

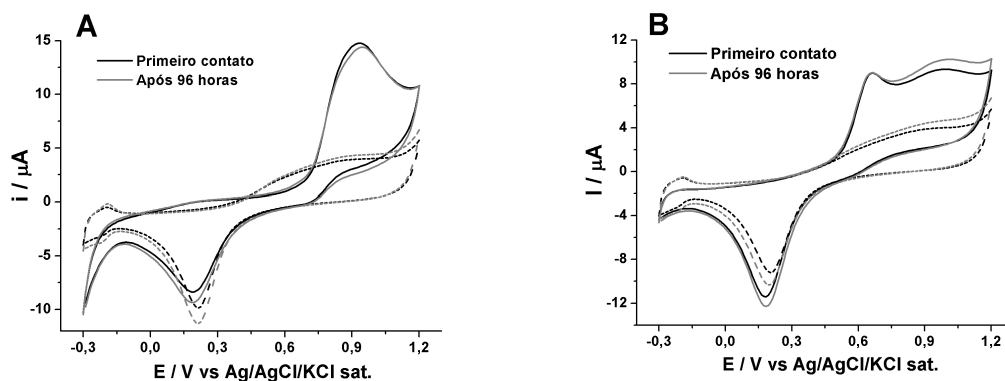


Figura 3.5. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de nitrito de sódio $1,67 \text{ mmol L}^{-1}$ (A) e para uma solução de paracetamol $1,67 \text{ mmol L}^{-1}$ (B) com o ET de platina recoberto lateralmente por filme de PVC em diferentes tempos mergulhados em solução de tampão acetato. EA: Platina; ER: $Ag/AgCl/KCl$ sat.; Linhas sólidas: soluções dos analitos; Linhas tracejadas: respectivos brancos; Eletrólito: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Comparando-se os resultados apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5, observa-se que no primeiro caso existe um aumento da i_{pa} (após 36 h) de 77,3 % para nitrito e 49,9 % para paracetamol, e no segundo caso, um aumento de 2,6 % para nitrito e 9,8 % para paracetamol. Vale ressaltar que o tempo de exposição do eletrodo de platina (recoberto lateralmente com PVC) à solução de tampão de acetato foi em torno de três vezes maior do que o do eletrodo de Pt recoberto com AE. Apesar disto, a variação do sinal de corrente foi aproximadamente cinco vezes menor para o paracetamol e trinta vezes menor para o nitrito. O aumento de sinal de corrente, após a exposição à solução aquosa, sugere o aumento da área do eletrodo, ou seja, a solução entra em contato com o ET de platina, provavelmente, também nas partes laterais do eletrodo (infiltração) e não somente na superfície frontal. Isto pode ser explicado através de características dos materiais utilizados, pois o PVC dissolve-se muito menos na água do que o AE, o que é uma vantagem quando se pretende usar este material como um delimitador da área superficial.

Porém, apesar de o PVC ser mais inerte do que o AE, ele não possui propriedades adesivas satisfatórias com o polietileno da ponteira. Logo, para deixar o ET imobilizado no interior da ponteira e evitar que as soluções aquosas entrem no interior da ponteira ou haja um descolamento, construímos o microdispositivo com o ET

envolto por um filme fino de PVC. Entre este filme e o polietileno da ponteira preenche-se com AE, assim como descrito no procedimento experimental (2.4.1).

3.2.2. Microcélula no suporte de ponteira de micropipeta contendo ET de compósito de grafite

Para a fabricação deste microdispositivo, o ET de compósito de grafite é construído antes dos outros eletrodos, ao contrário do microdispositivo contendo os fios metálicos condutores. Nesta construção, observamos que o compósito condutor de grafite não adere diretamente na superfície interna do polietileno da ponteira, como pode ser observado pela alta resistência e irreprodutibilidade dos voltamogramas cíclicos da Figura 3.6.

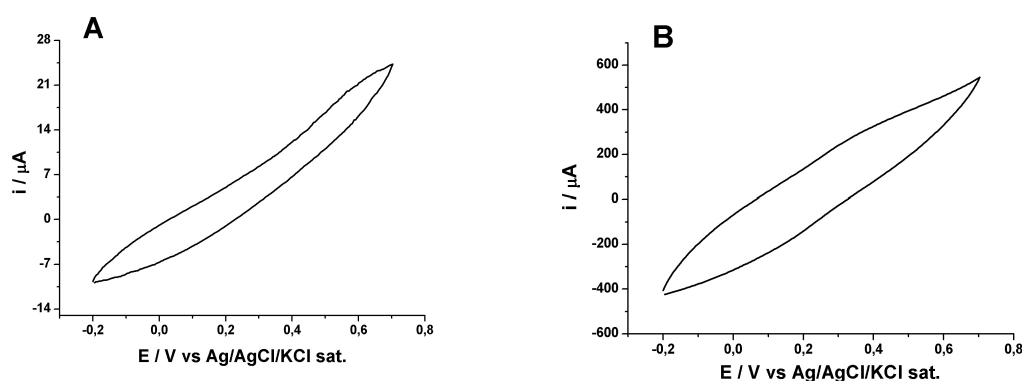


Figura 3.6. Voltamogramas cíclicos de $K_4Fe(CN)_6$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em eletrólito suporte KCl $0,5$ mol L^{-1} com compósito de grafite inserido diretamente no orifício na extremidade da ponteira. ET de compósito de grafite contendo 0,12/0,29/0,59 (A) ou 0,04/0,4/0,56 (B) (fração mássica de AE/Grafite/Ciclohexanona, respectivamente)

Para melhorar a adesividade do compósito de grafite na ponteira, adotamos a estratégia de pincelar o AE (24 h) na superfície interna do orifício da ponteira, antes de introduzir o compósito no mesmo. Deste modo, ocorre uma polimerização simultânea entre AE presente no compósito e o AE previamente pincelado na parede interna da ponteira. Após o tempo de cura, foram obtidos voltamogramas cíclicos de ferrocianeto de potássio com estes dispositivos (Figura 3.7).

