



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado em Química

LUIZ ANDRÉ JUVÊNCIO SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE
EMPREGANDO PAPEL PIROLISADO COMO ELETRODO DE TRABALHO**

UBERLÂNDIA

Fevereiro / 2017



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química - Mestrado em Química

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE
EMPREGANDO PAPEL PIROLISADO COMO ELETRODO DE TRABALHO**

Dissertação de mestrado apresentado à
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito à obtenção do título de Mestre em
Química.

Doutorando: Luiz André Juvêncio Silva

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

Co-Orientador: Prof^o Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Co-Orientador: Prof^o Dr. Edson Nossol

UBERLÂNDIA

Fevereiro / 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586d
2017 Silva, Luiz André Juvêncio, 1992-
Desenvolvimento de métodos eletroquímicos de análise empregando
papel pirolisado como eletrodo de trabalho / Luiz André Juvêncio Silva.
- 2017.

f. : il.

Orientador: Eduardo Mathias Richter.

Coorientadores: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz e Edson Nossol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Pirólise - Teses. 3. Eletrodo de carbono -
Teses. 4. Grafeno - Teses. I. Richter, Eduardo Mathias. II. Abarza
Muñoz, Rodrigo Alejandro. III. Nossol, Edson. IV. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. V. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 252/PPQUI.

DATA: 16/02/2017

DISCENTE: Luiz André Juvêncio Silva

MATRÍCULA: 11512QMI009

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de métodos eletroquímicos de análise empregando papel pirolisado como eletrodo de trabalho.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Uso do sistema de análise por injeção em batelada no desenvolvimento de métodos portáteis para identificação de adulterações ou falsificações em medicamentos ou suplementos alimentares.

Às quatorze horas do dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório A, Bloco 50, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Tiago Luiz Ferreira, da Universidade Federal de São Paulo, André Luiz dos Santos e Eduardo Mathias Richter, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido o mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 12 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Tiago Luiz Ferreira
UNIFESP

Prof. Dr. André Luiz dos Santos
UFU

Orientador(a): Prof Dr. Eduardo Mathias Richter – IQUFU

Brave Heart

*Abraçar a luz que com o dia vem
Proteger aqueles que queira bem
Acreditando que venceu e vencerá
Já passou o que tinha de passar
E rompeu todos obstáculos
Pois a maior arma é o poder de acreditar
No seu coração...*

Versão em português de Miyazaki Ayumi,

DEDICATÓRIA

Dedicaria um parágrafo, uma página e até uma tese para falar dessas duas pessoas e ainda assim não diria tudo. Meu pai Geraldo José da Silva e minha mãe Ivanilda Juvêncio da Silva que não mediram nenhum esforço para manter e ajudar um filho longe do lar. Há sete anos fui em busca de um sonho e sem vocês nada disso aconteceria. E se hoje choro de saudades de você meu pai, saiba que é de muito orgulho de ser seu filho, pode ter certeza que farei todo esforço para ser muito feliz, ser muito honrado e protegerei tudo aquilo que mais você prezava, nossa família. Meu muito obrigado por tudo, eu te amarei para sempre.

AGRADECIMENTOS

À minha parça naty (meu anjinho). A minha vó Conceição, meus tios Joaquim e Gilmar, tias Helena e Gilda (madrinha), meus primos (Murylo meu irmaozão e outros tantos), minhas primas (Gabi minha irmãzinha, Lu, Naya e outras tantas) vocês foram fundamentais para tudo isso. Obrigado pelos conselhos e por acreditarem nos meus sonhos.

Aos meus amigos da vida. Igor, Jomps, Renan (meu irmão), Rafa, Rô, Mah, Laís e Tricya. A vocês eu agradeço e muito.

Ao laboratório NuPE. Primeiramente ao meu orientador Eduardo, obrigado por tudo mesmo. Aos professores Edson e Rodrigo. Aos companheiros de labuta diária, seja dia de semana ou até final de semana, Weberson, Thiago Costa, Jessica, Ana, Thiago Tormin, Jhonnys, André, Dani, Dornelas e mais tantos outros que eu considero muito. Todos que participaram ou são do NuPE contribuíram muito para o que sou hoje profissionalmente.

Ao Instituto de Química (IQ-UFU) e a todos aos mestres e doutores que foram muito importantes nessa longa jornada.

Aos membros da banca pela aceitação e contribuições a serem concedidas para o aprimoramento deste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

E por fim a todas as escolas que até hoje passei. Hoje eu sei que por mais que não tenha licenciatura, logo que, não seja um professor em currículo pleno. Eu me sinto como um, e esse é um sonho que gostaria muito de trilhar, o de educar, pesquisar e sonhar...

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A - Ampere

a – coeficiente linear da curva de calibração;

ac - corrente alternada (do inglês *alternating corrente*);

ASV - Voltametria de redissolução anódica, (do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*);

AP – Azul da Prússia;

b – inclinação da curva de calibração;

BIA – Análise por injeção em batelada (do inglês, *batch injection analysis*);

BIFE's – Eletrodos de filme de bismuto (do inglês, *Bismuth-Film Electrodes*)

B-R – Tampão Britton-Robbinson;

BP – Branco da Prússia;

C – Capacitância;

C_{de} – Capacitância da dupla camada elétrica;

CPE – elemento de contante de fase (do inglês *constant phase element*);

CV – Voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*);

DDB – Diamante dopado com boro;

DP – Desvio padrão-relativo

E – Potencial;

E_{dep} – Potencial de deposição;

E_p – Potencial de pico;

ΔE – Amplitude de potencial;

ΔE_s – Incremento de potencial;

ΔE_p – diferença de potencial de pico;

EA – Eletrodo auxiliar;

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *Electrochemistry impedance spectroscopy*);

ER – Eletrodo de referência;

f – frequência de aplicação do pulso de potencial;

FL – Faixa linear;

GC – Carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon*);

GO – Óxido de grafeno (do inglês, *graphene oxide*);

I – Corrente;

I_c – Corrente capacitiva;

I_f – Corrente faradaica;

I_p – Corrente de pico;

I_{pa} – Corrente de pico anódica;

I_{pc} – Corrente de pico catódica;

ITO – óxido de índio dopado com estanho (do inglês, *indium tin oxide*);

LD – Limite de detecção;

LQ – Limite de quantificação;

\emptyset – Diâmetro;

PP – Papel pirolisado;

ppm - partes por milhão;

ppb - partes por bilhão;

rpm - rotação por minuto;

RSD – Desvio padrão relativo percentual (do inglês, *Relative standard deviation*);

r – coeficiente de correlação linear da curva de calibração;

R – Resistência;

$R_e/R_\Omega/R_s$ – Resistência do eletrólito, ôhmica, solução;

R_L – Resistência Limite;

R_{tc} – Resistência à transferência de carga;

RSD – desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation*);

rGO – Óxido de grafeno reduzido (do inglês, *reduced graphene oxide*);

SPE – Eletrodo impresso (do inglês, *screen printed electrode*)

SWASV - Voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*);

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês *Square wave voltammetry*);

t - tempo

t_{dep} – Tempo de deposição;

t_{cond} – Tempo de condicionamento;

X – Capacitância e/ou Indutância;

\bar{x} - média

Z – Impedância;

Z' – Impedância real;

Z'' – Impedância imaginária;

Z_W – Impedância de Warburg;

ϕ – ângulo de fase;

τ – período;

μ PADs - dispositivos microfluídicos de papel (do inglês, *microfluidic paper-based analytical devices*);

v – Velocidade de varredura.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Diagrama esquemático da célula BIA. (A) eletrodo de trabalho; (B) eletrodo auxiliar; (C) eletrodo de referência; (D) ponteira da micropipeta; (E) orifício para preenchimento da célula; (F) barra de agitação; (G) dreno.21
- Figura 2** - Etapas da aquisição do sinal transiente por BIA.....22
- Figura 3** - Número de artigos utilizando análise por injeção em batelado por ano de publicação.23
- Figura 4** - Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta, gráfico de Nyquist, idealizada no plano de impedância complexa.32
- Figura 5** - Número de artigos utilizando eletrodos de filme de bismuto por ano de publicação.37
- Figura 6** - Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada38
- Figura 7** - Esquema do mecanismo de redução catalítica do H_2O_2 nos sensores de AP.41
- Figura 8** - (A) Substrato de papel pirolisado (2,5 x 7,5 cm); (B) Base metálica (aço inoxidável) mostrando o posicionamento da peça de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm) e do anel de borracha; (C) Vista lateral da célula eletroquímica com o eletrodo de papel posicionado na célula (D) Vista superior da célula eletroquímica (sem a tampa) com o eletrodo de trabalho posicionado no fundo.....46
- Figura 9** - (A) Diagrama esquemático do sistema BIA usado nos estudos. (B) Imagem do sistema BIA usado nos estudos. Sendo ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência; EA: eletrodo auxiliar. 48
- Figura 10** - Vista dos componentes individuais da célula BIA: (A) adaptador universal AC/DC modelo PST-1600M (Spike); (B) agitador mecânico conectado ao adaptador universal (C) borboletas (porcas) para fixação da placa metálica na base da célula; (D) placa metálica de aço inoxidável para contato elétrico reforço; (E) célula bia (tubo de vidro inserido em uma base de polietileno); (F) base de polietileno para posicionamento da célula; (G) tampa da célula; (H) micropipeta eletrônica; (I) ponteira da micropipeta (1 mL).48
- Figura 11** - (A) anel de borracha “o-ring” (diâmetro interno = 4,6 mm); (B) peça de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm); (C) eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl saturado)); (D) eletrodo auxiliar (fio de platina, conectado a um fio de cobre no interior de um tubo de vidro). .49
- Figura 12** - Esquema do método interfacial líquido-líquido para a síntese de filmes finos.51
- Figura 13** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de 5×10^{-3} mol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em meio de diferentes eletrólitos de suporte usando papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) como eletrodos de trabalho. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; Incremento de potencial: 5 mV. (A) KCl 0,5 mol L^{-1} ; (B) KCl 3,0 mol L^{-1} ; (C) KCl 0,5 mol L^{-1} 50% + Etanol 50%; (D) HClO_4 0,1 mol L^{-1} 50% + Etanol 50%; (E) HClO_4 0,1 mol L^{-1} e (F) Tampão B-R 0,04 mol L^{-1} pH 3,0.....56
- Figura 14** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de 5×10^{-3} mol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em meio de diferentes eletrólitos de suporte usando papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) como eletrodos de trabalho. (G) tampão

Acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,75 ; (H) tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0; (I) tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8,0; (J) tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 11,0; (K) tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 12,8 e (L) hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Demais condições idem Figura 13.....57

Figura 15 - Gráficos comparativos entre eletrodos papel pirolisado (■) e carbono vítreo (□), em relação a (A) diferença entre os potenciais de pico e (B) densidade de corrente de pico anódica. Valores retirados da Tabelas 2 e 3.59

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte), Velocidades de varredura: (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 e 5 mV s^{-1}). Incremento de potencial: 5 mV61

Figura 17 - Relação entre corrente de pico anódica (□) e catódica (■) com a raiz quadrada da velocidade de varredura de voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de papel pirolisado (A) e carbono vítreo (B). Solução: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Resultados obtidos a partir da Figura 16.....62

Figura 18 - Gráficos de Nyquist obtidos para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e de carbono vítreo (vermelho) em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: faixa de frequência (50×10^3 à $0,1 \text{ Hz}$), amplitude (10 mV) e frequência por década (10).64

Figura 19 - Gráficos de Bode Modulus (A) e de Bode Phase (B) obtidos para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Demais condições idem Fig 18.....64

Figura 20 - Circuito eletroquímico proposto para o eletrodo de papel pirolisado. Onde R_s : resistência da solução. CPE: elemento de constante de fase. R_{ct} : resistência a transferência de carga. W: Warburg.65

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para cinco eletrodos diferentes de papel pirolisado. Em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; Incremento de potencial: 5 mV66

Figura 22 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidos para uma solução contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , com eletrodo de papel pirolisado sem (preto) e com a presença de Bi^{3+} 1 mg L^{-1} (azul) e 2 mg L^{-1} (vermelho). (A) sem tratamento de linha base; (B) com tratamento de linha base. Condições experimentais: Eletrólito: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,75); tempo e potencial de deposição 180s e $-1,5 \text{ V}$; tempo e potencial de condicionamento: 60s e $+0,6 \text{ V}$; frequência: 20 Hz , incremento de potencial: $2,0 \text{ mV}$; amplitude de pulso: 20 mV ; tempo de equilíbrio 15 s69

Figura 23 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de solução contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , com eletrodo de papel pirolisado sem (A) e com (B) a presença de Bi^{3+} 1 mg L^{-1} . Demais condições idem Figura 22.70

Figura 24 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo de papel pirolisado em soluções contendo concentrações crescentes de Zn, Cd e Pb (10, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e $400 \mu\text{g L}^{-1}$ dos três metais). Demais condições experimentais idem Figura 22.72

Figura 25 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo de papel pirolisado com filme de Bi (1 mg L^{-1}) em soluções contendo concentrações crescentes de Zn (10, 25, 50, 75, 100, 150 e $200 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd e Pb (5, 10,

- 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os metais). Demais condições experimentais idem Figura 22.72
- Figura 26** - Curvas de calibração obtidas para Cd^{2+} (A) e Pb^{2+} (B) a partir dos voltamogramas da Fig. 24 (sem filme de Bi).73
- Figura 27** - Curvas de calibração obtidas para Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) a partir dos voltamogramas da Fig. 25 (com filme de Bi).74
- Figura 28** - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada ($n = 10$) obtidas para soluções contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ (preto) e 180 $\mu\text{g L}^{-1}$ (vermelho) com eletrodo de papel pirolisado sem a presença de Bi^{3+} . Demais condições experimentais idem Figura 22.75
- Figura 29** - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada ($n = 10$) obtidos para soluções contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ (preto) e 180 $\mu\text{g L}^{-1}$ (verde) com eletrodo de papel pirolisado na presença de Bi^{3+} à 2 mg L^{-1} . Demais condições experimentais idem figura 22.76
- Figura 30** - Curvas de calibração obtidas para Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) na análise de uma amostra de água de rio (método de adição de padrão).77
- Figura 31** - Curvas de calibração obtidas para Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) na análise de uma amostra de água de chuva (método de adição de padrão).78
- Figura 32** - Curvas de calibração obtidas para Cd^{2+} (A) e Pb^{2+} (B) para amostra certificada de água (APS 1071).79
- Figura 33** - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão B-R 0,04 mol L^{-1} pH 2,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L^{-1}). rGO/AP – ITO (A) GO/AP – ITO (B); . rGO/AP – PP (C) GO/AP – PP (D). Potencial inicial: -0,3 V; potencial final: +0,6 V; velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; incremento de potencial: 5 mV; número de varreduras: 50.82
- Figura 34** - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão B-R 0,04 mol L^{-1} pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L^{-1}). rGO/AP – ITO (A) GO/AP – ITO (B); . rGO/AP – PP (C) GO/AP – PP (D). Demais condições idem figura 33.83
- Figura 35** - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,0 (corrigido com KOH + KCl 0,10 mol L^{-1}). rGO/AP – ITO (A) GO/AP – ITO (B); . rGO/AP – PP (C) GO/AP – PP (D). Demais condições idem figura 33.84
- Figura 36** - (A) Amperogramas obtidos com injeções sucessivas ($n = 5$) no sistema BIA de soluções contendo H_2O_2 25×10^{-6} mol L^{-1} . (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Potenciais aplicados: -0,2V (a), -0,1V (b), 0,0V (c), +0,1V (d). Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO; volume injetado: 20 μL ; velocidade de Injeção: 193 $\mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito: tampão B-R 0,04 mol L^{-1} pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L^{-1}); velocidade de agitação: 1800 rpm.86
- Figura 37** - (A) Amperograma mostrando o efeito da velocidade de injeção sobre a redução de H_2O_2 no sistema BIA. (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Velocidades de injeção: 28 (a); 43 (b); 57 (c); 75 (d); 100 (e); 113 (f); 153 (g); 193 (h); 257(i); 345 (j) $\mu\text{L s}^{-1}$. Concentração de H_2O_2 : 50×10^{-6} mol L^{-1} ; potencial aplicado: +0,1V. Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO. Volume injetado: 20 μL . Demais condições idem figura 36.87
- Figura 38** - (A) Amperograma mostrando o efeito volume injetado na redução de H_2O_2 no sistema BIA (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Volumes injetados: 10 μL (a), 20 μL (b), 30 μL (c), 40 μL (d), 50 μL (e) e 100 μL (f). Concentração

de H_2O_2 : $75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; potencial aplicado: 0,1V. Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO. Velocidade de injeção: $193 \mu\text{L s}^{-1}$. Demais condições idem figura 36.87

Figura 39 - Amperograma obtido com o eletrodo rGO/AP - ITO acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 : (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 50, (f) 75, (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 500, (k) 700 e (l) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito: tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl $0,12 \text{ mol L}^{-1}$); potencial aplicado: +0,1V; velocidade de injeção: $193 \mu\text{L s}^{-1}$; volume injetado: $20 \mu\text{L}$; velocidade de agitação: 1800 rpm.89

Figura 40 - Curva de calibração obtida com os dados da Figura 39.89

Figura 41 - Amperograma obtido com o eletrodo GO/AP - ITO acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.90

Figura 42 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 41.90

Figura 43 - Amperograma obtido com o eletrodo rGO/AP – PP acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.91

Figura 44 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 43.91

Figura 45 - Amperograma obtido com o eletrodo GO/AP – PP acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.92

Figura 46 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 45.92

Figura 47 - Sinal registrado para a linha base referente a (a) figura 29 – rGO/AP - ITO, (b) figura 31 – GO/AP – ITO, (c) figura 33 – rGO/AP – PP e (d) figura 35 – GO/AP – PP.94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Eletrólitos utilizados para o estudo comparativo entre carbono vítreo e papel pirolisado.	55
Tabela 2 - Valores de densidade de corrente anódica e catódica (j_{pa} e j_{pc}) e diferença entre os potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 11 e 12 para o eletrodo de papel pirolisado.	58
Tabela 3 - Valores de densidade de corrente anódica e catódica (j_{pa} e j_{pc}) e diferença entre os potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 11 e 12 para o eletrodo de carbono vítreo	59
Tabela 4 - Estimativa de área efetiva dos eletrodos em estudo	62
Tabela 5 - Valores de diferença de potenciais de pico e correntes de pico (catódica e anódica) para os eletrodos de papel pirolisado (PP) e carbono vítreo (GC), obtidos a partir da Fig. 8.	63
Tabela 6 - Figuras de mérito calculadas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração da Fig. 17 (eletrodo de papel pirolisado sem uso de Bi (III) na solução)	74
Tabela 7 - Figuras de mérito calculadas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração da Fig. 17 (eletrodo de papel pirolisado com uso de Bi (III) na solução).	75
Tabela 8 - Concentrações de zinco, cádmio e chumbo encontradas em amostras de água de rio e respectivos valores de recuperação ($n = 3$).	78
Tabela 9 - Concentrações de zinco, cádmio e chumbo encontradas em amostras de água de chuva e respectivos valores de recuperação ($n = 3$).	79
Tabela 10 - Concentrações de cádmio e chumbo encontradas em amostras de amostra de água certificada (APS 1071) e respectivos valores de recuperação ($n = 3$).	80
Tabela 11 - Características analíticas obtidas com os respectivos eletrodos.	93

RESUMO

A possibilidade de utilização de papel pirolisado como eletrodo de trabalho descartável para a determinação de metais a nível de traço e peróxido de hidrogênio é relatada pela primeira vez. Um pequeno pedaço de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm) foi posicionado no lado inferior da célula eletroquímica usando um anel de borracha, que definiu a área do eletrodo. Um grande número de eletrodos pode ser obtido a partir de uma única peça de dimensões padrão (2,5 cm x 7,5 cm) de papel, minimizando assim o custo por unidade. O desempenho eletroquímico do papel pirolisado foi demonstrado por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e pela determinação de Zn, Cd e Pb por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica e peróxido de hidrogênio por análise por injeção em batelada com eletrodos modificados com derivados de grafeno e azul da Prússia. Na determinação de metais, o papel pirolisado não modificado mostrou excelente desempenho para a detecção de Pb e Cd ($LD = 0,19$ e $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). Na presença de Bi^{3+} (formação de filme in-situ), foi possível a determinação simultânea de Zn, Cd e Pb ($LD = 0,26$, $0,25$ e $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). No segundo trabalho, a determinação de peróxido de hidrogênio mostrou bons resultados com eletrodo de papel pirolisado modificado óxido de grafeno reduzido com azul da Prússia (rGO/AP) e óxido de grafeno com azul da Prússia (GO/AP) ($LD = 0,18$ e $0,43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente).

Palavras-chave: Eletrodo de papel pirolisado; substrato de carbono, grafeno, azul da Prússia; voltametria de redissolução; metais; amperometria; peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

The possibility of using pyrolyzed paper as disposable working electrode for the determination of trace metals and hydrogen peroxide is reported for the first time. A small piece of pyrolyzed paper (0.7 x 0.7 cm) was positioned on the underside of the electrochemical cell using a rubber O-ring, which defined the area of the electrode. A large number of electrodes can be obtained from a single piece of standard dimensions (2.5 cm x 7.5 cm) of paper, which minimizes the cost per unit. The electrochemical performance of the pyrolyzed paper was demonstrated by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and the determination of Zn, Cd and Pb by square-wave anodic stripping voltammetry and hydrogen peroxide by amperometry with electrodes modified with graphene and Prussian blue derivatives. In the determination of metals, the unmodified pyrolyzed paper showed excellent performance for the detection of Pb and Cd (LD = 0.19 and 0.16 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively). In the presence of Bi^{3+} (in-situ film formation), simultaneous determination of Zn, Cd and Pb (LD = 0.26, 0.25 and 0.39 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively) was possible. In the second work, the determination of hydrogen peroxide showed good results using pyrolyzed paper electrodes modified with reduced graphene oxide with Prussian blue (rGO / AP) and graphene oxide with Prussian blue (GO / AP) (LD = 0.18 and $0.43 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectively).

Keywords: Pyrolysed paper electrode; Carbon substrate, graphene, Prussian blue; Stripping voltammetry; Metals; Amperometry; hydrogen peroxide.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
1.1 - Considerações iniciais	17
1.2 - Eletrodos descartáveis	17
1.3 - Sistemas eletroquímicos portáteis.....	19
1.3.1 - Análise por injeção em batelada.....	20
1.4 - Eletrodos à base de carbono	24
1.4.1 - O carbono e suas diferentes formas na eletroanalítica	26
1.5 - Substratos a base de papel	28
1.6 - Espectroscopia de impedância eletroquímica	30
1.7 - Determinação de metais	34
1.8 - Determinação de peróxido de hidrogênio	40
1.9 – Objetivos	43
 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 44
2.1 - Reagentes e Soluções	44
2.2 – Instrumentação	46
2.3 - Célula eletroquímica para medidas estacionárias e para injeção por batelada	46
2.4 – Eletrodos	49
2.4.1 - Eletrodo de papel pirolisado (PP).....	49
2.4.2 - Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido ambos com azul da Prússia em substratos condutores.	50
2.4.3 - Demais eletrodos usados no trabalho	51
2.4.4 - Limpeza dos eletrodos de trabalho	51
2.5 – Metodologia	52
2.5.1 - Coleta de amostras de água	52
2.6 – Estatísticas	52

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 55

3.3 - Caracterização eletroquímica do eletrodo de papel pirolisado: carbono vítreo x papel pirolisado	55
3.4 - Determinação de zinco, cádmio e chumbo por redissolução voltamétrica: eletrodo de papel pirolisado sem e com filme de bismuto.	68
3.5 - Comparação de desempenho de substratos modificados com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido ambos com azul da Prússia: ITO x papel pirolisado.	81

4 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 95

5 – BIBLIOGRAFIA 97

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações iniciais

A eletroquímica é uma área promissora e é particularmente atrativa em análises em microescala, pois pode ser miniaturizada sem perda de capacidade de aplicação (WANG, 2002). Dessa forma, o desenvolvimento de sensores para detecção dos mais diversos analitos tem-se tornado uma fonte de pesquisa cada vez mais abundante nas áreas clínica, ambiental e industrial (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003) (DHAHI et al., 2010).

Os sensores eletroquímicos comumente podem ser produzidos através de processos de fabricação simples. Adicionalmente, apresentam diversas características consideradas atrativas, como: sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade, consumo mínimo de energia e boa relação custo-eficácia para análises de rotina (RICHTER, 2001) (MAKEDONSKI; PEYCHEVA; STANCHEVA, 2015; VASHIST et al., 2011). Monitoramentos *in situ* e *ex situ* são viáveis e/ou possíveis em diferentes áreas. Portanto, vários tipos de sensores eletroquímicos descartáveis e sistemas portáteis com viabilidade econômica e prática têm sido desenvolvidos. (MOHAMED, 2016).

1.2 - Eletrodos descartáveis

Muitos materiais diferentes de baixo custo são explorados e utilizados para a fabricação e produção de sensores descartáveis. Exemplos destes sensores descartáveis incluem eletrodos baseados em folha de grafite, que têm sido utilizados para determinação de fármacos (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010), determinação não enzimática de peróxido de hidrogênio (LIU et al., 2015), bem como sua utilização em supercapacitores (ZHANG et al., 2012). Oliveira, Munoz e Angnes exploraram uma nova fonte de grafite (folhas de grafite) para eletrodos de trabalho. Este material apresentou diversas vantagens, como baixa resistência elétrica, boa flexibilidade, desempenho mecânico favorável, versatilidade para projetar eletrodos em praticamente qualquer tamanho e custo muito baixo. Os novos eletrodos foram investigados em células eletroquímicas em batelada (modo estacionário), assim como a sistemas de análise por injeção de fluxo. As técnicas de voltametria cíclica, voltametria de redissolução e amperometria foram

aplicadas para determinação de ácido ascórbico, zinco e paracetamol, respectivamente, em amostras farmacêuticas (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010).

Além destes, outros materiais a base de carbono têm sido amplamente utilizados para a produção de eletrodos modificados descartáveis (PRABAKAR; NARAYANAN, 2007) (KURALAY et al., 2016). Prabakar e Narayanan demonstraram o uso de uma camada fina eletroativa estável de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) depositada na superfície de um eletrodo descartável de compósito de cera de grafite adsorvido com amina. Os autores informam que se trata de um método simples de preparo de eletrodos. A voltametria de pulso diferencial usando o eletrodo modificado foi aplicada para a determinação de paracetamol em comprimidos comercialmente disponíveis. Os resultados obtidos revelaram que o eletrodo em estudo pode ser utilizado como um sensor efetivo para monitoramento on-line de paracetamol. Kurulay e colaboradores, por sua vez, modificaram um eletrodo descartável de grafite (grafite de lápis) com óxido de titânio e grafeno. Este foi utilizado como biossensor para determinação de DNA e DNA após interação com fármacos anticâncer. As análises de voltametria de pulso diferencial forneceram resultados promissores e os autores pretendem aplicar o sensor na análise de amostras reais futuramente.

Eletrodos descartáveis de ouro também já foram descritos na literatura como sendo uma opção de baixo custo (ANGNES et al., 2000) (RICHTER et al., 2001). Richter e colaboradores descreveram uma maneira versátil e muito sensível para a quantificação de cobre por redissolução potenciométrica usando eletrodos de ouro obtidos a partir de discos compactos graváveis, (CDs, do inglês *compact disks*). Esta nova fonte de eletrodos mostrou desempenho semelhante aos eletrodos comerciais de ouro com versatilidade superior e menor custo. CDs graváveis contém um filme de ouro altamente puro com espessura entre 50 e 100 nm. O eletrodo de ouro desenvolvido foi utilizado para determinação de cobre em aguardente de cana-de-açúcar e amostras de água da torneira. Outros eletrodos descartáveis de ouro também já foram relatados (WANG et al., 2016). Wang e colaboradores descreveram na literatura a produção em massa de eletrodos descartáveis de ouro. Com espessura de ~12 nm e sob suporte em uma fita dupla face condutora de carbono. Este eletrodo foi utilizado na determinação de crômio em amostras de água de torneira, água de lago e plásticos.

Os eletrodos impressos (SPEs, do inglês *screen-printed electrodes*) são sensores considerados descartáveis e versáteis. (RENEDO; ALONSO-LOMILLO; MARTÍNEZ,

2007) (LI et al., 2012; MOHAMED, 2016). A superfície do SPE pode ser facilmente alterada para se ajustar a muitas finalidades relacionadas com vários analitos e para obter uma diversidade de melhoramentos. As duas principais estratégias que levam a uma grande versatilidade de SPEs são as composições das tintas de impressão que podem ser alteradas pela adição de uma variedade de substâncias, tais como polímeros, metais, complexantes e enzimas. (HART et al., 2004). Há uma grande diversidade deste tipo de dispositivos que podem ser obtidos comercialmente ou fabricados em laboratório (CINTI et al., 2016; KHAN et al., 2016; MARÍA-HORMIGOS et al., 2016) (CHEN et al., 2013a) (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017).

Cinti e colaboradores descreveram um novo sensor eletroquímico de fosfato com base em papel de filtro. O procedimento de construção envolve três passos simples: modelagem da cera no papel (formação das regiões hidrofóbicas e hidorofílicas), modificação química do substrato e a impressão dos eletrodos de referência e auxiliar. Esta plataforma é efetiva para detectar íons de fosfato em soluções padrão e amostras reais de água de rio (CINTI et al., 2016). Enquanto que Figueiredo-Filho et al. conseguiram com sucesso mostrar a utilização de um sensor impresso descartável de filme de bismuto como eletrodo de trabalho. Este foi construído pela técnica de “screen-printed” e mostrou bons resultados para a determinação voltamétrica de pesticidas diquat e paraquat em amostras de água natural (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017).

1.3 - Sistemas eletroquímicos portáteis

A eletroquímica oferece uma quantidade favorável de métodos quantitativos importantes e precisos para a detecção da mais ampla faixa de analitos. (KAVOSI et al., 2014; PACHECO et al., 2015; ŠVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013). Segundo Wang (WANG, 2002), a miniaturização é uma tendência crescente no campo da química analítica. A tecnologia permite substituir tradicionais eletrodos volumosos e células pesadas por sistemas eletroquímicos miniaturizados mais simples e fáceis de usar. Esses sistemas eletroquímicos portáteis, alimentados por bateria, oferecem um potencial para obter as informações analíticas desejadas de uma maneira mais rápida, simples e barata do que os ensaios tradicionais baseados em laboratório. Com isso observa-se um crescimento no mercado de sistemas portáteis, totalmente aplicáveis nas mãos de profissionais de saúde, clínicos e agricultores que necessitam de resultados precisos e

quantitativos *in situ*, especialmente em ambientes de recursos limitados (DOU et al., 2016).

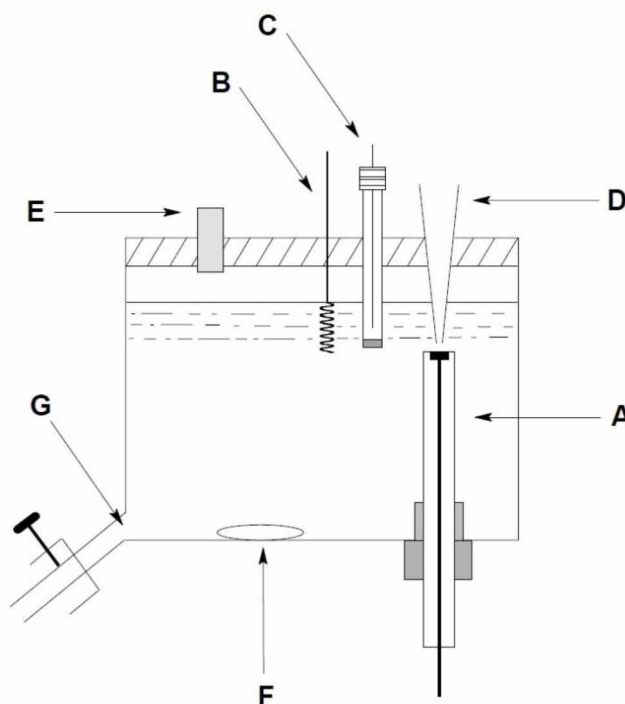
O maior sucesso entre os dispositivos portáteis é o biossensor para monitoramento de glicose no sangue. De modo resumido, este funciona como um sensor amperométrico de glicose, que por meio intermédio da enzima glicose oxidase, a molécula alvo é oxidada e o sinal analítico aumenta linearmente com o aumento da concentração de glicose (ZAIDI; SHIN, 2016) (CHEN et al., 2013b).

