéant, 2008; Hernandez-Munoz, Fragoso-Soriano *et al.*, 2010; Hernández-Muñoz e González, 2011; Valencia, Astudillo *et al.*, 2013).

O comportamento eletroquímico da 5-bromo-1,10-fenantrolina foi examinado em solução de DMF contendo 0,1 M NBu₄PF₆. A Figura 37A mostra os voltamogramas obtidos durante a varredura de potencial e por meio da observação da figura é possível notar o

decréscimo da corrente de pico no $E_p = -1,75$ V. Isto pode ser explicado pela redução eletroquímica de compostos orgânicos halogenados (Andrieux, Hapiot *et al.*, 1990; Pause, Robert *et al.*, 2001; Saveant, 2002; Costentin, Robert *et al.*, 2006; SavéAnt, 2006). O primeiro passo corresponde à transferência de um elétron da 5-bromo-1,10-fenantrolina, gerando radicais 1,10-fenantrolina (Phen •) e ânion brometo. A quebra da ligação pode seguir dois caminhos, como pode ser visto no Esquema 1 (Pause, Robert *et al.*, 2001; Saveant, 2002; Costentin, Robert *et al.*, 2006; SavéAnt, 2006). O radical Phen • pode interagir com a superfície de ouro, o que resulta numa passivação da superfície do eletrodo e, por consequência, na diminuição da área eletroativa e na intensidade da corrente. O Esquema 1 apresenta o mecanismo proposto para a passivação do eletrodo.

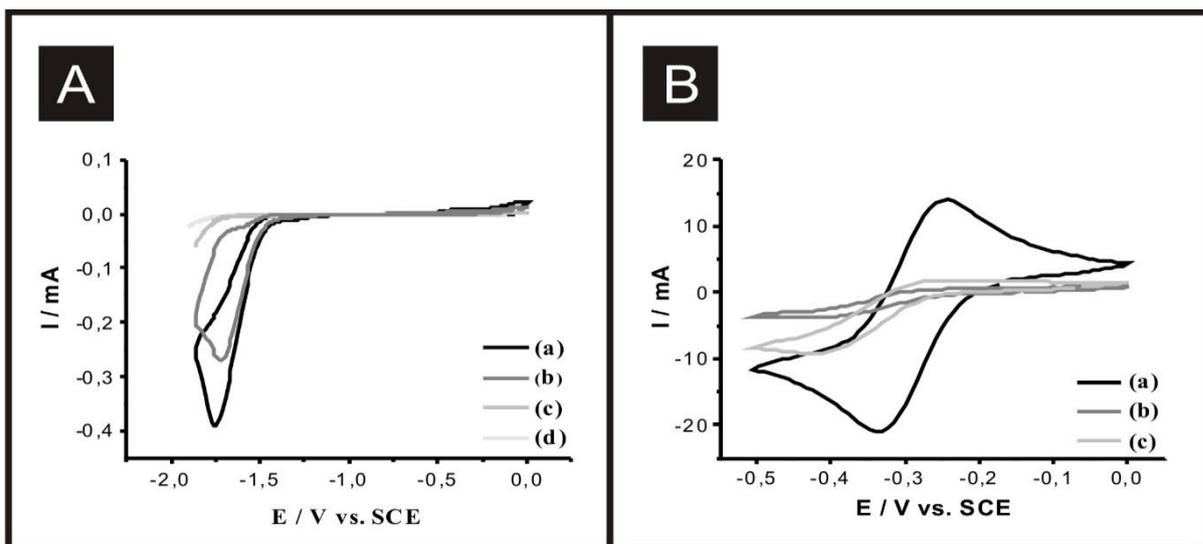
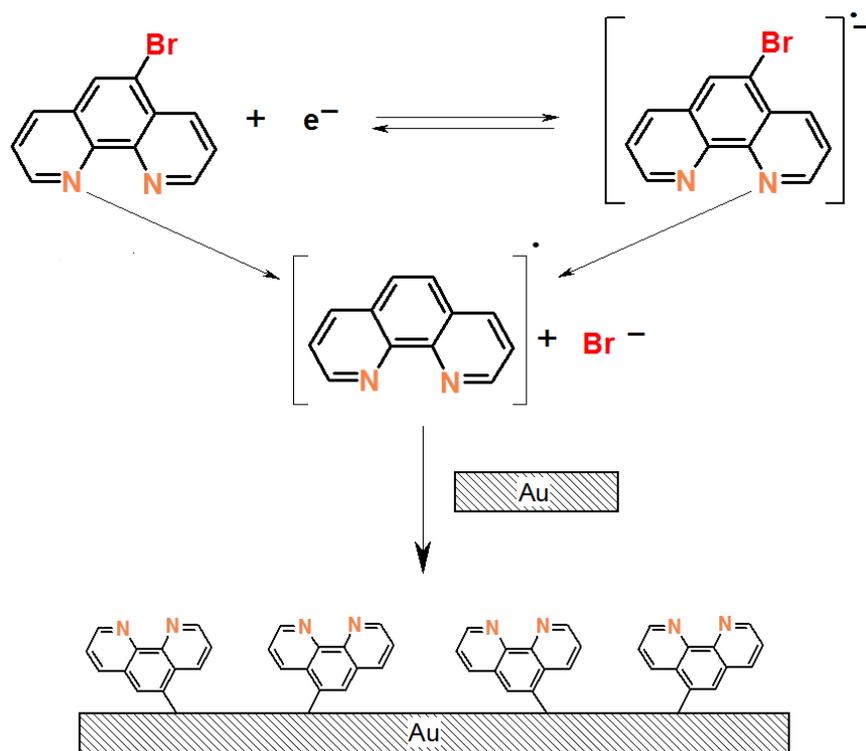


Figura 37. Voltamogramas cíclicos (1 (a), 2 (b), 20 (c) e 40 (d)) registrados com eletrodo de ouro modificado com 1,10- fenantrolina em solução de DMF contendo 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ e 51 mM de 5-bromo-1,10-fenantrolina (A). O painel B mostra voltamogramas cíclicos obtidos em solução de DMF contendo 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ e 1 mM de 1,4-benzoquinona antes da modificação (a), e após a modificação com 40 (b) e 20 (c) ciclos.



Esquema 1. O mecanismo da redução eletroquímica de 5-bromo-1,10-fenantrolina numa superfície de ouro.

Apesar da completa passivação do eletrodo de ouro, mostrada na Figura 37A (curva d), parece que nem toda a superfície foi coberta pela película isolante de 1,10-fenantrolina. Isto pode ser evidenciado por meio dos voltamogramas obtidos com o eletrodo de ouro modificado numa solução de DMF contendo 1,4-benzoquinona (BQ). A Figura 37B mostra a redução eletroquímica do BQ no eletrodo de ouro, antes (Figura 37B, curva a) e após a eletrodeposição de diferentes quantidades de filme de 1,10-fenantrolina (Figura 37B, curvas b e c). O voltamograma obtido com o eletrodo de ouro não modificado (antes da eletrodeposição) mostra o comportamento semireversível da BQ em DMF ($E = -0,29 \text{ V} / \text{SCE}$), revelado a partir da correlação entre a corrente catódica e anódica ($I_{PC} / I_{PA} \approx 1$) e pela separação do potencial anódico e catódico ($0,078 \text{ V}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$). O perfil voltamétrico obtido para o eletrodo

modificado com o filme passivador foi sigmoidal, característico de microeletrodo devido ao transporte de massa eficiente. A intensidade de corrente, na ordem de μA , sugere a formação de conjuntos de microeletrodos, como mostra a Figura 37B (curvas b e c).

A repetibilidade das medidas voltamétricas foi avaliada pelo registro de 20, 30 e 40 voltamogramas cíclicos numa solução de DMF contendo BQ. Não houve qualquer indicação de perda de sinal, portanto, pode-se supor que o filme é estável e retém as suas características.

A fim de obter informações adicionais sobre a redução eletroquímica de BQ no conjunto de microeletrodos fabricado, imagens de AFM da superfície de ouro foram obtidas antes e após a eletrodeposição da 5-bromo-1,10-fenantrolina. A passivação parcial da superfície de ouro foi realizada usando o mesmo processo descrito anteriormente, ou seja, registro de 40 ciclos em uma solução contendo 5-bromo-1,10-fenantrolina. A Fig. 38 A mostra uma imagem MEV da superfície granular de ouro obtida por “Sputtering” em ITO. A Fig. 38 B mostra a mesma superfície granular após a modificação com 1,10-fenantrolina. Na Fig. 38 B é possível observar que há alguns pontos mais escuros que podem representar a superfície de ouro exposta, ou seja, o conjunto de microeletrodos de ouro. Em seguida, o eletrodo modificado foi lavado com álcool e água antes da aquisição das imagens de AFM e MEV. A Figura 38 (C e D) mostra imagens típicas obtidas por AFM de um eletrodo de ouro não modificado e modificado. Por meio das imagens de AFM é possível observar a mudança na morfologia da superfície após a eletrodeposição do filme passivador. Este comportamento pode ser verificado por meio do fator de rugosidade, que varia de 47 \AA (superfície não modificada - Figura 38C) para 111 \AA (superfície de ouro modificada - Figura 38D). A modificação da superfície não é homogênea, ocasionando grande diferença na altura da camada do filme, Figura 38C. A linha vermelha corresponde a uma amostra representativa da superfície de ouro modificada com 1,10-fenantrolina, ao passo que as outras linhas correspondem às seções transversais representativas

da superfície de ouro não modificada. A comparação destas linhas sugere que alguns pontos não foram completamente recobertos pelo filme de 1,10-fenantrolina.

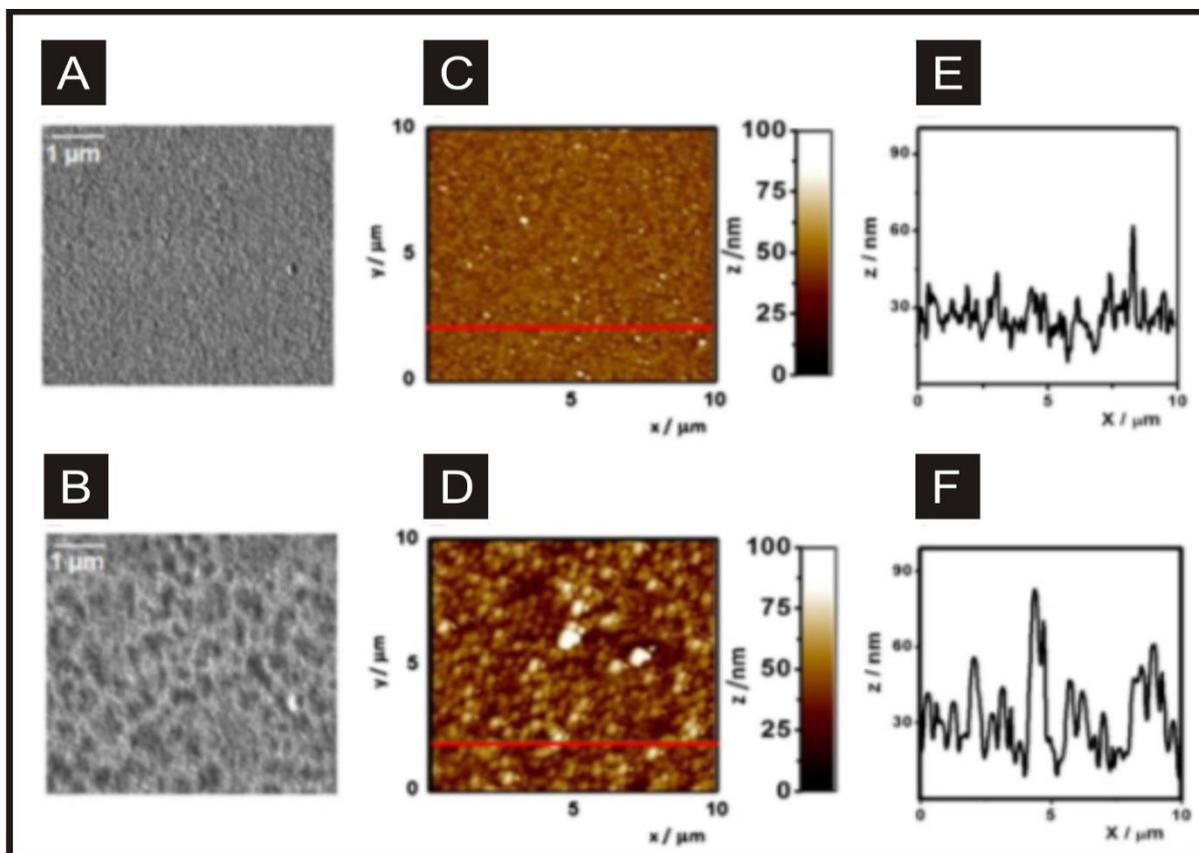


Figura 38. Imagens topográficas obtidas por MEV e AFM da superfície de Au antes (A e C, respectivamente) e depois (B e D, respectivamente) da modificação com filme de 1,10-fenantrolina (40 ciclos em DMF + $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 5-bromo-1,10-fenantrolina 51 mmol L^{-1}). Os painéis E (sem modificação) e F (com modificação) apresentam uma secção transversal da superfície de ouro obtida a partir da análise da imagem de AFM, sendo que a linha vermelha indica a altura da secção exposta no último painel.