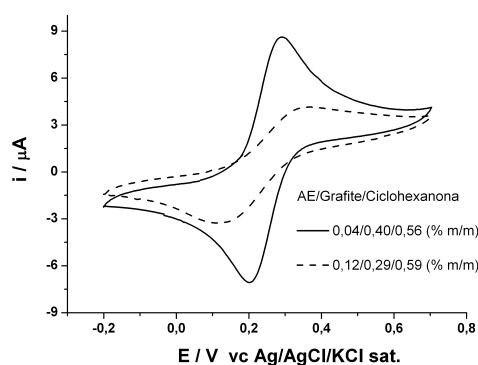


Figura 3.7. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1} com ET de compósito de grafite tendo AE 24 h pincelado nas bordas internas da ponteira. EA: Pt, ER: Ag/AgCl/KCl sat.

Outro estudo realizado está relacionado com a espessura da camada de compósito de grafite. Na Figura 3.8 observa-se que, quanto menor a espessura do compósito de grafite, menor a diferença entre os E_{pc} e E_{pa} , além do aumento nos valores de corrente, indicando, provavelmente, uma menor resistência elétrica do ET. O aumento dessas correntes também pode ser atribuído a um aumento da área eletroativa do ET, pois, quanto mais lixa-se a ponteira (formato cônico), maior o diâmetro do ET.

Vale ressaltar que o tamanho da camada de compósito de grafite influi na resistência à transferência eletrônica na interface eletrodo solução devido a uma menor condutividade do compósito de grafite em relação aos eletrodos metálicos. Como a condutividade elétrica dos últimos é muito maior, o tamanho da camada destes não influencia em nada no perfil dos voltamogramas cíclicos.

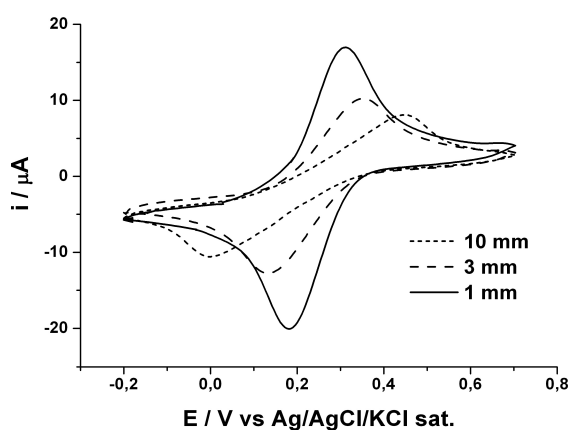


Figura 3.8. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1} com o microdispositivo com diferentes alturas da camada de compósito de grafite. EA: Pt, ER: Ag/AgCl/KCl sat. e ET: Compósito de grafite na composição otimizada

3.3. Caracterização eletroquímica das microcélulas

3.3.1. Avaliação dos EPRs à base de compósitos

A Figura 3.9 apresenta os perfis dos voltamogramas cíclicos para ferrocianeto de potássio em meio de KCl com eletrodos de referência compostos de diferentes materiais. A Tabela 3.4 apresenta os deslocamentos de potencial após 48 min de varredura cíclica (80 voltamogramas a 50 mV s^{-1}).

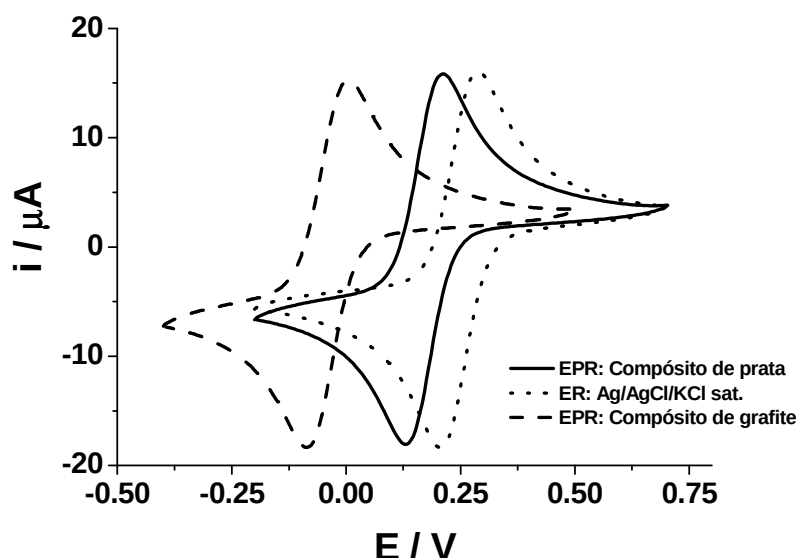


Figura 3.9. Voltamogramas cíclicos de solução de ferrocianeto de potássio $3,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ no eletrólito suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando três diferentes materiais como eletrodo de referência. ET: Carbono Vítreo; EA: Platina; Velocidade: 50 mV s^{-1} .

Tabela 3.4. Deslocamentos dos Epa e Epc referentes ao par $\text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-}$ sobre o ET de Carbono vítreo após 80 voltamogramas cíclicos sucessivos com três diferentes ER (ou EPR). EA: Platina.

Eletrodo de referência	Epc s1*	Epc s80**	ΔE_{pc}	Epa s1*	Epa s80**	ΔE_{pa}
Ag/AgCl/KCl sat.	0,215	0,210	0,005	0,288	0,280	0,008
Compósito de prata	0,137	0,132	0,005	0,220	0,210	0,010
Compósito de grafite	-0,059	-0,078	0,019	0,020	0,005	0,015

*S1: Varredura 1; **S80: Varredura 80.