1.3.1 - Análise por injeção em batelada

Dentre os procedimentos que podem ser considerados como sistemas portáteis, a análise por injeção em batelada (BIA, do inglês *Batch Injection Analysis*) destaca-se por ser uma alternativa para a realização de análises rápidas (WANG; TAHA, 1991). Nos sistemas BIA com detecção eletroquímica, volumes pequenos de solução contendo o analito são injetados com auxílio de uma micropipeta (normalmente eletrônica) diretamente sobre um detector imerso em um grande volume de solução inerte. As principais vantagens desse tipo de procedimento são a elevada frequência analítica, a necessidade de volumes reduzidos de amostras e reagentes, simplicidade, boa repetibilidade e sensibilidade. Uma vantagem adicional do sistema BIA está em sua fácil adaptação à instrumentação portátil dedicada a análises em campo (fora do ambiente de laboratório).

Em uma célula eletroquímica do tipo BIA, o eletrodo de trabalho (ET) é posicionado no sentido oposto ao da injeção (Fig. 1), em uma posição invertida em relação à normalmente utilizada em células eletroquímicas. Para a injeção das soluções em análise pode ser utilizada uma micropipeta convencional ou micropipeta eletrônica (WANG et al., 1992). Porém, a micropipeta eletrônica fornece maior precisão, pois as condições (volume e principalmente velocidade de injeção) são reguladas eletronicamente. Logo, operadores com pouca ou nenhuma experiência podem realizar as injeções no sistema de forma reprodutível. A ponteira da micropipeta é acomodada em um orifício (localizado na tampa da célula) posicionado na direção exatamente oposta (frontal) ao ET, de modo que todas as injeções sejam feitas com distâncias idênticas entre a ponteira e a superfície do ET. O ET convencional pode ser movido para cima ou para baixo, de modo a ajustar a melhor distância entre a superfície do eletrodo e a ponteira da

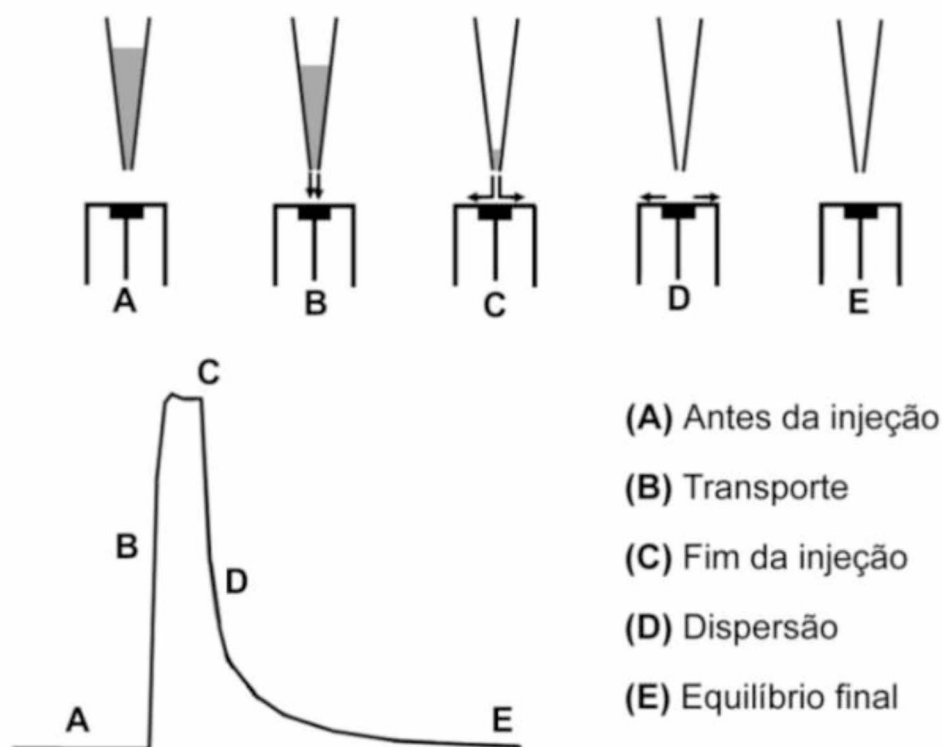
micropipeta. Em outros dois orifícios localizados na tampa superior da célula são fixados o eletrodo de referência (ER) e o eletrodo auxiliar (EA). Se necessário, pode ser inserida uma barra magnética para acelerar o transporte de massa após a injeção da solução em teste no interior da célula. Por fim, é adicionada a solução do eletrólito suporte em volume suficiente para que os três eletrodos tenham contato elétrico entre si.



Fonte: (QUINTINO; ANGNES, 2004)

Figura 1 - Diagrama esquemático da célula BIA. (A) eletrodo de trabalho; (B) eletrodo auxiliar; (C) eletrodo de referência; (D) ponteira da micropipeta; (E) orifício para preenchimento da célula; (F) barra de agitação; (G) dreno.

Observando a Figura 1, os conceitos de BIA podem ser explicados. Quando as soluções amostra e/ou padrão (na ordem de microlitros) são injetadas formam uma zona que se dispersa a caminho do eletrodo, com transporte reprodutível e dispersão controlada em tempo e espaço. O sinal que se tem como resposta das injeções, tem forma de pico transiente, com queda rápida do sinal até a linha de base. A injeção da solução em análise é do tipo *wall-jet*, diretamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho (detecção eletroquímica) (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995; WANG, 1992). A magnitude da resposta é proporcional às concentrações das soluções injetadas. A Figura 2 apresenta as etapas para a aquisição do sinal.



Fonte: (QUINTINO; ANGNES, 2004)

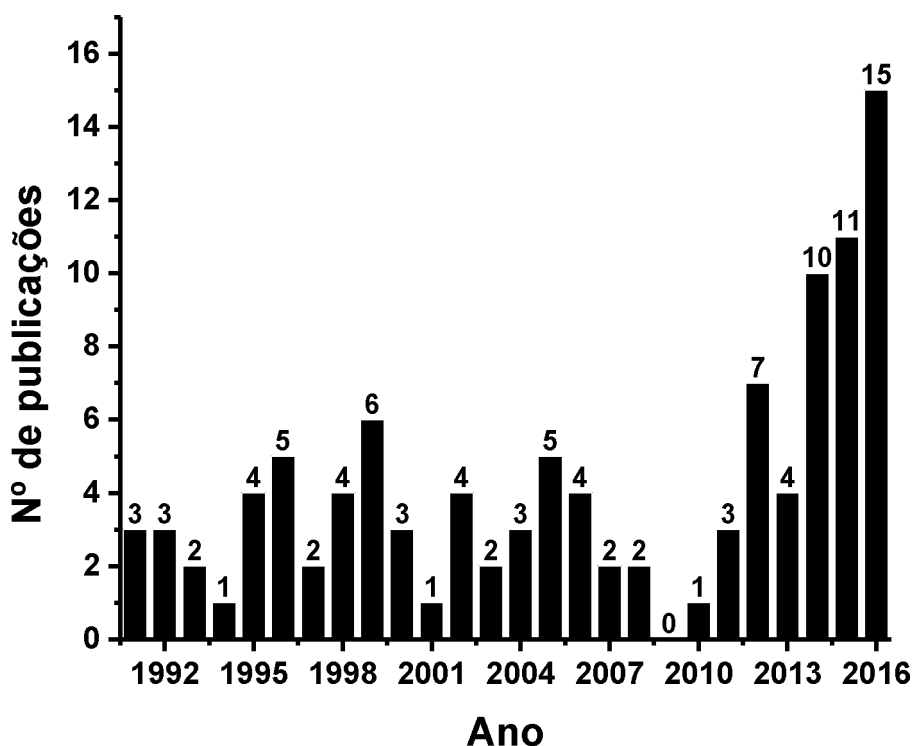
Figura 2 - Etapas da aquisição do sinal transiente por BIA.

Antes da injeção da solução contendo moléculas eletroativas, observa-se uma corrente constante (Fig. 2A) que é atribuída a corrente residual gerada a partir do eletrólito suporte (corrente capacitiva + corrente faradaica proveniente de impurezas). Em seguida um rápido aumento da corrente é observado (Fig. 2B), devido ao início do processo redox relacionado ao transporte de massa até a superfície do eletrodo de trabalho por convecção. Durante o procedimento de injeção, a corrente atinge um valor máximo permanecendo constante até o final da injeção (Figura 2C). Após o fim do procedimento de injeção há uma queda acentuada do sinal analítico referente à mudança do transporte (convectivo para difusional) (Fig. 2D), atingindo, portanto, o equilíbrio existente antes da injeção (corrente residual; Fig. 2E). O retorno da corrente ao patamar de antes da injeção pode ser acelerado através de uso de agitação (mecânica ou magnética) da solução presente no interior da célula (PEREIRA et al., 2013).

Os resultados obtidos com êxito em BIA têm sido atribuídos a alguns fatores, como o princípio hidrodinâmico da célula *wall-jet* e a alta diluição da amostra na solução inerte contida no interior da célula eletroquímica (WANG; RAYSON; TAHA, 1992).

Entre os detectores utilizados em BIA, o amperométrico é o mais frequentemente empregado, sendo encontradas na literatura diversas configurações BIA com detecção amperométrica empregando diferentes tipos de materiais como eletrodos de trabalho, como diamante dopado com boro (PEREIRA et al., 2013) (SILVA et al., 2014), carbono vítreo (QUINTINO et al., 2006) (OLIVEIRA et al., 2016a), screen-printed (ALMEIDA et al., 2016; DIAS et al., 2016) (RICHTER et al., 2016), mercúrio (BRETT; BRETT; TUGULEA, 1996) (DONATO et al., 1999) (TORMIN et al., 2014a), ouro (TORMIN et al., 2015) (PACHECO et al., 2011) e bismuto (ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2010).

Um levantamento do número de publicações por ano utilizando a análise por injeção em batelada no período entre 1991 e 2016 foi realizado e é apresentado na Figura 3.



Fonte: Google Acadêmico

Figura 3 - Número de artigos utilizando análise por injeção em batelado por ano de publicação.

A análise por injeção em batelada apresentou diversos avanços desde a sua introdução em 1991 por Wang e Taha (WANG; TAHA, 1991). Em seguida (1991-1993), Wang e colaboradores publicaram mais alguns trabalhos relacionados com a fundamentação teórica de sistemas BIA e aplicações envolvendo a determinação de diversos analitos (CHERT; WANG; ANGNES, 1991; DIAMOND et al., 1993). De 1994 até 2002, Brett e colaboradores tornaram-se os principais autores de artigos publicados usando sistemas BIA. Entre os trabalhos publicados destacam-se contribuições como o emprego da voltametria de redissolução anódica em BIA (BRETT; BRETT; TUGULEA, 1996) e uso de diversos eletrodos modificados na determinação de analitos (zinco, cádmio, chumbo e hemoglobina) em diversas matrizes (BRETT et al., 1999; BRETT; ALVES; FUNGARO, 2001; BRETT; FUNGARO, 2000). No período entre 2002 e 2006, Quintino e Angnes foram os principais autores de trabalhos publicados usando BIA (DO SOCORRO MAIA QUINTINO et al., 2002; QUINTINO; ANGNES, 2006) (QUINTINO; ANGNES, 2004). A partir do ano de 2011, o número de publicações relacionados com BIA vem aumentando, o que se deve, principalmente, ao início dos estudos usando sistemas BIA de um grupo de pesquisa alocado no IQUFU. Entre as novidades propostas pelo grupo se destacam os seguintes temas: determinações simultâneas de dois (DA SILVA et al., 2011) ou três (PEREIRA et al., 2016) compostos utilizando um único eletrodo de trabalho e detecção amperométrica, incorporação de eletrodos impressos em células BIA (TORMIN et al., 2014b) e análises em meio não aquoso (ALMEIDA et al., 2016)

1.4 - Eletrodos à base de carbono

Um dos pontos mais importantes a considerar no desenvolvimento de um sensor eletroquímico é a escolha do transdutor. Embora os recentes avanços na nanotecnologia tenham permitido o desenvolvimento de sensores melhorados com base em superfícies metálicas modificadas, a grande maioria da comunidade científica optou por materiais à base de carbono (AFONSO et al., 2016; MARDEGAN et al., 2013).

O carbono por apresentar diferentes alótropos, variedade de dimensionalidade, existir em diferentes formas (pó, fibras, espumas e compósitos), se apresenta como um material muito atrativo em aplicações eletroquímicas.

Diferentes tipos de eletrodos baseados nas diversas formas do carbono emergiram nos últimos anos, mudando significativamente os métodos eletroanalíticos (MERKOÇI et al., 2005) (RAMANAVIČIUS; RAMANAVIČIENE; MALINAUSKAS, 2006). Estes materiais apresentam vantagens significativas na eletroanalítica, tais como, a estabilidade mecânica e química, baixo custo e ampla faixa de potencial de trabalho (especialmente na região anódica), baixa correntes de fundo, grande área superficial, boa condutividade elétrica e versatilidade química. (ZHANG et al., 2016b) (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010) (BENAVIDEZ; MARTINEZ-DUARTE; GARCIA, 2016).

As reações eletroquímicas são, normalmente, mais lentas em materiais a base de carbono que em eletrodos metálicos, sendo que a cinética de transferência do elétron depende da estrutura e preparação da superfície do eletrodo. No entanto, o carbono tem uma atividade superficial elevada, que pode ser aumentada no caso da presença de grupos funcionais na estrutura.

O número de publicações que descrevem aplicações analíticas para eletrodos de pasta de carbono (EL-MAI et al., 2016; WALCARIUS; LUMBERTS; DEROUANE, 1995), carbono vítreo (OLIVEIRA-BRETT; BRETT; SILVA, 2002; PACHECO et al., 2015), diamante dopado com boro (B. OLIVEIRA; OLIVEIRA-BRETT, 2010; OLIVEIRA et al., 2016b), grafite (LIM et al., 2009; MAFA et al., 2016), nanotubos de carbono (FREIRE et al., 2016; MERKOÇI et al., 2005), grafeno (MUKHERJEE; BHUNIA; DE, 2016; PUMERA et al., 2010), “quantum dots” de carbono (CANEVARI et al., 2016), derivados da pirólise de precursores orgânicos (GIULIANI et al., 2016) e novos substratos de carbono (MARDEGAN et al., 2013) (RAMANAVIČIUS; RAMANAVIČIENE; MALINAUSKAS, 2006) aumentaram muito nas últimas décadas. O carbono não se limita a detectores eletroquímicos e tem sido amplamente aplicado, por exemplo, para melhorar as técnicas de pré-concentração e separação de amostras (SCIDA et al., 2011).

De fato, um rápido levantamento na literatura mostra que uma média de mais de 100.000 artigos são publicados todos os anos em aplicações analíticas de carbono (BENAVIDEZ; MARTINEZ-DUARTE; GARCIA, 2016). Embora isso possa sugerir a aproximação de uma fase de estagnação no campo, uma variedade de métodos e técnicas modernas permitem desafiar os modelos estabelecidos há muitos anos e identificar as características chave em estudos adicionais (KINOSHITA, 1988).

1.4.1 - O carbono e suas diferentes formas na eletroanalítica

As duas formas de carbono elementar mais conhecidas são o grafite e o diamante, dois materiais que possuem características completamente diferentes. O grafite é um material opaco e um ótimo condutor de eletricidade, enquanto o diamante é transparente, e isolante. Esta abrangência de possibilidades é uma das características que torna o carbono um elemento bastante interessante. Além dos alótropos citados anteriormente, existe uma infinidade de outras formas de carbono que vêm sendo estudadas e que apresentam importantes aplicações, principalmente as diferentes formas conhecidas como carbono desordenado (NOSSOL, 2009).

O eletrodo de pasta de carbono foi introduzido por Adams e colaboradores em 1958 (ADAMS, 1958). Este é um eletrodo compósito (duas ou mais substâncias combinadas que passam a exibir propriedades únicas). As pastas de carbono consistem, dessa forma, em uma mistura homogênea de grafite em pó e um líquido orgânico hidrofóbico (óleo mineral, óleo de parafina, óleo de silicone, etc.) colocados em um tubo de vidro ou plástico. A sua superfície é facilmente renovada, uma vez que a camada mais externa pode ser removida, por polimento ou corte. (ŠVANCARA; SCHACHL, 1999)

Em 1962, Yamada e Sato (YAMADA; SATO, 1962) prepararam um carbono impermeável a gases, feito de resina fenólicas que chamaram de carbono vítreo. O carbono vítreo é um material desordenado que apresenta uma taxa de oxidação baixa, sugerindo uma maior inércia ao ataque químico do que outros tipos de carbonos, tais como o grafite. Esta propriedade, juntamente com o tamanho de poro, torna o carbono vítreo um material atraente para a preparação de eletrodos inertes. Entre os diferentes tipos de pré-tratamento visando melhorar o seu desempenho eletroquímico destacam-se o polimento mecânico, a ultra-sonificação, tratamento térmico a vácuo, irradiação com laser e o pré-tratamento eletroquímico (VAN DER LINDEN; DIEKER, 1980). Este material é ainda muito utilizado em diversas aplicações analíticas, principalmente como suporte para construção de eletrodos modificados (FARD et al., 2016; KARIMI SHERVEDANI et al., 2016) e comparação analítica entre eletrodos (MONTES et al., 2014).

Um outro alótropo do carbono é o nanotubo de carbono, uma forma de carbono descoberta por Iijima em 1991 (IJIMA, 1991). A estrutura química básica do nanotubo de carbono é formada por uma folha de grafeno enrolada. A utilização deste como

eletrodo vem crescendo significativamente, principalmente a sua utilização como substrato e agente modificador em eletrodos quimicamente modificados (LENIART et al., 2016). Isto se deve basicamente ao seu tamanho reduzido (ordem nanométrica), alta condutividade, alta resistência mecânica e extrema elasticidade.

O diamante vem sendo utilizado na eletroquímica principalmente como um filme de diamante dopado com boro (BDD) desde a década de 1990. (ALFARO et al., 2006). As principais propriedades do eletrodo BDD em relação aos eletrodos comumente usados são a estabilidade química a corrosão em meios muito agressivos, baixa e estável corrente de fundo, fraca adsorção de moléculas polares, estabilidade de resposta e principalmente, a larga janela de potencial em meio aquoso e não aquoso (-1,5 a 2,5 V) (HUPERT et al., 2003). Em função das propriedades citadas acima, o eletrodo de BDD está sendo cada vez mais utilizado no desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticos, tanto na determinação de compostos orgânicos (SILVA et al., 2014)(SILVA et al., 2016) como inorgânicos (OLIVEIRA et al., 2016b) em diferentes tipos de amostras (PLESKOV, 2002).

O grafeno é um alótropo bidimensional do carbono, formada por uma rede bidimensional hexagonal de átomos de carbono sp^2 , similar a uma colmeia (favo de mel). Como características do material pode-se citar a alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica e alta resistência mecânica. Interessante observar que em estudos anteriores, Peierls e Landau (1930-31) (LANDAU, 1937; PEIERLS, 1935) e Fradkin em 1986 (FRADKIN, 1986) afirmaram que um material de carbono bidimensional seria termodinamicamente instável, servindo apenas como exemplo acadêmico. No entanto, Geim e Novoselov (em 2004) (NOVOSELOV et al., 2004) demonstraram o isolamento e caracterização de uma estrutura em 2D alotrópica do carbono, o grafeno, este feito rendeu o prêmio Nobel aos pesquisadores. O isolamento de folhas individuais de grafeno foi possível através do uso de fitas adesivas comerciais e etapas sucessivas de esfoliação (peeling) de um pedaço de grafite. Porém este método de produção de grafeno é artesanal e dependendo do operador, pouco reprodutivo e/ou com rendimento baixo.

Dentre os materiais à base de grafeno se destacam o óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de grafeno (GO) (GONÇALES et al., 2016; ZHANG et al., 2016). O método mais utilizado para produção de grafeno é baseado na oxidação (química ou térmica) de grafite, formando o óxido de grafite (Gr-O). Quando este óxido é misturado à água, utilizando banho de ultrassom, dispersões estáveis de óxido de grafeno (GO) são

formadas através da quebra das estruturas tridimensionais do Gr-O. Posteriormente, estas dispersões são reduzidas utilizando-se diversos agentes redutores, como a hidrazina e o borohidreto de sódio. Após a redução, o produto formado é denominado grafeno, ou óxido de grafeno reduzido (rGO). O controle do tamanho, forma e distribuição pode determinar as propriedades de materiais nanoestruturados, como em nanocompósitos (KRISHNAMOORTHY; KIM; KIM, 2013).

rGO e GO possuem características distintas e excepcionais. O GO pode ser obtido através da oxidação do grafite, levando a uma superfície rica em grupos oxigenados (epóxido e carboxilatos). O grafeno na sua forma cristalina possui altíssima condutividade, enquanto o oxidado é um isolante. Essa característica se deve aos defeitos introduzidos na rede devido à oxidação. Esses defeitos introduzem ligações Π , deixando a estrutura rugosa, diminuindo assim a mobilidade eletrônica (SHIN et al., 2009).

Como alternativa viável em relação aos materiais à base de carbono, a pirólise de precursores orgânicos não voláteis permitiu o desenvolvimento de substratos com propriedades vantajosas para o desenvolvimento de sensores. Estes novos substratos de carbono preparados por pirólise de um material orgânico sólido tem ganhado atenção significativa nos últimos anos (BENAVIDEZ; MARTINEZ-DUARTE; GARCIA, 2016). Eletrodos feitos a partir da pirólise de polímeros (KOBAYASHI et al., 2013) e pirólise de fotoresistores (FISCHER et al., 2009) são exemplos de bases condutoras com aplicações na eletroanalítica.

1.5 - Substratos a base de papel

Papel é de forma generalizada, uma folha seca e fina feita com toda a espécie de substâncias vegetais reduzidas a massa, para escrever, imprimir, embrulhar (FERREIRA, 1986). Este conceito é importante, visto o emprego na literatura da palavra papel para substratos que não se enquadram na definição apontada acima. Como exemplo pode-se citar o trabalho de Cai e colaboradores (CAI et al., 2014), os quais enquadram um eletrodo de folha de grafite como papel grafitizado.

A fabricação de papel, desde o século II D.C (China), é uma das mais importantes tecnologias na história da humanidade. E o uso de dispositivos à base de papel na química analítica é descrito há muitas décadas. Por exemplo, em associação a sensores e biossensores eletroquímicos (ROSSEINSKY; MONK, 1989) (SEKAR et al., 2014),

ensaios de vareta (SPOOREN; LEKKERKERKER; VERMES, 1992) (YOUNG; YOUNG, 2008), ensaios de fluxo lateral (exemplo, tiras de pH) (WONG; TSE, 2009), dispositivos microfluídicos de papel (μ PADs) (do inglês, *microfluidic paper-based analytical devices*) (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2010) (NUCHTAVORN; MACKA, 2016), e mais recentemente como eletrodo de trabalho (GIULIANI et al., 2016). De modo geral, dispositivos à base de papel, podem ser descartáveis, não agredindo o meio ambiente (pois vem de fontes renováveis) e ainda podem integrar sistemas portáteis (HU et al., 2014). Dispositivos baseados em papel são geralmente fáceis de usar, robustos e com grande potencial para fornecer diagnósticos rápidos em locais de necessidade (POC do inglês *point-of-care*), onde a infraestrutura para análises em geral é limitada.

Dentre esses dispositivos, vale destacar o crescente aumento no número de aplicações dos μ PADs, pois são portáteis e não requerem o uso de equipamentos externos, como bombas ou fontes de alta tensão para promover o manuseio das soluções. Estes dispositivos permitem medições quantitativas rápidas e de forma barata para uma gama grande de analitos (COLTRO et al., 2010; MARTINEZ et al., 2010; BYRNES, THIESSEN e FU, 2013; CATE et al., 2014; SANTHIAGO et al., 2014). No entanto, o uso de papel não se restringe somente as aplicações relatadas acima (substrato para efetuar reações ou separações), uma vez que também vem sendo utilizado como eletrodo de trabalho (DURAN et al., 2016; GIULIANI et al., 2016)

A possibilidade de obtenção de eletrodos a base de carbono a partir da pirólise de diferentes fontes de papel disponíveis comercialmente foi descrita pela primeira vez por Giuliani *et. al* (GIULIANI et al., 2016). Neste trabalho, os autores demonstraram a possibilidade de produção de substratos de carbono condutores através da pirólise de papel (tipicamente 1000 ° C, durante 30 min). O desempenho do material foi demonstrado na construção de um biossensor eletroquímico para ácido úrico (após modificação com uricase) e para a determinação amperométrica não-enzimática da glicose (após modificação com nanopartículas de cobre) (DURAN et al., 2016). A produção de outros tipos de substratos de carbono a partir de etapas simples de pirólise também tem sido relatada na literatura, como foto resistores (DONNER et al., 2006), poli (p-xileno) (MORTON et al., 2011), proteínas (ALHARTHI; BENAVIDEZ; GARCIA, 2013) e até mesmo por insetos (RUAN et al., 2011).

1.6 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Como apontado por McCreery, há fenômenos influenciando a atividade redox em superfícies de carbono, como a resistência do material e a densidade da superfície dos estados eletrônicos (MCCREERY, 2008). Para entender o papel de cada contribuição, esses eletrodos são tipicamente caracterizados por uma série de técnicas eletroquímicas, mas mais comumente voltametria cíclica (VC) e espectroscopia impedância eletroquímica (EIE). Para estas caracterizações, pares eletroquímicos com comportamentos bem conhecidos (hexacianoferrato (II) de potássio e cloreto de hexaaminorutênio (III)) são tipicamente usados (BROWNSON; KAMPOURIS; BANKS, 2012).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. O método permite medidas em diferentes materiais sem causar danos ao material estudado. É um método de caracterização versátil e padrão no estudo de fontes de energia eletroquímicas, como baterias e células de combustível. (ORAZEM; TRIBOLLET, 2011) (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006) (BARSOUKOV, E.; MACDONALD, 2005).

A impedância consiste, de forma resumida, na aplicação de um estímulo elétrico contínuo (voltagem ou corrente) ao eletrodo de trabalho sobre o qual é sobreposto um estímulo elétrico alternado (ac, do inglês *alternating current*) de baixa amplitude à uma varredura de frequência (Hz).

Esta abordagem permite a obtenção da resistência de elementos que conduzem eletricidade, denominada de impedância, que na realidade pode ser definida pela lei de ohm:

$$R = \frac{E}{I} = \text{constante} \quad (2)$$

Sendo R a resistência elétrica em ohm (Ω), E-potencial em volt (V) e I corrente em amper (A).

A lei ôhmica vale para todas as correntes e todos os potenciais elétricos. A resistência é independente da frequência da corrente; a corrente alternada e o potencial estão sempre em fase e a impedância é interpretada como um número complexo. Com

isso, pode ocorrer uma diferença de fase entre corrente e potencial, ocorrendo que no elemento indutivo a corrente está “atrasada” em relação ao potencial e, no elemento capacitivo, a corrente está “adiantada”.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e da amplitude permite a análise do processo do eletrodo em relação às contribuições de difusão, cinética, dupla camada e reações homogêneas acopladas (BRETT; BRETT, 1993).

A impedância é o fator de proporcionalidade entre potencial e corrente. Se estas estiverem em fases diferentes, então podemos dividir a impedância em uma parte resistiva (R), onde a tensão e a corrente estão em fase, e uma parte reativa, onde a diferença de fase entre corrente e tensão é 90°.

A técnica é geralmente utilizada comparando uma célula eletroquímica e um circuito elétrico equivalente, que contém combinações faradaicas de resistências e capacitâncias (ou indutâncias para frequências > 100 kHz). Nessas combinações há um componente que representa transporte por difusão, um componente que representa cinética (puramente resistiva), e outro que representa a capacitância da camada dupla, isto para um processo de eletrodo simples. Dado que as medições de impedância em diferentes frequências podem em princípio fornecer todas as informações sobre o sistema eletroquímico (se puder compreender todas as contribuições), tem havido muito interesse no desenvolvimento de técnicas de impedância em eletroquímica.

A impedância pode ser representada por vetores. A parte real corresponde a valores de resistência ôhmica, onde $Z' = R$, e a parte imaginária corresponde a valores indutivos e/ou capacitivos, onde $Z'' = X$. Os vetores assumem componentes reais e imaginárias:

$$Z = Z' + (j \times Z''), \text{ com } j = \sqrt{-1} \quad (3)$$

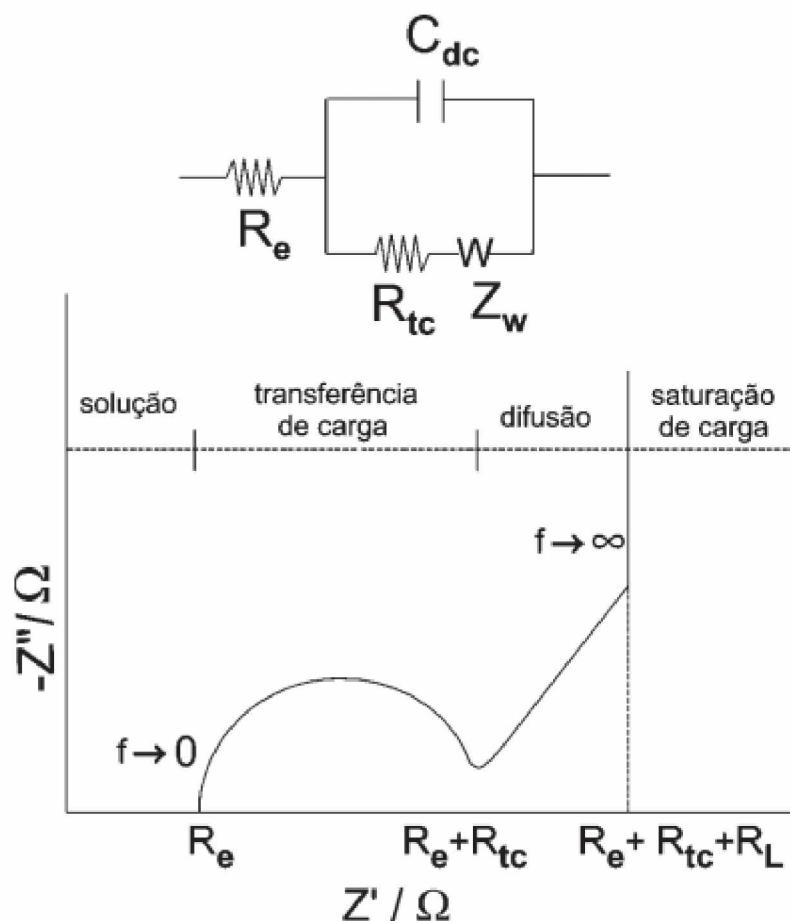
A impedância $|Z|$ (vetor distância) pode ser então definida:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4)$$

E a diferença de fase como:

$$\varphi = \arctan \frac{X}{R} \quad (5)$$

Um gráfico que representa a impedância pode ser observado na Figura 4 que é conhecido como gráfico de Nyquist. A parte real está representada no eixo x e a parte imaginária no eixo y. A impedância é atribuída ao $|Z|$.



Fonte: (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006)

Figura 4 - Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta, gráfico de Nyquist, idealizada no plano de impedância complexa.

Uma célula eletroquímica pode ter entre seus elementos constituintes, componentes que se comportem como, resistências, capacitores e indutores. Estes elementos podem estar em série ou em paralelo e assim pode-se montar um modelo para o tipo de funcionamento em questão. O modelo eletroquímico mais usual é o circuito do tipo Randles. Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Este modelo contém uma resistência ôhmica – resistência da solução ($R_\Omega - R_e$), uma resistência de transferência de carga (R_{tc}), uma impedância de Warburg (W) e uma capacitância da

dupla camada elétrica (C_{dc}) ou elemento de fase constante (CPE – do inglês *constant phase element*). Além da R_L que é a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real (apresentada somente no gráfico de Nyquist).

A resistência do eletrólito ou resistência ôhmica é a resistência associada a corrente no eletrólito (condutor iônico). Essa é fator importante em uma célula eletroquímica. Pois na medida de impedância com 3 eletrodos, a membrana do eletrodo de referência está entre e em contato com os dois eletrodos (anodo e catodo). Em princípio, esta resistência depende da solução iônica (espessura e tipo da membrana), da concentração de íons, do tipo de íons e da temperatura. No gráfico de Nyquist é representada na primeira parte do gráfico, sendo este o primeiro ponto a ser registrado pelo equipamento.