Os resultados iniciais descritos nesta seção foram obtidos usando eletrodo de ouro de tamanho convencional. Resultados semelhantes foram obtidos utilizando eletrodos de carbono e cobre (tamanho convencional), indicando que o procedimento de modificação do eletrodo é promissor para diferentes materiais.

4.4.2 Aplicação Analítica do conjunto de microeletrodos de ouro modificados com 5-bromo-1,10-fenantrolina

Determinação de Peróxido de Hidrogênio

Resultados e Discussões Parciais

Para fins de avaliação da aplicabilidade deste sensor foi realizada a modificação, seguindo a metodologia exposta anteriormente, em uma placa de cobre (placa fenolite). O sensor foi avaliado para determinações de H_2O_2 em solução tampão de fosfato 0,1 M (pH=7,0). Uma curva analítica foi construída, como mostra a Figura 39.

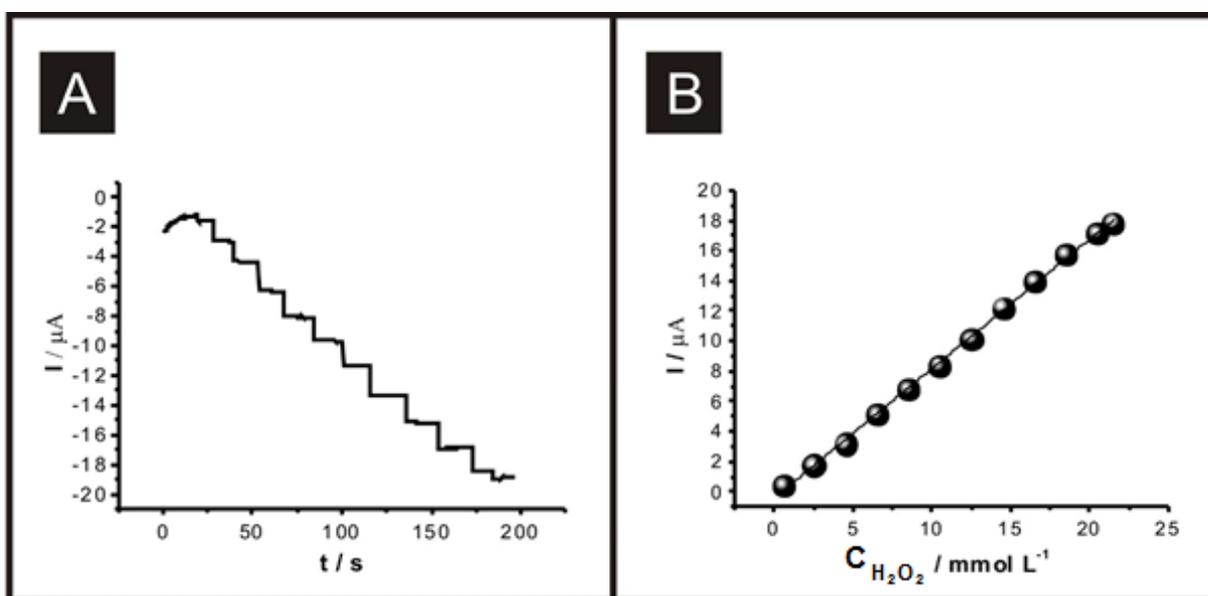


Figura 39. Sinais amperométricos obtidos com conjunto de microeletrodo modificado com um filme de 1,10-fenantrolina para adições de H_2O_2 em um intervalo de concentração de 0,6 a 21,5 mmol L^{-1} (A) e Curva analítica obtida com os dados extraídos do amperograma (B). A solução de eletrólito suporte consistiu em tampão fosfato 0,1M (pH=7,0). $E = 0,2\text{V}$ vs. Ag/AgCl (KCl sat.).

A faixa linear da curva analítica foi 0,6 a 21,5 mmol L⁻¹ com limite de detecção e quantificação de 2,5 (n = 10) e 8,5 (n = 10) μmol L⁻¹, respectivamente.

Os resultados foram promissores, indicando que este dispositivo pode ser aplicado para a determinação de H₂O₂.

4.5 Capítulo V. Eletrodos de microbanda impressos com configuração “back-to-back”

4.5.1 Eletrodos de microbanda impressos na configuração “back-to-back”

Os eletrodos impressos revolucionaram o campo da pesquisa em sensores eletroquímicos devido à sua alta aplicabilidade, aproximando os experimentos realizados em laboratório com a aplicação em campo (Hart e Wring, 1994; Kumar e Zen, 2002; Honeychurch e Hart, 2003; Li, Li *et al.*, 2011; Metters, Kadara *et al.*, 2011; Foster, Metters *et al.*, 2013). Além disso, a possibilidade de fabricação de eletrodos impressos em grandes quantidades permite a utilização como sensores descartáveis econômicos e altamente reprodutíveis. Os efeitos de memória e contaminação são erradicados nos eletrodos descartáveis, sendo essa uma vantagem frente aos eletrodos sólidos (tal como carbono vítreo e diamante dopado com boro, etc.) que necessitam de uma etapa de pré-tratamento e preparação antes da utilização (Kadara, Jenkinson *et al.*, 2009a; J. P. Metters, 2012; Metters, Kadara *et al.*, 2012a; Tan, Metters *et al.*, 2013; Foster, Metters *et al.*, 2014).

Recentemente, foi introduzido na literatura o conceito de configuração “back-to-back” para os eletrodos impressos, consistindo na impressão de dois eletrodos fisicamente separados posicionados de costas um para o outro, como já foi descrito anteriormente. Cada eletrodo deve apresentar em sua constituição eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo com um fio de conexão elétrica comum aos dois eletrodos conectados ao potenciostato. Este novo sensor faz uso da parte de trás do suporte de plástico como um outro sensor (Metters, Randviir *et al.*,

2014). A Figura 7 mostra o conceito de eletrodo impresso com configuração “back-to-back” (Metters, Randviir *et al.*, 2014).

4.5.2 Aplicação Analítica dos Eletrodos Impressos de Microbanda

Determinação de íons chumbo em amostra de água

Nesta parte do trabalho pretende-se explorar a configuração do eletrodo impresso “back-to-back” para a detecção de íons metálicos. Os metais pesados têm sido alvo de diversas pesquisas devido à sua alta toxicidade e na maioria dos casos isso ocasiona o efeito de bioacumulação nos tecidos (Goyer, 1995). Em particular, o chumbo afeta fortemente o desenvolvimento físico e mental das crianças, e pode causar intoxicação em adultos, induzindo a graves danos ao cérebro, rins, sistema reprodutivo, fígado e sistema nervoso central (Goyer, 1995). Os íons chumbo (II) são encontrados naturalmente nos corpos d’água e na água potável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que o limite deste íon na água potável seja de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Who, 1993). Neste trabalho foi demonstrado que o eletrodo de microbanda impresso na configuração “back-to-back” é capaz de detectar este nível de concentração dos íons Pb(II) e para fins de validação a técnica de ICP-OES foi utilizada.

A primeira etapa deste trabalho foi a escolha da solução utilizada para a determinação de íons Pb(II). As soluções testadas foram: A) acetato de amônio $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético $1,55 \text{ mol L}^{-1}$ e fenol $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol comum (Ghali e Girgis, 1985); B) acetato de amônio $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido acético $1,55 \text{ mol L}^{-1}$ (Ghali e Girgis, 1985); C) tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) e D) solução de HCl $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,7). A escolha da solução utilizada nos

experimentos do presente trabalho foi baseada na melhor relação de densidade de corrente (relação entre corrente de pico por área do eletrodo), ou seja, melhor meio para eletrodeposição da espécie de interesse. Os valores de densidade de corrente obtidos foram: solução A) 13,60 $\mu\text{A cm}^{-2}$, solução B) 417,5 $\mu\text{A cm}^{-2}$, solução C) 542,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e solução D) 1037,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$. A concentração de íons Pb(II) utilizada para os estudos desta etapa foi de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, o potencial de depósito otimizado foi -1,2 V e o tempo de depósito foi de 60 segundos para o eletrodo de microbanda impresso com configuração “back-to-back”. O pico de resposta do Pb(II) foi observado no potencial de pico de, aproximadamente, - 0,60 V (vs Ag/AgCl) e este potencial é coerente com os valores obtidos na literatura(Li, Jia *et al.*; Wang e Dong, 2008; Wu, Li *et al.*, 2008; Dos Santos, Fava *et al.*, 2014; Wang, Ge *et al.*, 2014; Yang, Wang *et al.*, 2014). Os resultados obtidos mostram que a solução D apresentou melhores resultados para a determinação de íons Pb(II) e por este motivo, as otimizações futuras foram realizadas em solução de HCl 0,02 M (pH 1,7).

Na etapa subsequente, foi otimizado o tempo de depósito da voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) para a concentração de íons Pb(II) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em solução de HCl 0,02 M (pH 1,7). Esta concentração foi escolhida por ser inferior ao limite de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pela OMS para concentração de íons Pb(II) em água potável (Who, 1993). A otimização do tempo de depósito foi explorada para o eletrodo de microbanda impresso (bSPE) e para o eletrodo de microbanda impresso com configuração “back-to-back” (b²SPE). Como esperado, o eletrodo b²SPE apresentou melhores resultados para o menor tempo de depósito em relação ao bSPE, sendo que o valor otimizado para as determinações futuras foi de 30 s. A maioria dos trabalhos da literatura reportam tempos de depósito superiores a 100 segundos, como pode ser visto na Tabela 9.

Tabela 9. Comparação de alguns métodos para a determinação de íons Pb (II).

Metodologia	Limite de Detecção (3σ) / ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Faixa linear / ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de Depósito / s	Comentários	Referências
GC	18,0 11,0	100-400	120	Detecção simultânea de Pb(II) e Cd(II) em solução de tampão acetate 0,1 M usando eletrodo de filme de bismuto.	(Saturno, Valera <i>et al.</i> , 2011)
	2,50 1,50	20-100	300	Detecção simultânea de Pb(II) e Cd(II) com a adição de $\text{K}_4[\text{FeCN}_6]$ em solução de tampão acetate 0,1M usando eletrodo de filme de bismuto.	(Hwang, Han <i>et al.</i> , 2008)
	0,80	5-60	600	Detecção simultânea de Pb(II) e Cd(II) em amostra de água de torneira usando como eletrodo de trabalho o eletrodo de nanoparticulas de bismuto . Os resultados foram validados com a técnica de Espectroscopia de massas com plasma acoplado indutivamente.	(Yang, Wang <i>et al.</i> , 2014)
	2,30	1,5-450	240	Detecção simultânea de Pb(II), Cd(II) e Cu (II) em água de torneira diluída em solução de tampão acetate 0,1 M, os resultados foram validados	(Lin, Li <i>et al.</i> , 2015)

				com a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica	
CPE	0,45	50-200	180	Determinação simultânea de Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Zn (II) em solução de HCl.	(Devnani, Rajawat <i>et al.</i> , 2014)
GC	1,04	2-70	300	Determinação de Pb (II) usando um eletrodo GC modificado com NH ₂ -Cu ₃ (BTC) ₂ em solução de tampão acetate.	(Wang, Ge <i>et al.</i> , 2014)
SPE	0,03	0,05 -30	300	Eletrodos impressos modificados com bismuto para a determinação simultânea de Pb (II) e Cd (II), em amostra de água.	(Chen, Niu <i>et al.</i> , 2013)
	5,00	16,8– 62,6	120	Eletrodo impresso modificado com antimônio para detecção de íons Pb (II) em solução de tampão acetato 0.1 M.	(Sosa, Barceló <i>et al.</i> , 2015)
	2,00	10-100	120	Determinação de íons Pb (II) em água. Método validado com ICP-AES usando eletrodo impresso com filme de bismuto.	(Fang, Zheng <i>et al.</i> , 2011)
	0,91	2,5-100	120	Determinação de íons Pb (II) em solução de HCl usando ácido using eletrodo impresso modificado com uma monocamada de mesoporos de sílica.	(Yantasee, Deibler <i>et al.</i> , 2005)
OMS	N/A	10	N/A	Recomendação da OMS para o nível de Pb(II) em amostras de água potável.	(Who, 1993)

b²SPE	1,10	5-100	30	Determinação de Pb (II) em amostra de água potável usando um eletrodo de microbanda impresso em configuração diferenciada. Metodologia validada usando ICP-OES.	atual
-------------------------	-------------	--------------	-----------	--	--------------

GC: carbono vítreo; CPE: eletrodo de pasta de carbono; SPE: eletrodo impresso

A eficiência analítica do eletrodo b^2SPE foi explorada por meio da construção de uma curva analítica para determinação de íons $Pb(II)$ em comparação ao $bSPE$. A Figura 40 mostra as respostas obtidas para adições consecutivas de íons $Pb(II)$ na faixa de concentração de 5 – 110 $\mu g L^{-1}$.