Pela Figura 3.9, observa-se que os EPR de compósitos de prata e de grafite apresentam um deslocamento no E_{pa} e E_{pc} para regiões mais negativas de aproximadamente 100 mV e 300 mV, respectivamente, em relação ao ER de

Ag/AgCl/KCl sat.. Na Tabela 3.4 observa-se que os três materiais apresentaram pequenos deslocamentos do potencial em direção a potenciais mais negativos no decorrer das medidas, o que é aceitável para análises eletroquímicas. Além disso, a diferença entre os E_{pa} e E_{pc} para cada material manteve-se constante em aproximadamente 75 mV, mostrando uma boa reversibilidade do par ferri/ferro, o que é consequência de uma baixa resistência à transferência eletrônica entre o analito e os eletrodos. Logo, os dois materiais propostos como eletrodo de pseudo-referência (compósito de prata e compósito de grafite) podem ser utilizados para medidas eletroquímicas em substituição ao eletrodo comercial de Ag/AgCl. A vantagem que estes oferecem é a possibilidade de serem arranjados em células mais compactas, para a leitura em volumes menores do que as células eletroquímicas convencionais.

3.3.2. Comparação do desempenho dos EA e EPR à base de compósitos

Nestes estudos, os desvios padrão relativos (DPR) das medidas de corrente de pico de oxidação (i_{pa}) para analitos nos diferentes tampões de estudo para os dois conjuntos eletródicos (EA e EPR de compósito de grafite e prata ou EA e ER comerciais de Platina e Ag/AgCl/KCl sat.) são comparados. A Tabela 3.5 apresenta a comparação destes EPR considerando o parâmetro repetibilidade e a Tabela 3.6 apresenta os EPR comparativos considerando o parâmetro reprodutibilidade.

Considerou-se como repetibilidade os voltamogramas sucessivos do mesmo analito (20 medidas, mas registradas somente de 5 em 5) e reprodutibilidade como sendo 4 conjuntos de medidas distintos do mesmo analito, ou seja, medidas iniciadas em diferentes momentos.

Tabela 3.5. DPR (%) de i_{pa} em voltamogramas sucessivos utilizando o ET de ouro ($d \approx 100 \mu m$) com os ER e EA comerciais (ER/EA com) ou com os EPR de compósito de prata e EA de compósito de grafite na microcélula (ER/EA comp).

Tampão	Nitrito		Dipirona		Dicromato	
	ER/EA com	ER/EA comp	ER/EA com	ER/EA comp	ER/EA com	ER/EA comp
Acetato	0,87	0,52	5,22	5,15	2,08	0,97
Fosfato	2,23	0,58	3,20	1,92	5,85	1,56
Citrato	0,93	0,41	0,88	0,42	3,95	4,36
Borato	0,50	0,35	0,52	0,51	0,19	0,10

Tabela 3.6. DPR (%) de i_{pa} em diferentes conjuntos de voltamogramas utilizando o ET de ouro ($d \approx 100 \mu m$) com os ER e EA comerciais (ER/EA com) ou com os EPR de compósito de prata e EA de compósito de grafite na microcélula (ER/EA micro).

Tampão	Nitrito		Dipirona		Dicromato	
	ER/EA com	ER/EA micro	ER/EA com	ER/EA micro	ER/EA com	ER/EA micro
Acetato	0,27	0,21	2,75	2,49	1,34	1,17
Fosfato	2,65	1,61	5,22	1,86	1,31	0,20
Citrato	0,358	0,28	0,42	0,41	2,16	1,30
Borato	1,79	0,21	0,61	0,51	0,11	0,10

Pelas tabelas 3.5 e 3.6, observa-se que os DPRs de repetibilidade e reprodutibilidade são menores quando o conjunto dos três eletrodos contidos na ponteira (microdispositivo) são utilizados, o que pode ser atribuído a uma menor distância entre os eletrodos e provavelmente a um posicionamento fixo dos 3 eletrodos quando comparados às medidas feitas com os 3 eletrodos separados (sem suporte). Os baixos valores de desvios padrão encontrados indicam que as mudanças de pH e de composição do meio não afetam a repetibilidade e reprodutibilidade de resposta do microdispositivo, sugerindo uma relativa inércia química dos eletrodos de compósitos nos variados tampões de estudo.

3.3.3. Voltamogramas cíclicos em macro e micro volumes

Neste estudo, procurou-se investigar as diferenças nos perfis de voltamogramas cíclicos de soluções de ferrocianeto de potássio em volumes de células convencionais (≈ 5 mL) e micro-células (10-100 μL). A Figura 3.10 apresenta os voltamogramas cíclicos do ferricianeto de potássio em diferentes volumes de análise. A Figura 3.11 apresenta uma curva de calibração para nitrito em um volume de 5 mL e outra em 10 μL .

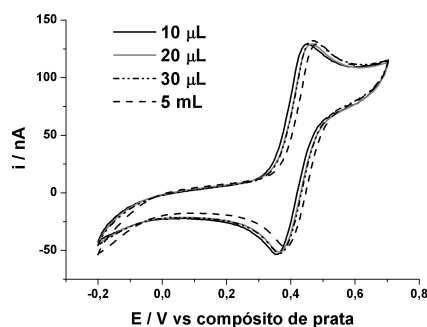


Figura 3.10. Voltamogramas cíclicos obtidos para ferrocianeto de potássio $7,2 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} , sobre ET de ouro ($d = 63 \mu\text{m}$) em diferentes volumes de solução; EA: compósito de grafite e EPR: compósito de prata; Velocidade : 50 mV s^{-1} .