A resistência de transferência de carga (R_{ct}) é uma resistência que está aliada à densidade de corrente faradaica para transferência eletrônica e a concentração iônica dos reagentes e produtos na interface eletrodo/eletrólito num determinado momento. De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica através da interface eletrodo/eletrólito sempre leva a uma reação eletroquímica. No gráfico de Nyquist, esta região é caracterizada pelo semi-círculo em regiões de frequências intermediárias (10 a 100 kHz).

O transporte de massa por difusão em uma célula eletroquímica em geral aparece como uma impedância de Warburg. Nas frequências utilizadas normalmente (10 kHz a 0,1 Hz), esta impedância é relativamente pequena e aumenta com a diminuição da frequência. O processo de difusão é progressivamente limitado pela acumulação de carga eletrônica na interface do eletrodo. Na Figura 4 esta condição é evidenciada pela inclinação em torno de 45° (difusão semi-infinita) logo após o fim do semi-círculo.

O circuito de Randles descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da capacitância não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (CPE), que pode ser descrito tanto como um resistor ideal ($\varphi = 0$) ou como um capacitor ideal ($\varphi = 1$).

Uma vez escolhido o circuito elétrico que melhor descreve o processo, pode-se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos de todos estes elementos, através de simulações dos dados experimentais,

geralmente utilizando-se o método de mínimos quadrados não-linear, com o auxílio de um programa de computador adequado.

A confirmação do circuito equivalente proposto ao sistema é aferida após a confirmação da condição de linearidade. Que é conferida para cada conjunto de dados obtidos na faixa de frequência mediante o uso das transformadas de Kramers-Krönig, onde um modelo linear baseado na combinação semi-infinita de elementos passivos (resistor, capacitor e indutor) e ajustado numericamente aos dados experimentais empregando-se a análise dos mínimos quadrados complexos não-lineares. Valores do χ^2 (qui quadrado) $< 10^{-4}$ obtidos no processo de ajuste numérico asseguram que o comportamento exibido pelo sistema eletródico é linear.

1.7 - Determinação de metais

Os metais tóxicos estão presentes no ambiente de fontes naturais e humanas. A sua bioacumulação constitui uma grave ameaça para a saúde humana, o que exige métodos adequados para o monitoramento contínuo de metais. (LAWRENCE; JACKSON; JACKSON, 1998). De modo mais específico, os metais à nível traço estão deteriorando severamente os ambientes aquáticos. Uma vez liberados em rios, por exemplo, podem ser encontrados na forma de cátions livres ou em complexos, suspensos ou sedimentados. O aumento dos metais tóxicos além dos limites aceitáveis resulta na perda de qualidade de água, tornando-a imprópria para beber, para irrigação, para a agricultura e para a recreação. Desse modo, o monitoramento, a restauração e a conservação dos recursos hídricos superficiais são, portanto, necessários e inevitáveis para a manutenção da vida aquática e terrestre (NAZEER; HASHMI; MALIK, 2014) (STEPHANSEN et al., 2014) (ELKADY et al., 2015).

Várias técnicas têm sido frequentemente utilizadas para a determinação de metais, tais como espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente, espectroscopia de absorção atômica (ZHONG; REN; ZHAO, 2016) (TURUNEN et al., 1995) e métodos eletroquímicos de redissolução (LEE et al., 2016) (BRAININA et al., 2004; DANIELE, 1989). As técnicas eletroquímicas possuem algumas características que as tornam alternativas atraentes em relação as técnicas espectroscópicas, como portabilidade (demandas instrumentais relativamente baixas), boa sensibilidade (limite de detecção na

faixa de ppb), boa reprodutibilidade e capacidade de determinações simultâneas (SHAHBAZI; AHMADI; FAKHARI, 2016).

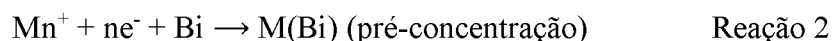
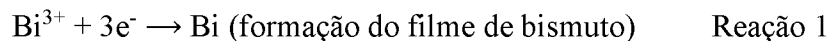
Por muitos anos, os métodos eletroquímicos de redissolução foram conectados com o uso de eletrodos baseados em mercúrio como um eletrodo de trabalho, uma vez que eles são muito reprodutíveis e têm uma ampla janela de potencial de trabalho na região catódica (LUND; ONSHUS, 1976). No entanto, os potenciais riscos de toxicidade, contaminação e descarte associados ao uso de mercúrio têm forçado a procura por outros materiais como eletrodos de trabalho. Em 2000, os eletrodos baseados em bismuto foram introduzidos para a determinação voltamétrica de íons metálicos e, ao longo dos anos, foram estabelecidos como uma alternativa bem sucedida aos eletrodos baseados em mercúrio para determinações analíticas (WANG, 2005).

1.7.1 - Eletrodos de filme de bismuto (BiFE's)

Desde a sua introdução por Wang e colaboradores, em 2000 (WANG et al., 2000), os eletrodos de filme de bismuto (BiFE's do inglês, *Bismuth-Film Electrodes*) são amplamente empregados para a determinação de vários metais por voltametria de redissolução anódica. Neste trabalho, os autores demonstraram que o desempenho voltamétrico de redissolução de eletrodos de carbono revestidos com bismuto se comparam favoravelmente com o de eletrodos comuns à base de mercúrio. O bismuto é substancialmente menos tóxico do que o mercúrio (NUNES; FARIA, 2008). A grande faixa de potencial catódico útil do eletrodo de filme de bismuto o torna adequado para detectar metais com potenciais de meia onda mais negativos do que o bismuto (potenciais abaixo de -0,2V versus Ag/AgCl) (ZHAO et al., 2016). Além disto, a possibilidade de determinação de compostos orgânicos utilizando filmes de bismuto também já foi demonstrada na literatura (DORNELLAS; FRANCHINI; AUCELIO, 2013) (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017) (GERENT; SPINELLI, 2016).

Para a formação do filme de bismuto utiliza-se um substrato de carbono, na maioria dos casos. O filme pode ser preparado tanto “ex situ” (etapa de eletrodeposição em um compartimento externo à célula de trabalho contendo uma solução aquosa de íons Bi^{3+}) ou in situ (adicionando Bi^{3+} diretamente à solução da amostra, na célula de trabalho e depositando simultaneamente com os metais pesados alvo). Em in situ, a formação do

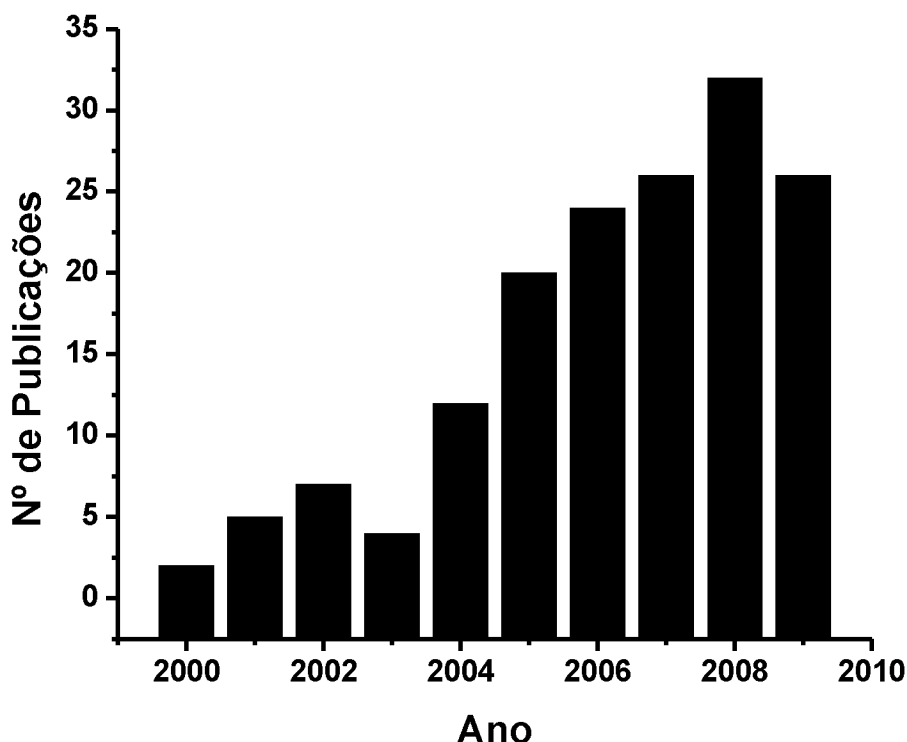
filme na superfície eletródica e a pré-concentração acontecem simultaneamente (reações 1 e 2). Onde M é o metal alvo a ser depositado e n número de elétrons:



Na determinação de metais usando o filme de bismuto, uma solução tampão de ácido acético/acetato é comumente utilizada (pH 4,5) (WANG et al., 2000). Os eletrodos de filme de bismuto possuem uma ampla faixa de potenciais negativos, sendo que potenciais de deposição de aproximadamente -1,40V podem ser aplicados em meio de tampão de ácido acético/acetato, pH \approx 4. O filme possui elevado sobrepotencial para a redução de hidrogênio, alta capacidade para formação de ligas metálicas (útil na etapa de deposição) e baixas correntes residuais (WANG, 2005). Além de facilidade de preparo, baixo custo e insensibilidade ao oxigênio dissolvido (ŠVANCARA et al., 2010). A faixa anódica é limitada pela oxidação do bismuto (em torno de -0,15V vs Ag/AgCl pH 4,5). Desta forma, a janela potencial do eletrodo de bismuto é de cerca de 1,0 V, que pode acomodar 4 à 5 picos de redissolução sem sobreposições. Em geral, isto implica que os eletrodos de bismuto são aplicáveis para medições de elementos com potenciais normalizados mais negativos do que o bismuto (isto é, Zn, Ga, Cd, In, Tl, Sn, Pb) (LEE et al., 2016; ZHU et al., 2014) (KIM et al., 2015). Em alguns casos, como por exemplo, o tálio e o cádmio, uma melhor separação de picos é obtida com eletrodos de filme de bismuto do que com-eletrodos de filmes de mercúrio. (WANG et al., 2001).

Vários autores publicaram revisões durante os últimos anos sobre a utilização do eletrodo de filme de bismuto (WANG, 2005)(ANASTASIADOU et al., 2011). Dentre esses, podemos destacar as contribuições de Švancara e colaboradores (ŠVANCARA et al., 2010) que apresentaram os principais trabalhos publicados durante os anos de 2000-2010 envolvendo eletrodos de filme de bismuto aplicados a eletroanalítica. Um levantamento do número de publicações por ano utilizando BiFE's no período de 2000-2009 é relatado pelos referidos autores e apresentado na Figura 5. Aproximadamente 200 trabalhos foram publicados nesse período. Dos quais, aproximadamente metade utiliza como substrato o

eletrodo de carbono vítreo. E segundo os autores, este número de publicações fornece esperança que a nova área de “química verde” permanecerá crescendo no “futuro”.



Fonte: (ŠVANCARA et al., 2010)

Figura 5 - Número de artigos utilizando eletrodos de filme de bismuto por ano de publicação.

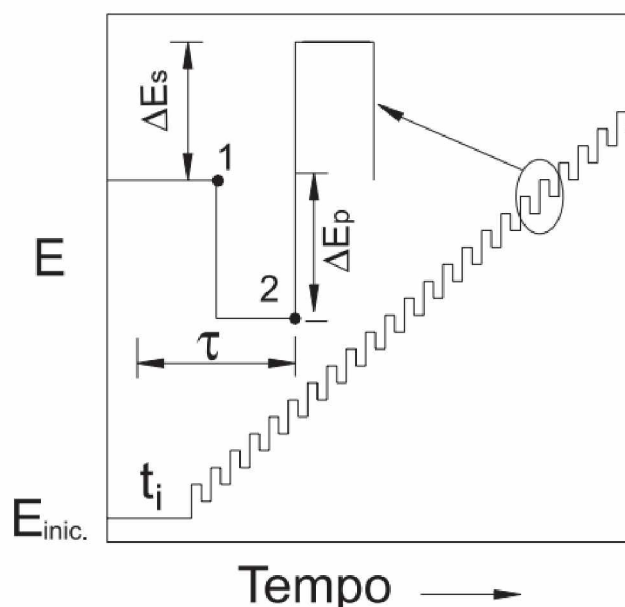
Outra revisão publicada em 2008 sobre o tema (KOKKINOS; ECONOMOU, 2008) também relata que os eletrodos baseados em bismuto são usados, principalmente, para a determinação de metais. Porém, os autores também salientam a potencialidade do uso desses eletrodos em determinação de compostos orgânicos. Potencialidade esta, que tem sido concretizada, com trabalhos de destaque recentemente publicados, como a determinação de piraclostrobina (DORNELLAS; FRANCHINI; AUCELIO, 2013), diquat e paraquat (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017) e paration (GERENT; SPINELLI, 2016).

1.7.2 - Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *square-wave voltammetry*) é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas espectroscópicas (BARD et al., 2003).

A forma da curva de corrente-potencial em SWV é proveniente da aplicação de potenciais (amplitude), que variam de acordo com uma escada de potencial com altura ΔE_s (incremento do pulso de potencial) e duração τ (período), conforme detalhado na Figura 6. Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ($\tau/2$) é chamada de t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f e é dada por $(1/t)$. A corrente é medida ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial, como demonstrado na Figura 6. A forma de aquisição da corrente diminui consideravelmente a detecção da corrente capacitiva e, portanto, melhora o limite de detecção da técnica (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

No ponto 1, os elétrons migram do eletrodo para o analito, e no ponto 2 na direção inversa, considerando uma varredura catódica e um processo reversível. Como as duas correntes tem sinais opostos, sua diferença (resultante), é maior que os sinais diretos e reversos. A voltametria de onda quadrada, é o perfil que apresenta a maior eficiência para as determinações analítica feitas por voltametria. Além da forma da derivada (pico) permite melhor resolução de sinais e medidas mais rápidas (HARRIS, 2008)



Fonte: (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003)

Figura 6 - Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada

A voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *anodic stripping voltammetry*) é uma técnica eletroanalítica interessante para a determinação de metais em nível de concentração de traços. Sua sensibilidade característica é atribuída à etapa de

pré-concentração, onde os metais de interesse são acumulados sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A combinação da etapa de pré-concentração eficiente com medições eletroquímicas avançadas (detecção na forma diferencial = somatória de correntes) dos analitos acumulados resulta em limites de detecção baixos (na faixa de nano e até picomolar) (MIRCESKI; KOMORSKY-LOVRIC; LOVRIC, 2007).

O procedimento mais utilizado é a eletrodeposição (pré-concentração) de metais com a aplicação de um potencial constante, com a solução mantida sob agitação, por um período de tempo controlado. A técnica é aplicável a cátions metálicos que se depositam sobre o eletrodo de trabalho, e principalmente àqueles que formam amálgamas com o eletrodo de mercúrio. (BARD et al., 2003).

Uma vez que o tempo de deposição afeta a sensibilidade da técnica, o mesmo deve ser selecionado de acordo com a faixa de concentração dos analitos. Uma fração pequena, porém, reproduzível, do metal presente na solução é depositada. Após um tempo pré-definido e constante de deposição, a eletrólise é interrompida, e a convecção forçada, descontinuada. Nessa segunda etapa, o analito é redissolvido (oxidado) ou retirado do eletrodo, mediante a varredura de potencial para valores mais positivos.

O sinal de excitação usado durante a etapa de redissolução é geralmente voltamétrico pulsado (que minimiza a interferência da corrente capacitiva, como voltametria de onda quadrada) ou uma rampa linear de potencial. (FOGG; WANG, 1999).

A técnica de ASV permite, assim, a determinação simultânea de metais. A corrente de pico depende de vários parâmetros das etapas de pré-concentração (tempo de deposição, potencial de deposição, velocidade de agitação) e redissolução (amplitude de pulso, incremento de potencial, velocidade de varredura).

A combinação de um tempo de pré-concentração juntamente com medições eletroquímicas avançadas, como a voltametria de onda quadrada, torna a análise de redissolução, uma das técnicas eletroanalíticas mais sensíveis. A escolha adequada do eletrodo de trabalho é crucial para o sucesso da operação de redissolução. O eletrodo de trabalho ideal deve oferecer uma pré-concentração eficaz, uma reação redox favorável do metal alvo, superfície reproduzível e renovável e uma baixa corrente de fundo em uma ampla faixa de potencial.

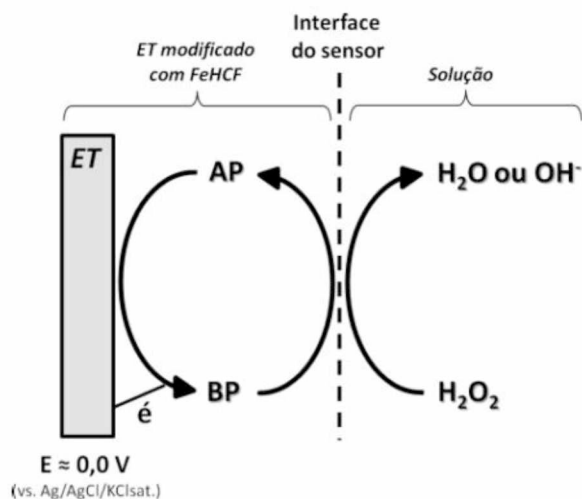
1.8 - Determinação de peróxido de hidrogênio

A determinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é de grande relevância nas áreas alimentar, ambiental, forense, medicinal e farmacêutica. Como principais aplicações podemos citar seu uso como bactericida e esporicida na indústria alimentícia, degradação de poluentes em processos oxidativos avançados, agente branqueador nas indústrias de papel e celulose e como antisséptico em produtos de higiene bucal. (LIU et al., 2015)

As técnicas convencionais para a determinação do peróxido de hidrogênio são complexas, dispendiosas e demoradas (CHIRIZZI et al., 2016), (como a fluorimetria (VASICEK; PAPEZIKOVA; HYRSL, 2011), a quimioluminescência (TSAPLEV, 2012), a fluorescência (GOMES; FERNANDES; LIMA, 2005) e a espectrofotometria (LEE; TANG; L, 1990)). Visto que H_2O_2 é um analito eletroativo, a eletroquímica pode oferecer meios simples, sensíveis e econômicos; para o monitoramento de peróxido de hidrogênio, criando a possibilidade da fabricação de sensores descartáveis, seletivos, sensíveis e fáceis de usar.

Contudo, uma grande desvantagem na abordagem eletroanalítica para a determinação de peróxido de hidrogênio é representada pelo elevado potencial para a oxidação deste analito (cerca de +0,7 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat.}). Neste potencial, muitas substâncias eletroativas, como ferro (II) e ácido úrico, que estão normalmente presentes em amostras reais e também podem ser oxidadas (interferência para a determinação de H_2O_2).

Alternativas que sejam sensíveis e principalmente que sejam seletivas à peróxido de hidrogênio tem sido pesquisadas. Sensores modificados com azul da Prússia (AP) insolúvel ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) têm atraído interesse na área de transdutores eletroquímicos devido à possibilidade de determinação catalítica de peróxido de hidrogênio em um potencial aplicado relativamente baixo (0,0 V vs Ag/AgCl/KCl_{sat.}) (ITAYA; AKAHOSHI; TOSHIMA, 1982). Neste potencial, o AP atua como uma “enzima peroxidase artificial”, pois há uma redução na interferência de outras espécies (KARYAKIN; KARYAKINA; GORTON, 2000). O esquema apresentado na Figura 7 do referido sensor, mostra o H_2O_2 que é reduzido enquanto o BP (branco da Prússia) é oxidado à AP (Azul da Prússia).



Fonte: (SILVA, 2012)

Figura 7 - Esquema do mecanismo de redução catalítica do H_2O_2 nos sensores de AP.

Em 1978, Neff e June (1978) relataram pela primeira vez o comportamento eletroquímico e a deposição bem-sucedida de uma camada de azul da Prússia. O procedimento foi realizado a partir de uma solução contendo quantidades equimolares de cloreto férrico e ferricianeto de potássio e usando platina como eletrodo de trabalho (JUNE; NEFF, 1978)

Em termos de aplicação analítica, Itaya e colaboradores demonstraram as características mais importantes do azul da Prússia. Neste trabalho foi demonstrado que a forma reduzida do azul da Prússia (denominada de branco da prússia - BP) tinha um efeito catalítico para a redução de O_2 e H_2O_2 . Além disso, a forma oxidada do azul da Prússia mostrou uma atividade catalítica para a oxidação de H_2O_2 . A hipótese, dos referidos autores, para essas ações catalíticas ainda não está bem esclarecida, contudo, é a mais utilizada. O efeito catalítico de AP foi atribuído à sua estrutura, na qual o azul da Prússia tem sido conhecido como um zeólito, de célula unitária cúbica de $10,2^\circ \text{A}$ e com diâmetros de canal de cerca de $3,2^\circ \text{A}$. Estas dimensões permitem a difusão de moléculas de baixa massa molecular (tais como O_2 e H_2O_2) através do cristal. Quando a molécula de peróxido de hidrogênio (ou oxigênio) penetra na estrutura da rede, ela ficará localizada no centro de cada célula sendo rodeada por quatro íons de ferro, o que pode causar uma redução catalítica de H_2O_2 através de um dos quatro elétrons da reação. Por esta razão, Itaya descreveu o AP como sendo um catalisador tridimensional (ITAYA; SHOJI; UCHIDA, 1984).

Durante estes processos, cátions com pequeno raio hidratado penetram livremente no hexacianoferrato de potássio (K^+ Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+) podem ser transportados através do cristal de AP durante a redução dos íons de ferro (III). Enquanto que íons com maior raio hidratado (Na^+ , Li^+ e H^+ e todos os cátions do grupo II) bloqueiam a sua atividade eletroquímica (GARCÃO; SANMATÃO; VICENTE, 1998).

Conforme a literatura, os sensores modificados com AP são normalmente preparados de dois modos: deposição eletroquímica em solução com a formação de filmes na superfície de eletrodos sólidos ou a incorporação de partículas de AP em eletrodos de pastas de carbono ou tintas usadas em eletrodos impressos.

Atualmente, uma tendência nos trabalhos envolvendo AP na construção de sensores é sua síntese em escala manométrica. Nestes trabalhos, características interessantes podem ser alcançadas devido ao controle das dimensões dos cristais de AP. Os eletrodos compósitos podem aumentar a resistência mecânica e química (solventes ou meio ácido) do eletrodo, possibilitar o polimento do eletrodo (renovação da superfície) e facilitar a construção de sensores eletroquímicos em escala reduzida.

Os eletrodos modificados com nanomateriais são de grande interesse para desenvolver sensores eletroquímicos não enzimáticos para diversas aplicações. Estes materiais são promissores porque podem facilitar as reações de transferências de elétrons. Estruturas nanométricas de AP podem ser envolvidas por folhas de GO ou rGO para formar uma estrutura mais estável. Estes nanocompostos estruturados não só podem atuar como um mediador de elétrons, mas também podem estabilizar as estruturas de AP em ambientes eletroquímicos, o que permite que estes materiais híbridos possam ser usados em diversas aplicações. Os nanomateriais à base de grafeno com azul da Prússia mostram uma eletrocatalise eficiente para a redução do peróxido de hidrogênio (ZHANG et al., 2015) (MICHPOULOS et al., 2014) (ZHU et al., 2013).

1.9 - Objetivos

Neste trabalho teve-se como objetivo: unir as vantagens das técnicas eletroquímicas com eletrodos de carbono derivados de papel pirolisado. Este material foi aplicado pela primeira vez como substrato condutor para a preparação de eletrodos de trabalho descartáveis para a detecção de metais em nível traço e determinação de peróxido de hidrogênio.

O desempenho dos eletrodos descartáveis de papel pirolisado foi investigado utilizando:

1 - Voltametria cíclica e impedância eletroquímica para caracterização eletroquímica do substrato em estudo;

2 - Determinação de metais a nível traço (zinco, cádmio e chumbo) em amostras de água com e sem modificação do material com filme de bismuto utilizando voltametria de redissolução anódica por onda quadrada.

3 - Aplicação do eletrodo de papel pirolisado modificado com nanocompósitos de grafeno e azul da Prússia na detecção de peróxido de hidrogênio em amostras de leite, utilizando o sistema de análise por injeção em batelada e a técnica de amperometria.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica (PA) e todas as soluções foram preparadas em água desionizada ($R \geq 18\text{M}\Omega\text{cm}$) obtida de um sistema de purificação Q (Millipore– DirectQ, Bedford, MA, USA). Ácido acético (99.7%, m/v), ácido sulfúrico (85%, m/v), ácido perclórico (70% m/v), ácido nítrico (65% m/v), acetato de sódio, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio (30% m/v) e etanol foram obtidos da Vetec (*Rio de Janeiro, Brasil*). Hidróxido de potássio e ácido bórico da Sigma-Aldrich (*St. Louis, Missouri - USA*), cloreto de potássio, ácido o-fosfórico (85%, m/v) e ácido clorídrico (36.5%-38.0% m/v) da Synth (*Diadema, São Paulo, Brasil*), hexacianoferrato (II) de potássio triidratado da Caal (*São Paulo, Brasil*), hexacianoferrato (III) de potássio da Proquimios (*Rio de Janeiro, Brasil*) e o bismuto da J.T Baker Chemical Co. (*Philipsburg, USA*). Zinco, cádmio e chumbo foram adquiridas da QuimLab (*Jacarei, Brasil*).

2.1.1 - Eletrólitos de suporte

No decorrer do trabalho foram utilizadas diversas soluções para uso como eletrólito de suporte. Nos próximos parágrafos, os modos de preparo destes eletrólitos são descritos assim como suas variações de pH e composição.

A solução tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, foi preparada dissolvendo-se 0,613 mL ácido o-fosfórico e 0,6614 g de hidróxido de sódio em água, ajustando-se o volume final para 100 mL. Soluções de tampão fosfato com pH 2,0 e 12,8 também foram preparadas pela mistura de quantidades apropriadas de ácido fosfórico e hidróxido de sódio em água. Uma segunda solução tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4, também foi preparada dissolvendo ácido fosfórico e hidróxido de potássio e com KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Para a solução tampão Britton-Robinson (B-R) (BRITTON; ROBINSON, 1931) $0,04\text{ mol L}^{-1}$, sem ajuste de pH, pH 1,86, foram utilizados: 0,245 mL de ácido fosfórico, 0,229 mL de ácido acético e 0,247 g de ácido bórico, ajustando-se o volume para 100 mL. Na preparação das soluções tampões B-R de diferentes pHs (entre 3,0 a 12,0), o pH foi ajustado com adição de hidróxido de sódio. Outras soluções tampão B-R $0,04\text{ mol L}^{-1}$

(pH 2,0 e 4,0) foram preparadas utilizando as mesmas quantidades de ácidos, mas com o pH ajustado utilizando KOH e a concentração final de K^+ foi ajustada para aproximadamente $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ com a adição de KCl.

Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,7 foi preparado utilizando 0,572 mL de ácido acético e 0,2196g de hidróxido de sódio, com o volume ajustado para 100 mL com água deionizada. De forma análoga, na preparação de uma solução de tampão borato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 9,2 utilizou-se ácido bórico (0,6183g) e hidróxido de sódio (0,2584g), com o volume também ajustado para 100 mL.

As soluções de ácido perclórico (0,835 mL para 100 mL) e sulfúrico (0,552 mL para 100 mL), assim com a solução de hidróxido de sódio (0,40 g para 100 mL) foram preparadas com concentrações finais de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O volume final foi ajustado com água deionizada.

Soluções de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas com 3,7275 g e 22,3560 g, respectivamente, dissolvidos em água desionizada até o volume final de 100 mL.

2.1.2 - Soluções Padrão

Durante o decorrer do trabalho soluções padrões diferentes foram utilizadas. A primeira a ser utilizada foi a de hexacianoferrato (III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (0,0410 g para 25 mL de eletrólito de suporte). Para as medidas impedimétricas uma solução padrão contendo $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (II) e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio foi preparada (0,0120 e 0,0082 g, respectivamente, com o volume completado para 25 mL com ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de zinco, cádmio e chumbo foram adquiridas da QuimLab (*Jacarei, Brasil*). Solução estoque de 1000 mg L^{-1} de bismuto foi preparado dissolvendo 0,010 g de bismuto em 10 mL de solução de HNO_3 (37 %).

As soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas diariamente a partir de uma solução de H_2O_2 30% em meio tampão B-R pH 4,0 contendo $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. O pH da solução foi ajustado com adição de KOH.

2.2 - Instrumentação

As medidas voltamétricas e amperométricas foram realizadas utilizando-se potenciostato/galvanostático PGSTAT 128N (Eco Chemie – Metrohm). As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas usando o módulo FRA2 acoplado ao PGSTAT 128N. O controle do equipamento e a aquisição de dados foi realizada via software NOVA 1.11.0. Todos os experimentos foram realizados sem a remoção de O₂ dissolvido e à temperatura ambiente.

Os seguintes equipamentos também foram usados: balança analítica (Shimadzu, AUY220), pHmetro (BEL Engineering, W3B) e micropipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream).

2.3 - Célula eletroquímica para medidas estacionárias e para injeção por batelada

Nas medidas voltamétricas e impedimétricas, uma célula em polipropileno com volume de aproximadamente 30 mL foi utilizada. Nesta célula, o eletrodo de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm) foi posicionado no fundo com auxílio de um anel (“o-ring”) de borracha. O pedaço de papel foi recortado e colocado sobre uma placa de aço e esta placa foi pressionada contra o anel com auxílio de parafusos, conforme pode ser observado na Figura 8. Os demais eletrodos (referência, auxiliar e carbono vítreo) foram posicionados na tampa da célula, a qual contém orifícios sob medida para cada um.

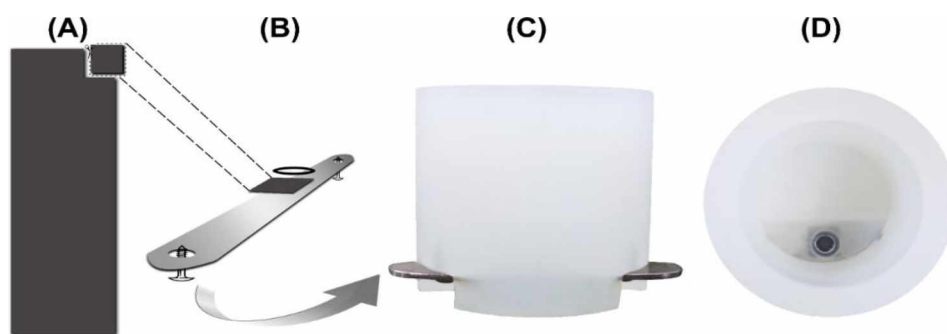


Figura 8 - (A) Substrato de papel pirolisado (2,5 x 7,5 cm); (B) Base metálica (aço inoxidável) mostrando o posicionamento da peça de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm) e do anel de borracha; (C) Vista lateral da célula eletroquímica com o eletrodo de papel posicionado na célula (D) Vista superior da célula eletroquímica (sem a tampa) com o eletrodo de trabalho posicionado no fundo

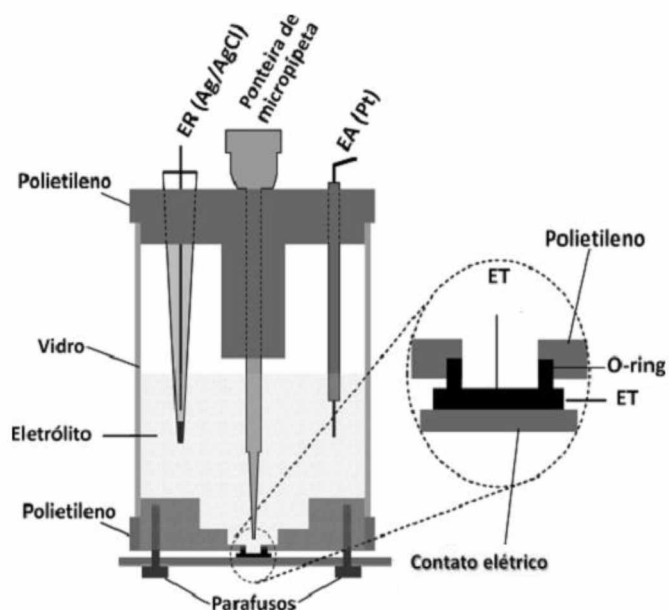
Com este procedimento, recortando peças de 0,7 x 0,7 cm do substrato, foi possível obter aproximadamente 20 eletrodos a partir de um único pedaço de papel pirolisado (7,5 x 2,5 cm). Além disso, esta configuração minimiza a resistência do contato elétrico entre o eletrodo de papel e o potenciostato.