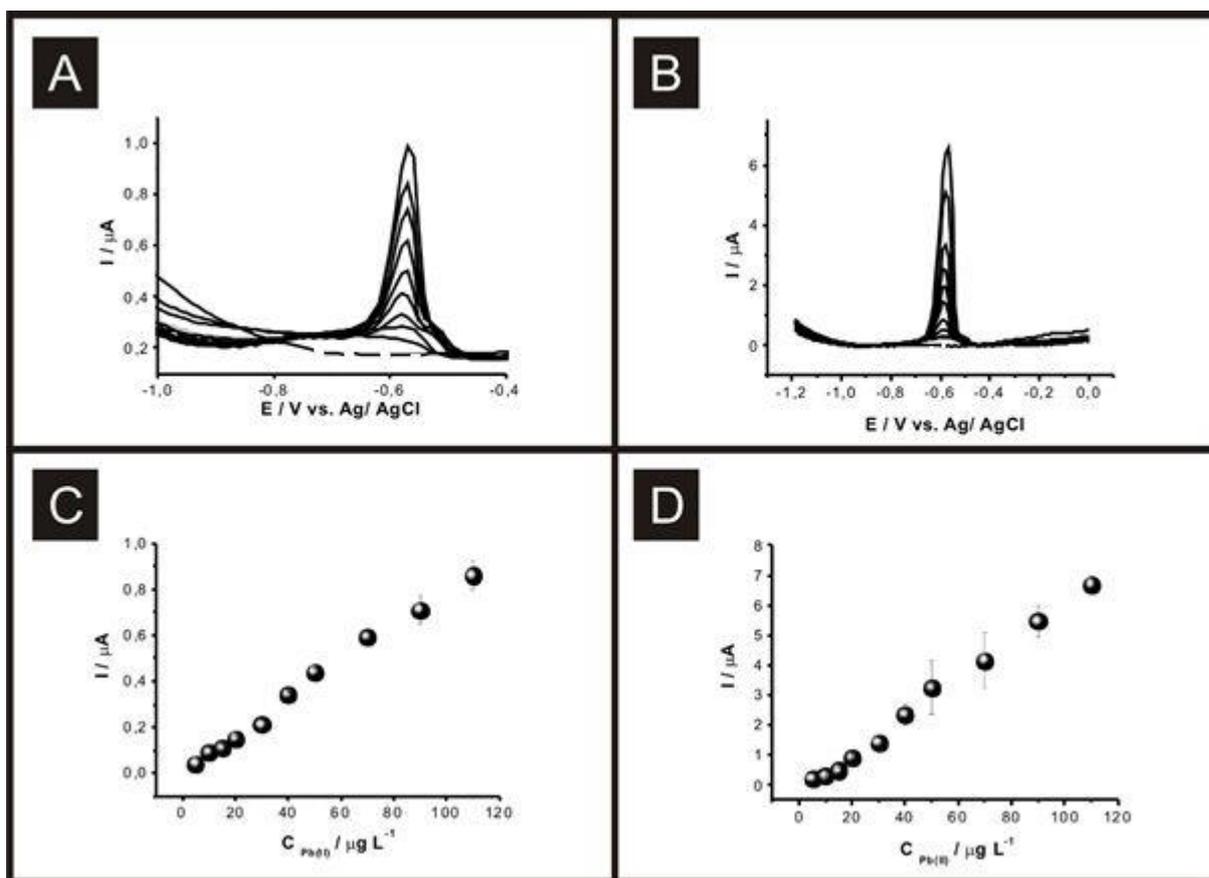


Figura 40. Voltamogramas de redissolução anódica obtidos em uma solução de HCl $0,02M$ (pH $1,7$) na ausência (linha tracejada) e na presença (linha sólida) de íons $Pb(II)$ na faixa de $5-110 \mu g L^{-1}$ e respectivas curvas analíticas (Os dados apresentados são uma média com as barras de erro) (número de medidas = 3). As Figuras A e C correspondem aos dados obtidos utilizando o $bSPE$ e as Figuras B e D correspondem ao b^2SPE . Potencial e o tempo de deposição foram: $-1,2 V$ e 30 segundos, respectivamente.

A curva analítica foi construída por meio da relação entre corrente de pico (I_p) e concentração de íons Pb(II). A linearidade da curva obedeceu à seguinte equação $I_p / \mu\text{A} = 8,00 \times 10^{-3} \mu\text{A } \mu\text{g L}^{-1} + 2,90 \times 10^{-3} \mu\text{A}$; $R^2 = 0,99$; $N = 10$ para o eletrodo bSPE e $I_p / \mu\text{A} = 0,06 \mu\text{A } \mu\text{g L}^{-1} + 0,31 \mu\text{A}$; $R^2 = 0,99$; $N=10$) para o b²SPE. A Figura 41 compara a densidade de corrente obtida para os diferentes eletrodos.

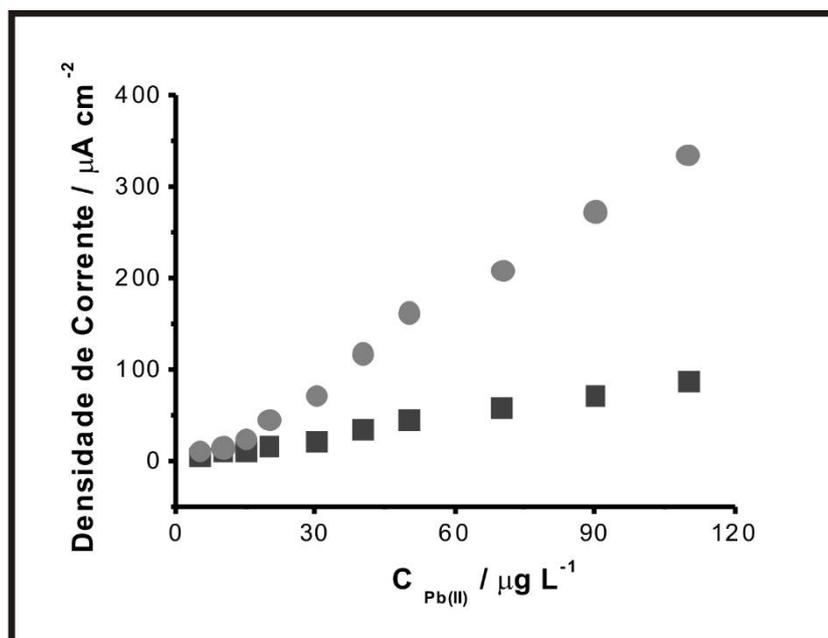


Figura 41. Relação entre a densidade de corrente e a concentração de íons Pb(II) numa solução de HCl 0,02 M (pH 1,7) utilizando o bSPE (quadrados) e b²SPE (círculos). Potencial e tempo de deposição foram de: -1,2 V e 30 segundos, respectivamente.

A Figura 41 mostra que o valor de densidade de corrente para o eletrodo b²SPE foi maior que a correspondente ao eletrodo bSPE para a determinação de íons Pb(II). O limite de quantificação (LOQ; 10σ) foi $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os eletrodos e o limite de detecção (LOD; 3σ) foi de 1,01 e $3,70 \mu\text{g L}^{-1}$ para o b²SPE e o bSPE, respectivamente. O LOD para o eletrodo bSPE foi quase três vezes maior do que o para o eletrodo b²SPE.

A melhoria no valor de densidade de corrente por meio da utilização da configuração “back-to-back” é uma das principais vantagens da utilização desta geometria. O ganho no valor da densidade de corrente pode ser justificado pela utilização do eletrodo impresso nas costas de um eletrodo comum. Este fato ocasiona um aumento da área total e, por consequência, um aumento da corrente faradaica sem gerar o aumento indesejado da corrente capacitiva, como seria observado se fosse utilizado um eletrodo de tamanho convencional de mesma área. Consequentemente, observa-se uma melhoria no desempenho analítico e a redução do valor do limite de detecção (Metters, Randviir *et al.*, 2014).

Os eletrodos de microbanda são vantajosos em relação aos eletrodos de tamanho convencional devido à sua forma geométrica diferenciada, que gera uma contribuição adicional da difusão radial à difusão planar, ocasionando uma melhoria no transporte de massa da espécie eletroativa. Esta característica torna possível realizar a análise com maior sensibilidade e em um curto espaço de tempo. No caso da configuração “back-to-back”, as melhorias na sensibilidade são pelo menos duplicadas.

A determinação de íons chumbo (II) em amostra de água potável foi realizada usando a configuração b²SPE e a técnica SWASV por meio do método de adição de padrão (Figura 42).

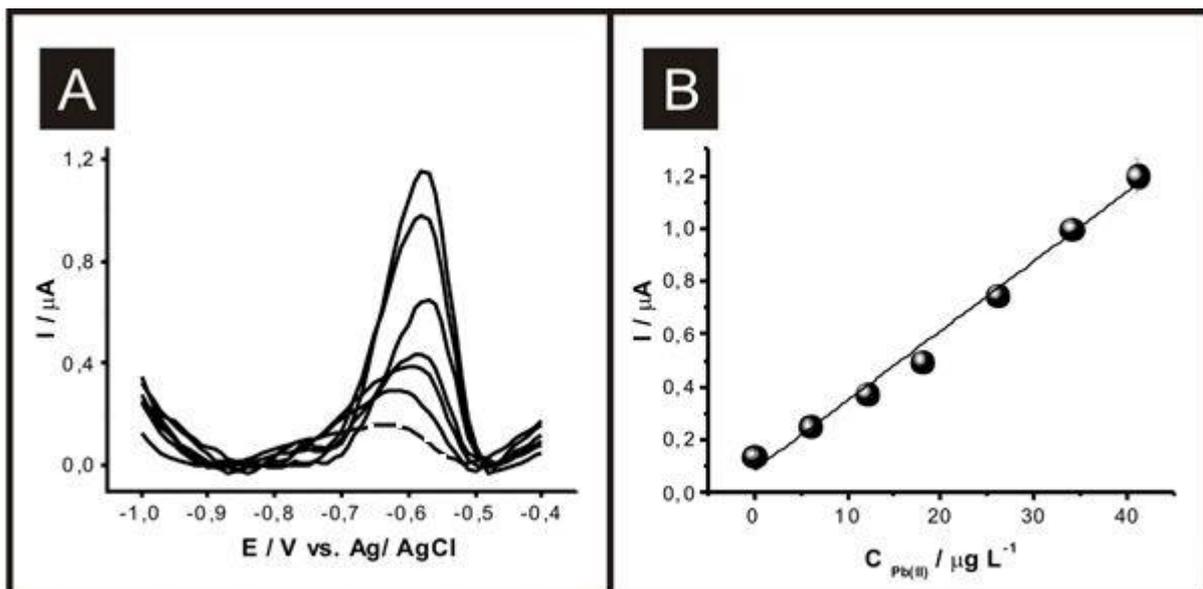


Figura 42. Voltamogramas de redissolução anódica (A) registrados utilizando um eletrodo b^2SPE em amostra de água potável na ausência (linha tracejada) e presença de íons $Pb(II)$ (linha sólida). A curva analítica (B) mostra os valores médios de corrente de pico e as respectivas barras de erros ($N=3$) obtidos a partir dos voltamogramas. Potencial e tempo de deposição foram: $-1,2$ V e 30 segundos, respectivamente.

O intervalo linear obedeceu à seguinte equação: $I_p / \mu A = 0,03 \mu A \mu g^{-1} L^{-1} + 0,08 \mu A$;, com coeficiente de correlação linear de 0,99; $N = 10$. A concentração de íons chumbo (II) na amostra de água potável foi calculada a partir da equação linear e o resultado obtido foi de $2,8 (\pm 0,3) \mu g L^{-1}$. O valor obtido foi comparado com o resultado obtido por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), obtendo-se o valor de $2,5 (\pm 0,1) \mu g L^{-1}$. Os resultados obtidos com as diferentes técnicas foram concordantes no nível de 95% de confiança segundo o teste *t student*. A concordância entre a metodologia eletroquímica e a metodologia espectroscópica indica a viabilidade da utilização do dispositivo na configuração proposta.

4.6 Capítulo VI. Eletrodos de microbanda impressos na configuração “back-to-back” modificados com nanotubos de carbono ou ftalocianina de cobalto (II)

Os procedimentos de impressão podem ser adaptados para a melhoria das características dos sensores eletroquímicos, de tal forma que seja possível modificar a superfície do eletrodo com outros materiais. Estes materiais podem ser, por exemplo, nanotubos de carbono, os quais têm uma estrutura geométrica diferenciada e proporcionam a detecção de capsaicina (Randviir, Metters *et al.*, 2013), ou o mediador ftalocianina de cobalto (II), que apresenta características eletrocatalíticas na detecção de hidrazina (Foster, C., Pillay, J. *et al.*, 2014). Além disso, a tinta de impressão da tela pode conter compostos metálicos, tais como paládio (Metters, Tan *et al.*, 2013), ouro (Metters, Kadara *et al.*, 2012b) e platina (Metters, Jonathan P., Tan, Fang *et al.*, 2012), úteis para uma série de aplicações eletroanalíticas.

Nesta etapa pretende-se utilizar o conceito de eletrodo de microbanda impresso na configuração “back-to-back” para a determinação de capsaicina, dopamina e hidrazina (Metters, Randviir *et al.*, 2014). Este novo sensor eletroquímico demonstrou ser útil no que tange à detecção eletroanalítica de NADH (Metters, Randviir *et al.*, 2014), nitrito (Metters, Randviir *et al.*, 2014) e Pb(II), exibindo um aumento de duas vezes na sensibilidade analítica, com melhorias no limite de detecção.

4.6.1 Aplicação Analítica dos eletrodos de microbanda impressos modificados

Determinação da Capsaicina, Dopamina e Hidrazina.