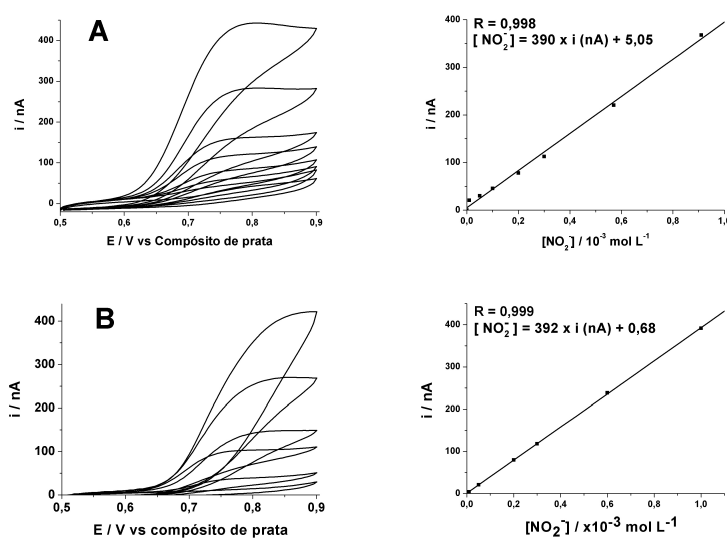


Figura 3.11. Voltamogramas para concentrações crescentes de nitrito em KCl 0,5 mol L^{-1} com suas respectivas curvas de calibração. (A): Volume de medida de 5,0 mL; $[\text{NO}_2^-] = 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,57$ e $0,91 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . (B): Volume de medida de 10 μL ; $[\text{NO}_2^-] = 0; 0,05; 0,2; 0,3; 0,6$ e 1×10^{-3} mol L^{-1} . Microcélula com os eletrodos na extremidade de uma ponteira com ET de ouro ($d = 100 \mu\text{m}$), EA: Compósito de grafite; ER: Compósito de prata; Velocidade : 50 mV s^{-1} .

Na Figura 3.10 observa-se que o perfil dos voltamogramas cíclicos de ferrocianeto de potássio e paracetamol são os mesmos, independente do volume de análise. Com esta microcélula é possível fazer medidas em volumes da ordem de até 3 μL . Além disso, a sensibilidade não é afetada pelo volume de análise, como pode ser observado nas inclinações das retas das curvas de calibração em A (390) e B (392) da Figura 3.11.

A independência do sinal analítico com o volume de análise é um comportamento esperado em medidas voltamétricas, visto que a conversão faradaica do analito de interesse ocorre somente na camada de Nernst, localizada na região interfacial eletrodo/solução e de espessura muito pequena (10 a 100 μm , em condições estacionárias).²⁹

3.3.4. Microcélula contendo ET de ouro em ponteira de micropipeta

3.3.4.1. Estudo da estabilidade de sinal

O microdispositivo contendo ET de ouro apresenta uma alta estabilidade, conforme pode ser observado pelas baixas variações das correntes de pico de oxidação (DPR = 1 %) após aproximadamente 50 minutos de análise (85 varreduras cíclicas a 50 mV s^{-1}), apresentadas na Figura 3.12. Esta estabilidade pode ser atribuída à camada de PVC que contorna a face lateral do ET, produzindo um efetivo isolamento desta face, permitindo que a solução entre em contato com o ET somente pela sua superfície exposta frontalmente. Estes resultados não são possíveis sem o uso do PVC.

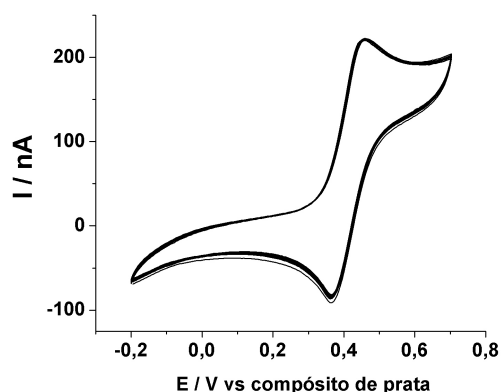


Figura 3.12. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de ferrocianeto de potássio $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com o microdispositivo contendo ET de ouro ($\Phi = 63 \mu\text{m}$). EA: Compósito de grafite; EPR: compósito de prata.

3.3.4.2. Estudos do efeito da velocidade de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura com o ET de ouro ($\Phi \approx 100 \mu\text{m}$) e de ouro comercial são apresentados na Figura 3.13A e 3.13B, respectivamente. Estes resultados mostram que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento na intensidade de corrente. Além disso, observa-se uma corrente muito maior no eletrodo B, correspondente à diferença de área de cada eletrodo.

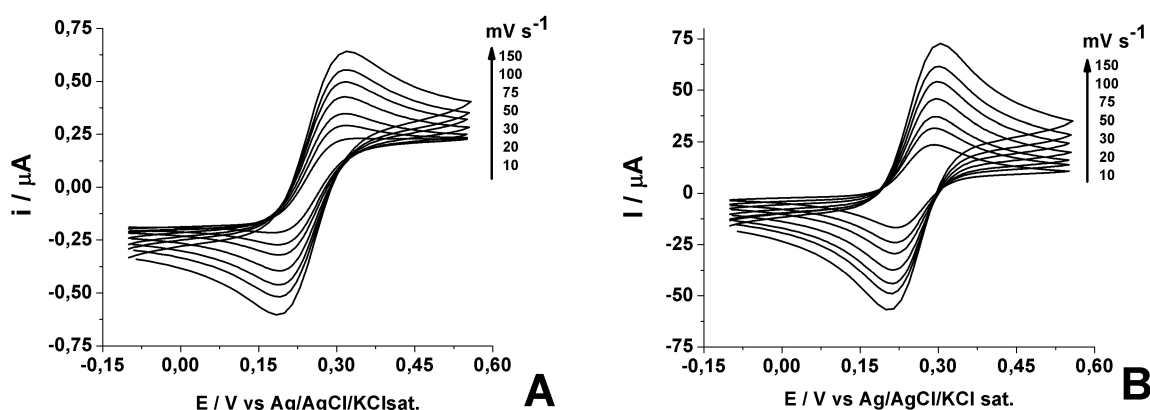


Figura 3.13. Efeito da velocidade de varredura usando a técnica de voltametria cíclica para ferrocianeto de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Eletrodo de ouro posicionado na ponta ($\Phi \approx 100 \mu\text{m}$); (B) Eletrodo de ouro comercial ($\Phi = 3 \text{ mm}$).