Nos estudos em BIA utilizou-se uma célula eletroquímica cilíndrica de vidro, construída no próprio laboratório. A Figura 9A ilustra um diagrama esquemático e a Figura 9B a imagem do sistema BIA usada nos estudos.

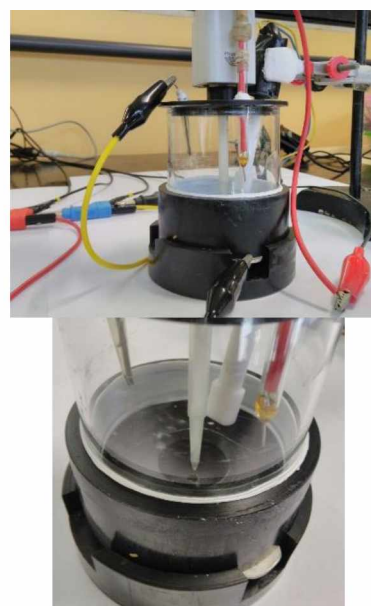
A célula tem volume total de 200 mL. Duas tampas de polietileno foram fixadas nas duas extremidades do cilindro de vidro. A tampa de polietileno da parte inferior da célula continha um único orifício (diâmetro = 0,50 cm; área = 0,2 cm²), alocado no centro, no qual foi posicionado um O-ring e o eletrodo de trabalho, de modo semelhante ao descrito para a célula utilizada nos experimentos de voltametria cíclica. A tampa superior da célula continha quatro orifícios para posicionar a ponteira da micropipeta (posicionada no centro da tampa), os eletrodos de referência e auxiliar e um sistema para agitação da solução.

No sistema de agitação foi utilizado um micromotor DC (usado em secador de cabelo ou brinquedos elétricos), construído no próprio laboratório, com eixo adaptado com uma haste de teflon. O micromotor é alimentado por uma fonte universal de tensão variável (3 a 12 V) e a velocidade de agitação depende da voltagem selecionada na fonte.

As injeções das soluções no sistema BIA foram realizadas com uma micropipeta eletrônica motorizada (Eppendorf® Multipette stream) que permite injeções de 10 a 1000 µL (usando um combitip® de 1 mL) com velocidades de injeção de 28 a 350 µL s⁻¹. A distância entre a ponteira da micropipeta eletrônica e o centro do eletrodo de trabalho foi ajustada em torno de 2 mm, como recomendado em trabalhos anteriores (configuração do tipo wall-jet) (QUINTINO; ANGNES, 2004a).



(A)



(B)

Figura 9 - (A) Diagrama esquemático do sistema BIA usado nos estudos. (B) Imagem do sistema BIA usado nos estudos. Sendo ET: eletrodo de trabalho; ER: eletrodo de referência; EA: eletrodo auxiliar.

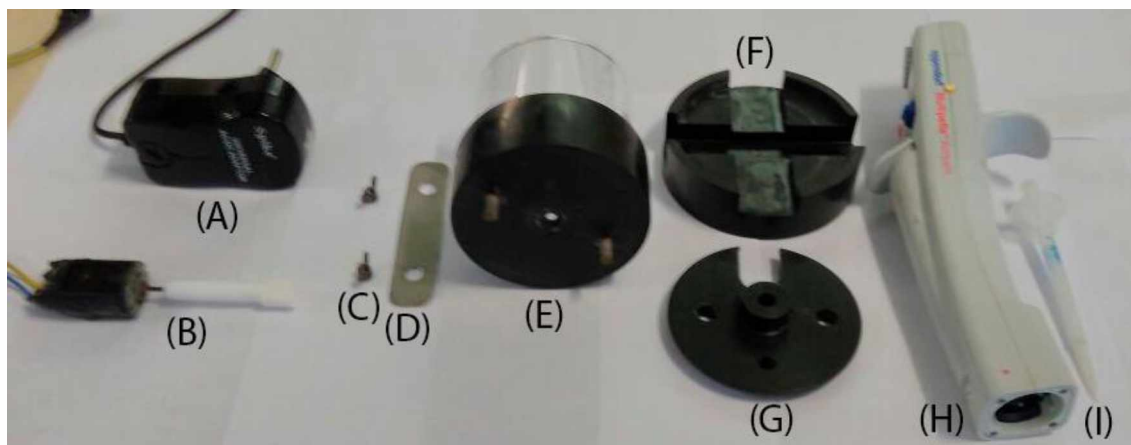


Figura 10 - Vista dos componentes individuais da célula BIA: (A) adaptador universal AC/DC modelo PST-1600M (Spike); (B) agitador mecânico conectado ao adaptador universal (C) borboletas (porcas) para fixação da placa metálica na base da célula; (D) placa metálica de aço inoxidável para contato elétrico -reforço; (E) célula bia (tubo de vidro inserido em uma base de polietileno); (F) base de polietileno para posicionamento da célula; (G) tampa da célula; (H) micropipeta eletrônica; (I) ponteira da micropipeta (1 mL).

2.4 - Eletrodos

Nesta dissertação três eletrodos de trabalho diferentes foram utilizados, papel pirolisado, carbono vítreo e óxidos de índio dopado com estanho (ITO), além para todas as análises os mesmos eletrodos de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl} / \text{KCl saturado}$) e auxiliar (fio de platina). Os eletrodos de papel pirolisado (com respectivo anel que define sua área), o mini-referência de Ag/AgCl e o auxiliar (Pt) são mostrados na Figura 11 e todos são descritos nos tópicos abaixo.

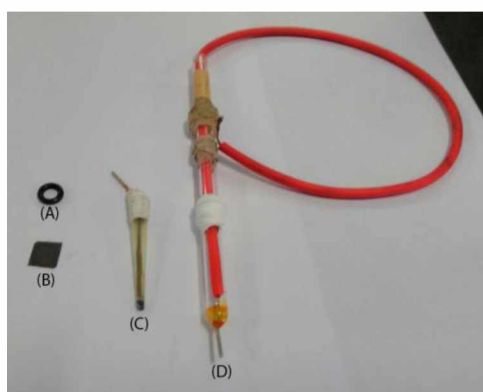


Figura 11 - (A) anel de borracha “o-ring” (diâmetro interno = 4,6 mm); (B) peça de papel pirolisado (0,7 x 0,7 cm); (C) eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl} / \text{KCl saturado}$); (D) eletrodo auxiliar (fio de platina, conectado a um fio de cobre no interior de um tubo de vidro).

2.4.1 - Eletrodo de papel pirolisado (PP)

Os substratos de papel pirolisado foram confeccionados no Departamento de Química da Universidade do Texas e San Antonio (UTSA) em colaboração com os Professores Carlos D. Garcia e Jason Giuliani. O substrato de papel pirolisado foi produzido em quatro etapas (GIULIANI et al., 2016)

- (1) Um pedaço de papel cromatográfico (2,5 cm x 5 cm; Whatman 3MM Chromatography Paper) foi prensado entre duas placas de silício e inserido em um forno tubular (Tipo F21100, Barnstead-Thermolyne, Dubuque, IA, EUA).
- (2) Na ausência de O_2 (removido com um fluxo de argônio por 5 min.), o forno foi aquecido a 1000 °C por cerca de 30 min. O papel foi removido do forno de quartzo afim de evitar reações de oxidação;

- (3) 5% de H_2 foi adicionado ao fluxo de argônio (ambiente redutor). Este fluxo foi mantido por 1 uma hora;
- (4) O aquecimento do tubo foi desligado e o papel foi esfriando sob fluxo de argônio até temperatura ambiente (~ 1 hora);

Na utilização do substrato de papel pirolisado como eletrodo de trabalho, nenhum tipo de ativação/limpeza eletroquímica e/ou mecânica foi necessária. Apenas um pedaço foi recortado ($0,7 \times 0,7$ cm) e posicionado na célula eletroquímica.

2.4.2 - Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido ambos com azul da Prússia em substratos condutores.

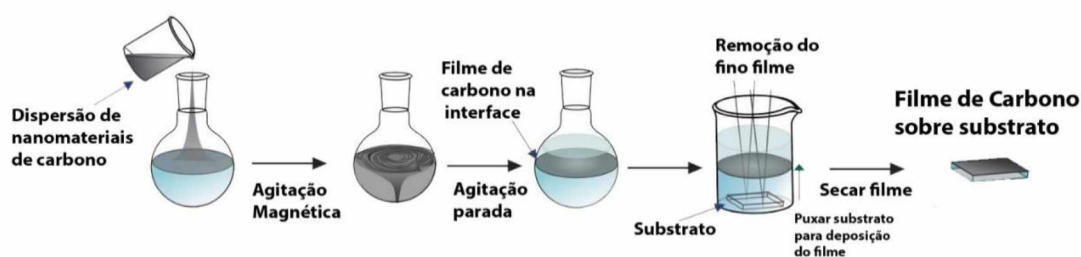
As modificações de óxido de grafeno com azul da Prússia (GO/AP) e óxido de grafeno reduzido com azul da Prússia (rGO/AP) foram feitas em colaboração com integrantes do grupo de pesquisa do Prof. Drº Edson Nossol. Os substratos utilizados nestes estudos foram o ITO e o papel pirolisado (PP). No total, quatro eletrodos modificados diferentes foram produzidos (dois sobre PP e dois sobre ITO).

A primeira modificação foi realizada à partir de um nanocompósito sintetizado a partir de óxido de grafeno reduzido – rGO e $K_3[Fe(CN)_6]$ – ferricianeto de potássio (precursor do azul da Prússia - AP) com o objetivo de obter pelo método interfacial a formação de um filme fino, transparente e condutor de rGO/AP. A síntese foi realizada a partir de um sistema bifásico — dispersão em banho de ultrassom contendo 2,0 mg de rGO em 20 mL de tolueno e 20 mL de uma solução $0,1 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ e $FeCl_3$ (pH 2), com a posterior adição de 10 μL H_2O_2 de uma solução 0,5 mol L^{-1} de H_2O_2 . O sistema permaneceu sob agitação magnética por 5 horas, obtendo-se um filme azul escuro na interface, que foi retirado sobre substrato condutor, ITO e PP.

A segunda modificação é bem similar a primeira em termos do nanocompósito utilizado e da técnica de formação do filme. A diferença está na utilização de óxido de grafeno (GO) ao invés de óxido de grafeno reduzido (rGO). Assim, a síntese deste material com azul da Prússia foi produzida em duas etapas e consistiu primeiramente na preparação de um filme de GO, através da dispersão do material carbonáceo sólido em água ($0,5$ mg mL^{-1}) e consequente adição à um sistema contendo 20 mL de clorofórmio sob agitação magnética. Posteriormente, a fase aquosa foi lavada com H_2O , e substituída

por 20 mL de uma solução ácida (pH 2) contendo $K_3[Fe(CN)_6]$ ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) e $FeCl_3$ ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$). Decorrido o tempo de 1 h, foram adicionados 10 μL de H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O sistema permaneceu sob agitação durante 3 horas, com subsequente lavagem da fase aquosa, que foi retirado sobre substrato condutor, ITO e PP.

A Figura 12 apresenta o esquema interfacial, adaptado de (SOUZA et al., 2016), que foi utilizado para a síntese dos filmes de GO/AP e rGO/AP sobre os substratos, ora de ITO, ora PP.



Fonte: (SOUZA et al., 2016)

Figura 12 - Esquema do método interfacial líquido-líquido para a síntese de filmes finos.

2.4.3 - Demais eletrodos usados no trabalho

O eletrodo de carbono vítreo (MF-2012 - área geométrica = $0,07 \text{ cm}^2$) usado no trabalho foi adquirido da empresa BASi (*West Lafayette, USA*). Substratos de óxido de índio dopado com estanho (ITO, do inglês *Indium Tin Oxide*) foram usados como bases condutoras para construção de eletrodos modificados com filme de azul da Prússia. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina imobilizado em um vidro. Como eletrodo de referência foi utilizado um mini eletrodo de $Ag/AgCl$ ($KCl_{\text{sat.}}$) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Este eletrodo foi preparado no próprio laboratório pela eletrodeposição de um filme de $AgCl$ sobre um fio de Ag . O filme de Ag foi depositado com a aplicação de $+0,3 \text{ V}$ por 1 h em meio de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.4 - Limpeza dos eletrodos de trabalho

Para o eletrodo de papel pirolisado não foi necessário nenhum tipo de limpeza antes de sua utilização eletroquímica. Após perda de performance, este era descartado e utilizado um novo pedaço de papel como eletrodo de trabalho.

Enquanto que para o carbono vítreo, uma limpeza mecânica (polimento) foi realizada antes da sua utilização. Este foi polido previamente com alumina, durante aproximadamente 60 segundos. Em seguida, o eletrodo era lavado em água destilada.

2.5 - Metodologia

2.5.1 - Coleta de amostras de água

A amostra de água do rio foi coletada do rio Uberabinha, localizado na cidade de Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. A amostra de água da chuva foi coletada em uma bandeja de plástico pré-lavada no pátio da Universidade Federal de Uberlândia. Após a coleta, ambas as amostras foram imediatamente acidificadas usando ácido nítrico (0,1% v/v) e armazenadas no refrigerador (<4°C) em uma garrafa de plástico. Antes da análise, o pH das amostras foi ajustado para 4,7 com a adição de acetato de sódio. A amostra de água certificada (APS 1071) foi adquirida da empresa Alpha Resoucers (*Stevensville, USA*).

2.6 - Estatísticas

Segundo Harris, a validação do método é o processo que autentica que um método analítico é aceitável para os propósitos a que ele se destina. Abaixo uma breve descrição dos parâmetros de mérito utilizados no presente trabalho (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2001) (HARRIS, 2008).

A linearidade mede o quanto um gráfico de uma determinada curva de calibração segue uma linha reta. Uma medida importante e de uso comum na química analítica, da linearidade é coeficiente de correlação linear (R) e/ou o seu quadrado (R²). Esses valores devem ser o mais próximo possível de 1 para representar um verdadeiro ajuste linear. Para a maioria dos casos valores de R entre 0,990 e 0,999 são aceitáveis.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração da espécie analítica que pode ser detectada, “significativamente diferente de um branco” com um certo grau de confiança. Para os métodos que empregam uma curva de calibração, o limite de detecção pode ser expresso como:

$$LD = 3 \times DP_b/b \quad (6)$$

Na qual, DP_b = desvio padrão relativo do branco; b = coeficiente angular da curva de calibração ou sensibilidade ou inclinação.

O desvio padrão é uma medida do ruído (variação aleatória) em branco ou sinal pequeno. Quando o um determinado sinal é três vezes maior que o ruído, ele é pode ser detectável, mas ainda não é possível ser quantificado (medida exata).

O desvio padrão relativo, mede como os dados estão agrupados em torno da média. Quanto menor for o desvio padrão, mais próximos os dados estão agrupados em torno da média.

$$DP = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x}) / n - 1} \quad (7)$$

Enquanto que a média (\bar{x}), que é a soma dos valores divididos por n é:

$$\bar{x} = \sum_i x_i / n \quad (8)$$

O desvio padrão relativo percentual (RSD do inglês *Relative standard deviation*) representa o desvio-padrão relativo em termos de percentagem. Estima a precisão de uma medida:

$$RSD = (DP / \bar{x}) 100 \quad (9)$$

O Limite de quantificação (LQ) é a menor concentração da espécie analítica que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão, que pode ser calculado como:

$$LQ = 10 \times DP_b / b \quad (10)$$

Repetibilidade ou precisão é o grau de concordância entre os resultados de medidas sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição. A repetibilidade do método é verificada contemplando uma faixa de concentração dentro do intervalo linear do método e pode ser expressa como o desvio padrão ou desvio padrão relativo de uma série de medidas. Nessa, uma mesma quantidade de uma mesma amostra e/ou solução padrão, contendo o analito de interesse, é repetidamente introduzida em um instrumento (≥ 10 vezes).

A faixa linear é o intervalo de concentrações no qual a linearidade, a exatidão e a precisão atendem às especificações para o método analítico.

Na adição de padrão (“fortificação” da amostra), quantidades conhecidas de analito são adicionadas à uma determinada amostra alvo. A partir do aumento do sinal, provocado pela adição do analito, deduzimos quando de analito estava presente na amostra inicialmente, sem “fortificação”. A adição de padrão é especialmente apropriada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa (afeta o sinal analítico). A matriz é tudo que existe na amostra desconhecida, além do analito de interesse. Define-se efeito de matriz como uma mudança no sinal analítico causado por qualquer coisa na amostra diferente do analito.

A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito recuperado no processo. Calcula-se a quantidade percentual recuperada usando a fórmula:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{\text{Valor obtido}}{\text{Valor real}} \right) \times 100 \quad (11)$$

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Caracterização eletroquímica do eletrodo de papel pirolisado: carbono vítreo x papel pirolisado

O desempenho de eletrodos obtidos a partir de substratos de papel pirolisado foi estudado em comparação aos resultados obtidos com o eletrodo de carbono vítreo. Nestes estudos, o papel pirolisado foi posicionado na célula eletroquímica descrita na Figura 1, assim como o eletrodo de carbono vítreo que foi posicionado na tampa da mesma célula. Inicialmente, o desempenho do material foi estudado frente a vários eletrólitos de suporte comumente usados em eletroquímica (listados na Tabela 1) usando voltametria cíclica e hexacianoferrato (III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ como analito modelo.

Tabela 1 - Eletrólitos utilizados para o estudo comparativo entre carbono vítreo e papel pirolisado.

	Eletrólito	Concentração/mol L⁻¹	pH
A	KCl 0,5 mol L ⁻¹	0,5	--
B	KCl 3,0 mol L ⁻¹	3,0	--
C	KCl: etanol absoluto (50:50 %)	0,25	--
D	Ácido perclórico: etanol absoluto (50:50%)	0,05	--
E	Ácido perclórico	0,1	1,0
F	Tampão B-R pH 3,0	0,04	3,0
G	Tampão acetato	0,1	4,7
H	Tampão B-R pH 6,0	0,04	6,0
I	Tampão B-R pH 8,0	0,04	8,0
J	Tampão B-R pH 11,0	0,04	11,0
K	Tampão B-R pH 13,0	0,04	13,0
L	Hidróxido de sódio	0,1	14,0

As Figuras 13 e 14 apresentam uma comparação entre voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de papel pirolisado e de carbono vítreo em meio dos eletrólitos de suporte listados na Tabela 1. Tanto neste, quanto nos demais experimentos comparativos, a mesma célula de trabalho foi utilizada para ambos os eletrodos.

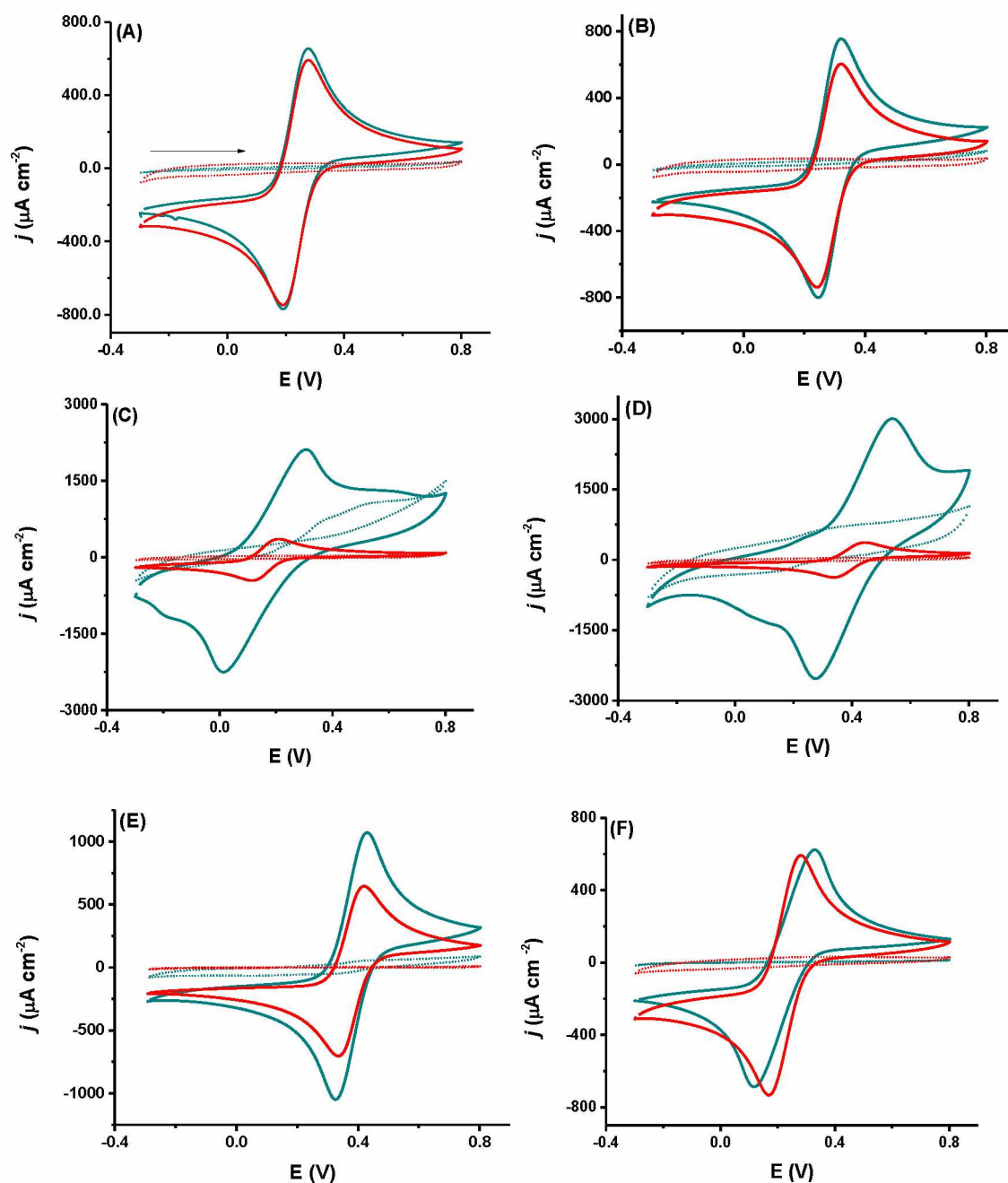


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de 5×10^{-3} mol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ em meio de diferentes eletrólitos de suporte usando papel pirolisado (**ciano**) e carbono vítreo (**vermelho**) como eletrodos de trabalho. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; Incremento de potencial: 5 mV . (A) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (B) KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$; (C) KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 50% + Etanol 50%; (D) $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 50% + Etanol 50%; (E) $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (F) Tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0.

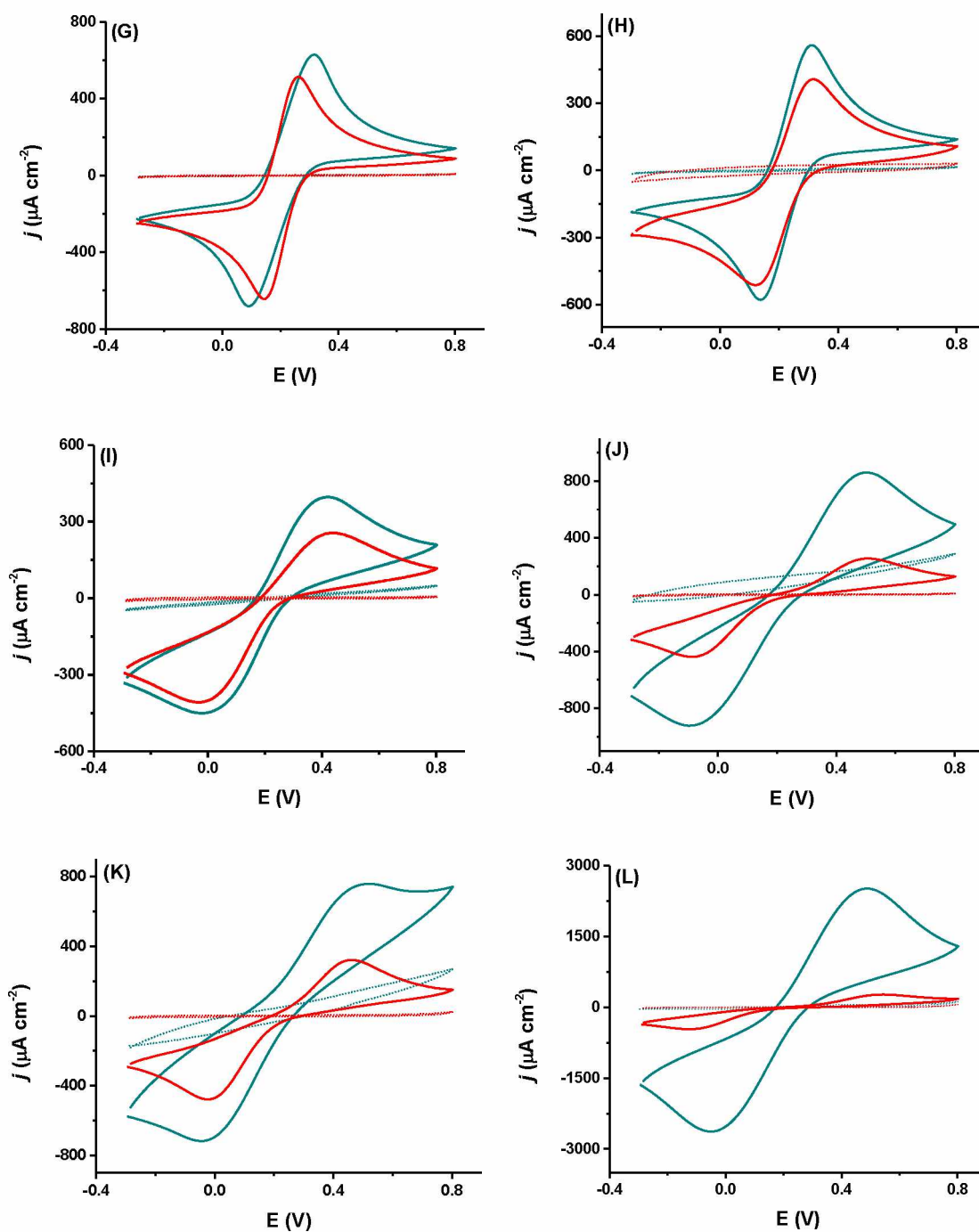


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de 5×10^{-3} mol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ em meio de diferentes eletrólitos de suporte usando papel pirolisado (**ciano**) e carbono vítreo (**vermelho**) como eletrodos de trabalho. (G) tampão Acetato $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ pH 4,75 ; (H) tampão B-R $0,04 \text{ mol } L^{-1}$ pH 6,0; (I) tampão B-R $0,04 \text{ mol } L^{-1}$ pH 8,0; (J) tampão B-R $0,04 \text{ mol } L^{-1}$ pH 11,0; (K) tampão B-R $0,04 \text{ mol } L^{-1}$ pH 12,8 e (L) hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol } L^{-1}$. Demais condições idem Figura 13.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de densidade de corrente anódica e catódica (j_{pa} e j_{pc}) e a diferença entre os potenciais de pico (ΔE). Estes dados foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 13 e 14.

Tabela 2 - Valores de densidade de corrente anódica e catódica (j_{pa} e j_{pc}) e diferença entre os potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 13 e 14 para o eletrodo de papel pirolisado.

Papel pirolisado			
Eletrólito	ΔE (mV)	j_{pa} ($\mu A\ cm^{-2}$)	j_{pc} ($\mu A\ cm^{-2}$)
A KCl 0,5 mol L ⁻¹	81	726	-723
B KCl 3,0 mol L ⁻¹	71	776	-806
C KCl: etanol absoluto (50:50 %)	282	1630	-1902
D Ácido perclórico: etanol absoluto (50:50%)	252	1739	-2525
E Ácido perclórico	96	1029	-1097
F Tampão B-R pH 3,0	211	664	-646
G Tampão acetato	222	667	-629
H Tampão B-R pH 6,0	166	585	-558
I Tampão B-R pH 8,0	352	362	-292
J Tampão B-R pH 11,0	519	640	-488
K Tampão B-R pH 13,0	453	343	-447
L Hidróxido de sódio	549	2160	-1632

Tabela 3 - Valores de densidade de corrente anódica e catódica (j_{pa} e j_{pc}) e diferença entre os potenciais de pico (ΔE) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 13 e 14 para o eletrodo de carbono vítreo

Carbono vítreo			
Eletrólito	ΔE (mV)	j_{pa} ($\mu A\ cm^{-2}$)	j_{pc} ($\mu A\ cm^{-2}$)
A KCl 0,5 mol L ⁻¹	81	689	-670
B KCl 3,0 mol L ⁻¹	76	669	-677
C KCl: etanol absoluto (50:50 %)	91	409	-389
D Ácido perclórico: etanol absoluto (50:50%)	101	342	-378
E Ácido perclórico	81	688	-734
F Tampão B-R pH 3,0	106	682	-648
G Tampão acetato	111	614	-589
H Tampão B-R pH 6,0	181	459	-416
I Tampão B-R pH 8,0	403	267	-257
J Tampão B-R pH 11,0	559	236	-250
K Tampão B-R pH 13,0	448	303	-327
L Hidróxido de sódio	448	217	-284

A Figura 15 apresenta uma comparação entre eletrodos de papel pirolisado (■) e carbono vítreo (□) em relação a (A) diferença entre os potenciais de pico e (B) densidade de corrente de pico anódica (fonte: Tabelas 2 e 3).

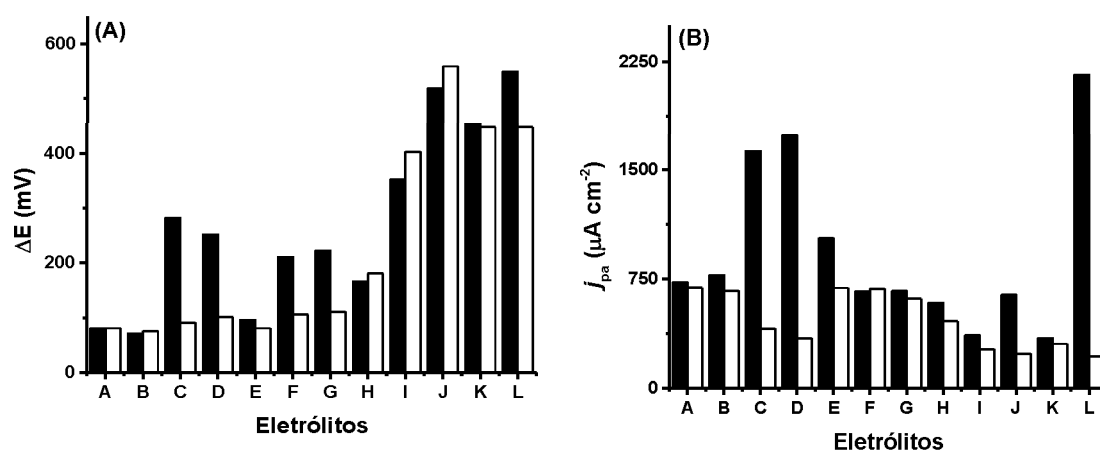


Figura 15 - Gráficos comparativos entre eletrodos papel pirolisado (■) e carbono vítreo (□), em relação a (A) diferença entre os potenciais de pico e (B) densidade de corrente de pico anódica. Valores retirados da Tabelas 2 e 3.

De forma geral, os valores de diferença potencial de pico (ΔE) dos dois eletrodos são similares. Isto foi observado para os seguintes eletrólitos de suporte: em KCl (0,5 e 3,0 mol L⁻¹), HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e tampão B-R 0,04 mol L⁻¹ (pH 6,0; 8,0; 11,0 e 13,0). No entanto, o perfil voltamétrico do eletrodo de papel pirolisado é diferente do carbono vítreo em eletrólitos contendo etanol (Tab. 1; C, D) ou hidróxido de sódio (Tab. 1; L). Após a realização de alguns experimentos nestes meios, o uso do eletrodo de papel pirolisado em outras análises se tornou inviável, pois apresentou diferenças significativas quando comparadas a um eletrodo novo (independentemente do meio e analitos testados posteriormente). Nas comparações apresentadas nas Figura 15A (ΔE) e 15B (densidade de corrente de pico anódico) é possível verificar com maior facilidade que ambos os eletrodos apresentam desempenhos similares na maior parte dos eletrólitos estudados.