Os eletrodos b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPE foram fabricados tal como descrito na seção experimental e foram inicialmente caracterizados eletroquimicamente utilizando os pares redox de comportamento conhecido: hexamino rutênio (III), cloreto de potássio e ferrocianeto de potássio (II). Como já ressaltado, a sigla "b" indica a fabricação do sensor unilateral padrão, enquanto o "b²" indica que os sensores são "back-to-back". A Figura 43 apresenta as respostas da voltametria cíclica registradas para os eletrodos b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPE.

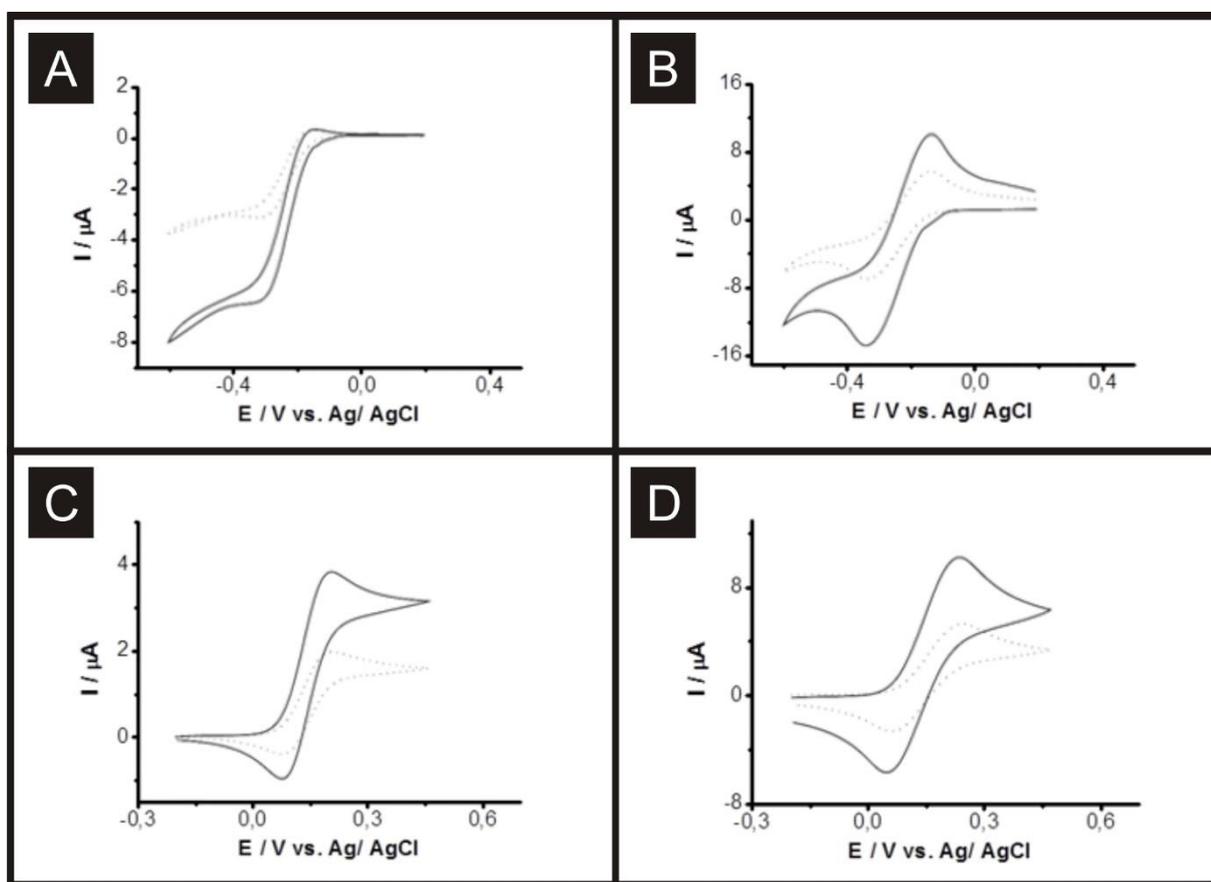


Figura 43. Voltamogramas cíclicos registrados em solução de hexamino rutênio (III) 1 mM e KCl 0,1 M (A e B) e solução de ferrocianeto de potássio (II) 1 mM e KCl 0,1 M (C + D), utilizando o b-CNT-SPE (linha tracejada) e b²-CNT-SPE (linha sólida) em velocidades de varredura de 5 mV s^{-1} (A + C) e 100 mV s^{-1} (B + D) (vs Ag / AgCl).

Os voltamogramas registrados com a velocidade de varredura inferior, 5 mV s^{-1} , apresentaram uma resposta sigmoideal típica para ambos os analitos. O estudo da velocidade de varredura foi realizado para a faixa de $5\text{-}400 \text{ mV s}^{-1}$ e a análise dos dados de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura mostrou que há uma boa correlação linear para ambos os eletrodos. Hexamino rutênio (III): $I_p / \mu\text{A} = -5,39 \times 10^{-1} \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} - 1,99 \mu\text{A}$; $R^2 = 0,99$ e $I_p / \mu\text{A} = -1,05 \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} - 4,03 \mu\text{A}$; $R^2 = 0,99$. Ferrocianeto de potássio (II): $I_p / \mu\text{A} = 4,12 \times 10^{-1} \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} + 1,10 \mu\text{A}$, $R^2 = 0,99$ e $I_p / \mu\text{A} = 7,89 \times 10^{-1} \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} + 4,03 \mu\text{A}$, $R^2 = 0,99$ ($n=10$) para os b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs, respectivamente. Esta resposta indica a presença marcante de processos eletroquímicos difusionais. Além disso, a análise do \log_{10} da corrente de pico versus \log_{10} da velocidade de varredura foi realizada a fim de assegurar o modelo de difusão semi-infinito regido pela equação de Randles-Ševčík. Em todos os casos, os gradientes encontram-se no intervalo de $0,46\text{-}0,55$, indicando que não há nenhum efeito de camada fina, que pode ser frequentemente observado nos eletrodos de nanotubos de carbono (D. A. C. Brownson and C. E. Banks, 2014). É relevante salientar que ao comparar o incremento de corrente de pico para ambas as soluções, pode-se constatar que há um aumento de, aproximadamente, $1,98$ para o intervalo de velocidade de varredura estudado quando comparado o b-CNT-SPEs com o b²-CNT-SPEs. A Figura 43 mostra, ainda, que os voltamogramas obtidos para a velocidade de varredura baixa apresentam um perfil de estado estacionário que não é observado em velocidades de varredura altas; neste caso, o perfil voltamétrico é na forma de picos. Esta mudança no perfil voltamétrico está relacionada com a espessura da camada de difusão devido à dimensão microscópica da banda, uma vez que quando a velocidade de varredura é aumentada há predominância da difusão planar e o voltamograma

registrado apresenta o perfil na forma de picos. Isto acontece porque o eletrodo fabricado não é um microeletrodo em toda sua extensão e a contribuição da difusão planar é significativa. No entanto, um fato interessante a ser observado diz respeito ao incremento de corrente de pico obtidos com os eletrodos b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs, que apresentam uma resposta individualizada e portanto, a corrente obtida é um múltiplo do número de eletrodos, neste caso, um múltiplo de dois.

A próxima etapa do presente trabalho diz respeito à determinação de dopamina (DA) usando o b²-CNT-SPEs. O neurotransmissor natural DA pertence ao grupo de catecolaminas e desempenha um papel importante no controle do sistema nervoso central, cardiovascular, renal, e tem funções hormonais (R. De Cássia Silva Luz, 2005; Li, Zhao *et al.*, 2009). A análise foi realizada em uma solução tampão de fosfato (PBS) contendo dopamina 50 μmol L⁻¹ e os experimentos foram realizados com o b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs. A Figura 44A apresenta voltamogramas cíclicos de DA e, como pode ser observado, o pico de oxidação está localizado no potencial de aproximadamente + 0.00 V. Este resultado é concordante com aqueles reportados na literatura (Zhang, Yang *et al.*, 2001; Xun, Cai *et al.*, 2003; R. De Cássia Silva Luz, 2005; Wang, Li *et al.*, 2009). O estudo de velocidade de varredura foi realizado para a faixa de 5 a 400 mV s⁻¹ usando ambas as configurações do eletrodo. As curvas obtidas por meio da relação da corrente de pico e da raiz quadrada da velocidade de varredura apresentaram uma boa linearidade, o que sugere que um processo de transporte de massa difusional ocorre para ambos eletrodos; b-CNT-SPEs: $I_p/\mu\text{A} = 6,09 \times 10^{-1} \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} + 3,72$, $R^2 = 0,99$, $N=10$. b²-CNT-SPEs: $I_p/\mu\text{A} = 1,08 \mu\text{A} / (\text{V s}^{-1})^{1/2} + 7,40$, $R^2 = 0,99$ (n= 10). O sinal voltamétrico do eletrodo b²-CNT-SPEs teve um incremento de, aproximadamente, 1,9, quando comparado com o eletrodo b-CNT-SPEs, como pode ser visto na Figura 44A.

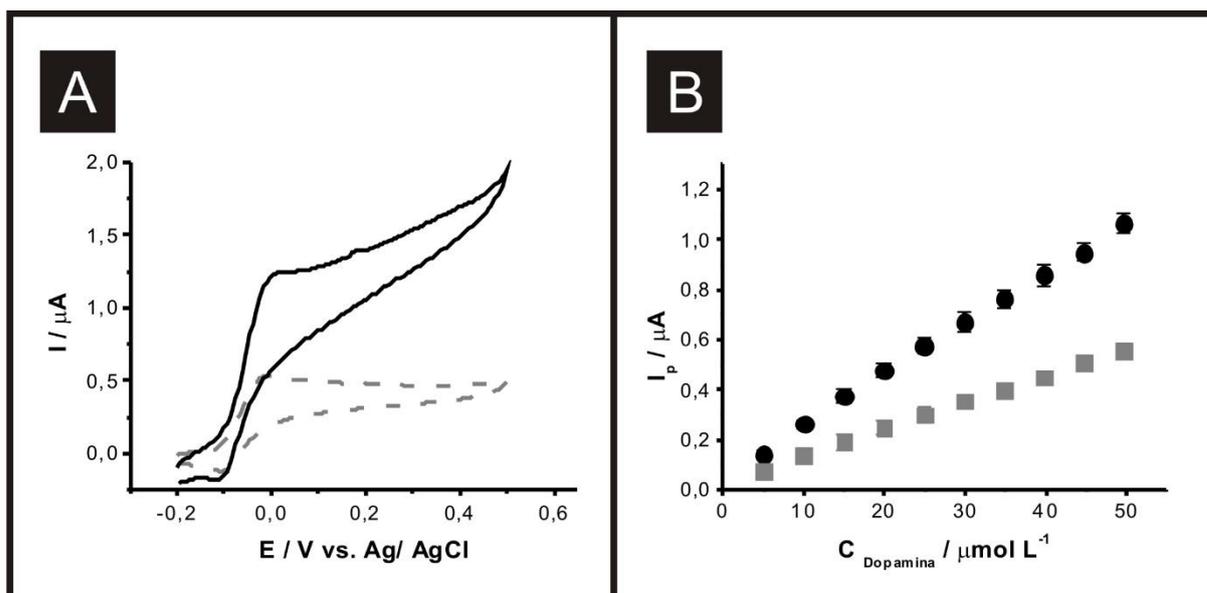


Figura 44. Voltamogramas cíclicos registrados com *b*-CNT-SPEs (linha tracejada) e *b*²-CNT-SPEs (linha sólida) em solução de dopamina 50 μmol L⁻¹ em tampão fosfato pH 7,4 (A) e curva analítica da DA para o intervalo de concentração de 5- 49,6 μM (B). $v = 50\text{mVs}^{-1}$ ($N = 3$) (vs.Ag/AgCl).

Em seguida, o uso eletroanalítico do *b*-CNT-SPEs e *b*²-CNT-SPEs foi explorado com adições de Dopamina (DA) para uma solução de PBS pH 7,4 na faixa de concentração de 5- 49,6 μM. A Figura 44B mostra a análise da corrente de pico voltamétrica (sinal) em função da concentração e observa-se que uma resposta linear foi obtida para ambas as configurações dos eletrodos *b*-CNT-SPEs: $I_p / \mu\text{A} = 10,6 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 0,02 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 3$. *b*²-CNT-SPEs: $I_p / \mu\text{A} = 20,1 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 0,06 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$ ($n = 10$). Os limites de detecção (3σ) para a dopamina são 11,1 μM e 1,13 μM para *b*-CNT-SPEs e *b*²-CNT-SPEs, respectivamente, e estes valores são concordantes com os dados da literatura. Por exemplo, Valentini e colaboradores (Valentini, Romanazzo *et al.*, 2012) exploraram as capacidades eletroanalíticas dos macroeletrodos modificados com grafeno e o limite de detecção encontrado para DA foi de 4,00 μM. Moreno e colaboradores (Moreno, Arribas *et al.*, 2010) obtiveram o LD igual 0,015

μM usando eletrodos impressos modificados com nanopartículas de carbono. Esta vantagem em relação à metodologia desenvolvida deve-se provavelmente à técnica utilizada para as análises conhecida como voltametria de redissolução adsorptiva, que pré acumula o material a ser analisado.