Segundo a equação de Randles-Sevcik^{8, 31, 94} (equação 3), existe uma relação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, em sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão.

$$i_p = \pm 2,686 \times 10^5 n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} A \quad \text{Equação 3}$$

Sendo,

i_p – corrente de pico (Ampere).

n – número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional).

A – área do eletrodo (cm^2)

D – coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

C_0 – concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm^{-3})

v – velocidade de varredura (V s^{-1})

No caso dos eletrodos de ouro comercial e do microdispositivo, a variação das correntes de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, indica uma transferência de massa controlada por difusão. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 3.14, que apresenta uma relação linear entre essas duas variáveis, bem como os respectivos índices de correlação e coeficientes angulares. As correntes de pico foram obtidas a partir dos voltamogramas da Figura 3.13.

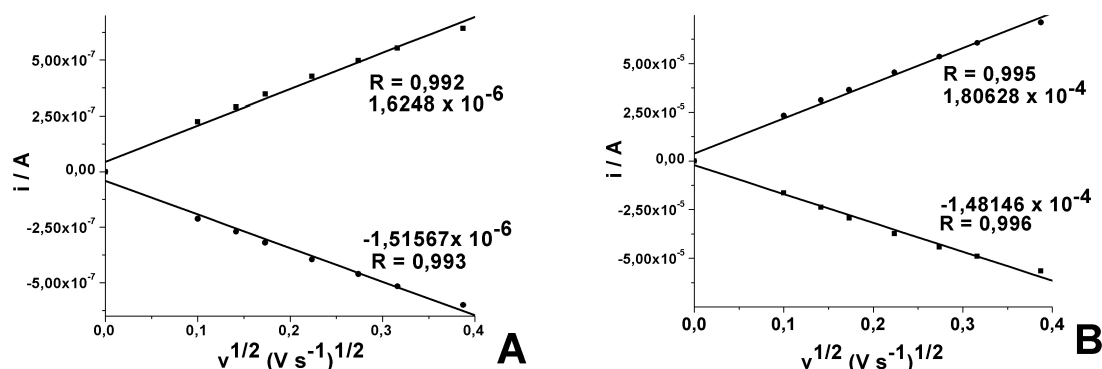


Figura 3.14. Dependência linear das correntes de pico (Amperes) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura $[(V s^{-1})^{1/2}]$ com o ET de ouro ($\Phi \approx 100 \mu m$) (A) e ET de ouro comercial ($\Phi \approx 3 mm$) (B).

Se rearranjarmos a equação de Randles-Sevcik, isolando-se a área na equação 3 (equação 4), podemos obter informações a respeito da área efetiva do eletrodo.

$$A = \frac{ip}{v^{1/2}} \times \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0} \quad \text{Equação 4}$$

Observe que o primeiro termo da equação se refere ao coeficiente angular das retas obtidas em 3.14A e 3.14B $[Amp\acute{e}res / (V s^{-1})^{1/2}]$. As outras variáveis são: $n = 1$, $C_0 = 5 \times 10^{-6} mol cm^{-3}$, e o coeficiente de difusão do ferrocianeto de potássio em meio de KCl 0,5 mol L^{-1} , que é igual a $6,39 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ ⁹⁵. Conforme pode ser observado na Figura 3.14, o coeficiente angular (das correntes de pico anódicas) do ET de ouro ($\Phi \approx 100 \mu m$) é de $1,6248 \times 10^{-6}$ e do eletrodo de ouro comercial é de $1,8063 \times 10^{-4}$.

Desenvolvendo-se as equações, chegamos a um valor de área efetiva do ET de ouro ($d \approx 100 \mu m$) de $4,786 \times 10^{-4} cm^2$ e para o ET de ouro comercial de $5,321 \times 10^{-2} cm^2$. Estes valores demonstram uma área efetiva 111 vezes menor do ET de ouro da

microcélula em relação ao eletrodo comercial. Podemos também representar estas diferenças em função do raio efetivo de cada eletrodo, utilizando a fórmula da área da circunferência ($A = \pi.R^2$). Obteve-se então um raio efetivo de 123 μm para o eletrodo de ouro da microcélula e 1,3 mm para o eletrodo de ouro comercial.

Como foi mencionado no procedimento experimental, alguns microdispositivos contendo ouro como ET foram construídos cortando-se uma fina chapa de ouro manualmente. Logo, nem todos os microdispositivos utilizados neste trabalho podem apresentar estes valores de área.

3.3.4.3. Uso da microcélula em FIA

Além da proposta de se construir um dispositivo para a análise de volumes reduzidos de soluções de interesse, investigou-se também o uso deste dispositivo como detector em sistemas de fluxo, como mostra a Figura 3.15.

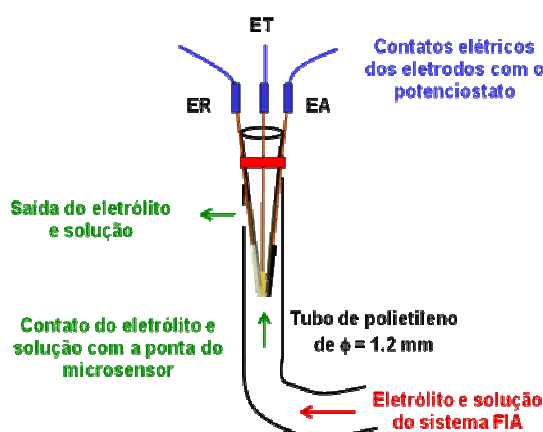


Figura 3.15. Esquema representativo da adaptação da microcélula em sistemas FIA.

O uso destes microdispositivos como detector em FIA pode facilitar a implementação do sistema, visto que dispensa a confecção de compartimentos específicos para o posicionamento dos eletrodos, uma vez que o microdispositivo já contém os três eletrodos fixos na superfície do suporte de ponteira de micropipeta.