O próximo passo foi estimar as áreas efetivas dos dois eletrodos empregando a técnica de voltametria cíclica e a variação das velocidades de varredura. Segundo a equação de Randles-Sevcik (OLDHAM, 1979) (RANDLES, 1947) (SEVICK, 1948), existe uma relação entre a corrente de pico e a área ativa do eletrodo em sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão. A área efetiva de um eletrodo de trabalho pode ser obtida a partir da equação de Randles-Sevcik desde que conhecidos o número de elétrons, coeficiente de difusão, concentração da espécie eletroativa, velocidade de varredura e corrente de pico a uma dada temperatura. A equação de Randles-Sevcik é apresentada abaixo:

$$i_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (12)$$

Sendo, A – área efetiva do eletrodo (cm²); i_p – corrente de pico (Ampere); v – velocidade de varredura (V s⁻¹); n – número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional); D – coeficiente de difusão da espécie eletrolítica (cm² s⁻¹); C₀ – concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³).

Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 e 5 mV s⁻¹) e usando K₃[Fe(CN)₆] 5x10⁻³ mol L⁻¹ como analito modelo e de KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. A relação existente entre a corrente de pico anódica (□) e catódica (■) com a raiz quadrada da velocidade de varredura é apresentada na Figura 17.

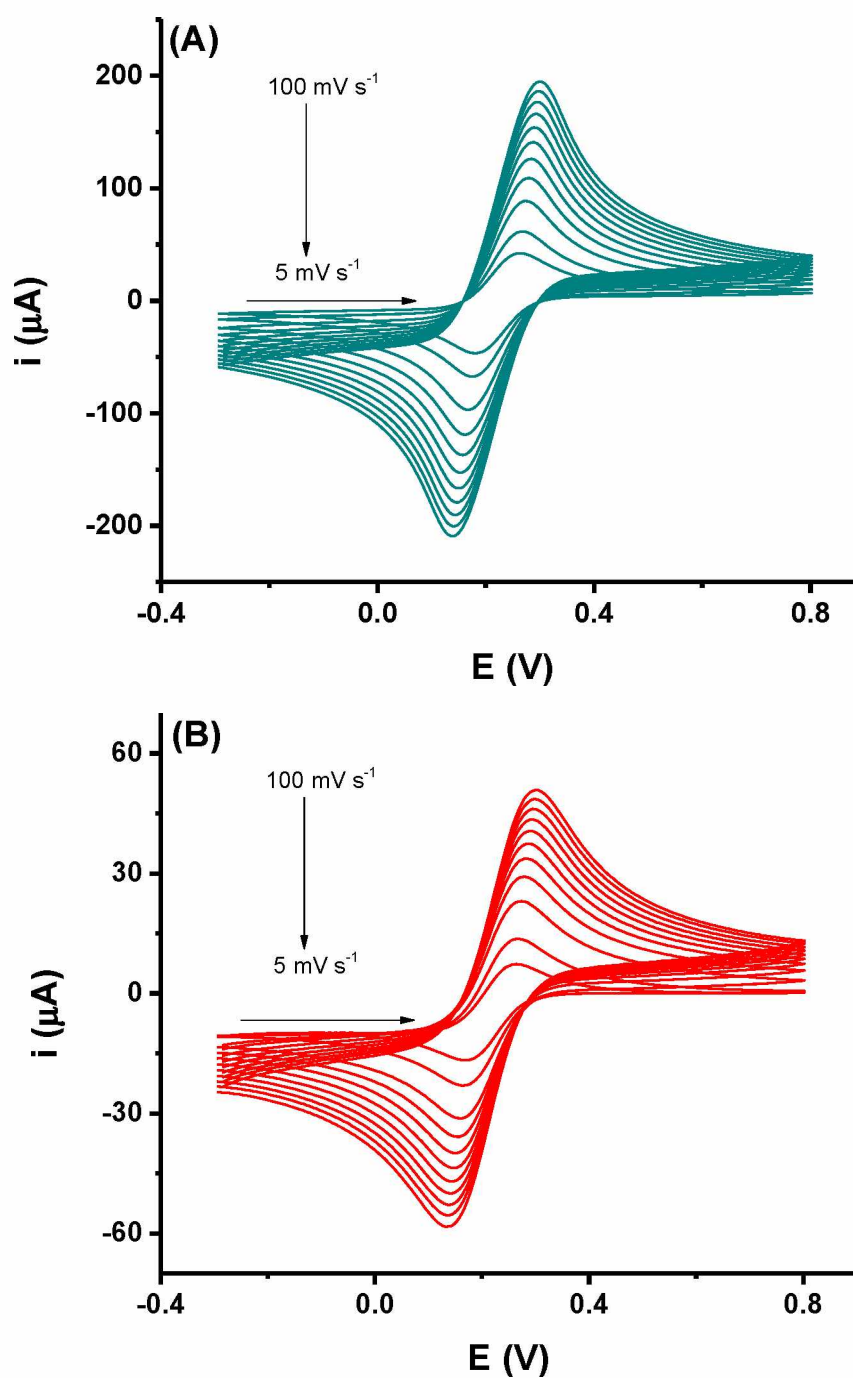


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito suporte), Velocidades de varredura: (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 e 5 $mV s^{-1}$). Incremento de potencial: 5mV.

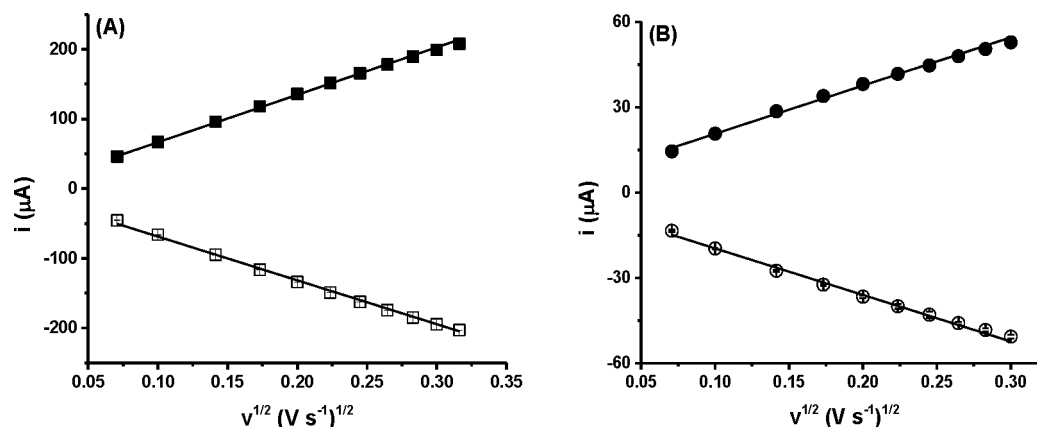


Figura 17 - Relação entre corrente de pico anódica (\square) e catódica (\blacksquare) com a raiz quadrada da velocidade de varredura de voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de papel pirolisado (A) e carbono vítreo (B). Solução: $K_3[Fe(CN)_6]$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em meio de KCl 0,1 mol L^{-1} . Resultados obtidos a partir da Figura 16.

Assumindo que o sistema redox apresente comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico, I_p (A) é relacionada com a velocidade de varredura ($V s^{-1}$). Os resultados apresentados na Fig. 17 demonstram que as observações feitas acima para a equação 5 são obedecidas, com um coeficiente angular resultante da ordem de $654 \times 10^{-6} A V^{-1/2} s^{1/2}$ para o eletrodo de papel pirolisado e $166 \times 10^{-6} A V^{-1/2} s^{1/2}$ para o eletrodo de carbono vítreo. Para o sistema $[Fe(CN)_6]^{3-}$, as variáveis são: $n = 1$, $C_0 = 5 \times 10^{-6}$ mol cm^{-3} e o coeficiente de difusão que é igual a $0,763 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ (ZOSKI, 2007). A partir deste valor e utilizando a Equação 12 foi obtido a um valor de área efetiva para o eletrodo de papel pirolisado e carbono vítreo que são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Estimativa de área efetiva dos eletrodos em estudo

Eletrodos	Área efetiva (cm^2)	Área geom. (cm^2)	Área efetiva / Área geom.
Papel Pirolisado	0,54	0,18	3,0
Carbono Vítreo	0,14	0,07	2,0

Os valores obtidos de área efetiva podem ser explicados através da rugosidade e porosidade de cada eletrodo que serão melhor discutidas no decorrer do texto.

Na Tabela 5 são apresentadas as diferenças entre os potenciais de pico anódico e catódico e as correntes de pico para os eletrodos de papel e carbono vítreo obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos no estudo de velocidade de varredura (Fig. 16).

Tabela 5 - Valores de diferença de potenciais de pico e correntes de pico (catódica e anódica) para os eletrodos de papel pirolisado (PP) e carbono vítreo (GC), obtidos a partir da Fig. 16.

v (V s ⁻¹)	Papel pirolisado (PP)			Carbono vítreo (GC)		
	ΔE (mV)	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)	ΔE (mV)	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)
0,1	156	208	-203	159	55	-53
0,09	151	199	-195	156	53	-51
0,08	146	189	-185	156	50	-48
0,07	141	178	-175	149	48	-46
0,06	136	166	-163	141	45	-43
0,05	131	152	-149	136	42	-40
0,04	126	136	-134	128	38	-37
0,03	116	118	-116	118	34	-32
0,02	101	96	-95	106	29	-28
0,01	91	67	-66	93	21	-20
0,005	76	46	-46	83	14	-13

O eletrodo de trabalho de papel pirolisado apresentou uma reversibilidade eletroquímica similar ao eletrodo de carbono vítreo. Esta conclusão está amparada nos dados de ΔE e nas razões entre as correntes de pico anódicas e catódicas (próximas a um).

Afim de obter informações adicionais sobre as características interfaciais dos eletrodos de papel pirolisado, estudos empregando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foram realizados. Os estudos usando EIS foram realizadas em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ contendo K₄[Fe(CN)₆]/ K₃[Fe(CN)₆] 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ e aplicando o potencial de +0,37 V. Este potencial, é o potencial de meia onda do pico catódico para o par ferri/ferro em meio de ácido sulfúrico em voltametria cíclica para os eletrodos de PP e GC (como já relatado na literatura (FERNANDES et al., 2011)). Os gráficos de Nyquist são apresentados na Figura 18 e os de Bode Modulus e Bode Phase na Figura 19.

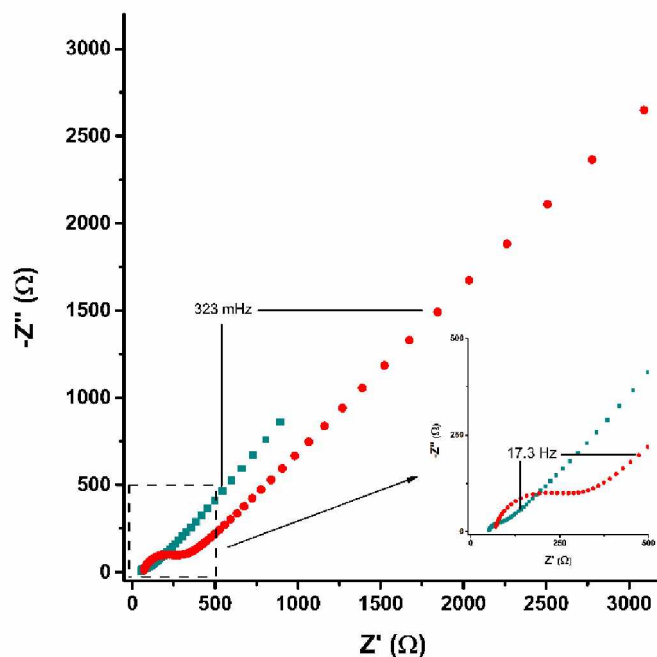


Figura 18 - Gráficos de Nyquist obtidos para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e de carbono vítreo (vermelho) em solução de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} mol L^{-1} e H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Condições experimentais: faixa de frequência (50×10^3 à 0,1 Hz), amplitude (10 mV) e frequência por década (10).

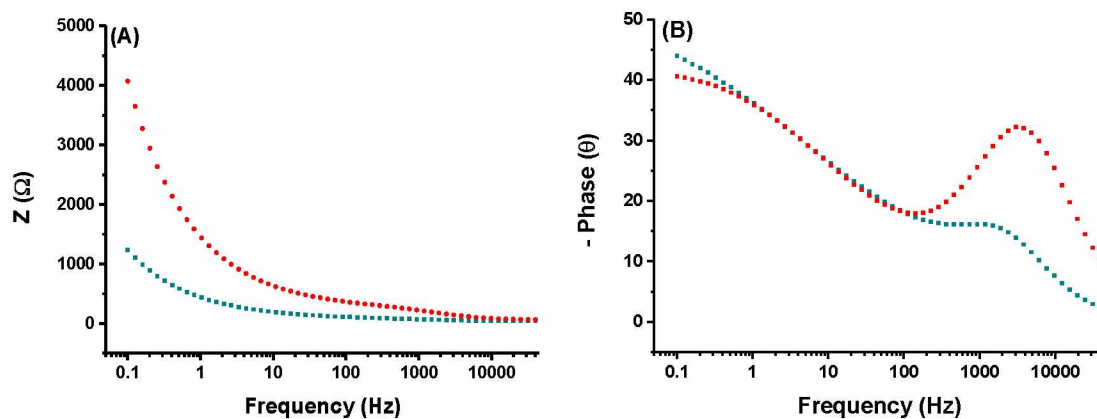


Figura 19 - Gráficos de Bode Modulus (A) e de Bode Phase (B) obtidos para os eletrodos de papel pirolisado (ciano) e carbono vítreo (vermelho) em solução de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Demais condições idem Fig 18.

Os espectros de Nyquist obtidos para os dois eletrodos (papel pirolisado e carbono vítreo) apresentam semicírculos bem definidos, a partir dos quais os valores da resistência ôhmica (R_Ω) e da resistência à transferência de carga (R_{ct}) foram obtidos por extrapolação da frequência mais alta para o eixo da impedância real. Este semicírculo com maior

frequência está relacionado ao processo de transferência de carga, que foi descrito eletricamente como uma resistência em paralelo com um capacitor relacionado à resistência à solução e transferência de carga para a dupla camada eletrodo/filme (elemento de constante de fase), respectivamente (Fig. 20). Além disso, esses espectros evidenciam a contribuição do eletrólito (resistência da solução em aproximadamente 52 Ω) e uma linha com uma inclinação de aproximadamente 45° (gráfico de Bode Phase – Fig. 19-B) no gráfico de impedância plana complexa que define uma região de Warburg, uma região de difusão semi-infinita de espécies (SKINNER; HALL, 1994). Comparando o diâmetro destes semicírculos, pode-se concluir que os eletrodos derivados de papel pirolisado propostos apresentam valores de impedância mais baixos e resistências de transferência de carga menores ($R_{ct} = 55 \Omega$) do que para o eletrodo de carbono vítreo ($R_{ct} = 257 \Omega$).

A resistência de transferência de carga interfacial através do eletrodo de papel pirolisado é menor do que para o eletrodo de carbono vítreo, o que é altamente promissor para sensores eletroquímicos. O gráfico de Bode Modulus corrobora para esta afirmativa, no qual o eletrodo de carbono vítreo apresenta uma impedância total (real + imaginária) maior do que a evidenciada no eletrodo em estudo.

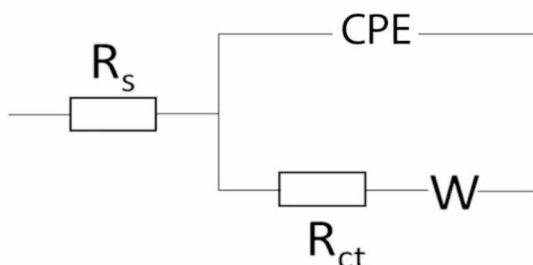


Figura 20 - Circuito eletroquímico proposto para o eletrodo de papel pirolisado. Onde R_s : resistência da solução. CPE: elemento de constante de fase. R_{ct} : resistência a transferência de carga. W: Warburg.

A reprodutibilidade entre eletrodos (eletrodos de papel pirolisado derivados da mesma folha de papel) foi medida por voltametria cíclica usando $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como analito e eletrólito de suporte, respectivamente. Os valores de desvio padrão relativo ($n = 5$) para os picos anódico e catódico foram de 3,8 e 3,7%, respectivamente (Fig. 21).

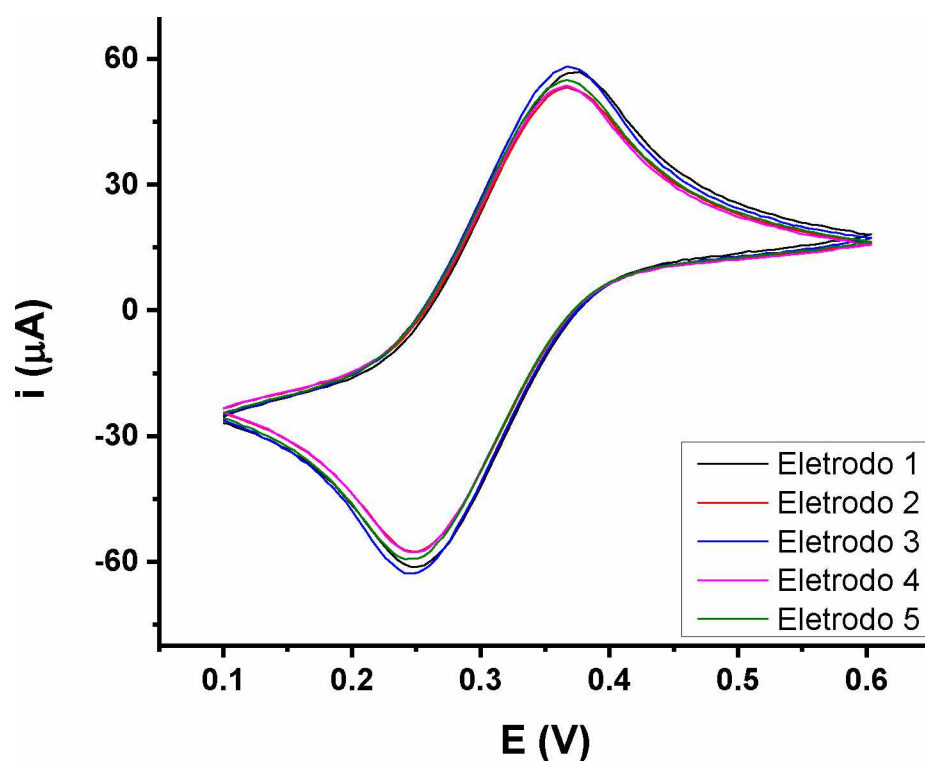


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para cinco eletrodos diferentes de papel pirolisado. Em $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; Incremento de potencial: 5 mV .

De modo geral, as respostas obtidas por voltametria cíclica apresentaram uma maior densidade de corrente para o eletrodo de papel pirolisado quando comparado ao carbono vítreo. A solução de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,75, pode ser considerada uma exceção, pois a resposta no eletrodo de carbono vítreo foi um pouco maior. Provavelmente, isso deve-se à espessura do substrato que favorece o inchaço do eletrodo de papel pelo eletrólito, aumentando a taxa de transferência de carga, além de uma combinação com a composição e morfologia 3D do papel (fibras de celulose com cerca de $8 \mu\text{m}$ de diâmetro) (GIULIANI et al., 2016). Os resultados obtidos para a área efetiva do eletrodo de papel pirolisado (três vezes maior que a geométrica) também corroboram para esta conclusão. Para o carbono vítreo, esta diferença foi de apenas duas vezes. Estes resultados permitem concluir que existem mais sítios eletroativos no eletrodo de papel do que no eletrodo de carbono vítreo.

O desempenho do eletrodo de papel pirolisado posicionado na célula eletroquímica proposta neste trabalho (Figura 8) também foi superior se comparado com os resultados obtidos com o mesmo material em um trabalho anterior (GIULIANI et al., 2016). Nesse trabalho, o eletrodo de papel pirolisado foi utilizado em forma de tira com um

comprimento de aproximadamente 3 cm. O contato elétrico com o potenciostato foi feito em uma extremidade e o eletrodo de trabalho na outra. O melhor desempenho do eletrodo de papel pirolisado no trabalho aqui proposto é provavelmente devido à melhoria do contato elétrico com o potenciostato (ver Figura 8). Na configuração aqui proposta, os valores de resistividade no contato elétrico entre o eletrodo de papel e o potenciostato devem ser menores.

3.2 - Determinação de zinco, cádmio e chumbo por redissolução voltamétrica: eletrodo de papel pirolisado sem e com filme de bismuto.

Os resultados de caracterização apresentados até aqui mostraram que o desempenho do eletrodo de papel pirolisado é similar ou até mesmo ligeiramente superior ao desempenho do eletrodo de carbono vítreo (com exceção para meios básicos ou no uso de solventes orgânicos).

Na segunda parte deste trabalho, foi estudado o desempenho do eletrodo de papel pirolisado na determinação de três metais (Zn, Cd e Pb) em níveis de traço por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV, do inglês “*square wave anodic stripping voltammetry*”). A Figura 22-A mostra os voltamogramas típicos de redissolução obtidos para uma solução contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,75) sem e com modificação do papel pirolisado com um filme de bismuto (formação de filme “in situ”) (WANG, 2005). A Figura 22-B apresenta os mesmos resultados obtidos da Figura 22-A, mas agora com tratamento da linha base.

Como pode ser observado, picos bem definidos e separados foram obtidos para Cd e Pb usando papel pirolisado como eletrodo de trabalho. No entanto, os picos de redissolução para os três metais alvo (Zn, Cd e Pb) só foram obtidos após a adição de Bi^{3+} 1 mg L^{-1} à solução (filme de bismuto depositado “in situ”). Estes resultados iniciais demonstram que o papel pirolisado tem grande potencial como substrato de carbono para a determinação de metais em níveis de traço.

Na Figura 23 é mostrado a contribuição das correntes direta (anódica) e reversa (catódica) sobre a corrente resultante (Fig 22).

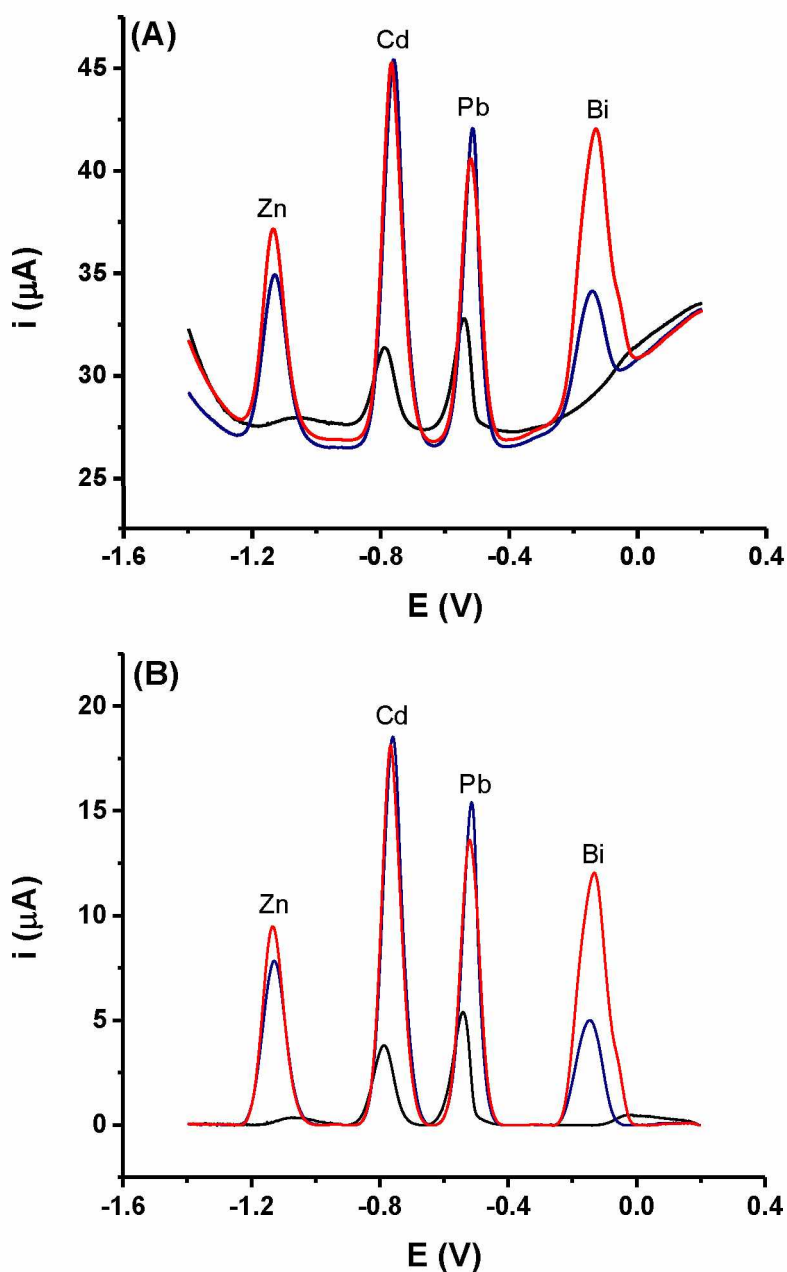
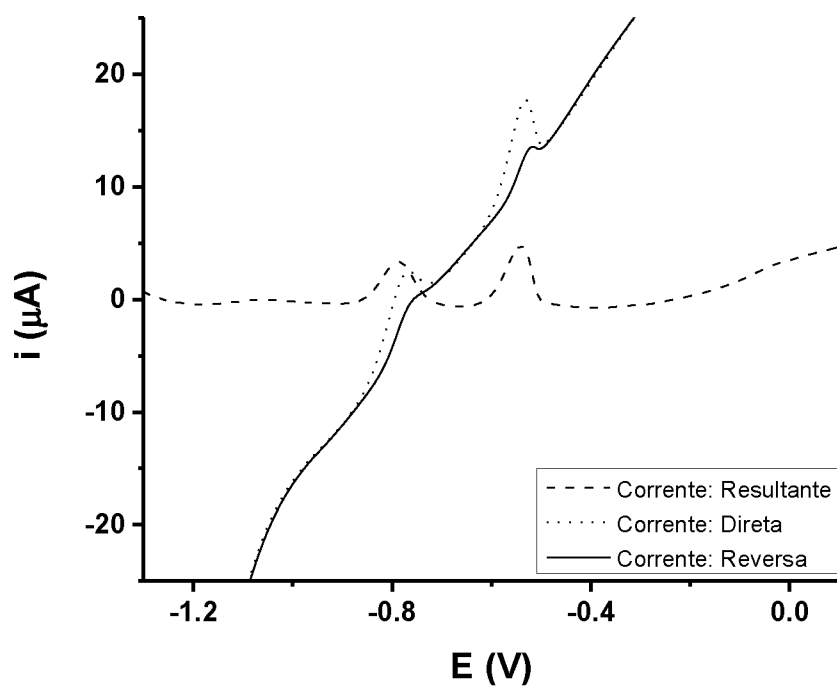
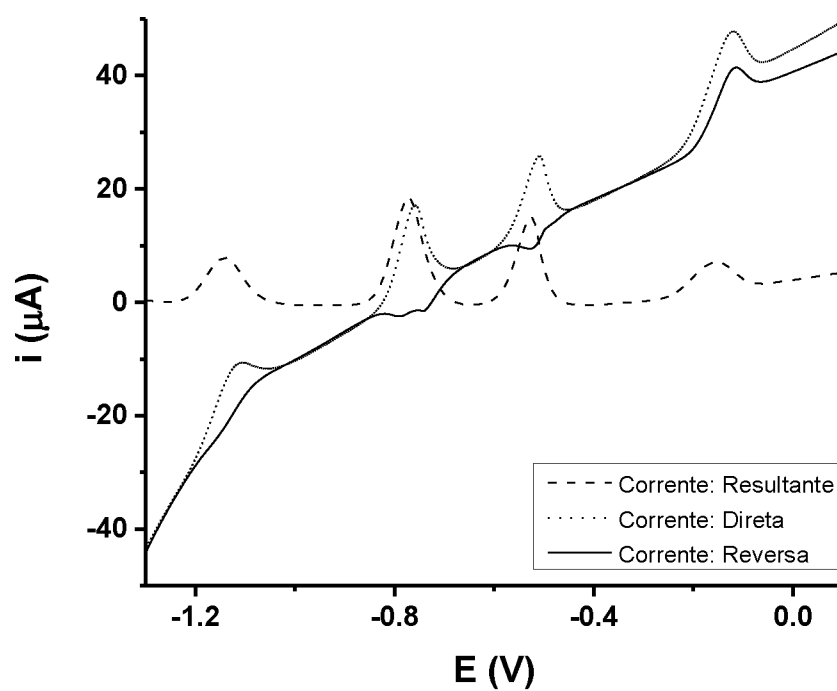


Figura 22 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidos para uma solução contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , com eletrodo de papel pirolisado sem (preto) e com a presença de Bi^{3+} 1 mg L^{-1} (azul) e 2 mg L^{-1} (vermelho). (A) sem tratamento de linha base; (B) com tratamento de linha base. Condições experimentais: Eletrólito: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,75); tempo e potencial de deposição 180s e $-1,5\text{V}$; tempo e potencial de condicionamento: 60s e $+0,6\text{V}$; frequência: 20Hz, incremento de potencial: $2,0 \text{ mV}$; amplitude de pulso: 20 mV ; tempo de equilíbrio 15 s.



(A)



(B)

Figura 23 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de solução contendo $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , com eletrodo de papel pirolisado sem (A) e com (B) a presença de $\text{Bi}^{3+} 1 \text{ mg L}^{-1}$. Demais condições idem Figura 22.

De acordo com a literatura, os mecanismos de detecção para os metais em estudo no papel modificado com bismuto são semelhantes aos relatados para eletrodo de filme de bismuto sobre carbono vítreo (MIRCESKI et al., 2013) (MIRCESKI et al., 2012). Os mecanismos de eletrodo de Cd e Pb no papel modificado com bismuto são afetados pela adsorção, difusão e interações atrativas. Especificamente para Zn, o mecanismo é afetado pela adsorção, difusão e interações repulsivas (MIRCESKI et al., 2013) (MIRCESKI et al., 2012).

Em trabalhos envolvendo o eletrodo de carbono vítreo modificado com bismuto (KRÓLICKA; BOBROWSKI; KOWAL, 2006) (DA FONSECA, 2016) (FONSECA; TAKEUCHI; SANTOS, 2015), é relatado que o Zn co-depositado com o Bi apresenta uma maior facilidade a ser oxidado, quando comparado com o Zn depositado no carbono vítreo sem modificação, provocando um deslocamento do pico de redissolução anódica para potenciais mais negativos. Este efeito é claramente observado na Figura 22-B.

Essa facilidade na oxidação do Zn na superfície do eletrodo de filme de bismuto também pode ser estendida aos cátions Cd e Pb. No entanto, o deslocamento dos picos de redissolução anódica é para potenciais ligeiramente mais positivos, para o eletrodo com filme de bismuto (MIRCESKI et al., 2013). Visto as interações atrativas que ocorrerem entre os cátions referidos e Bi.

Estes resultados demonstram que o papel pirolisado tem grande potencial como substrato de carbono para a determinação de metais a nível de traços. O desempenho da SWASV depende da otimização adequada de vários parâmetros (tipo de eletrólito e pH, tempo e potencial de condicionamento, tempo de equilíbrio, tempo e potencial de deposição, frequência de aplicação dos pulsos, incremento de potencial, amplitude de pulso). Estes parâmetros foram adaptados de trabalhos disponibilizados na literatura onde os metais Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram analisados usando SWASV com formação in situ do filme de bismuto (MIRCESKI et al., 2012) (BUCHANAN; SOLETA, 1983) (LEE et al., 2016). Pequenas adaptações foram realizadas com o intuito de melhorar a sensibilidade (área dos picos) e seletividade (largura dos picos) do método.

As Figuras 24 e 25 mostram os voltamogramas registrados para soluções contendo concentrações crescentes de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} usando papel pirolisado como eletrodo de trabalho sem (Fig. 24) e com (Fig. 25) a adição de bismuto na solução (formação in situ de filme de Bi).