Novos estudos foram realizados para outra espécie de interesse analítico, a capsaicina. Esta substância participa do mecanismo de defesa natural das pimentas chilli com o intuito de evitar a intrusão de mamíferos. Age provocando uma sensação de queimação ao entrar em contato com a pele, "estimulando os neurônios sensoriais a transmitir informação sobre os estímulos nocivos para o sistema nervoso central" (Randviir, Metters *et al.*, 2013). A intensidade da sensação de ardor está relacionada com a concentração da capsaicina presente no interior da pimenta malagueta. A capsaicina pode ser utilizada como um analgésico tópico para o tratamento de neuralgia pós-herpética e, além disso, pode possuir efeitos no combate ao colesterol e obesidade, e para o tratamento de úlceras pépticas, dor nas costas e incontinência urinária (Kachoosangi, Wildgoose *et al.*, 2008; Anand e Bley, 2011; Randviir, Metters *et al.*, 2013; Lau, Panchompoo *et al.*, 2014).

A Figura 45A apresenta voltamogramas da capsaicina e pode-se verificar que a oxidação eletroquímica ocorre acoplada a um passo irreversível, o que resulta na hidrólise do grupo 2-metoxi de modo a formar uma unidade σ -benzoquinona na estrutura da capsaicina (Randviir, Metters *et al.*, 2013). Conseqüentemente, a σ -benzoquinona reage com o catecol, em processo reportado na literatura (Kachoosangi, Wildgoose *et al.*, 2008; Randviir, Metters *et al.*, 2013). É relevante salientar que ao comparar o incremento de corrente de pico para a capsaicina usando b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs, pode-se constatar que há um aumento de, aproximadamente, 2 vezes o valor da corrente, como pode ser visto na Figura 45A.

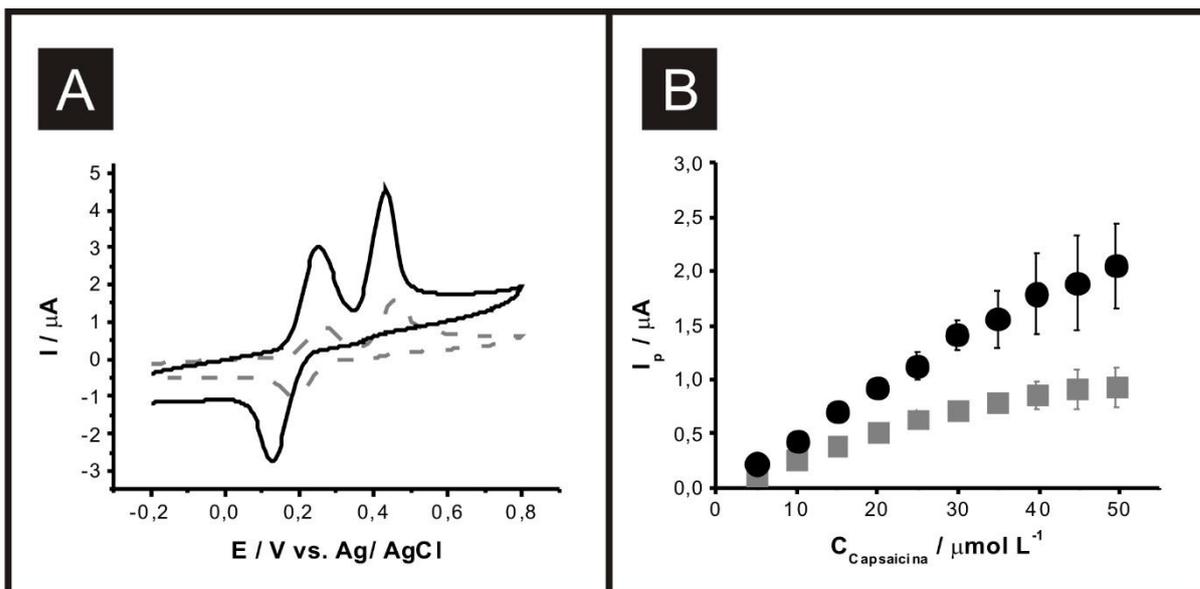


Figura 45. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de capsaicina $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão de fosfato pH 1,25 (A) e as curvas analíticas da capsaicina (5-49,6 μM) (B) utilizando o b-CNT-SPE (linha tracejada e quadrados) e b²-CNT-SPEs (linha sólida e círculos). $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ($N = 3$) (vs Ag / AgCl).

A curva analítica foi construída para a faixa de concentração de 5 - 49,6 μM . Para fins analíticos, os valores de corrente foram extraídos do pico de redução próximo ao potencial de + 0,20 V para ambas as configurações dos eletrodos (Figura 45B). As configurações b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs resultaram em curvas analíticas com duas faixas de concentrações com características lineares. A primeira faixa corresponde às concentrações de 5 a 24,9 μM e a segunda faixa foi de 24,9 a 49,6 μM . Equação linear para b-CNT-SPEs primeira faixa: $I_p / \mu\text{A} = 26,24 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 0,12 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 5$. b-CNT-SPEs segunda faixa: $I_p / \mu\text{A} = 26,40 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 0,06 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 5$. b²-CNT-SPEs primeira faixa: $I_p / \mu\text{A} = 46,15 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 0,01 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 5$. b²-CNT-SPEs segunda faixa: $I_p / \mu\text{A} = 46,52 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} + 1,16 \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 5$. Fazendo uso da primeira faixa de concentração, o LOD obtido foi de 0,18 μM para b²-CNT-SPEs. Não há relatos na literatura de estudos

utilizando capsaicina e os eletrodos b-CNT-SPEs e b²-CNT-SPEs. Portanto, as comparações só podem ser realizadas no sentido da comparação dos LODs. Randviir e colaboradores (Randviir, Metters *et al.*, 2013) e Kachoosangi e colaboradores (Kachoosangi, Wildgoose *et al.*, 2008) obtiveram os valores de limite de detecção correspondentes a 0,77 e 0,31 μM .

Uma nova aplicação para os eletrodos b²SPE foi explorada utilizando a modificação da superfície do eletrodo com CoPC para a determinação de hidrazina. A hidrazina age como agente, catalisador e explosivo (Foster, C. W., Pillay, J. *et al.*, 2014). Há relatos extensos descrevendo seus efeitos prejudiciais sobre o corpo humano, tais como: irritação dos olhos, nariz e garganta, tontura, dor de cabeça, náuseas, edema pulmonar, convulsões e coma (United States Environmental Protection Agency; N. Nasirizadeh, 2011; H. Ahmar, 2013). A determinação eletroquímica de hidrazina foi realizada utilizando o b-CoPC-SPEs e o b²-CoPC-SPEs. A Figura 46A mostra uma comparação entre os dois eletrodos.

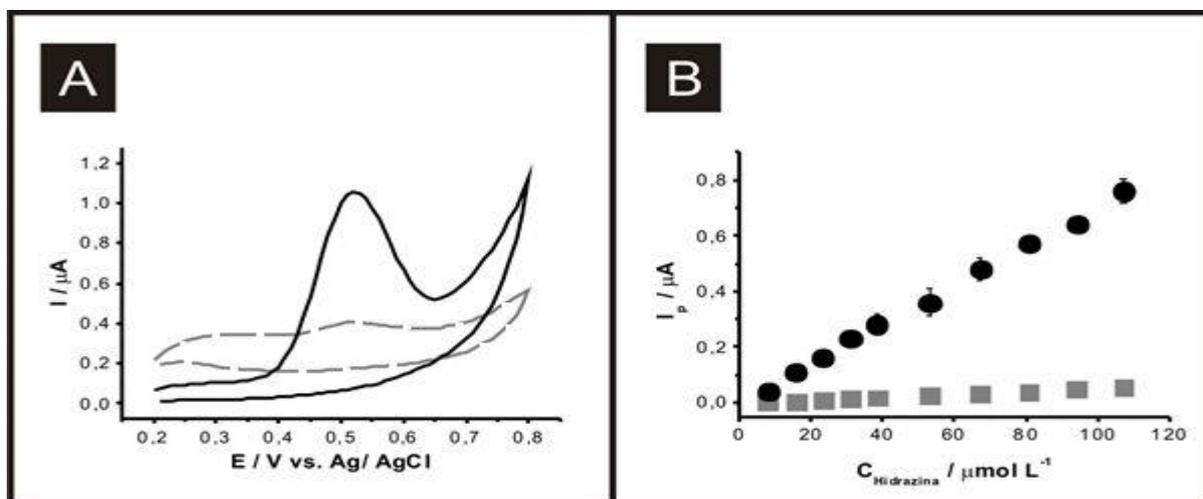


Figura 46. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de hidrazina $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7,4 (A) e a curva analítica que relaciona corrente de pico versus concentração de hidrazina (7,9-104 μM) (B) utilizando o b-CoPC-SPE (linha cinza e quadrados) e b²-CoPC-SPEs (linha preta e círculos). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ($N = 3$) (vs Ag/AgCl).

A configuração b²-CoPC-SPEs exibe maior sensibilidade em comparação com a b-CoPC-SPEs e tal fato poderia ser explicado pela ação eletrocatalítica destas partículas na determinação da hidrazina (Foster, Metters *et al.*, 2014; Foster, C. W., Pillay, J. *et al.*, 2014). Adições consecutivas de hidrazina (7,9-104 µM) na solução tampão PBS pH 7,4 foram realizadas, como mostra a Figura 46B. Em ambos os casos, pode-se observar que há uma boa correlação linear e que as correntes de pico obtidas para a configuração b²-CoPC-SPEs são consideravelmente superiores. A equação linear para o b-CoPC-SPEs: $I_p / \mu\text{A} = 0,55 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} - 4,10 \times 10^{-3} \mu\text{M}$ $R^2 = 0,99$, $N = 10$. b²-CoPC-SPEs: $I_p / \mu\text{A} = 7,01 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\mu\text{M}^{-1} - 1,60 \times 10^{-3} \mu\text{M}$, $R^2 = 0,99$, $N = 10$. O limite de detecção (3σ) foi 2,90 e 4,78 µM para o b²-CoPC-SPEs e b-CoPC-SPEs, respectivamente. A utilização de um mediador CoPC para a detecção de hidrazina foi relatado por Ozoemena (Ozoemena, 2006). Nesse trabalho o autor obteve limite de detecção correspondente a 1 µM utilizando um conjunto de microeletrodos. É importante notar que os valores obtidos neste trabalho são oriundos do uso de SPEs microbanda modificados com CoPC.

Em todas as determinações citadas neste capítulo, pode-se observar que os eletrodos de microbanda impressos conduziram a respostas analíticas com resultados, como a sensibilidade, semelhantes aos reportados pela literatura, o que demonstra o potencial para a determinação de espécies de interesse analítico, tais como a hidrazina, capsaicina, dopamina e íons metálicos.

5. Conclusões

Os dispositivos desenvolvidos apresentaram como vantagem uma notável versatilidade, simplicidade de fabricação e baixo custo. Os bons resultados de repetibilidade e reprodutibilidade obtidos sugerem que estes procedimentos de fabricação podem ser utilizados para produção em grande escala. Esta conclusão pode ser reforçada por meio da análise dos resultados de aplicação analítica dos sensores, como por exemplo a análise de peróxido de hidrogênio em amostra de antisséptico bucal e clareador dentário, de AAS em amostras farmacêuticas, de nitrato em amostras de água de rio, de ciclopirox olamina em amostras oftalmológicas, de íons Pb(II) em amostras de água potável, de capsaicina, de dopamina e de hidrazina. Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que os sensores podem ter sua superfície modificada, ampliando, com isso, o leque de aplicações. O desempenho analítico dos sensores fabricados em termos de sensibilidade, limite de detecção e faixa linear de concentração, associado a procedimentos de fabricação rápidos e baratos torna os dispositivos descartáveis desenvolvidos promissores para a determinação de espécies de interesse ambiental, farmacêutico, biológico e industrial.

6. Referências Bibliográficas

Adenier, A., M. M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson e N. Vila. Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces. Langmuir, v.20, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.8243-8253. 2004.

Anand, P. e K. Bley. Topical capsaicin for pain management: therapeutic potential and mechanisms of action of the new high-concentration capsaicin 8% patch. British Journal of Anaesthesia, v.107, n.4, October 1, 2011, p.490-502. 2011.

Andreoli, E., V. Annibaldi, D. A. Rooney, K. S. Liao, N. J. Alley, S. A. Curran e C. B. Breslin. Electrochemical conversion of copper-based hierarchical micro/nanostructures to copper metal nanoparticles and their testing in nitrate sensing. Electroanalysis, v.23, n.9, p.2164-2173. 2011.

Andrieux, C. P., P. Hapiot e J. M. Saveant. Fast kinetics by means of direct and indirect electrochemical techniques. Chem. Rev., v.90, n.5, 1990/07/01, p.723-738. 1990.

Andrieux, C. P., A. Le Gorande e J. M. Saveant. Electron transfer and bond breaking. Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of arylmethyl halides. J. Am. Chem. Soc., v.114, n.17, 1992/08/01, p.6892-6904. 1992.

Angnes, L., E. M. Richter, M. A. Augelli e G. H. Kume. Gold electrodes from recordable CDs. Analytical Chemistry, v.72, n.21, Nov 1, p.5503-5506. 2000.

Aslan, K. e V. H. Pérez-Luna. Surface Modification of Colloidal Gold by Chemisorption of Alkanethiols in the Presence of a Nonionic Surfactant. Langmuir, v.18, n.16, 2002/08/01, p.6059-6065. 2002.