Além dessas vantagens, o microdispositivo pode também corrigir o problema do volume morto, que é freqüentemente encontrado em células maiores (construídas para o posicionamento dos eletrodos). O volume morto não afeta a resposta da análise, e representa o volume de solução que entra na célula, fora da região dos eletrodos (oriundo do volume repellido do fluxo que vai de encontro na superfície do eletrodo de

trabalho em células “wall-jet”). Como o microdispositivo já se encontra na tubulação do sistema FIA, o fluxo de solução repellido pela superfície do microdispositivo (de área reduzida) é bem menor, e o fluxo contínuo rapidamente o expulsa da tubulação, na saída localizada acima dos eletrodos do microdispositivo. Logo, o volume efetivo nesta microcélula é bem maior.

Em sistemas FIA, observa-se uma boa estabilidade da resposta do sensor através do pequeno DPR encontrado nas medidas de repetibilidade (1,92 %) apresentados na Figura 3.16 e pelos ótimos índices de correlação (R) encontrados nos amperogramas de múltiplos pulsos para concentrações crescentes de ferrocianeto de potássio (Figura 3.17). Logo, nota-se a viabilidade da inserção destes microdispositivos nesses sistemas.

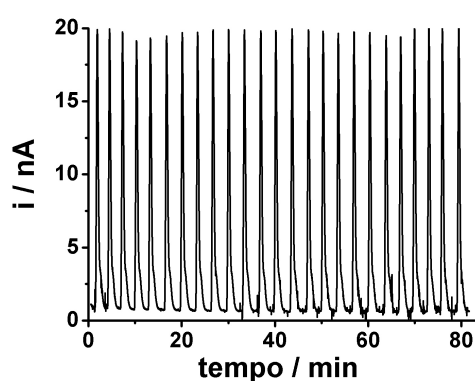


Figura 3.16. Amperograma obtido para sucessivas injeções de uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em sistema FIA de linha única. Solução transportadora: KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial aplicado: $+0,6 \text{ V}$. Fluxo de $0,35 \text{ mL min}^{-1}$. Microcélula contendo ET de ouro ($\Phi \approx 63 \mu\text{m}$), EA de compósito de grafite e EPR de compósito de prata.

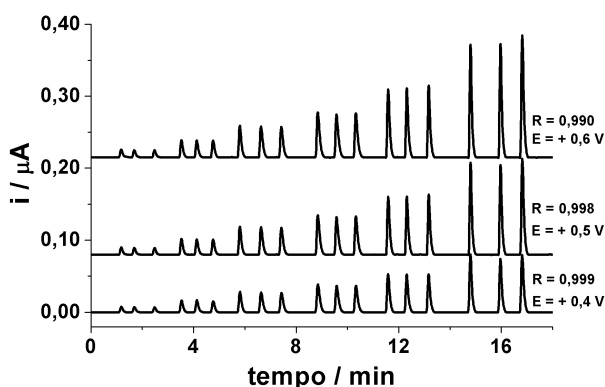


Figura 3.17. Amperogramas obtidos para injeção de soluções de concentração crescente de $K_4Fe(CN)_6$ ($0,04, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Eletrólito: KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Vazão: $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Microdispositivo contendo ET de ouro ($\Phi \approx 63 \mu\text{m}$), EA de compósito de grafite e EPR de Compósito de prata.

3.3.5. Microcélula contendo ET de compósito de grafite em ponteira de micropipeta

3.3.5.1. Estudo da estabilidade

A estabilidade do eletrodo de compósito de grafite foi testada através de sucessivas medidas por VC usando ferrocianeto de potássio em meio de cloreto de potássio (Figura 3.18). Na Figura 3.19 apresentamos os sinais sobrepostos para 5 eletrodos diferentes de compósito de grafite fabricados usando o mesmo procedimento.

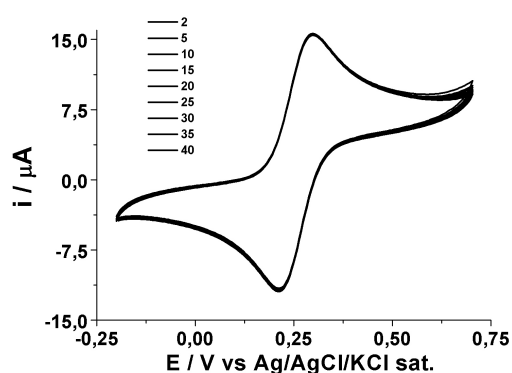


Figura 3.18. Voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos para uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com um ET de compósito de grafite, EA de Platina e ER de $Ag/AgCl/KCl$ sat. Varredura 2 a 40. Velocidade de varredura : 50 mV s^{-1} .

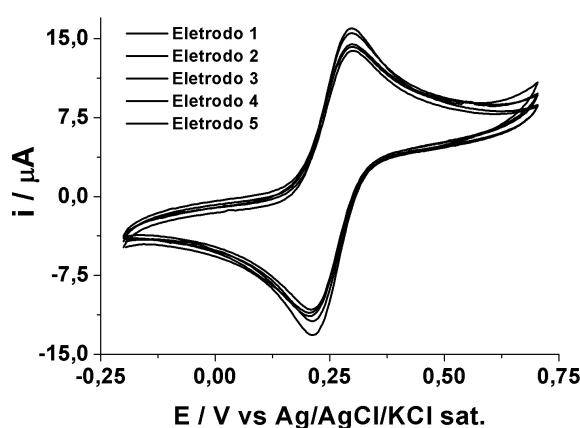


Figura 3.19. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com cinco diferentes ET de compósito de grafite. EA: Pt, ER: $Ag/AgCl/KCl$ sat. Velocidade de varredura : 50 mV s^{-1} .