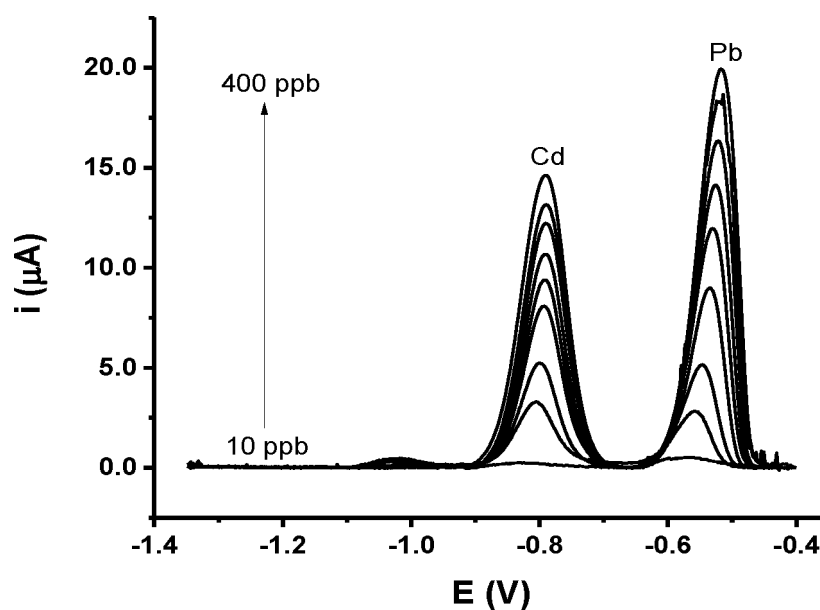


Figura 24 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo de papel pirolisado em soluções contendo concentrações crescentes de Zn, Cd e Pb (10, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos três metais). Demais condições experimentais idem Figura 22.

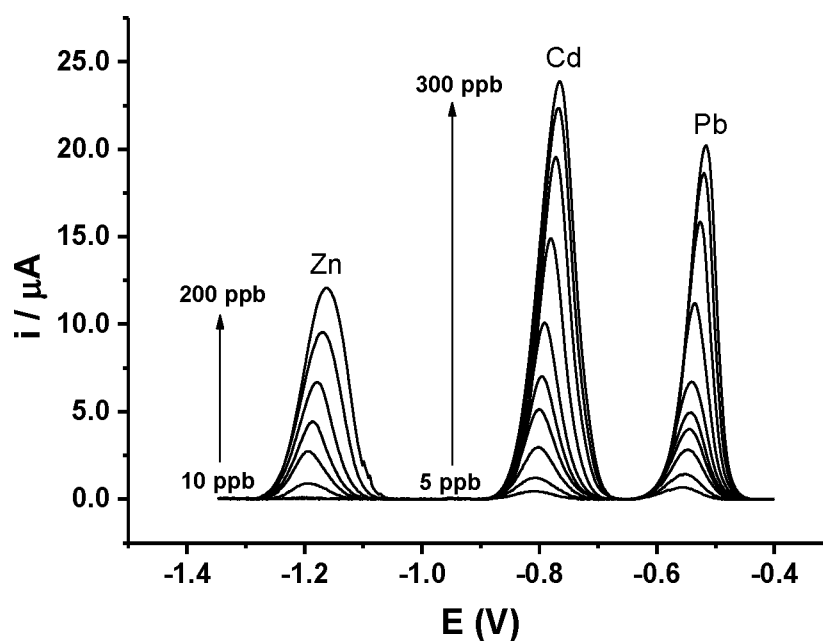


Figura 25 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo de papel pirolisado com filme de Bi (1 mg L^{-1}) em soluções contendo concentrações crescentes de Zn (10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cd e Pb (5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os metais). Demais condições experimentais idem Figura 22.

Conforme ilustrado na Figura 24, foram obtidos dois picos separados e bem definidos para Cd e Pb na faixa de concentrações entre 10 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando o papel pirolisado não modificado como eletrodo de trabalho. Nestas condições, Zn não foi detectado. Provavelmente, isto ocorreu devido o papel pirolisado não apresentar sobretensão a formação de hidrogênio na região de potencial onde o Zn é preconcentrado e/ou redissolvido. A geração de bolhas de H_2 era visível junto ao eletrodo.

Quando uma concentração de 1 mg L^{-1} de Bi^{3+} foi adicionada à solução para a formação de filme de bismuto in situ (Figura 25), três picos bem separados (com boa resolução) e com boa sensibilidade foram detectados. A formação de um filme de Bi sobre o papel pirolisado aumentou a região útil de potencial na região catódica (aumento na sobretensão para formação de H_2) e a determinação de Zn se tornou possível. Na Figura 26 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para Cd e Pb a partir dos dados da Fig. 24. Na Tabela 6 são apresentadas as figuras de mérito obtidas a partir das curvas de calibração da Fig. 26.

Ressalta-se a utilização da Área como medida de sinal analítico (a integral do pico selecionado), ao invés da corrente de pico anódica. No software utilizado para designar esses valores de área, não é relatado as unidades. E unidades arbitrárias (u.a) para a unidade de Área.

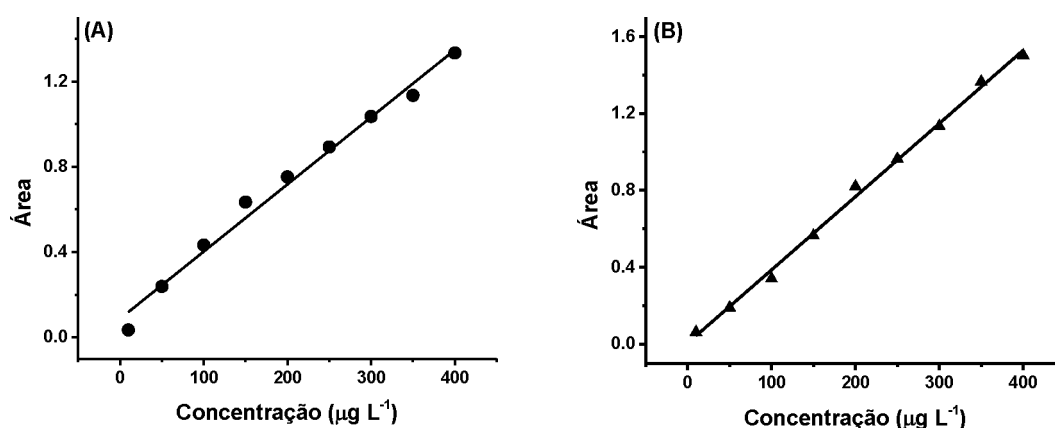


Figura 26 - Curvas de calibração obtidas para Cd^{2+} (A) e Pb^{2+} (B) a partir dos voltamogramas da Fig. 24 (sem filme de Bi).

Tabela 6 - Figuras de mérito calculadas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração da Fig. 26 (eletrodo de papel pirolisado sem uso de Bi (III) na solução)

Analito	FL / $\mu\text{g L}^{-1}$	n	r	a /	b / $(\mu\text{g L}^{-1})^{-1}$	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$
Cd (II)	10 – 400	9	0,994	0,087	0,0032	0,19	0,64
Pb (II)	10 – 400	9	0,998	0,0049	0,0038	0,16	0,53

Sendo: FL: faixa linear; n: número de pontos da curva analítica; r: coeficiente de correção linear; a: coeficiente linear; b: inclinação da curva; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Na Figura 27 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para Cd, Pb e Zn a partir dos dados da Fig. 25. Na Tabela 7 são apresentadas as figuras de mérito obtidas a partir das curvas de calibração da Fig. 27.

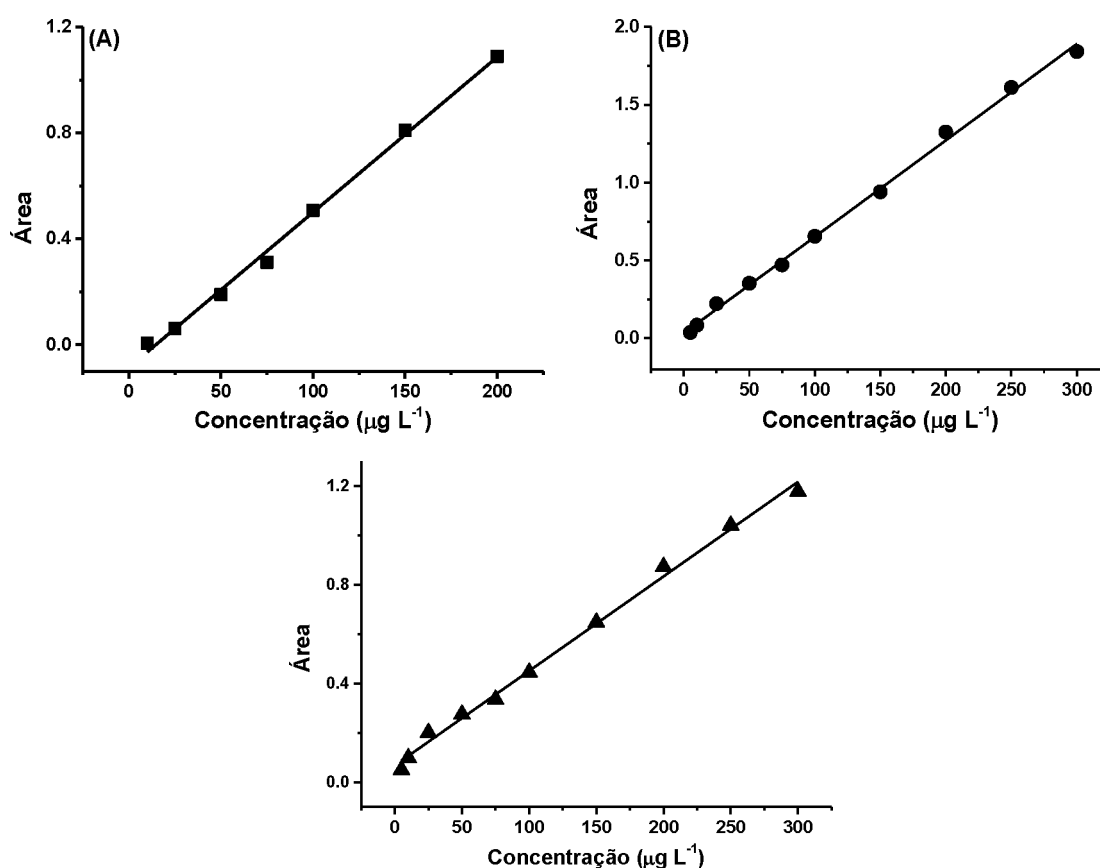


Figura 27 - Curvas de calibração obtidas para Zn²⁺(A), Cd²⁺ (B) e Pb²⁺ (C) a partir dos voltamogramas da Fig. 25 (com filme de Bi).

Tabela 7 - Figuras de mérito calculadas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração da Fig. 27 (eletrodo de papel pirolisado com uso de Bi (III) na solução).

Analito	FL / $\mu\text{g L}^{-1}$	n	r	a /	b / $(\mu\text{g L}^{-1})^{-1}$	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$
Zn (II)	10 – 200	7	0,998	-0,086	0.0059	0,26	0,87
Cd (II)	5 – 300	10	0,999	0,033	0.0062	0,25	0,82
Pb (II)	5 – 300	10	0,998	0,068	0.0038	0,40	1,33

Onde: FL: faixa linear; n: número de pontos da curva analítica; r: coeficiente de correção linear; a: coeficiente linear; b: inclinação da curva; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

A estabilidade de resposta do eletrodo de papel sem (Fig. 19) e com (Fig. 20) a presença de Bi^{3+} foi verificada através de análises sucessivas ($n = 10$) de soluções contendo 120 e 180 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, Cd e Pb.

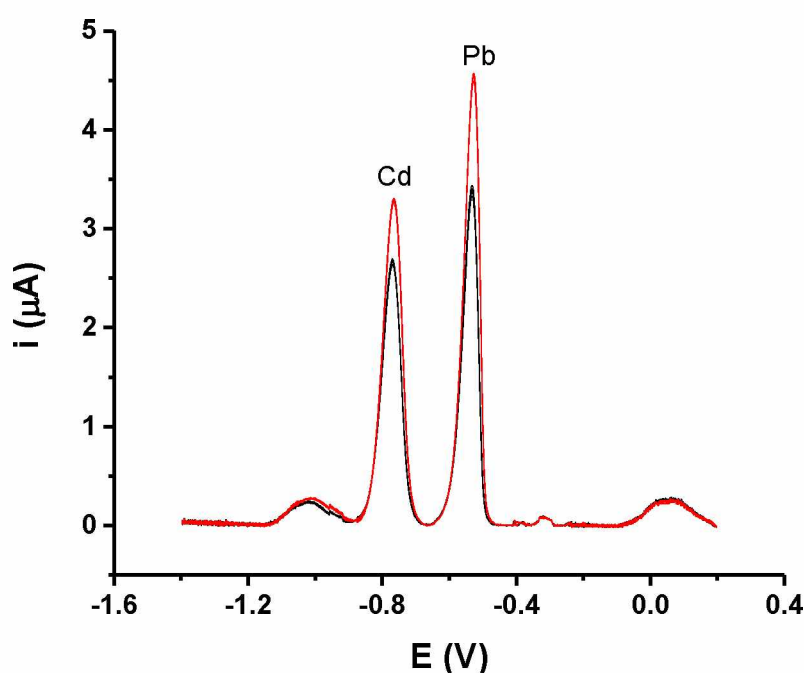


Figura 28 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada ($n = 10$) obtidas para soluções contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ (preto) e 180 $\mu\text{g L}^{-1}$ (vermelho) com eletrodo de papel pirolisado sem a presença de Bi^{3+} . Demais condições experimentais idem Figura 22.

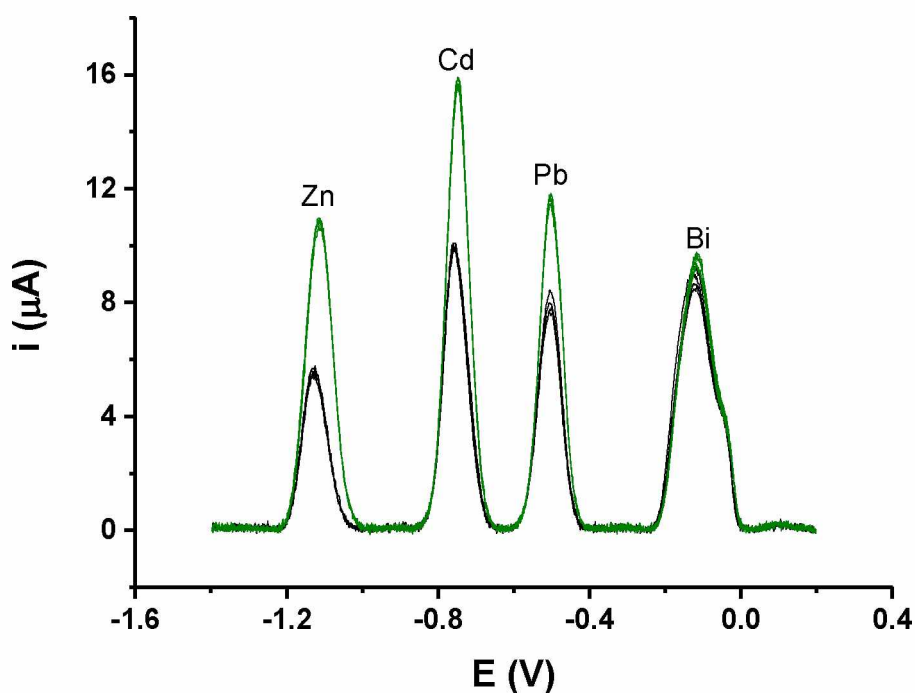


Figura 29 - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada ($n = 10$) obtidos para soluções contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} $120 \mu\text{g L}^{-1}$ (preto) e $180 \mu\text{g L}^{-1}$ (verde) com eletrodo de papel pirolisado na presença de Bi^{3+} à 2 mg L^{-1} . Demais condições experimentais idem figura 22.

Foram obtidos baixos valores de desvios-padrão relativos aos picos de redissolução de Cd e Pb à $120 \mu\text{g L}^{-1}$ (2,1% e 2,9%, respectivamente) e $180 \mu\text{g L}^{-1}$ (1,8% e 2,3 %, respectivamente) utilizando papel pirolisado sem a presença de Bi^{3+} em solução. Quando bismuto foi adicionado às soluções padrão (formação de filme de bismuto “in situ”), para Zn, Cd e Pb à $120 \mu\text{g L}^{-1}$ (1,9%, 2,2% e 4,2% respectivamente) e Zn, Cd e Pb à $180 \mu\text{g L}^{-1}$ (1,8%, 0,9% e 1,1% respectivamente) e Bi^{3+} 2 mg L^{-1} (3,6%).

Os resultados aqui apresentados sugerem que o papel pirolisado é promissor como substrato condutor descartável para análise de metais em níveis de traço. A possibilidade de utilizar papel comercialmente disponível (de fácil acesso e amplamente disponível) combinado com um simples processo de pirólise e o uso de pedaços muito pequenos ($0,7 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$) como eletrodo permitem a utilização deste material na construção de sensores descartáveis. Procedimentos trabalhosos de limpeza de eletrodos sólidos poderão ser evitados. Além disso, é importante enfatizar que uma única peça de papel pirolisado ($0,7 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$), posicionada na célula eletroquímica foi utilizada como eletrodo de trabalho para análise de metais durante um período de cerca de uma semana (boa robustez). Os estudos inter-dia demonstraram uma perda gradual de sensibilidade

neste período (cerca de 30%), mas os resultados de precisão intra-dia (repetibilidade) permaneceram relativamente constantes ($RSD < 5\%$ para todos os metais). Como o método de adição padrão é comumente utilizada para a determinação de metais por redissolução voltamétrica, um único pedaço de papel poderia ser usado por vários dias.

Para avaliar o desempenho do papel pirolisado com filme de bismuto na análise de amostras reais, os metais alvo foram determinados em amostras de água de rio e de chuva. As duas amostras foram fortificadas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais em estudo.

As Figuras 30 e 31 são apresentadas curvas de calibração pelo método de adição de padrão representando a análise dos três metais em estudo em amostras fortificadas de água de rio e de chuva, respectivamente. As Tabelas 8 e 9 listam as concentrações dos metais encontrados nestas amostras antes e após a adição de concentrações conhecidas dos três metais (valores de recuperação para as amostras coletadas).

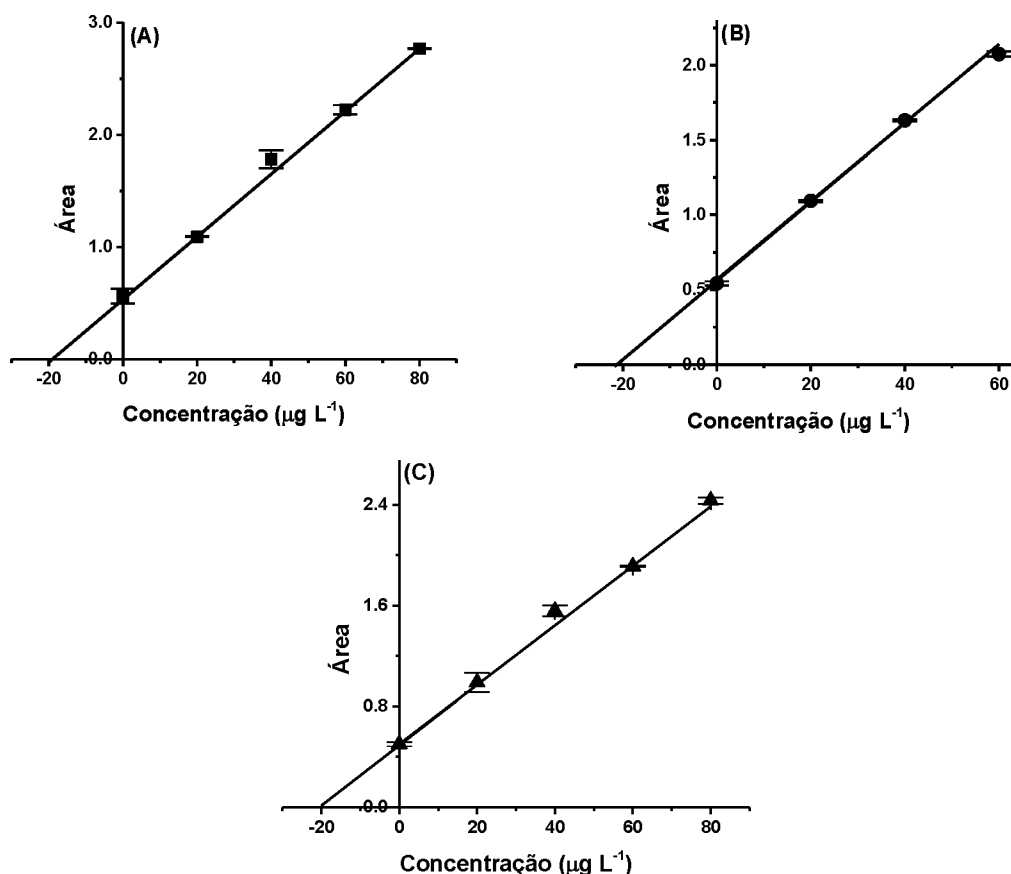


Figura 30 - Curvas de calibração obtidas para Zn^{2+} (A), Cd^{2+} (B) e Pb^{2+} (C) na análise de uma amostra de água de rio (método de adição de padrão).

Tabela 8 - Concentrações de zinco, cádmio e chumbo encontradas em amostras de água de rio e respectivos valores de recuperação (n = 3).

Amostra de água de rio				
	Analizado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Zn	< LOD	20	$20,3 \pm 0,6$	102 ± 3
Cd	< LOD	20	$21,8 \pm 0,3$	109 ± 2
Pb	< LOD	20	$19,7 \pm 0,7$	99 ± 4

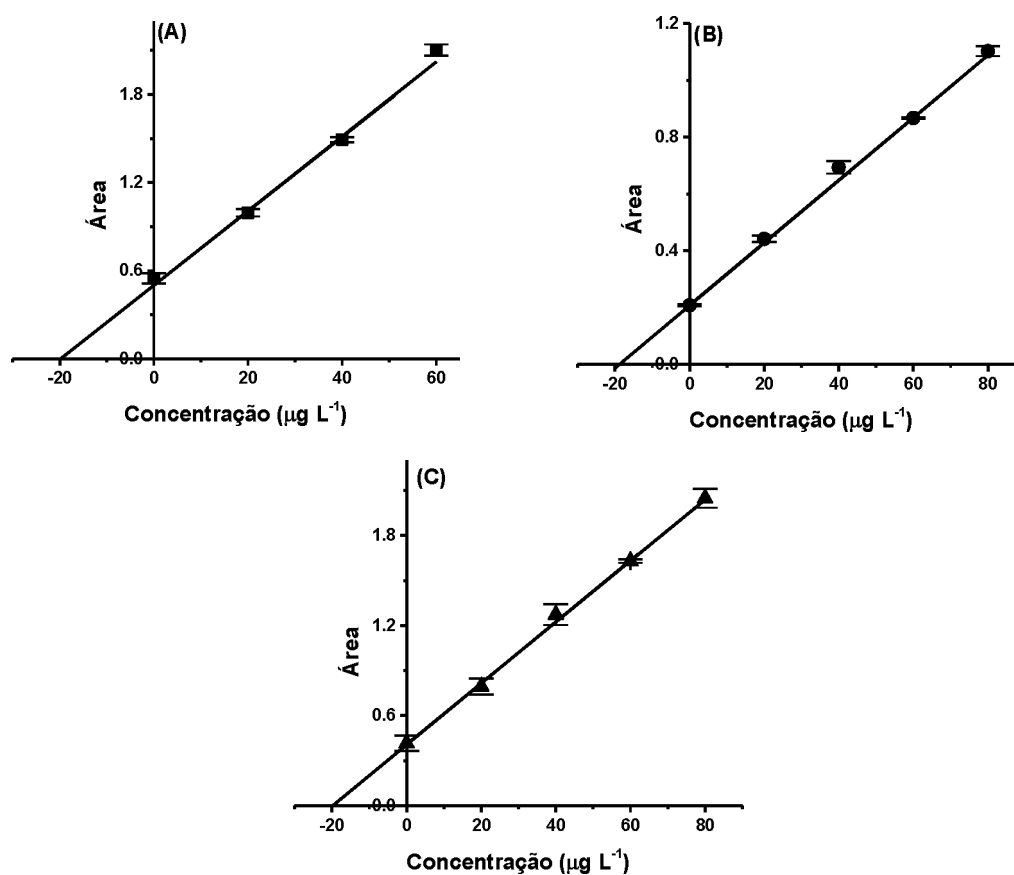


Figura 31 - Curvas de calibração obtidas para Zn²⁺ (A), Cd²⁺ (B) e Pb²⁺ (C) na análise de uma amostra de água de chuva (método de adição de padrão).

Tabela 9 - Concentrações de zinco, cádmio e chumbo encontradas em amostras de água de chuva e respectivos valores de recuperação ($n = 3$).

Amostra de água de chuva				
	Analizado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %
Zn	< LOD	20	$19,8 \pm 0,2$	99 ± 1
Cd	< LOD	20	$19,9 \pm 1,0$	100 ± 5
Pb	< LOD	20	$20,4 \pm 0,1$	102 ± 1

Como pode ser observado nas Tabelas 8 e 9, o método proposto apresentou boa precisão e proporcionou níveis de recuperação aceitáveis (99 - 109%). O desempenho do eletrodo de papel também foi avaliado na análise de uma amostra de água, certificada (APS 1071), contendo dentre vários metais, dois dos metais de interesse, cádmio e chumbo. Nessa amostra foi necessária uma diluição de 2500 vezes, onde 10 μL da amostra foram adicionados à célula de trabalho contendo tampão acetato. As curvas de calibração pelo método de adição de padrão e os resultados obtidos são mostrados na Figura 32 e na Tabela 10, respectivamente.

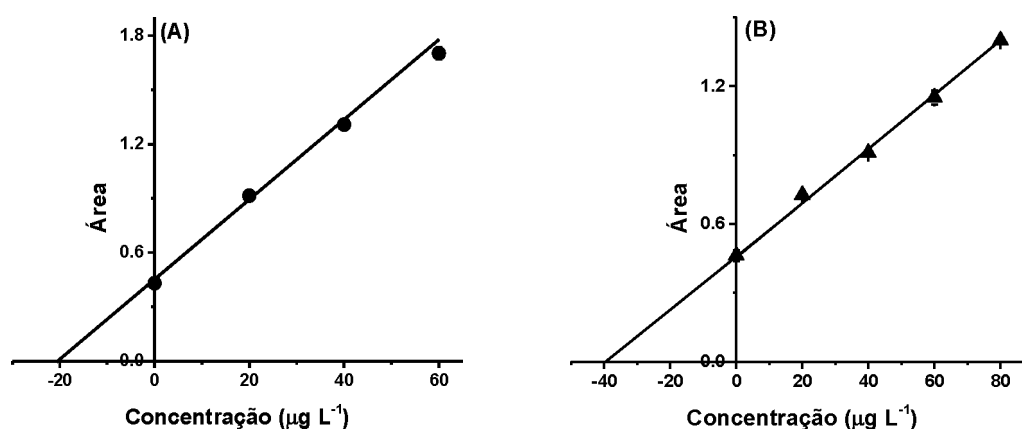


Figura 32 - Curvas de calibração obtidas para Cd^{2+} (A) e Pb^{2+} (B) para amostra certificada de água (APS 1071).

Tabela 10 - Concentrações de cádmio e chumbo encontradas em amostras de amostra de água certificada (APS 1071) e respectivos valores de recuperação ($n = 3$).

Amostra APS 1071		
	Analizado (mg L⁻¹)	Valor real (mg L⁻¹)
Cd	51 ± 3	50 ± 1
Pb	101 ± 3	100 ± 1

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se afirmar que os resultados obtidos para a amostra APS 1071 e o valor certificado desta, são estatisticamente similares (95% de confiança), o que comprova a exatidão utilizando o método proposto e o eletrodo de papel pirolisado. Em todas as amostras analisadas, 1 mg L⁻¹ de Bi³⁺ foi adicionado.

3.3 - Comparação de desempenho de substratos modificados com óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido ambos com azul da Prússia: ITO x papel pirolisado.

Uma segunda utilização eletroanalítica foi proposta para o eletrodo de papel pirolisado (PP). Este trabalho foi realizado em parceria com o grupo de pesquisa do Prof. Drº Edson Nossol (IQUFU). A justificativa para este trabalho, vem da necessidade em se utilizar um substrato com características descartáveis (baixo custo, composição uniforme), que tenha resposta analítica similar à que é obtida com os substratos convencionais. No grupo de pesquisa já citado, o substrato utilizado é o óxido de índio dopado com estanho (ITO), que é um material que não pode ser descartado e apresenta alto custo. Visto isso, o eletrodo de papel pirolisado foi comparado com o ITO em modificações com óxidos de grafeno e azul da Prússia.

Quatro eletrodos diferentes foram obtidos a partir de filmes finos de rGO/AP e GO/AP sobre dois substratos diferentes, PP e ITO. Em seguida, estes substratos foram testados como sensores eletroquímicos. O primeiro teste foi analisar a estabilidade do material compósito em soluções com diferentes valores de pH: 2,0, 4,0 e 7,0, estes resultados são apresentados nas Figuras 33, 34 e 35 respectivamente.

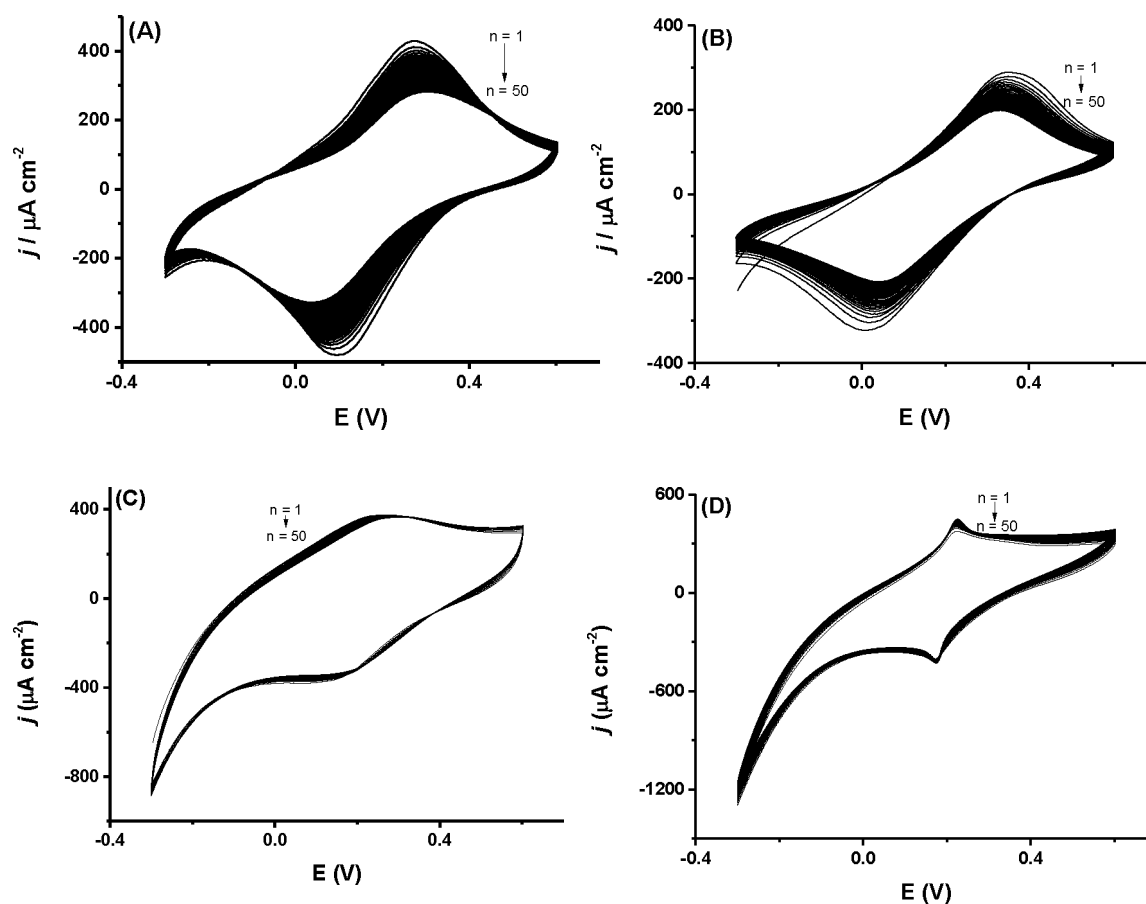


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão B-R 0,04 mol L⁻¹ pH 2,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L⁻¹). rGO/AP – ITO **(A)** GO/AP – ITO **(B)**; rGO/AP – PP **(C)** GO/AP – PP **(D)**. Potencial inicial: -0.3 V; potencial final: +0.6 V; velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; incremento de potencial: 5 mV; número de varreduras: 50.