Baldo, M. A., C. Bragato, G. A. Mazzocchin e S. Daniele. Lead and copper deposition from dilute solutions onto carbon disc microelectrodes. Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. Electrochimica Acta, v.43, n.23, p.3413-3422. 1998.

Baldo, M. A., S. Daniele e G. A. Mazzocchin. Anodic characterization of mercury microelectrodes for determinations of anions in real samples. Analytica Chimica Acta, v.340, n.1-3, Mar 20, p.77-87. 1997.

Bisceglia, K. J., J. T. Yu, M. Coelhan, E. J. Bouwer e A. L. Roberts. Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A, v.1217, n.4, Jan 22, p.558-564. 2010.

Brett, C. M. A. e A. M. O. Brett. Electroanalysis. Oxford: Oxford University Press, 1998

Brockman, J. M., A. G. Frutos e R. M. Corn. A Multistep Chemical Modification Procedure To Create DNA Arrays on Gold Surfaces for the Study of Protein–DNA Interactions with Surface Plasmon Resonance Imaging. J. Am. Chem. Soc., v.121, n.35, 1999/09/01, p.8044-8051. 1999.

Bruce, P., P. Minkkinen e M. L. Riekkola. Practical method validation: Validation sufficient for an analysis method. Mikrochimica Acta, v.128, n.1-2, p.93-106. 1998.

Brust, M., M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin e R. Whyman. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. J. Chem. Soc., Chem. Commun., n.Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.801-802. 1994.

Bu, W., X. Fan, H. Sexton e I. Heyman. A direct LC/MS/MS method for the determination of ciclopirox penetration across human nail plate in in vitro penetration studies. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v.51, n.1, Jan 5, p.230-235. 2010.

C.M.Gamboa, J., R. C. Peña, T. R. L. C. Paixão e M. Bertotti. A renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples. Talanta, v.80, p.581-585. 2009.

Castro, P. S. Fabricação de Microeletrodos para Aplicações em Microscopia Eletroquímica de Varredura. Instituto de Química/ IQ, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Chang, J. L. e J. M. Zen. Fabrication of disposable ultramicroelectrodes: Characterization and applications. Electrochemistry Communications, v.8, n.4, Apr, p.571-576. 2006.

Chehimi, M. M., G. R. Hallais, T. Matrab, J. Pinson e F. I. Podvorica. Electro- and Photografting of Carbon or Metal Surfaces by Alkyl Groups. J. Phys. Chem. C, v.112, n.47, 2008/11/27, p.18559-18565. 2008.

Chen, C., X. Niu, Y. Chai, H. Zhao e M. Lan. Bismuth-based porous screen-printed carbon electrode with enhanced sensitivity for trace heavy metal detection by stripping voltammetry. Sensors and Actuators B: Chemical, v.178, n.0, p.339-342. 2013.

Chin, M. H., H. Wu, J. C. Chen, G. Muthuraman e J. M. Zen. Disposable screen-printed carbon electrodes for dual Electrochemiluminescence/Amperometric detection: Sequential injection analysis of oxalate. Electroanalysis, v.19, n.22, Nov, p.2301-2306. 2007.

Cho, H. J., M. Parameswaran e H. Z. Yu. Fabrication of microsensors using unmodified office inkjet printers. Sensors and Actuators B-Chemical, v.123, n.2, May, p.749-756. 2007.

Convention, T. U. S. P. U. S. Pharmacopoeia In: (Ed.). Rockville: MD, 2009. U. S. Pharmacopoeia

Correia, A. N., L. H. Mascaro, S. a. S. Machado, L. H. Mazo e L. A. Avaca. Ultramicroelectrodes .1. theoretical revision and outlook. Química Nova, v.18, n.5, p.475-480. 1995.

Costentin, C., M. Robert e J.-M. Saveant. Electron transfer and bond breaking: Recent advances. Chem. Phys., v.324, n.Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.40-56. 2006.

D. A. C. Brownson and C. E. Banks. Handbook of Graphene Electrochemistry: Springer, 2014

Daniele, S., M. A. Baldo e C. Bragato. Recent developments in stripping analysis on microelectrodes. Current Analytical Chemistry, v.4, n.3, p.215-228. 2008.

Danis, L., D. Polcari, A. Kwan, S. M. Gateman e J. Mauzeroll. Fabrication of Carbon, Gold, Platinum, Silver, and Mercury Ultramicroelectrodes with Controlled Geometry. Analytical Chemistry, v.87, n.5, Mar, p.2565-2569. 2015.

Dantas, L. M. F., R. P. M. C, P. S. Castro e M. Bertotti. Amperometric determination of hydrogen peroxide using a copper microelectrode. Analytical Methods, v.6, p.2112-2116. 2014.

Davies, T. J. e R. G. Compton. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.585, n.1, Nov 1, p.63-82. 2005.

Davis, J., M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton e M. F. Cardosi. Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode. Analyst, v.125, n.4, p.737-742. 2000.

De Souza, A. P. R., F. S. Felix, L. M. F. Dantas, L. Angnes e M. Bertotti. Disposable copper random microarray sensor using toner masks: fabrication and application. Sensors & Actuators: B. Chemical. 2014.

De Souza, A. P. R., C. W. Foster, A. V. Koliopoulos, M. Bertotti e C. E. Banks. Screen-printed back-to-back electroanalytical sensors: heavy metal ion sensing. Analyst, v.140, n.12, 2015, p.4130-4136. 2015.

De Souza, A. P. R., A. S. Lima, M. O. Salles, A. N. Nascimento e M. Bertotti. The use of a gold disc microelectrode for the determination of copper in human sweat. Talanta, v.83, n.1, Nov, p.167-170.

Devnani, H., D. S. Rajawat e S. P. Satsangee. Black Rice Modified Carbon Paste Electrode for the Voltammetric Determination of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II). Proceedings of the National Academy of Sciences India Section a-Physical Sciences, v.84, n.3, Sep, p.361-370. 2014.

Dos Santos, V. B., E. L. Fava, N. S. De Miranda Curi, R. C. Faria e O. Fatibello-Filho. A thermostated electrochemical flow cell with a coupled bismuth film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of cadmium(II) and lead(II) in natural, wastewater and tap water samples. Talanta, v.126, Aug 1, p.82-90. 2014.

Ebbens, S., D. A. Hutt e C. Q. Liu. Investigation of ink-jet printing of self-assembled monolayers for copper circuit patterning. 8th Electronics Packaging Technology Conference. Singapore, SINGAPORE: Ieee. Dec 06-08, 2006. 46-52 p.

Ebbens, S. J., D. A. Hutt e C. Q. Liu. Patterning copper using ink jet printing of Self Assembled Monolayers. 9th Electronics Packaging Technology Conference. Singapore, SINGAPORE: Ieee. Dec 10-12, 2007. 114-119 p.

Escarrone, A. L. V., C. F. Bittencourt, L. V. Laporta, M. R. Dos Santos, E. G. Primel e S. S. Caldas. LC-UV method with pre-column derivatization for the determination of ciclopirox olamine in raw material and topical solution. Chromatographia, v.67, n.11-12, Jun, p.967-971. 2008.

F. E. Galdino, C. W. Foster, J. A. Bonacin, C. E. Banks. Exploring the electrical wiring of screen-printed configurations utilised in electroanalysis. Analytical Methods, p.DOI:10.1039/c1034ay02704c. 2015.

Fajerwerg, K., V. Ynam, B. Chaudret, V. Garçon, D. Thouron e M. Comtat. An original nitrate sensor based on silver nanoparticles electrodeposited on a gold electrode. Electrochemistry Communications, v.12, n.10, p.1439-1441. 2010.

Fang, H.-L., H.-X. Zheng, M.-Y. Ou, Q. Meng, D.-H. Fan e W. Wang. One-step sensing lead in surface waters with screen printed electrode. Sensors and Actuators B: Chemical, v.153, n.2, p.369-372. 2011.

Felix, F. S., C. L. Do Lago e L. Angnes. Determination of ciclopirox olamine in pharmaceutical products by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection. Electrophoresis, v.32, n.8, Apr, p.900-905. 2011.

Ferreira, L. M. C., F. S. Felix e L. Angnes. Fast Determination of Ciclopirox in Pharmaceutical Products by Amperometry in Flow and Batch Injection Systems. Electroanalysis, v.24, n.4, Apr, p.961-966. 2012.

Ferreira, T. L. Estudos de sistemas micelares usando voltametria com microeletrodos. Instituto de Química/IQ, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

Foster, C., J. Pillay, J. Metters e C. Banks. Cobalt Phthalocyanine Modified Electrodes Utilised in Electroanalysis: Nano-Structured Modified Electrodes vs. Bulk Modified Screen-Printed Electrodes. Sensors, v.14, n.11, p.21905-21922. 2014.

Foster, C. W., J. P. Metters e C. E. Banks. Ultra Flexible Paper Based Electrochemical Sensors: Effect of Mechanical Contortion upon Electrochemical Performance. Electroanalysis, v.25, n.10, p.2275-2282. 2013.

Foster, C. W., J. P. Metters, D. K. Kampouris e C. E. Banks. Ultraflexible Screen-Printed Graphitic Electroanalytical Sensing Platforms. Electroanalysis, v.26, n.2, Feb, p.262-274. 2014.

Foster, C. W., J. Pillay, J. P. Metters e C. E. Banks. Cobalt Phthalocyanine Modified Electrodes Utilised in Electroanalysis: Nano-Structured Modified Electrodes vs. Bulk Modified Screen-Printed Electrodes. Sensors, v.14, n.11, Nov, p.21905-21922. 2014.

Gamboa, J. C. M., R. C. Pena, T. R. L. C. Paixao, A. S. Lima e M. Bertotti. Activated Copper Cathodes as Sensors for Nitrite Analysis. Electroanalysis, v.22, n.22, Nov, p.2627-2632.

Gamboa, J. C. M., D. F. S. Petri, T. M. Benedetti, V. R. Goncales e M. Bertotti. Morphology, Microstructure and Electrocatalytic Properties of Activated Copper Surfaces. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.23, n.1, Jan, p.120-123.

Garjonyte, R. e A. Malinauskas. Amperometric sensor for hydrogen peroxide, based on Cu₂O or CuO modified carbon paste electrodes. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.360, n.1, Jan, p.122-123. 1998.

_____. Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. Sensors and Actuators B: Chemical, v.56, n.1, p.93-97. 1999.

Ghali, E. e M. Girgis. ELECTRODEPOSITION OF LEAD FROM AQUEOUS ACETATE AND CHLORIDE SOLUTIONS. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, v.16, n.3, Sep, p.489-496. 1985.

Gomez-Mingot, M., J. Iniesta, V. Montiel, R. O. Kadara e C. E. Banks. Direct oxidation of methionine at screen printed graphite macroelectrodes: Towards rapid sensing platforms. Sensors and Actuators B-Chemical, v.155, n.2, Jul, p.831-836. 2011.

Goyer, R. A. Toxicology of metals - biochemical aspects. New York: Springer-Verlag, 1995. 467 p. (Handbook of Experimental Pharmacology/ v.22)

H. Ahmar, S. Keshipour, H. Hosseini, A.R Fakhari, A. Shaabani, Akbar Bagheri. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified with ethylenediamine cellulose immobilized palladium nanoparticles. Electroanalytical Chemistry, v.690, p.96. 2013.

Hart, J. P. e S. A. Wring. Screen-printed voltammetric and amperometric electrochemical sensors for decentralized testing. Electroanalysis, v.6, n.8, Aug, p.617-624. 1994.

Hernandez-Munoz, L. S., R. J. Fragoso-Soriano, C. Vazquez-Lopez, E. Klimova, L. A. Ortiz-Frade, P. D. Astudillo e F. J. Gonzalez. Modification of carbon surfaces with methyl groups by using ferrocene derivatives as redox catalysts of the oxidation of acetate ions. J. Electroanal. Chem., v.650, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.62-67. 2010.

Hernández-Muñoz, L. S. e F. J. González. One-step modification of carbon surfaces with ferrocene groups through a self-mediated oxidation of ferroceneacetate ions. Electrochem. Commun., v.13, n.7, p.701-703. 2011.

Honeychurch, K. C., S. Al-Berezanchi e J. P. Hart. The voltammetric behaviour of lead at a microband screen-printed carbon electrode and its determination in acetate leachates from glazed ceramic plates. Talanta, v.84, n.3, May 15, p.717-723. 2011.

Honeychurch, K. C. e J. P. Hart. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. Trac-Trends in Analytical Chemistry, v.22, n.7, Jul-Aug, p.456-469. 2003.

Horakova-Brazdilova, P., M. Fojtova, K. Vytras e M. Fojta. Enzyme-linked electrochemical detection of PCR-amplified nucleotide sequences using disposable screen-printed sensors. Applications in gene expression monitoring. Sensors, v.8, n.1, Jan, p.193-210. 2008.

Huber, L. Validation of analytical methods: review and strategy: LC/GC International, 1998. v.2. 96-105. p. (LG/GC international)

Hwang, G.-H., W.-K. Han, J.-S. Park e S.-G. Kang. An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium. Sensors and Actuators B-Chemical, v.135, n.1, Dec 10, p.309-316. 2008.

Ibrahim, F. e N. El-Enany. Anodic polarographic determination of ciclopirox olamine in pure and certain pharmaceutical preparations. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v.32, n.2, Jun 1, p.353-359. 2003.