Na Figura 3.19, observa-se um pequeno DPR para as medidas de I_{pa} e I_{pc} (3,97 %), o que indica que o procedimento de construção dos microdispositivos é uniforme. O DPR das medidas de i_{pa} e i_{pc} para medidas sucessivas (Figura 3.18) também apresentou um pequeno desvio padrão (1,82 %), o que mostra uma alta estabilidade eletroquímica de cada ET.

Outra investigação foi a avaliação do desempenho destes microdispositivos em diferentes técnicas e condições da solução aquosa. Primeiramente, realizou-se uma curva de calibração para ferrocianeto de potássio realizada em NaOH 0,1 mol L⁻¹ (pH 11) usando a técnica de cronoamperometria (Figura 3.20).

Posteriormente, realizou-se uma curva de calibração para Cd²⁺ e Pb²⁺ na presença de Bi²⁺ em meio de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7) com a técnica voltametria de onda quadrada com agitação magnética na etapa de pré-concentração (célula em “batch”) (Figura 3.21). Nesta técnica, tem-se a formação de um filme de bismuto “in situ” sobre o substrato de carbono e a eletrodeposição dos metais alvo sobre e o filme, durante a aplicação de um potencial de deposição (em torno de - 1,0 V) num intervalo de tempo fixo (tempo de deposição). Após a etapa de eletrodeposição (pré-concentração eletroquímica), ocorre a redissolução dos metais Pb e Cd depositados (“stripping”), a qual é feita por voltametria anódica por onda quadrada, ou seja, com a varredura de potencial executada em direção a potenciais mais positivos. Um potencial de condicionamento (ao redor de 0 V) é usado para remover os metais alvo e o bismuto, entre uma varredura e outra.^{41, 96} A existência da etapa de eletrodeposição anterior à etapa de determinação permite o aumento da sensibilidade e a diminuição dos limites de detecção, devido à concentração das espécies eletroativas nas proximidades do ET.

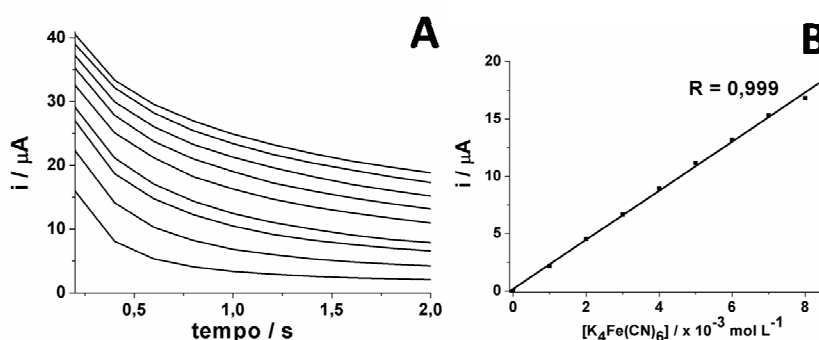


Figura 3.20. Cronoamperogramas para soluções de concentrações crescentes de ferrocianeto de potássio (1 a 8×10^{-3} mol L⁻¹) em meio de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (A) com sua respectiva curva de calibração (B). Potencial aplicado: +0,4 V por 2 segundos (vs composto de prata). EA: Compósito de grafite e EPR: Compósito de prata.

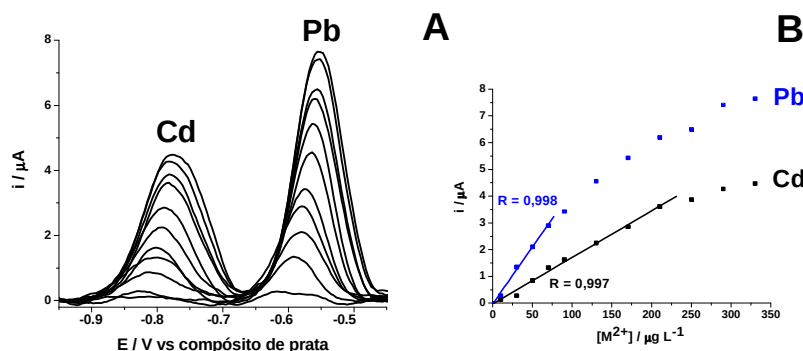


Figura 3.21. Voltamogramas obtidos com a técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7) e 1 mg L^{-1} de Bi^{2+} para concentrações crescentes de Cd^{2+} e Pb^{2+} (10, 30, 50, 70, 90, 130, 170, 210, 250, 290 e $330 \mu\text{g L}^{-1}$) (A) e suas respectivas curvas de calibração (B); Potencial de pré-tratamento: 0 V por 60 s; Potencial de deposição: -1,1 V por 90 s; Frequência: 25 Hz; Amplitude: 40 mV; Incremento de potencial: 4 mV. EPR de compósito de grafite.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.20 e 3.21 demonstram que o microdispositivo tem um comportamento estável. As curvas de calibração possuem boa linearidade (aproximadamente até $75 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb e até $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd) e pequenos desvios no potencial de pico, o que demonstra que o EPR de compósito de prata apresenta boa estabilidade. Desta forma, podemos concluir que este dispositivo é estável em vários meios aquosos (soluções ácidas e básicas), mostrando a versatilidade dos materiais compósitos, em função de uma inércia química.

3.3.5.2. Comportamento eletroquímico de ferrocianeto de potássio sobre diferentes ET de carbono

Na Figura 3.22, tem-se a comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de ferrocianeto de potássio usando o compósito de grafite ($\phi = 1,4 \text{ mm}$), carbono vítreo ($\phi = 3,0 \text{ mm}$) e pasta de carbono ($\phi = 2,0 \text{ mm}$). Observamos uma i_{pa} de $14,2 \mu\text{A}$ para o ET de compósito de grafite, $34,2 \mu\text{A}$ para o eletrodo de carbono vítreo e $42,3 \mu\text{A}$ para o ET de pasta de carbono. O ET de compósito de grafite e o ET de carbono vítreo apresentaram resultados semelhantes em relação a ΔE_p , que foi aproximadamente 80 mV). Já o eletrodo de pasta de carbono apresentou maior

sensibilidade, além de uma maior resistência ($\Delta E_p = 180$ mV), devido, provavelmente, à sua maior área superficial.