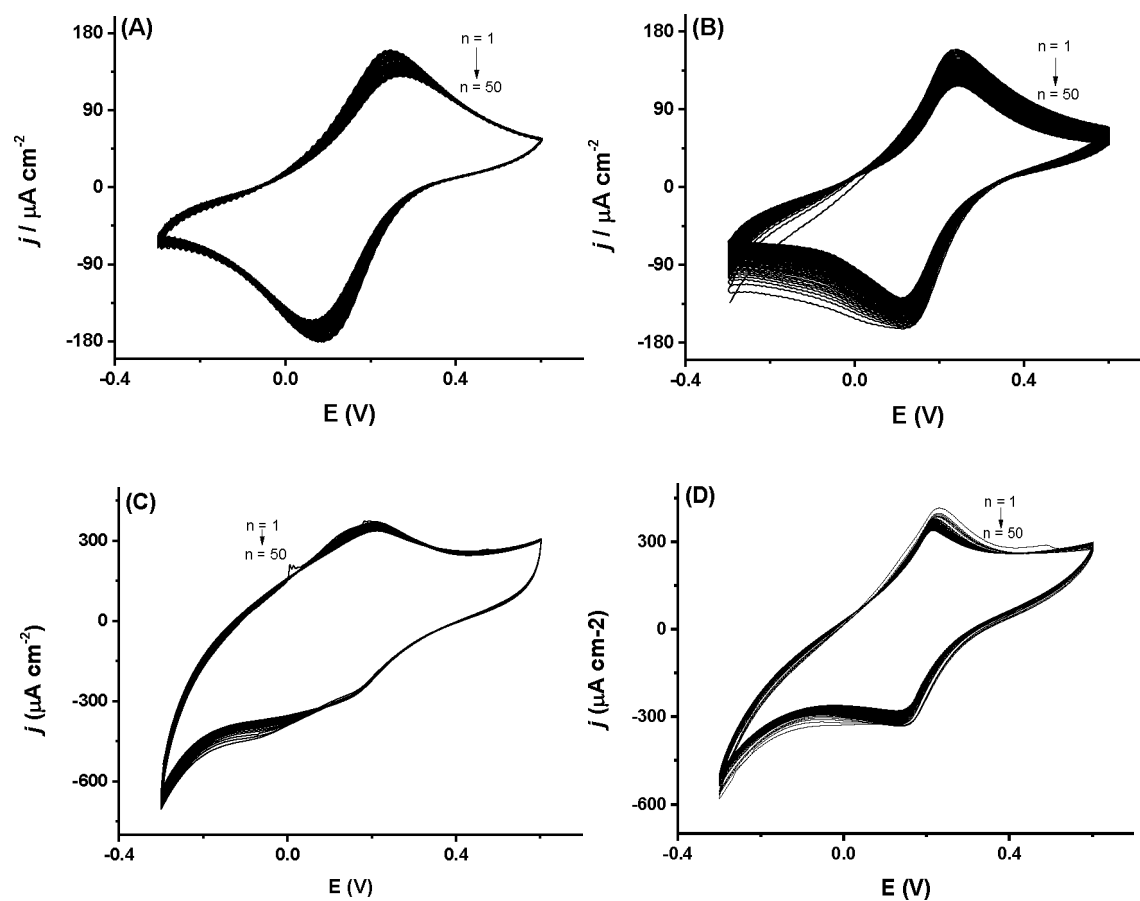


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão B-R 0,04 mol L⁻¹ pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L⁻¹). rGO/AP – ITO (A) GO/AP – ITO (B); . rGO/AP – PP (C) GO/AP– PP (D). Demais condições idem figura 33.

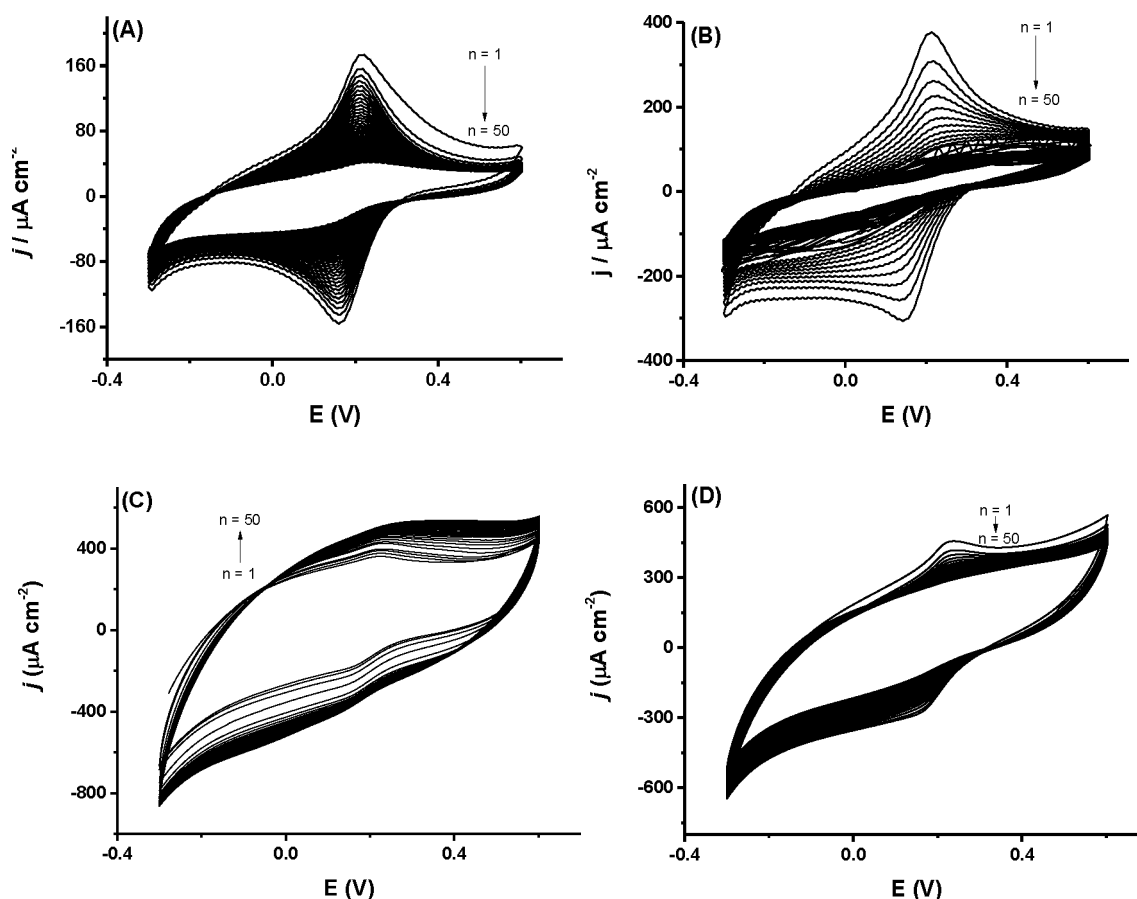


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos em meio de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 (corrigido com KOH + KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$). rGO/AP – ITO (A) GO/AP – ITO (B); . rGO/AP – PP (C) GO/AP – PP (D). Demais condições idem figura 33.

Os resultados apresentados nas Figuras 33 a 35 mostram que em todos os substratos modificados há os sinais típicos do azul da Prússia, BP (branco da Prússia) \rightarrow AP (azul da Prússia) (+0,13/+0,27 V – aproximadamente) (RICCI; PALLESCHI, 2005).

Os voltamogramas obtidos com a solução em pH 2,0 apresentaram relativa estabilidade após 50 varreduras (ciclos), de maneira similar para os substratos contendo rGO/AP e GO/AP. Nos substratos em ITO, há um perfil voltamético melhor definido, do que o comparado com PP, no entanto a densidade de corrente mostrada para o eletrodo de papel pirolisado é maior, isto é observado em todos os outros eletrólitos também. Há também um aumento do valor de diferença de potencial de pico para GO/AP – ITO (Fig. 33-B), pico de redução próximo de 0,0V, o que não foi evidenciado em nenhum outro eletrodo.

Em pH 7,0 não houve estabilidade desses filmes, para todos os eletrodos utilizados, principalmente para o eletrodo de papel pirolisado, chegando ao final dos ciclos não apresentando mais resposta eletroquímica típica do azul da Prússia.

Em meio de pH 4,0 os quatro eletrodos apresentaram boa resposta e perfil eletroquímico para o azul da Prússia. Há uma diminuição na densidade de corrente quando comparado com pH 2,0, mas há uma pequena melhora na estabilidade dos filmes, além dos sinais típicos do azul da Prússia que estão na mesma região de potencial para todos os eletrodos. Dessa forma, o melhor pH foi evidenciado para o valor de 4,0 e esse foi utilizado nas etapas subsequentes do trabalho.

Os eletrodos de rGO/AP e GO/AP imobilizados sobre nas superfícies de ITO e PP foram testados na determinação de peróxido de hidrogênio empregando análise por injeção em batelada com detecção amperométrica.

Inicialmente, estudos foram realizados com o objetivo de identificar o potencial de redução a ser aplicado na detecção amperométrica. Na Figura 26 são apresentados os amperogramas obtidos com injeções sucessivas ($n = 5$) no sistema BIA de soluções contendo peróxido de hidrogênio $25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e aplicação de quatro potenciais diferentes (-0,2V, -0,1V, 0,0V, +0,1V). Vale ressaltar que apenas para o eletrodo de rGO/AP em ITO foram feitas as otimizações de potencial de redução, velocidade de injeção e volume injetado e a definição dessas otimizações foram empregadas para todos os outros três eletrodos.

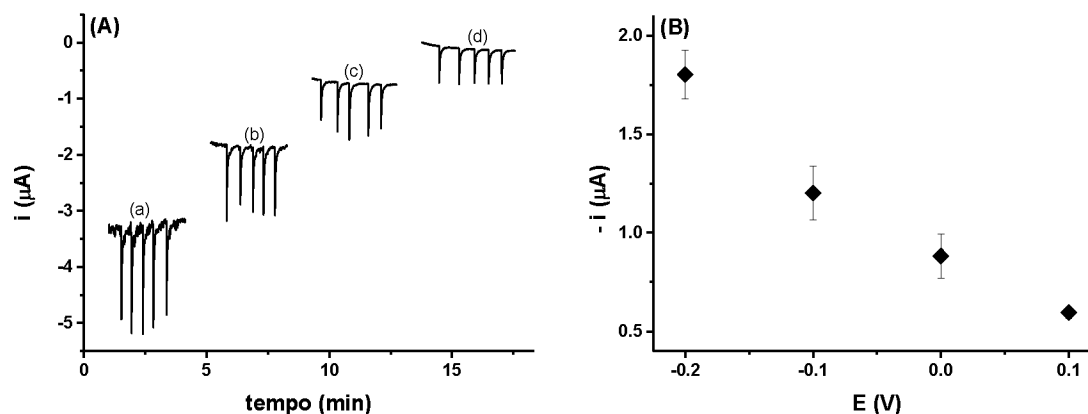


Figura 36 - (A) Amperogramas obtidos com injeções sucessivas ($n = 5$) no sistema BIA de soluções contendo H_2O_2 $25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Potenciais aplicados: -0,2V (a), -0,1V (b), 0,0V (c), +0,1V (d). Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO; volume injetado: $20 \mu\text{L}$; velocidade de Injeção: $193 \mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito: tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl $0,12 \text{ mol L}^{-1}$); velocidade de agitação: 1800 rpm.

Como pode ser observado (Fig 36-A), em condições hidrodinâmicas, o peróxido de hidrogênio apresenta sinal de redução em toda a faixa de potenciais estudados (-0,2 à +0,1 V), o que está de acordo como que foi descrito na literatura onde azul da Prússia (AP) foi usado como agente catalítico na determinação H_2O_2 (da SILVA et al., 2012). Os pequenos canais da estrutura zeolítica do AP permitem a difusão de moléculas de baixa massa molecular, tais como O_2 e H_2O_2 . Mas há também, além do efeito de “exclusão por tamanho” um efeito catalítico do íon Fe^{2+} (não complexado) para a redução do H_2O_2 . Estes íons existem na forma BP, que pode ser obtida pela aplicação de potenciais menores que + 0,2 V no eletrodo de trabalho. (ITAYA; SHOJI; UCHIDA, 1984)

É mostrado na Fig. 36-B que o potencial de -0,2V foram obtidos valores maiores de corrente para redução do analito de interesse. No entanto, para este potencial o desvio apresentado também foi maior após cinco injeções de peróxido de hidrogênio, o que se repetiu para os potenciais de -0,1V e 0,0V. Além de ocorrer um significativo aumento do ruído referente a linha base como visto para -0,2V (Fig. 36-A). Dessa forma, o potencial de +0,1V foi selecionado para a continuação do trabalho, pois apresentou, principalmente, menor desvio padrão frente aos outros potenciais estudados.

Uma vez definidos o potencial para a realização da determinação de peróxido de hidrogênio, os efeitos dos seguintes parâmetros do sistema BIA-Amperométrico foram estudados: volume e velocidade de injeção. Em todos os parâmetros, foi analisada a

intensidade das correntes de redução detectadas no pulso de potencial otimizado anteriormente através da injeção de uma solução de peróxido de hidrogênio em meio de tampão B-R $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl $0,12 \text{ mol L}^{-1}$). Na Figura 37 e 38 (A) e (B) são apresentadas as variações do peróxido de hidrogênio em função da variação do volume e da velocidade de injeção, respectivamente.

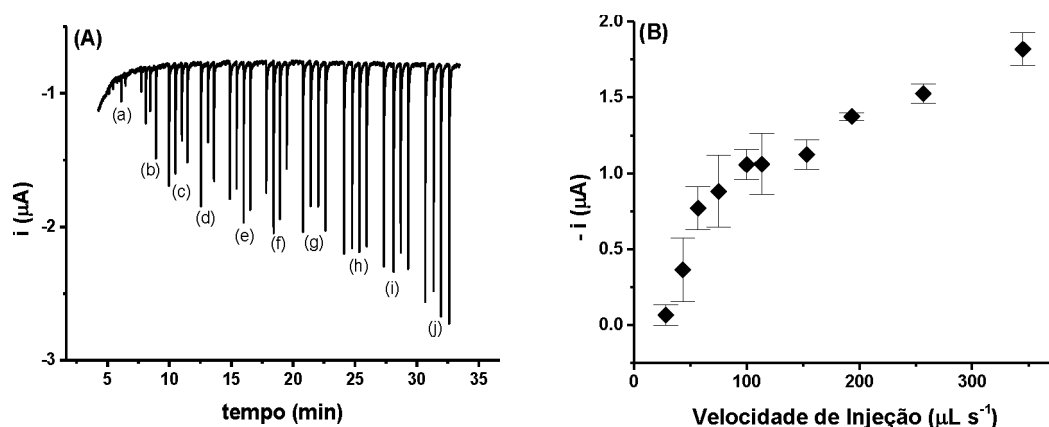


Figura 37 - (A) Amperograma mostrando o efeito da velocidade de injeção sobre a redução de H_2O_2 no sistema BIA. (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Velocidades de injeção: 28 (a); 43 (b); 57 (c); 75 (d); 100 (e); 113 (f); 153 (g); 193 (h); 257 (i); 345 (j) $\mu\text{L s}^{-1}$. Concentração de H_2O_2 : $50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; potencial aplicado: +0,1V. Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO. Volume injetado: $20 \mu\text{L}$. Demais condições idem figura 36.

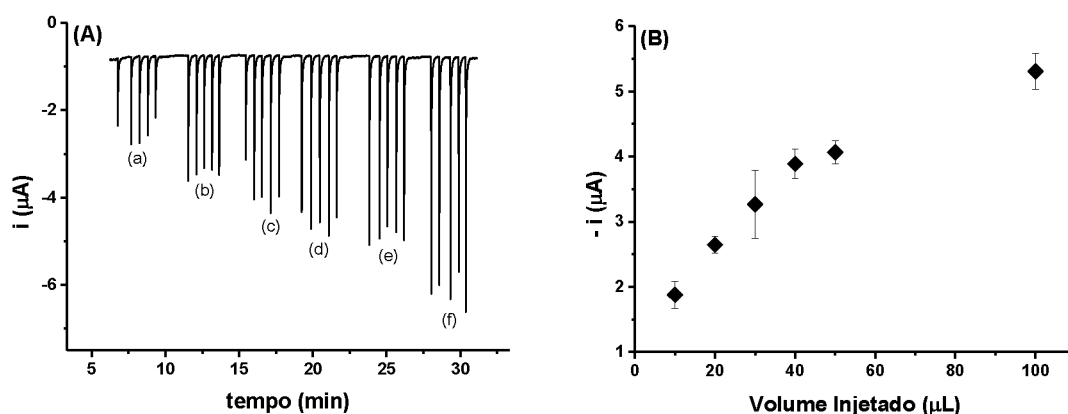


Figura 38 - (A) Amperograma mostrando o efeito volume injetado na redução de H_2O_2 no sistema BIA (B) corrente média + desvio padrão obtidos a partir de (A). Volumes injetados: 10 μL (a), 20 μL (b), 30 μL (c), 40 μL (d), 50 μL (e) e 100 μL (f). Concentração de H_2O_2 : $75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; potencial aplicado: 0,1V. Eletrodo de trabalho: rGO/AP – ITO. Velocidade de injeção: $193 \mu\text{L s}^{-1}$. Demais condições idem figura 36.

Na seleção da velocidade e volume de injeção, parâmetros como sensibilidade (maior corrente), menor desvio padrão entre replicatas e maior frequência analítica foram considerados. Na Fig. 38 pode-se observar que a corrente de redução do H_2O_2 aumenta com o aumento na velocidade de injeção. A velocidade de injeção de $193 \mu\text{L s}^{-1}$ foi selecionada por apresentar boa sensibilidade e menor desvio padrão entre as replicatas ($\text{RSD} = 2,0 \%$). Em velocidades de injeção superiores, a sensibilidade foi maior, no entanto, o desvio entre as replicatas aumentou consideravelmente ($\text{RSD} = 5,6 \%$).

Para a escolha do volume injetado um parâmetro importante foi ressaltado. Um menor volume injetado seria a melhor escolha. Pois como já relatado na literatura para este analito, quanto maior o volume injetado, menor a frequência analítica (da SILVA, 2012) e com isso maior tempo de análise. Apesar do aumento da corrente de redução registrada com o aumento do volume injetado, a quantidade de $20 \mu\text{L}$ atendeu os requisitos de um menor volume, além de apresentar um baixo desvio padrão entre as replicatas.

Após a otimização dos parâmetros experimentais relacionados ao sistema BIA com detecção amperométrica, os desempenhos dos quatro eletrodos em estudo foram verificados na obtenção de curvas de calibração para peróxido de hidrogênio. Estes estudos foram conduzidos usando o sistema BIA com a aplicação do potencial de $+0,1 \text{ V}$ em função do tempo e injeções de soluções de concentrações crescentes de H_2O_2 : (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 50, (f) 75, (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 500, (k) 700 e (l) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. As Figuras (39, 41, 43 e 45) apresentam os amperogramas obtidos com os diferentes eletrodos e as Figuras 40, 42, 44 e 46, as respectivas curvas de calibração.

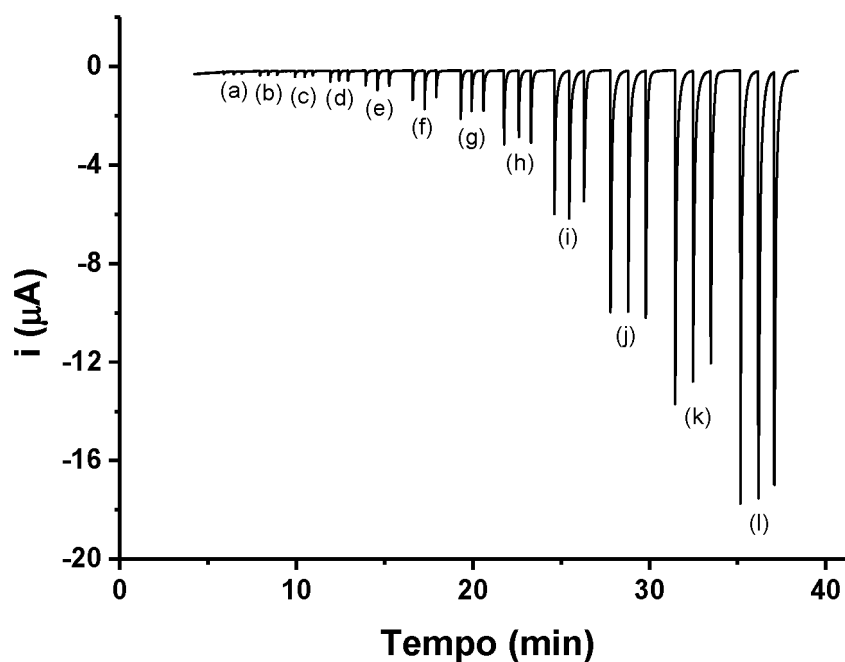


Figura 39 - Amperograma obtido com o eletrodo rGO/AP - ITO acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 : (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 25, (e) 50, (f) 75, (g) 100, (h) 200, (i) 300, (j) 500, (k) 700 e (l) 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Eletrólito: tampão B-R 0,04 mol L^{-1} pH 4,0 (corrigido com KOH + KCl 0,12 mol L^{-1}); potencial aplicado: +0,1V; velocidade de injeção: 193 $\mu\text{L s}^{-1}$; volume injetado: 20 μL ; velocidade de agitação: 1800 rpm.

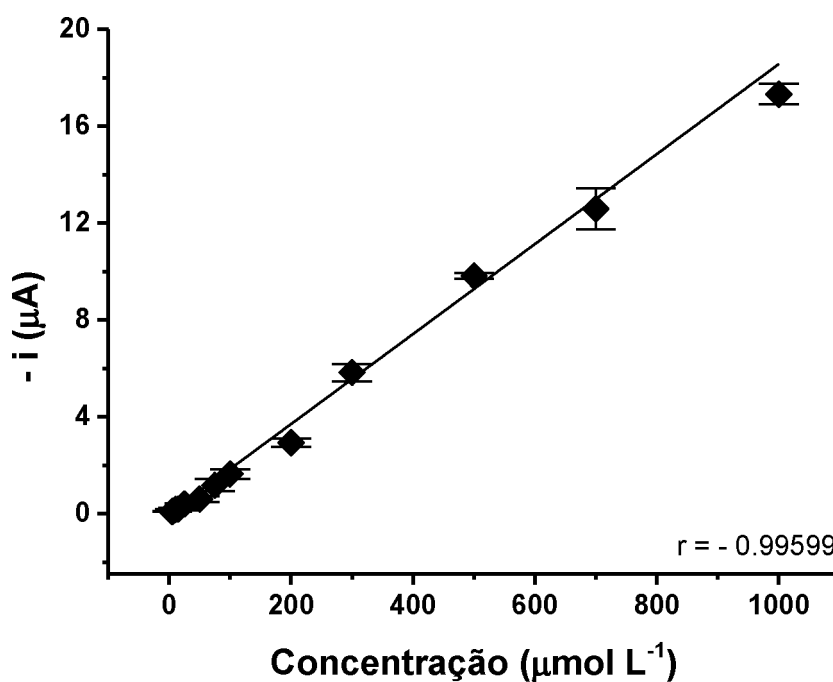


Figura 40 - Curva de calibração obtida com os dados da Figura 39.

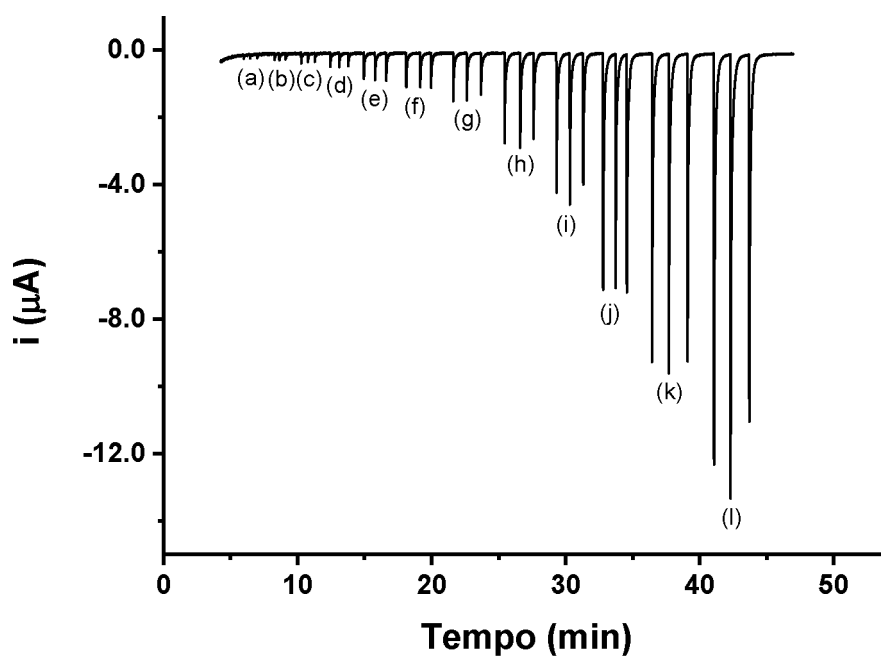


Figura 41 - Amperograma obtido com o eletrodo GO/AP - ITO acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.

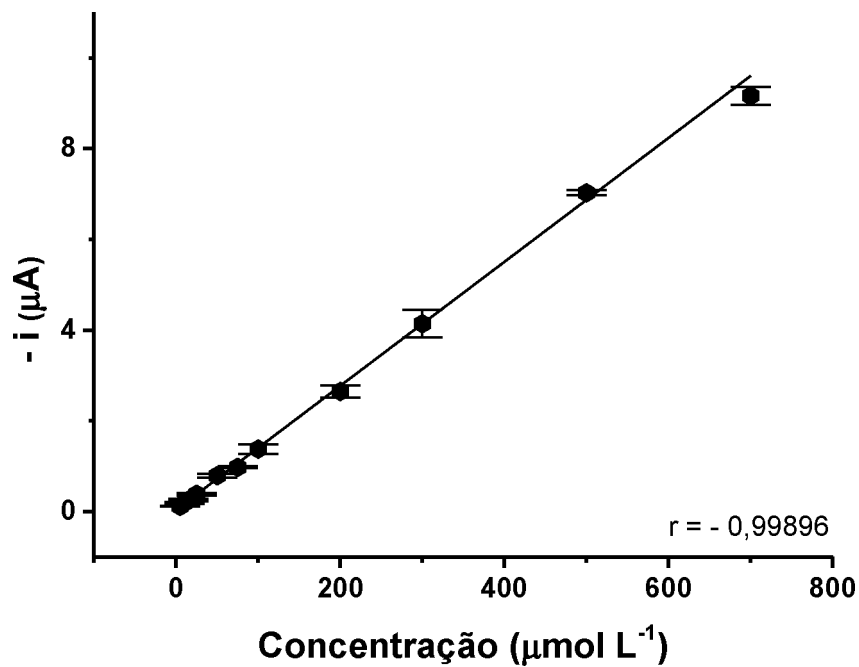


Figura 42 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 41.

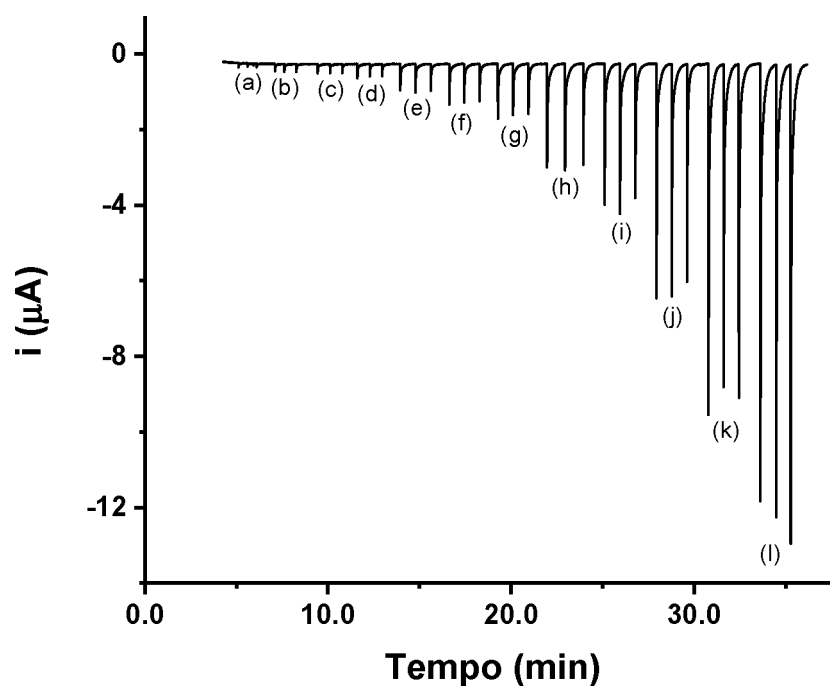


Figura 43 - Amperograma obtido com o eletrodo rGO/AP – PP acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.

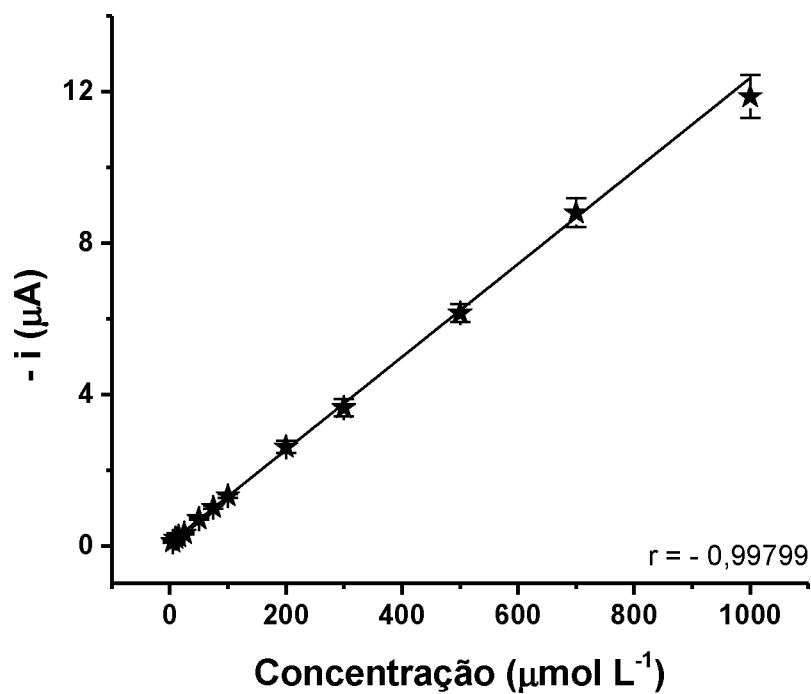


Figura 44 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 43.

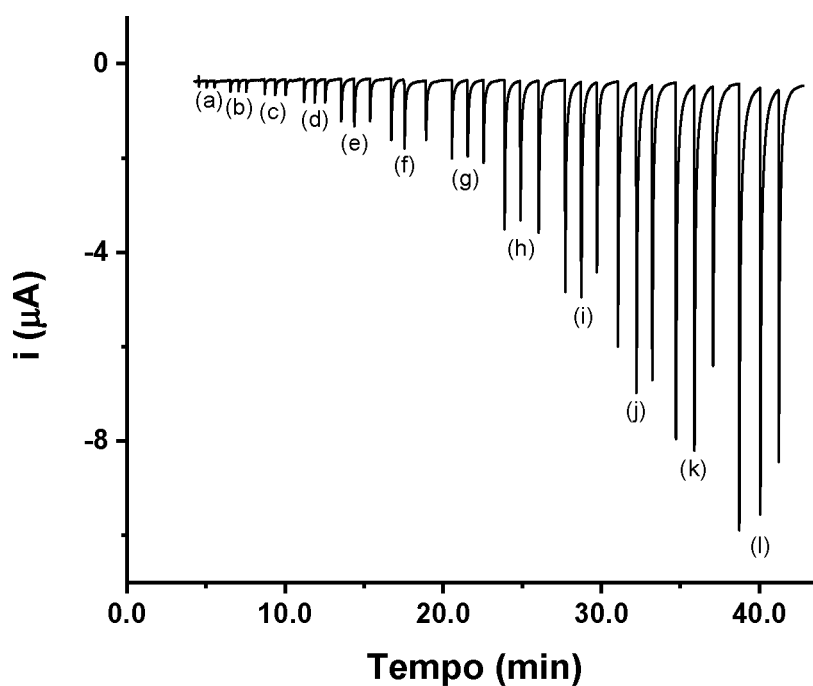


Figura 45 - Amperograma obtido com o eletrodo GO/AP – PP acoplado ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de H_2O_2 . Demais condições idem Figura 39.