Illa, X., O. Ordeig, D. Snakenborg, A. Romano-Rodriguez, R. G. Compton e J. P. Kutter. A cyclo olefin polymer microfluidic chip with integrated gold microelectrodes for aqueous and non-aqueous electrochemistry. Lab on a Chip, v.10, n.10, 2010, p.1254-1261. 2010.

J. P. Metters, R. O. Kadara, C. E. Banks. Electroanalytical sensing of chromium (III) and (VI) utilising gold screen printed macro electrodes. Analyst, v.137, p.896. 2012.

Jao, P. F., E. W. Franca, S.-P. Fang, B. C. Wheeler e Y.-K. Yoon. Immersion Lithographic Patterning of Electrospun Nanofibers for Carbon Nanofibrous Microelectrode Arrays. Journal of Microelectromechanical Systems, v.24, n.3, Jun, p.703-715. 2015.

Jothimuthu, P., R. A. Wilson, J. Herren, E. N. Haynes, W. R. Heineman e I. Papautsky. Lab-on-a-chip sensor for detection of highly electronegative heavy metals by anodic stripping voltammetry. Biomedical Microdevices, v.13, n.4, Aug, p.695-703.

Kachosangi, R. T., G. G. Wildgoose e R. G. Compton. Carbon nanotube-based electrochemical sensors for quantifying the 'heat' of chilli peppers: the adsorptive stripping voltammetric determination of capsaicin. Analyst, v.133, n.7, p.888-895. 2008.

Kadara, R. O., N. Jenkinson e C. E. Banks. Characterization and fabrication of disposable screen printed microelectrodes. Electrochemistry Communications, v.11, p.1377-1380. 2009a.

_____. Screen printed recessed microelectrode arrays. Sensors and Actuators B-Chemical, v.142, p.342-346. 2009b.

Ke, J. H., H. J. Tseng, C. T. Hsu, J. C. Chen, G. Muthuraman e J. M. Zen. Flow injection analysis of ascorbic acid based on its thermo-electrochemistry at disposable screen-printed carbon electrodes. Sensors and Actuators B-Chemical, v.130, n.2, Mar, p.614-619. 2008.

Kim, J. H., C. H. Lee e H. K. Choi. A method to measure the amount of drug penetrated across the nail plate. Pharmaceutical Research, v.18, n.10, Oct, p.1468-1471. 2001.

Kokkinos, C., A. Economou e I. Raptis. Microfabricated disposable lab-on-a-chip sensors with integrated bismuth microelectrode arrays for voltammetric determination of trace metals. Analytica Chimica Acta, v.710, Jan 13, p.1-8. 2012.

Kokkinos, C., A. Economou, I. Raptis e C. E. Efstathiou. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry. Electrochimica Acta, v.53, n.16, p.5294-5299. 2008.

Kordas, K., T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai e P. M. Ajayan. Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. Small, v.2, n.8-9, Aug, p.1021-1025. 2006.

Kumar, A. S. e J. M. Zen. Electrochemical investigation of glucose sensor fabricated at copper-plated screen-printed carbon electrodes. Electroanalysis, v.14, n.10, May, p.671-678. 2002.

Lau, B. B. Y., J. Panchompoo e L. Aldous. Extraction and electrochemical detection of capsaicin and ascorbic acid from fresh chilli using ionic liquids. New Journal of Chemistry. 2014.

Lawless, J. G., D. E. Bartak e M. D. Hawley. Electrochemical reduction of nitrobenzyl halides in acetonitrile. J. Am. Chem. Soc., v.91, n.25, 1969/12/01, p.7121-7127. 1969.

Li, D., J. Jia e J. Wang. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers-Nafion composite modified bismuth film electrode. Talanta, v.83, n.2, Dec 15, p.332-336.

Li, J., Y. Jiang, T. Sun e S. Ren. Fast and simple method for assay of ciclopirox olamine by micellar electrokinetic capillary chromatography. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v.47, n.4-5, Aug 5, p.929-933. 2008.

Li, J., J. Zhao e X. Wei. A sensitive and selective sensor for dopamine determination based on a molecularly imprinted electropolymer of o-aminophenol. Sensors and Actuators B: Chemical, v.140, n.2, p.663-669. 2009.

Li, M., D.-W. Li, Y.-T. Li, D.-K. Xu e Y.-T. Long. Highly selective in situ metal ion determination by hybrid electrochemical "adsorption-desorption" and colorimetric methods. Analytica Chimica Acta, v.701, n.2, Sep 9, p.157-163. 2011.

Li, Y., J. Z. Sun, C. Bian, J. H. Tong, H. P. Dong, H. Zhang e S. H. Xia. Copper nano-clusters prepared by one-step electrodeposition and its application on nitrate sensing. Aip Advances, v.5, n.4, Apr, p.7. 2015.

Lin, H., M. Li e D. Mihailović. Simultaneous Determination of Copper, Lead, and Cadmium Ions at a MoS₂-xI_x Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. Electrochimica Acta, v.154, n.0, p.184-189. 2015.

Liu, J., R. Xu e A. E. Kaifer. In Situ Modification of the Surface of Gold Colloidal Particles. Preparation of Cyclodextrin-Based Rotaxanes Supported on Gold Nanospheres. Langmuir, v.14, n.26, 1998/12/01, p.7337-7339. 1998.

Llorent-Martinez, E. J., J. Jimenez-Lopez, I. Delgado-Blanca, P. Ortega-Barrales e A. Ruiz-Medina. Sequential Injection Analysis of Ciclopirox Olamine Using Lanthanide-Sensitized Luminescence Detection. Analytical Letters, v.46, n.11, Jul 24, p.1816-1825. 2013.

Lowinsohn, D., E. M. Richter, L. Angnes e M. Bertotti. Disposable gold electrodes with reproducible area using recordable CDs and toner masks. Electroanalysis, v.18, n.1, Jan, p.89-94. 2006.

Mattos, I. L. D., K. A. Shiraishi, A. D. Braz e J. R. Fernandes. Hydrogen peroxide: Importance and determination. Química Nova, v.26, n.3, May-Jun, p.373-380. 2003.

Metters, J., F. Tan e C. Banks. Screen-printed palladium electroanalytical sensors. Journal of Solid State Electrochemistry, v.17, n.6, 2013/06/01, p.1553-1562. 2013.

Metters, J. P., R. O. Kadara e C. E. Banks. New directions in screen printed electroanalytical sensors: an overview of recent developments. Analyst, v.136, n.6, p.1067-1076. 2011.

Metters, J. P., R. O. Kadara e C. E. Banks. Electroanalytical properties of screen printed graphite microband electrodes. Sensors and Actuators B-Chemical, v.169, Jul 5, p.136-143. 2012a.

_____. Electroanalytical sensing of chromium(III) and (VI) utilising gold screen printed macro electrodes. Analyst, v.137, n.4, p.896-902. 2012b.

_____. Fabrication of co-planar screen printed microband electrodes. Analyst, v.138, n.9, 2013, p.2516-2521. 2013.

Metters, J. P., E. P. Randviir e C. E. Banks. Screen-printed back-to-back electroanalytical sensors. Analyst, v.139, n.21, 2014, p.5339-5349. 2014.

Metters, J. P., F. Tan, R. O. Kadara e C. E. Banks. Electroanalytical properties of screen printed shallow recessed electrodes. Analytical Methods, v.4, n.10, Oct, p.3140-3149. 2012.

Metters, J. P., F. Tan, R. O. Kadara e C. E. Banks. Platinum screen printed electrodes for the electroanalytical sensing of hydrazine and hydrogen peroxide. Analytical Methods, v.4, n.5, p.1272-1277. 2012.

Mezour, M. A., M. Morin e J. Mauzeroll. Fabrication and Characterization of Laser Pulled Platinum Microelectrodes with Controlled Geometry. Analytical Chemistry, v.83, n.6, Mar, p.2378-2382. 2011.

Miao, X.-M., R. Yuan, Y.-Q. Chai, Y.-T. Shi e Y.-Y. Yuan. Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide based on Nafion and copper oxide nanoparticles modified Pt electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.612, n.2, p.157-163. 2008.

Moreno, M., A. S. Arribas, E. Bermejo, M. Chicharro, A. Zapardiel, M. C. Rodríguez, Y. Jalit e G. A. Rivas. Selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using carbon nanotube modified screen-printed electrodes. Talanta, v.80, n.5, p.2149-2156. 2010.

Morris, R. B., D. J. Franta e H. S. White. Electrochemistry at platinum bane electrodes of width approaching molecular dimensions: breakdown of transport equations at very small electrodes. The Journal of Physical Chemistry, v.91, n.13, 1987/06/01, p.3559-3564. 1987.

Mustonen, T., K. Kordas, S. Saukko, G. Toth, J. S. Penttilla, P. Helisto, H. Seppa e H. Jantunen. Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites. 21st International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Kirchberg, AUSTRIA: Wiley-V C H Verlag GmbH. Mar 10-17, 2007. 4336-4340 p.

N. Nasirizadeh, H. R. Zare, A. R. Fakhari, H. Ahmar, M. R Ahmazadeh, A. Naeimi. A study of the electrochemical behavior of an oxadiazole derivative electrodeposited on multi-wall carbon nanotube-modified electrode and its application as a hydrazine sensor. Solid State Electrochemistry, v.15, p.2683. 2011.

Nascimento, V. B. e L. Angnes. Eletrodos fabricados por "silk-screen". Química Nova, v.21, p.614-629. 1998.

Niu, X., M. Lan, H. Zhao, C. Chen, Y. Li e X. Zhu. Review: electrochemical stripping analysis of trace heavy metals using screen-printed electrodes. Analytical Letters, v.46, n.16, Nov 2, p.2479-2502. 2013.

Ozoemena, K. I. Anodic oxidation and amperometric sensing of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine-cobalt (II) tetraphenylporphyrin (CoPc-(CoTPP)(4)) supramolecular complex. Sensors, v.6, n.8, Aug, p.874-891. 2006.

Paixao, T., E. A. Ponzio, R. M. Torresi e M. Bertotti. EQCM behavior of copper anodes in alkaline medium and characterization of the electrocatalysis of ethanol oxidation by Cu(III). Journal of the Brazilian Chemical Society, v.17, n.2, Mar-Apr, p.374-381. 2006.

Paixão, T. R. L. C. e M. Bertotti. Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes. Química Nova, v.32, n.5, p.1306-1314. 2009.

Palacin, S., C. Bureau, J. Charlier, G. Deniau, B. Mouanda e P. Viel. Molecule-to-metal bonds: Electrografting polymers on conducting surfaces. ChemPhysChem, v.5, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.1468-1481. 2004.

Patrone, L., S. Palacin, J. Charlier, F. Armand, J. P. Bourgoïn, H. Tang e S. Gauthier. Evidence of the Key Role of Metal-Molecule Bonding in Metal-Molecule-Metal Transport Experiments. Phys. Rev. Lett., v.91, n.9, p.096802. 2003.

Pause, L., M. Robert e J.-M. Savéant. Stepwise and Concerted Pathways in Photoinduced and Thermal Electron-Transfer/Bond-Breaking Reactions. Experimental Illustration of Similarities and Contrasts. J. Am. Chem. Soc., v.123, n.21, 2001/05/01, p.4886-4895. 2001.

Pinson, J. e F. Podvorica. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. Chem. Soc. Rev., v.34, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.429-439. 2005.

Porat, Z., J. C. Crooker, Y. N. Zhang, Y. Lemest e R. W. Murray. iR(UNC) advantages and real geometrical dimensions of microband electrodes. Analytical Chemistry, v.69, n.24, Dec 15, p.5073-5081. 1997.

Prasad, K. S., G. Muthuraman e J. M. Zen. The role of oxygen functionalities and edge plane sites on screen-printed carbon electrodes for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid. Electrochemistry Communications, v.10, n.4, Apr, p.559-563. 2008.

Priano, G., G. Gonzalez, M. Guenther e F. Battaglini. Disposable gold electrode array for simultaneous electrochemical studies. Electroanalysis, v.20, n.1, Jan, p.91-97. 2008.

Quintino, M. D. M., D. Corbo, M. Bertotti e L. Angnes. Amperometric determination of acetylsalicylic acid in drugs by batch injection analysis at a copper electrode in alkaline solutions. Talanta, v.58, n.5, Nov, p.943-949. 2002.

R. De Cássia Silva Luz, F. S. Damos, A. Bof De Oliveira, J. Beck and Lauro T. Kubota. Development of a sensor based on tetracyanoethylenide (LiTCNE)/poly-l-lysine (PLL) for dopamine determination. Electrochimica Acta, v.50, n.13, p.2675-2683. 2005.

Randviir, E. P., J. P. Metters, J. Stainton e C. E. Banks. Electrochemical impedance spectroscopy versus cyclic voltammetry for the electroanalytical sensing of capsaicin utilising screen printed carbon nanotube electrodes. Analyst, v.138, n.10, p.2970-2981. 2013.

Richter, E. M., R. a. A. Munoz, M. Bertotti e L. Angnes. Heat-transference of toner masks onto conductive substrates: A rapid and easy way to produce microelectrode ensembles. Electrochemistry Communications, v.9, n.5, May, p.1091-1096. 2007.