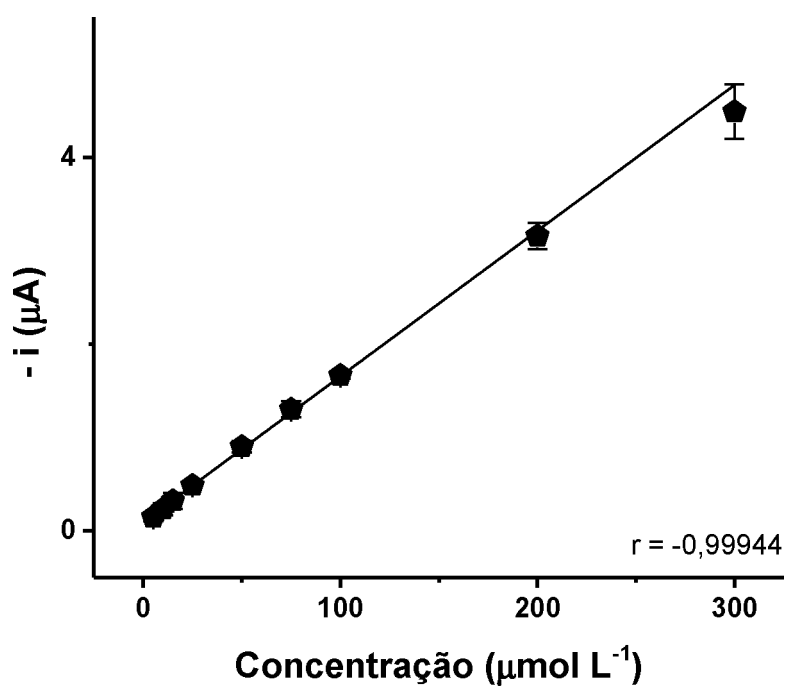


Figura 46 - Curva analítica obtida com os dados obtidos da Figura 45.

As características analíticas obtidas com as curvas de calibração dos respectivos eletrodos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Características analíticas obtidas com os respectivos eletrodos.

Eletrodo	FL (μM)	n	r	a (μA)	b ($\mu\text{A } (\mu\text{M}^{-1})$)	LD (μM)	LQ (μM)
rGO/AP - ITO	5 – 1000	12	0,996	0,0164	-0,0186	0,3	0,9
GO/AP – ITO	5 – 700	11	0,999	-0,0402	-0,0137	0,8	2,6
rGO/AP- PP	5 – 1000	12	0,998	-0,0731	-0,0123	0,2	0,6
GO/AP – PP	5 – 300	9	0,999	-0,0923	-0,0156	0,4	1,4

Onde: FL: faixa linear; n: número de pontos; r: coeficiente de correlação linear da curva; a: coeficiente linear da curva; b: inclinação da curva; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 11, pode-se concluir o seguinte:

- As faixas lineares de resposta para determinação de H_2O_2 foram maiores empregando o modificador rGO/AP sobre ambos os substratos (ITO e PP);
- Os coeficientes de correlação foram similares para todos os eletrodos estudados;
- A sensibilidade obtida para o eletrodo rGO/AP – ITO (-0,0186) foi superior à obtida para o eletrodo rGO/AP- PP (-0,0123). No entanto, LD calculado para o eletrodo rGO/AP- PP foi menor, o que está relacionado com a maior estabilidade da linha base obtida com este eletrodo, no dia em que foi realizada a análise (Fig. 47).

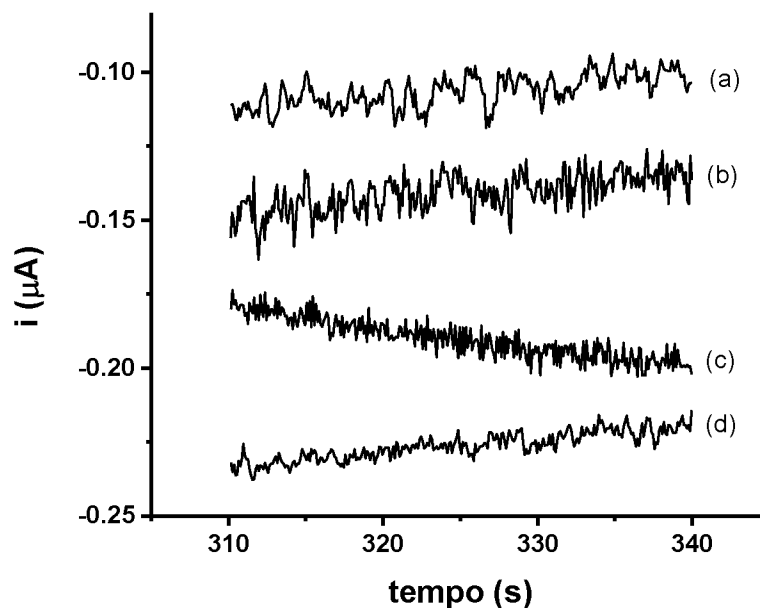


Figura 47 - Sinal registrado para a linha base referente a (a) figura 29 – rGO/AP - ITO, (b) figura 31 – GO/AP – ITO, (c) figura 33 – rGO/AP – PP e (d) figura 35 – GO/AP – PP.

Finalmente pode-se concluir que o PP pode ser usado com sucesso para substituição do ITO na produção de eletrodos modificados com GO e AP. Como o custo de aquisição e de produção do PP é baixo, o material pode ser usado de forma descartável, o que facilita muito os procedimentos de produção dos eletrodos (limpeza de substratos após modificação não serão mais necessários);

O substrato de PP tem grande potencial para ser usado em outros tipos de sensores modificados.

4 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente estudo mostra que substratos condutores obtidos a partir de papel comercialmente disponível (papel pirolisado) oferecem vantagens competitivas em relação aos eletrodos de carbono vítreo tradicionais. Uma dessas vantagens é não precisar de qualquer tipo de limpeza para sua utilização. E uma desvantagem é a sua fragilidade mecânica, frente ao carbono vítreo. De acordo com os resultados aqui apresentados, a incorporação dos eletrodos na célula descrita permite tirar vantagem da espessura reduzida do material de carbono, diminuir a resistência e aumentar a taxa de transferência de carga. Estes resultados fornecem evidências adicionais sobre as vantagens deste material como sensor eletroquímico.

Além disso, foi também demonstrado pela primeira vez que o material de papel pirolisado pode ser utilizado com sucesso na determinação de Zn, Cd e Pb em níveis de traço. Em condições otimizadas e utilizando a formação de filme de bismuto in situ, as correntes de pico anódicas para Zn, Cd e Pb foram linearmente dependentes das suas concentrações nas faixas de 10 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn e de 5 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ Tanto para Cd como Pb. Os limites de detecção foram de 0,26, 0,25 e 0,39 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd e Pb, respectivamente. Estes resultados apontam para a futura aplicação do substrato condutor como sensores descartáveis, para análise no local e estudos envolvendo eletrodos modificados.

Eletrodos de papel pirolisado modificados com nacompósitos de GO/AP e rGO/AP também foram avaliados pela primeira vez e comparados com substratos tradicionalmente utilizados. Dessa forma papel pirolisado com nacompósitos foi testado eletroquimicamente frente ao substrato de ITO modificado da mesma forma. Resultados semelhantes foram obtidos para os testes de estabilidade eletroquímica em voltametria cíclica e pH 4,0 foi a melhor resposta para os quatro eletrodos. Estes foram testados frente a peróxido de hidrogênio para construção de curvas analíticas. Faixas lineares desde 5 até 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram construídas com sucesso. Limites de detecção de até 0,18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram obtidos.

O autor visa continuar este trabalho realizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para entender melhor o comportamento superficial das

modificações frente aos dois substratos, além da aplicação destes eletrodos na quantificação seletiva de peróxido de hidrogênio em amostras reais.

5 - BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. **Anal. Chem.**, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.
- AFONSO, A. S. et al. Simple and rapid fabrication of disposable carbon-based electrochemical cells using an electronic craft cutter for sensor and biosensor applications. **Talanta**, v. 146, p. 381–387, 2016.
- ALFARO, M. A. Q. et al. Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 227–236, 2006.
- ALHARTHI, S. A.; BENAVIDEZ, T. E.; GARCIA, C. D. Ultrathin optically transparent carbon electrodes produced from layers of adsorbed proteins. **Langmuir**, v. 29, n. 10, p. 3320–3327, 2013.
- ALMEIDA, E. S. et al. Organic-resistant screen-printed graphitic electrodes: Application to on-site monitoring of liquid fuels. **Analytica Chimica Acta**, v. 934, p. 1–8, 2016.
- ANASTASIADOU, Z. D. et al. Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV) for the Determination of Ecotoxic Metals, Using a Bismuth-Film Electrode. **Analytical Letters**, v. 44, n. 5, p. 761–777, 2011.
- ANGNES, Lúcio et al. Gold electrodes from recordable CDs. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5503–5506, 2000.
- B. OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 15, p. 4599–4605, 2010.
- BARD, A. J. et al. **Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry**. [s.l.] Wiley New York, 2003
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory , Experiment , and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.
- BENAVIDEZ, T. E.; MARTINEZ-DUARTE, R.; GARCIA, C. D. Analytical methodologies using carbon substrates developed by pyrolysis. **Analytical Methods**, v. 8, n. 21, 2016.
- BRAININA, K. Z. et al. Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 514, n. 2, p. 227–234, 2004.
- BRETT, C.; BRETT, A. Electrochemistry: principles, methods, and applications. **Springer**, p. 427, 1993.
- BRETT, C. M. A. et al. Novel polymer-modified electrodes for batch injection sensors and application to environmental analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 468, n. 1, p. 26–33, 1999.
- BRETT, C. M. A.; ALVES, V. A.; FUNGARO, D. A. Nafion-coated mercury thin film and glassy carbon electrodes for electroanalysis: Characterization by electrochemical impedance. **Electroanalysis**, v. 13, n. 3, p. 212–218, 2001.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric batch injection analysis: Theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow. **Electroanalysis**, v. 7, n. 3, p. 225–229, 1995.

- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; TUGULEA, L. Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 322, n. 3, p. 151–157, 1996a.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; TUGULEA, L. Batch injection analysis with adsorptive stripping voltammetry for the determination of traces of nickel and cobalt. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 639–642, 1996b.
- BRETT, C. M. A.; FUNGARO, D. A. Poly(ester sulphonic acid) coated mercury thin film electrodes: Characterization and application in batch injection analysis stripping voltammetry of heavy metal ions. **Talanta**, v. 50, n. 6, p. 1223–1231, 2000.
- BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, A. R. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. **Journal of the Chemical Society**, n. 1456, p. 1456–1462, 1931.
- BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry : fundamental concepts through to prominent applications. **Chem Soc Rev**, v. 41, n. 21, p. 6944–6976, 2012.
- BUCHANAN, E. B.; SOLETA, D. D. Optimization of instrumental parameters for square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 30, n. 7, p. 459–464, 1983.
- CAI, W. et al. Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 492–500, 2014.
- CANEVARI, T. C. et al. High performance electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 464–470, 2016.
- CHEN, C. et al. 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, p. 339–342, 2013a.
- CHEN, C. et al. Recent advances in electrochemical glucose biosensors. **RSC Advances**, v. 3, n. 14, p. 4473–4491, 2013b.
- CHERT, L.; WANG, J.; ANGNES, L. Batch Injection Analysis with the Rotating Disk Electrode. **Electroanalysis**, v. 3, n. 8, p. 773–776, 1991..
- CHIRIZZI, D. et al. A novel nonenzymatic amperometric hydrogen peroxide sensor based on CuO@Cu₂O nanowires embedded into poly(vinyl alcohol). **Talanta**, v. 147, p. 124–131, 2016.
- CINTI, S. et al. Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. **Analytica Chimica Acta**, v. 919, p. 78–84, 2016.
- DA FONSECA, W. T. **Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, 2016.
- DA SILVA, R. A. B. et al. Batch injection analysis with amperometric detection: application for simultaneous analysis using a single working electrode. **Analytical Methods**, v. 3, n. 12, p. 2804–2808, 2011.
- DANIELE, S. Determination of Heavy Metals in Real Samples By. **Analytica Chimica Acta**, v. 219, p. 19–26, 1989.
- DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de

impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

DE FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S. et al. A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 240, p. 749–756, 2017.

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

DHAHL, T. H. S. et al. A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanogaps as sensing material. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 12, n. 9, p. 1857–1862, 2010.

DIAMOND, D. et al. Multicomponent batch-injection analysis using an array of ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 281, n. 3, p. 629–635, 1993.

DIAS, A. A. et al. Paper-based enzymatic reactors for batch injection analysis of glucose on 3D printed cell coupled with amperometric detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 226, p. 196–203, 2016.

DO SOCORRO MAIA QUINTINO, M. et al. Amperometric determination of acetylsalicylic acid in drugs by batch injection analysis at a copper electrode in alkaline solutions. **Talanta**, v. 58, n. 5, p. 943–949, 2002.

DONATO, A. DE et al. A batch injection analysis system for ascorbic acid determination using amperometric detection on a sessile mercury drop electrode. **Electroanalysis**, v. 11, n. 15, p. 1124–1129, 1999.

DONNER, S. et al. Fabrication of optically transparent carbon electrodes by the pyrolysis of photoresist films: Approach to single-molecule spectroelectrochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 8, p. 2816–2822, 2006.

DORNELLAS, R. M.; FRANCHINI, R. A. A.; AUCELIO, R. Q. Determination of the fungicide picoxystrobin using anodic stripping voltammetry on a metal film modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 97, p. 202–209, 2013.

DOU, Y. et al. Portable detection of clenbuterol using a smartphone-based electrochemical biosensor with electric field-driven acceleration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2016.

DUNGCHAI, W.; CHAILAPAKUL, O.; HENRY, C. S. Use of multiple colorimetric indicators for paper-based microfluidic devices. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, n. 2, p. 227–233, 2010.

DURAN, G. M. et al. Synthesis of CuNP-modified carbon electrodes obtained by pyrolysis of paper. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 227, p. 626–633, 2016.

ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Stripping voltammetry of trace metals at bismuth-film electrodes by batch-injection analysis. **Electroanalysis**, 2010.

ELKADY, A. A. et al. Distribution and assessment of heavy metals in the aquatic environment of Lake Manzala, Egypt. **Ecological Indicators**, v. 58, p. 445–457, 2015.

EL-MAI, H. et al. Determination of ultra-trace amounts of silver in water by differential pulse anodic stripping voltammetry using a new modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 151, p. 14–22, 2016.

FARD, L. A. et al. PdCo porous nanostructures decorated on polypyrrole @ MWCNTs

conductive nanocomposite - Modified glassy carbon electrode as a powerful catalyst for ethanol electrooxidation. **Applied Surface Science**, 2016.

FERNANDES, D. M. et al. Electrochemical impedance study of self-assembled layer-by-layer iron-silicotungstate/poly(ethylenimine) modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 23, p. 7940–7945, 2011.

FERREIRA, A. B. DE H. **Novo dicionário da língua portuguesa**. Nova Fronteira, 1986.

FISCHER, D. J. et al. Amperometric detection in microchip electrophoresis devices: Effect of electrode material and alignment on analytical performance. **Electrophoresis**, v. 30, n. 19, p. 3324–3333, 2009.

FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Combining Alkaline Extraction and in Situ Plated Bismuth Film for Reliable Quantification of Zn in Multivitamin Formulations. **Electroanalysis**, v. 27, n. 7, p. 1616–1624, 2015.

FRADKIN, E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. **Physical Review B**, v. 33, n. 5, p. 3263–3268, 1986.

FREIRE, P. G. et al. Morphology of ZnO nanoparticles bound to carbon nanotubes affects electrocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 223, p. 557–565, 2016.

GARCIA-JARENO, J. J. et al. The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue \rightleftharpoons Everitt's Salt process. **Electrochimica acta**, v. 44, n. 2, p. 395–405, 1998.

GERENT, G. G.; SPINELLI, A. Environmentally-friendly in situ plated bismuth-film electrode for the quantification of the endocrine disruptor parathion in skimmed milk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 157–163, 2016.

GIULIANI, J. G. et al. Development and characterization of carbon based electrodes from pyrolyzed paper for biosensing applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 8–15, 2016.

GOMES, A.; FERNANDES, E.; LIMA, J. L. F. C. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 65, n. 2–3, p. 45–80, 2005.

GONÇALES, V. R. et al. Three-dimensional graphene/carbon nanotubes hybrid composites for exploring interaction between glucose oxidase and carbon based electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 235–242, 2016.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, LTC: Rio de Janeiro, 2008.

HART, J. P. et al. Some Recent Designs and Developments of Screen-Printed Carbon Electrochemical Sensors/Biosensors for Biomedical, Environmental, and Industrial Analyses. **Analytical Letters**, v. 37, n. 5, p. 789–830, 2004.

HU, J. et al. Advances in paper-based point-of-care diagnostics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 54, p. 585–597, 2014.

HUPERT, M. et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10, p. 1940–1949, 2003

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

ITAYA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Method. **Journal of The**

Electrochemical Society, v. 129, n. 7, p. 1498–1500, 1982.

ITAYA, K.; SHOJI, N.; UCHIDA, I. Catalysis of the reduction of molecular oxygen to water at Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 3423–3429, 1984.

JUNE, I.; NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, p. 886–887, 1978.

KARIMI SHERVEDANI, R. et al. Electrochemical determination of Ga(III) through formation of Ga(III)-deferrioxamine B nanostructures on the glassy carbon electrode surface. **Talanta**, v. 149, n. Iii, p. 194–201, 2016.

KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. Amperometric Biosensor for Glutamate Using Prussian Blue-Based “ Artificial Peroxidase ” as a Transducer for Hydrogen Peroxide. **Analytical chemistry** v. 72, n. 7, p. 1720–1723, 2000.

KAVOSI, B. et al. Au nanoparticles/PAMAM dendrimer functionalized wired ethyleneamine–viologen as highly efficient interface for ultra-sensitive α -fetoprotein electrochemical immunosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 59, p. 389–396, 2014.

KHAN, R. et al. Impedimetric immunosensor for detection of cardiovascular disorder risk biomarker. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 52–58, 2016.

KIM, J. et al. Wearable temporary tattoo sensor for real-time trace metal monitoring in human sweat. **Electrochemistry Communications**, v. 51, p. 41–45, 2015.

KINOSHITA, K. **Carbon: electrochemical and physicochemical properties**. 1988.

KOBAYASHI, T. et al. Process for lift-off transfer of pyrolyzed polymer onto low thermal tolerance substrate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 180, p. 8–13, 2013.

KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Stripping Analysis at Bismuth-Based Electrodes. **Current Analytical Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 183–190, 2008.

KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, G.-S.; KIM, S. J. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, n. 2, p. 644–9, 2013.

KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KOWAL, A. Effects of electroplating variables on the voltammetric properties of bismuth deposits plated potentiostatically. **Electroanalysis**, v. 18, n. 17, p. 1649–1657, 2006.

KURALAY, F. et al. Biosensing applications of titanium dioxide coated graphene modified disposable electrodes. **Talanta**, v. 160, p. 325–331, 2016.

LANDAU, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. **Phys. Z. Sowjetunion**, v. 11, p. 26–35, 1937.

LAWRENCE, E.; JACKSON, A. R. W.; JACKSON, J. M. **Longman dictionary of environmental science** Addison Wesley Longman Ltd, , 1998.

LEE, J.; TANG, I.; L. Nonenzymatic Method for the Determination of Hydrogen Peroxide in Atmospheric Samples. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. Ii, p. 2381–2384, 1990.

LEE, S. et al. Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 120–127, 2016.

- LENIART, A. et al. Voltammetric determination of the herbicide propham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 231, p. 54–63, 2016.
- LI, M. et al. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 31–44, 2012.
- LIM, J.-A. et al. Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 37–42, 2009.
- LIU, W. et al. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on vertical NiO nanosheets supported on the graphite sheet. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 749, p. 62–67, 2015.
- LUND, W.; ONSHUS, D. The determination of copper, lead and cadmium in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 86, p. 109–122, 1976.
- MAFA, P. J. et al. Electrochemical co-detection of As(III), Hg(II) and Pb(II) on a bismuth modified exfoliated graphite electrode. **Talanta**, v. 153, p. 99–106, 2016.
- MAKEDONSKI, L.; PEYCHEVA, K.; STANCHEVA, M. Determination of some heavy metal of selected black sea fish species. **Food Control**, p. 6–11, 2015.
- MARDEGAN, A. et al. Optimization of Carbon Electrodes Derived from Epoxy-based Photoresist. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, n. 8, p. B132–B137, 2013.
- MARÍA-HORMIGOS, R. et al. Disposable screen-printed electrode modified with bismuth-PSS composites as high sensitive sensor for cadmium and lead determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 767, p. 114–122, 2016.
- MCCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chem. Rev.**, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008.
- MERKOÇI, A. et al. New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 826–838, 2005.
- MICHOPOULOS, A. et al. Performance of layer-by-layer deposited low dimensional building blocks of graphene-prussian blue onto graphite screen-printed electrodes as sensors for hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 477–484, 2014.
- MIRCESKI, V. et al. Diagnostics of anodic stripping mechanisms under square-wave voltammetry conditions using bismuth film substrates. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 10, p. 4429–4436, 2012.
- MIRCESKI, V. et al. Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 254–260, 2013.
- MOHAMED, H. M. Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 1–11, 2016.
- MONTES, R. H. O. et al. Exploring Multiwalled Carbon Nanotubes for Naproxen Detection. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, p. 1449–1453, 2014.
- MORTON, K. C. et al. Carbon electrode fabrication from pyrolyzed parylene C. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 13, p. 5447–5452, 2011.
- MUKHERJEE, R.; BHUNIA, P.; DE, S. Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 284–

297, 2016.

NAZEER, S.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N.. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. **Ecological indicators**, v. 43, p. 262-270, 2014.

NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná 2009.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NUCHTAVORN, N.; MACKA, M. A novel highly flexible, simple, rapid and low-cost fabrication tool for paper-based microfluidic devices (μ PADs) using technical drawing pens and in-house formulated aqueous inks. **Analytica Chimica Acta**, v. 919, n. December 2014, p. 70–77, 2016.

NUNES, L. M. S.; FARIA, R. C. The influence of the electrodeposition conditions on the electroanalytical performance of the bismuth film electrode for lead determination. **Electroanalysis**, v. 20, n. 20, p. 2259–2263, 2008.

OLDHAM, K. Analytical expressions for the reversible Randles-Sevcik function. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial**, v. 105, p. 373–375, 1979.

OLIVEIRA-BRETT, A M.; BRETT, C. M. A; SILVA, L. A. An impedance study of the adsorption of nucleic acid bases at glassy carbon electrodes. **Bioelectrochemistry**, v. 56, n. 1, p. 33-35, 2002

OLIVEIRA, A. G.; MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Disposable graphite foil based electrodes and their application in pharmaceutical analysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 12, p. 1290–1296, 2010.

OLIVEIRA, G. K. F. et al. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 192, p. 691–697, 2016a.

OLIVEIRA, T. D. C. et al. A batch injection analysis system with square-wave voltammetric detection for fast and simultaneous determination of naphazoline and zinc. **Talanta**, v. 152, p. 308–313, 2016b.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011. v. 48

PACHECO, B. D. et al. Fast batch injection analysis of H₂O₂ using an array of Pt-modified gold microelectrodes obtained from split electronic chips. **Analytica Chimica Acta**, v. 696, n. 1–2, p. 53–58, 2011.

PACHECO, J. G. et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor for ochratoxin A detection in food samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 215, p. 107–112, 2015.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L. L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

PEIERLS, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. **Annales de l'I.H.P.**, v. 5, n. 3, p. 177–222, 1935.

PEREIRA, P. F. et al. Fast and simultaneous determination of nimesulide and paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection on bare boron-

doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 39, p. 41–46, 2013.

PEREIRA, P. F. et al. A simple and fast batch injection analysis method for simultaneous determination of phenazopyridine, sulfamethoxazole, and trimethoprim on boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 87–93, 2016.

PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: A review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1275–1291, 2002.

PRABAKAR, S. J. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of paracetamol by a surface modified cobalt hexacyanoferrate graphite wax composite electrode. **Talanta**, v. 72, n. 5, p. 1818–1827, 2007.

PUMERA, M. et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 954–965, 2010.

QUINTINO, M. S. M. et al. Amperometric quantification of sodium metabisulfite in pharmaceutical formulations utilizing tetra-ruthenated porphyrin film modified electrodes and batch injection analysis. **Talanta**, v. 68, n. 4, p. 1281–1286, 2006.

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513–523, 2004a.

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Bia-amperometric quantification of salbutamol in pharmaceutical products. **Talanta**, v. 62, n. 2, p. 231–236, 2004b.

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Fast BIA-amperometric determination of isoniazid in tablets. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 42, n. 3, p. 400–404, 2006.

RAMANAVIČIUS, A.; RAMANAVIČIENE, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6025–6037, 2006.

RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. part 11.-the current-voltage curves. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 327–338, 1947.

RENEDO, O. D.; ALONSO-LOMILLO, M. A.; MARTÍNEZ, M. J. A. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. **Talanta**, v. 73, n. 2, p. 202–219, 2007.

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

RICHTER, E. M. **Desenvolvimento de metodologia rápida e de baixo custo para o monitoramento de metais pesados em amostras reais de reservatórios hídricos, águas de chuva e em soro sanguíneo**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo 2001.

RICHTER, E. M. et al. Compact disks, a new source for gold electrodes. Application to the quantification of copper by PSA. **Electroanalysis**, v. 13, n. 8–9, p. 760–764, 2001.

RICHTER, E. M. et al. A Compact Batch Injection Analysis Cell for Screen Printed Electrodes: A Portable Electrochemical System for On-site Analysis. **Electroanalysis**, v. 28, n. 8, p. 1856–1859, 2016.

ROSSEINSKY, D. R.; MONK, J. L. Thin layer electrochemistry in a paper matrix: electrochromography of Prussian Blue and two bipyridilium systems. v. 270, p. 473–478,

1989.

RUAN, G. et al. Growth of graphene from food, insects, and waste. **ACS Nano**, v. 5, n. 9, p. 7601–7607, 2011.

SCIDA, K. et al. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 691, n. 1–2, p. 6–17, 2011.

SEKAR, N. C. et al. A paper-based amperometric glucose biosensor developed with Prussian Blue-modified screen-printed electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 204, p. 414–420, 2014.

SEVICK, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 13, p. 349–377, 1948.

SHAHBAZI, Y.; AHMADI, F.; FAKHARI, F. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. **Food Chemistry**, v. 192, p. 1060–1067, 2016.

SHIN, H. J. et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 2009.

SILVA, R. A. **Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho**. 2012. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

SILVA, R. A. B. et al. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 200–204, 2012.

SILVA, R. A. G. et al. Fast and direct determination of mancozeb through batch injection analysis with amperometric detection on boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 733, p. 85–90, 2014.

SILVA, T. A. et al. Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 769, p. 28–34, 2016.

SKINNER, N. G.; HALL, E. A. H. The relevance of an equivalent circuit for polyaniline using immittance spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 63, n. 2, p. 133–145, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de análisis instrumental**. **Mc Graw-Hill/Interamericana de España**, Madrid, 2001.

SOUZA, V. H. R. et al. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016.

SPOOREN, P. F. M. J.; LEKKERKERKER, J. F. F.; VERMES, I. Micral-Test®: a qualitative dipstick test for micro-albuminuria. **Diabetes Research and Clinical Practice**, v. 18, n. 2, p. 83–87, 1992.

STEPHANSEN, D. A. et al. Distribution of metals in fauna, flora and sediments of wet detention ponds and natural shallow lakes. **Ecological Engineering**, v. 66, p. 43–51, 2014.

- STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Maria Valnice B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
- ŠVANCARA, I. et al. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1405-1420, 2010.
- ŠVANCARA, I.; SCHACHL, K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. **Chem. Listy**, v. 93, p. 490-499, 1999.
- ŠVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 294-300, 2013.
- TORMIN, T. F. et al. Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol. **Fuel**, v. 117, p. 952-956, 2014a.
- TORMIN, T. F. et al. Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 93-98, 2014b.
- TORMIN, T. F. et al. Batch-injection stripping voltammetry of zinc at a gold electrode: Application for fuel bioethanol analysis. **Electrochimica Acta**, v. 164, p. 90-96, 2015.
- TSAPLEV, Y. B. Chemiluminescence determination of hydrogen peroxide. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 506-514, 2012.
- TURUNEN, M. et al. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. **Analytica Chimica Acta**, v. 311, n. 1, p. 85-91, 1995.
- VAN DER LINDEN, W. E.; DIEKER, J. W. Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, n. 1, p. 1-24, 1980.
- VASHIST, S. K. et al. Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. **Biotechnology Advances**, v. 29, n. 2, p. 169-188, 2011.
- VASICEK, O.; PAPEZIKOVA, I.; HYRSL, P. Fluorimetric determination of hydrogen peroxide production by the haemocytes of the wax moth *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae). **European Journal of Entomology**, v. 108, n. 3, p. 481-485, 2011.
- WALCARIUS, A.; LUMBERTS, L.; DEROUANE, E. G. Cation determination in aqueous solution using the methyl viologen-doped zeolite-modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v. 7, n. 2, p. 120-128, 1995 .
- WANG, J. et al. Computerized pipettes with programmable dispensation. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, n. 1, p. 171-177, 1992.
- WANG, J. Injection analysis-From flow-injection analysis to batch-injection analysis. **Microchemical Journal**, v. 45, n. 2, p. 219-224, 1992.
- WANG, J. et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218-22, 2000.
- WANG, J. et al. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, n. 1, p. 29-34, 2001.
- WANG, J. Portable electrochemical systems. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 226-232, 2002.

- WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 15–16, p. 1341–1346, 2005.
- WANG, J.; RAYSON, G. D.; TAHA, Z. Batch Injection Analysis Using Fiber-Optic Fluorometric Detection. **Applied Spectroscopy**, v. 46, n. 1, p. 107–110, 1992.
- WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection with potentiometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 252, n. 1–2, p. 215–221, 1991.
- WANG, W. et al. Carbon tape coated with gold film as stickers for bulk fabrication of disposable gold electrodes to detect Cr(VI). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 236, n. Vi, p. 218–225, 2016.
- WONG, R. C.; TSE, H. Y. **Lateral Flow Immunoassay**. Raphael C. ed. [s.l.: s.n.].
- YAMADA, S.; SATO, H. Some Physical Properties of Glassy Carbon. **Nature**, v. 193, p. 261, 1962.
- YOUNG, R. O.; YOUNG, S. R. **The pH Miracle: Balance your Diet, reclaim your health**. [s.l.] Hachette UK, 2008.
- ZAIDI, S. A.; SHIN, J. H. Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors. **Talanta**, v. 149, p. 30–42, 2016.
- ZHANG, J. et al. Electrophoretic deposition of MnO₂-coated carbon nanotubes on a graphite sheet as a flexible electrode for supercapacitors. **Carbon**, v. 50, n. 14, p. 5196–5202, 2012.
- ZHANG, M. et al. Interlocked graphene-Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, p. 1–8, 2015.
- ZHANG, M. et al. Free-standing and flexible graphene papers as disposable non-enzymatic electrochemical sensors. **Bioelectrochemistry**, v. 109, p. 87–94, 2016.
- ZHAO, G. et al. Box-Behnken response surface design for the optimization of electrochemical detection of cadmium by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry on bismuth film/glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 235, p. 67–73, 2016.
- ZHONG, W. S.; REN, T.; ZHAO, L. J.. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 1, p. 46–55, 2016.
- ZHU, L. et al. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 471–477, 2014.
- ZHU, N. et al. Graphene paper doped with chemically compatible Prussian blue nanoparticles as nanohybrid electrocatalyst. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 42, p. 5297–5306, 2013.
- ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007.