Said, N. a. M., K. Twomey, V. I. Ogurtsov, D. W. M. Arrigan e G. Herzog. Fabrication and Electrochemical Characterization of Micro- and Nanoelectrode Arrays for Sensor Applications. In: P. A. Kyriacou, A. O'riordan, *et al* (Ed.). Sensors & Their Applications XVI, v.307, 2011. Fabrication and Electrochemical Characterization of Micro- and Nanoelectrode Arrays for Sensor Applications. (Journal of Physics Conference Series)

Salles, M. O., A. P. R. De Souza, J. Naozuka, P. V. De Oliveira e M. Bertotti. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination in Wine Using Alkaline Medium. Electroanalysis, v.21, n.12, Jun, p.1439-1442. 2009.

Samuelsson, M., M. Armgarth e C. Nylander. Microstep electrodes: band ultramicroelectrodes fabricated by photolithography and reactive ion etching. Analytical Chemistry, v.63, n.9, 1991/05/01, p.931-936. 1991.

Saturno, J., D. Valera, H. Carrero e L. Fernandez. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. Sensors and Actuators B-Chemical, v.159, n.1, Nov 28, p.92-96. 2011.

Saveant, J.-M. Stepwise and concerted reaction paths triggered by electrochemical, homogeneous, and photoinduced electron transfer. Proc. - Electrochem. Soc., v.2002-10, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.112-115. 2002.

Savéant, J.-M. Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects. Chem. Rev., v.108, n.7, 2008/07/01, p.2348-2378. 2008.

Savéant, J. M. Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry, 2006

Schmueser, I., A. J. Walton, J. G. Terry, H. L. Woodvine, N. J. Freeman e A. R. Mount. A systematic study of the influence of nanoelectrode dimensions on electrode performance and the implications for electroanalysis and sensing. Faraday Discussions, v.164, p.295-314.

Seddon, B. J., Y. Shao e H. H. Girault. Printed microelectrode array and amperometric sensor for environmental monitoring. Electrochimica Acta, v.39, n.16, p.2377-2386. 1994.

Sensors for Medicine and Science, I. SMSI® Glucose Sensor - http://www.s4ms.com/products_glucose.htm. 2008 2008.

Setti, L., A. Fraleoni-Morgera, B. Ballarin, A. Filippini, D. Frascaro e C. Piana. An amperometric glucose biosensor prototype fabricated by thermal inkjet printing. 8th World Congress on Biosensors. Granada, SPAIN: Elsevier Advanced Technology. May 24-26, 2004. 2019-2026 p.

Shams El Din, A. M. e F. M. Abd El Wahab. The Behaviour of copper-tin alloys in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization. Electrochimica Acta, v.10, n.11, p.1127-1140. 1965.

Shi, F., Z. Wang e X. Zhang. Combining a layer-by-layer assembling technique with electrochemical deposition of gold aggregates to mimic the legs of water striders. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), v.17, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.1005-1009. 2005.

Smith, J. P., C. W. Foster, J. P. Metters, O. B. Sutcliffe e C. E. Banks. Metallic Impurities in Graphene Screen-Printed Electrodes Can Influence Their Electrochemical Properties. Electroanalysis, v.26, n.11, Nov, p.2429-2433. 2014.

Somasundrum, M., K. Kirtikara e M. Tanticharoen. Amperometric determination of hydrogen peroxide by direct and catalytic reduction at a copper electrode. Analytica Chimica Acta, v.319, n.1-2, Jan, p.59-70. 1996.

Song, M.-J., S. W. Hwang e D. Whang. Non-enzymatic electrochemical CuO nanoflowers sensor for hydrogen peroxide detection. Talanta, v.80, n.5, p.1648-1652.

Sosa, V., C. Barceló, N. Serrano, C. Ariño, J. M. Díaz-Cruz e M. Esteban. Antimony film screen-printed carbon electrode for stripping analysis of Cd(II), Pb(II), and Cu(II) in natural samples. Analytica Chimica Acta, v.855, n.0, p.34-40. 2015.

Souza, A. P. R. D., F. S. Felix, L. M. F. Dantas, L. C. Angnes e M. Bertotti. Disposable copper random microarray sensor using toner masks: Fabrication and application. Sensors and Actuators B: Chemical, n.0. 2014.

Stulik, K., C. Amatore, K. Holub, V. Marecek e W. Kutner. Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v.72, n.8, Aug, p.1483-1492. 2000.

Tan, F., J. P. Metters e C. E. Banks. Electroanalytical applications of screen printed microelectrode arrays. Sensors and Actuators B-Chemical, v.181, p.454-462. 2013.

Tieman, R. S., D. H. Igo, W. R. Heineman, J. Johnson e R. Seguin. Fabrication and characterization of a platinum ceramic electrochemical sensor. Sensors and Actuators B-Chemical, v.5, n.1-4, Aug-Dec, p.121-127. 1991.

Tudos, A. J., G. a. J. Besselink e R. B. M. Schasfoort. Trends in miniaturized total analysis systems for point-of-care testing in clinical chemistry. Lab on a Chip, v.1, n.2, p.83-95. 2001.

Ulman, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly: ACADEMIC PressINC, 1991

United States Environmental Protection Agency. p.Hydrazine Information, <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/hydrazin.html>.

Valencia, D. P., P. D. Astudillo, A. Galano e F. J. Gonzalez. Self-decarboxylation of trichloroacetic acid redox catalyzed by trichloroacetate ions in acetonitrile solutions. Org. Biomol. Chem., v.11, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.318-325. 2013.

Valentini, F., D. Romanazzo, M. Carbone e G. Palleschi. Modified Screen-Printed Electrodes Based on Oxidized Graphene Nanoribbons for the Selective Electrochemical Detection of Several Molecules. Electroanalysis, v.24, n.4, p.872-881. 2012.

Vazquez, M. V., S. R. De Sanchez, E. J. Calvo e D. J. Schiffrin. The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on polycrystalline copper in borax buffer. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.374, n.1, p.179-187. 1994.

Venancio, E. C., L. H. C. Mattoso, P. S. D. Herrmann e A. G. Macdiarmid. Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, "throw-away" sensors. Sensors and Actuators B-Chemical, v.130, n.2, Mar, p.723-729. 2008.

Wang, J. Analytical Electrochemistry. New York: Wiley, 2000

Wang, N. e X. D. Dong. Stripping voltammetric determination of Pb(II) and Cd(II) based on the multiwalled carbon nanotubes-Nafion-bismuth modified glassy carbon electrodes. Analytical Letters, v.41, n.7, p.1267-1278. 2008.

Wang, Y., H. L. Ge, Y. C. Wu, G. Q. Ye, H. H. Chen e X. Y. Hu. Construction of an electrochemical sensor based on amino-functionalized metal-organic frameworks for differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead. Talanta, v.129, Nov, p.100-105. 2014.

Wang, Y., Y. Li, L. Tang, J. Lu e J. Li. Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. Electrochemistry Communications, v.11, n.4, p.889-892. 2009.

Wei, T., J. Ruan, Z. J. Fan, G. H. Luo e F. Wei. Preparation of a carbon nanotube film by ink-jet printing. Carbon, v.45, n.13, Nov, p.2712-2716. 2007.

Welch, C. M., M. E. Hyde, C. E. Banks e R. G. Compton. The Detection of Nitrate Using *in-situ* Copper Nanoparticle Deposition at a Boron Doped Diamond Electrode. Analytical Sciences, v.21, n.12, p.1421-1430. 2005.

Who. Geneva: Guidance for Drinking Water Quality, Recommendations. 1 1993.

Wu, Y., N. B. Li e H. Q. Luo. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. Sensors and Actuators B-Chemical, v.133, n.2, p.677-681. 2008.

Xun, Z. Y., C. X. Cai, W. Xing e T. H. Lu. Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.545, Mar, p.19-27. 2003.

Yang, D., L. Wang, Z. L. Chen, M. Megharaj e R. Naidu. Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles. Microchimica Acta, v.181, n.11-12, Aug, p.1199-1206. 2014.

Yantasee, W., L. A. Deibler, G. E. Fryxell, C. Timchalk e Y. Lin. Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. Electrochemistry Communications, v.7, n.11, p.1170-1176. 2005.

Yoshioka, Y. e G. E. Jabbour. Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers. Synthetic Metals, v.156, n.11-13, Jun, p.779-783. 2006.

Yu, L. Y., Q. Zhang, Q. Xu, D. Q. Jin, G. D. Jin, K. X. Li e X. Y. Hu. Electrochemical detection of nitrate in PM2.5 with a copper-modified carbon fiber micro-disk electrode. Talanta, v.143, Oct, p.245-253. 2015.

Zhang, F. P., L. Yang, S. P. Bi, J. Liu, F. Liu, X. L. Wang, X. D. Yang, N. Gan, T. Yu, J. Hu, H. Z. Li e T. M. Yang. Neurotransmitter dopamine applied in electrochemical determination of aluminum in drinking waters and biological samples. Journal of Inorganic Biochemistry, v.87, n.1-2, Nov, p.105-113. 2001.

Zhang, L., F. Yuan, X. Zhang e L. Yang. Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. Chemistry Central Journal, v.5, Dec 2. 2011.

Zhang, L., F. F. Yuan, X. H. Zhang e L. M. Yang. Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. Chemistry Central Journal, v.5, Dec, p.9.

SÚMULA CURRICULAR

1) DADOS PESSOAIS

Nome: Ana Paula Ruas de Souza

Local e data de nascimento: São Paulo, 15 de dezembro de 1984.

2) EDUCAÇÃO

Ensino Médio:

Escola Estadual Senador Filinto Muller, Diadema, 2002.

Graduação:

Licenciatura Plena em Química

Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, 2007.

Mestrado:

Química Analítica

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.

3) OCUPAÇÃO

De 2012 até 2014 - Bolsista CNPq.

De 2014 até 2015 – Bolsista CAPES (Doutorado Sandwich).

4) PUBLICAÇÕES

SALLES, M. O.; DE SOUZA, A. P. R.; NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V.; BERTOTTI, M.

Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination. ELECTROANALYSIS, v.

21, p. 1439-1442, 2009.

MARTINS J. V.; DE SOUZA A. P. R.; SALLES, M. O.; SERRANO S. H. P. Determinação de

ácido acético em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico - um experimento

integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. QUÍMICA NOVA (Impresso), v. 33, p. 755-758, 2010.

DE SOUZA, A. P. R.; LIMA, A. S.; SALLES, M. O.; NOGUEIRA, A. N.; BERTOTTI, M. The use of a gold disc microelectrode for the determination of copper in human sweat. TALANTA, v. 83, p. 167-170, 2010.

DE SOUZA, ANA P. R.; SALLES, MAIARA O.; BRAGA, ELISABETE S.; BERTOTTI, M. *Determination of Dissolved Zn(II) and Cd(II) in Estuarine Water by Using a Bismuth Film Microelectrode*. ELECTROANALYSIS, v. 23, p. 2511-2515, 2011.

DE SOUZA, ANA P. R.; BRAGA, ELISABETE S.; BERTOTTI, MAURO. *On Site Stripping Voltammetric Determination of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) in Water Samples of the Cananeia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex in Sao Paulo State, Brazil*. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, V. 23, p. 1320-1326, 2012.

DANTAS, L. M. F.; DE SOUZA, A. P. R.; CASTRO, P. S.; PAIXAO, T. R. L. C. ; BERTOTTI, M. *SECM Studies on the Electrocatalytic Oxidation of Glycerol at Copper Electrodes in Alkaline Medium*, ELECTROANALYSIS, v. 24, p. 1778-1782, 2012.

VALENCIA, D. P.; DE SOUZA, A. P. R.; GONCALES, V. R.; TORRESI, S.; BERTOTTI, M.
From a planar electrode to a random assembly of microelectrodes: A new approach based on the electrochemical reduction of 5-bromo-1,10-phenanthroline at gold electrodes. ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS , v. 38, p.32-35, 2014.

PENA, ROSELYN C.; RUAS DE SOUZA, ANA PAULA; BERTOTTI, MAURO.
Determination of Fe(III) in wine samples using a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified microelectrode. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY , v. 731, p. 49-52, 2014.

DE SOUZA, A. P. R.; FELIX, F. S.; DANTAS, L. M. F.; ANGNES, L.; BERTOTTI, M.
Disposable copper random microarray sensor using toner masks: Fabrication and application. SENSORS AND ACTUATORS B-CHEMICAL, v. 203, p. 406-411, 2014.

DE SOUZA, A. P. R.; FOSTER, C. W.; KOLLIPOULOS, A. V.; BERTOTTI, M.; BANKS, C.
Screen-printed back-to-back electroanalytical sensors: heavy metal ion sensing. ANALYST, v. 140, p. 4130-4136, 2015.

DE SOUZA, A. P. R.; BERTOTTI, M.; FOSTER, C. W.; BANKS, C. *Back-to-Back Screen-Printed Electroanalytical Sensors: Extending the Potential Applications of the Simplistic Design.* ELECTROANALYSIS, v. 27, p. 2295–2301, 2015.

FOSTER, C. W.; DE SOUZA, A. P. R.; BERTOTTI, M.; BANKS, C. *Metallic modified (Bismuth, Antimony, tin and combinations thereof) film carbon electrodes. ANALYST*, v.22, p. 7598-7612, 2015.

DE SOUZA, A. P. R.; FELIX, F. S.; ANGNES, L.; BERTOTTI, M. *Amperometric determination of ciclopirox olamine in pharmaceutical products using gold random microarrays. Analytical Methods*. (submetido)