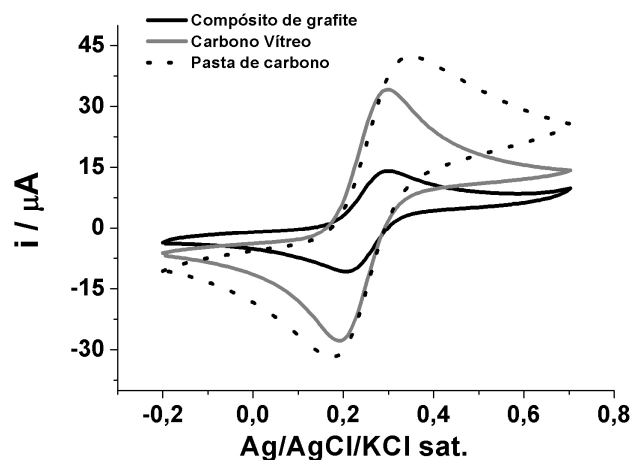


Figura 3.22. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de $K_4Fe(CN)_6$ 5×10^{-3} mol L^{-1} em eletrólito suporte KCl $0,5$ mol L^{-1} . ET: Compósito de grafite, carbono vítreo ou pasta de carbono; EA: Platina; ER: Ag/AgCl/KCl sat.. Velocidade : 50 mV s^{-1} .

3.3.5.3. Avaliação da área efetiva do ET de compósito de grafite

Este estudo torna-se bastante importante no estudo de compósitos, por se tratar de um eletrodo composto de uma mistura de diferentes materiais. Este estudo foi feito utilizando-se a equação de Randles Sevcik, onde a razão linear no gráfico da I_{pc} e I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura é utilizado no cálculo da área efetiva do eletrodo. Na Figura 3.23 são apresentados os voltamogramas cíclicos de soluções de ferricianeto de potássio e as suas respectivas i_{pa} e i_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

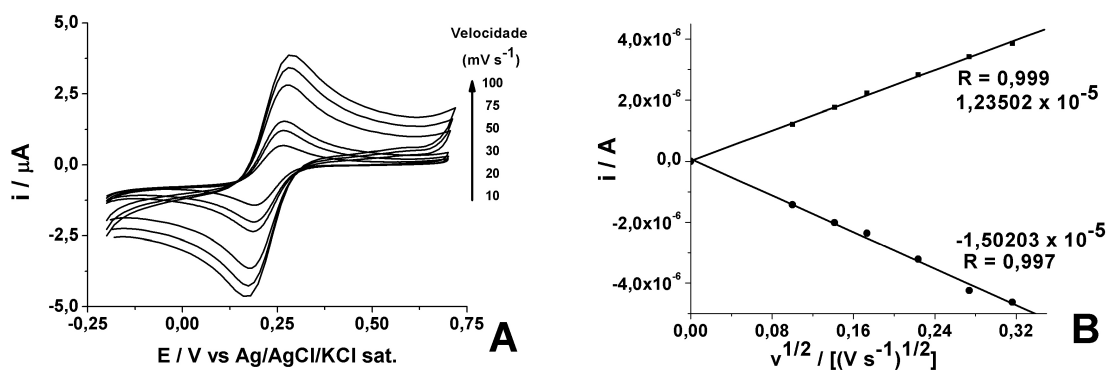


Figura 3.23. Voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução de ferricianeto de potássio 1×10^{-3} mol L^{-1} em KCl $0,1$ mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura

com o ET de compósito de grafite e adesivo epóxi (composição otimizada) (A) com suas respectivas I_{pa} e I_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (B).

Como já foi descrito anteriormente (Item 3.3.4.2), com a equação de Randles-Sevcik é possível encontrar a área efetiva do eletrodo de compósito de grafite e adesivo epóxi (equação 4). Os dados para o desenvolvimento desta equação são: $n = 1$, $D = 7,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁹⁵, $C_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e o coeficiente angular é -1,50203. A área efetiva do compósito de grafite e adesivo epóxi encontrada foi de $0,0202 \text{ cm}^2$.

Na Figura 3.24 é apresentada uma imagem (ampliada cinco vezes) da superfície do ET de compósito de grafite e adesivo epóxi. Nesta imagem é possível encontrar o diâmetro geométrico, que foi de $696 \mu\text{m}$. Logo, o raio geométrico sendo a metade do diâmetro, encontramos o valor de $348 \mu\text{m}$. Através da equação da área da circunferência ($A = \pi \cdot r^2$), encontramos um valor da área geométrica igual a $0,0381 \text{ cm}^2$.



Figura 3.24. Imagem ampliada cinco vezes do microdispositivo contendo ET de compósito de grafite na composição otimizada (circunferência interna). A circunferência externa é a ponteira de micropipeta.

Avaliando a composição do compósito após a cura (desprezando a massa do solvente), esperaríamos uma área efetiva de 77% (v/v). Fazendo-se uma razão entre área efetiva e área geométrica, chegamos a um valor de 0,53, o que sugere que 53 % da superfície deste eletrodo de compósito de grafite e adesivo epóxi é composta pelo componente responsável pela transferência eletrônica nas medidas voltamétricas, ou seja, o grafite. Como o valor calculado é menor do que o esperado, concluímos que a polimerização da resina epóxi e da poliaminoamida (componentes do adesivo epóxi) resultou em um produto de volume maior do que o dos componentes iniciais, ou a quantidade de grafite exposto é menor.

Esses resultados estão de acordo com Ramirez-Garcia et al,⁸⁵ onde, com a mesma equação (Equação 4), encontraram uma razão área efetiva/área geométrica de 35

% para um compósito de grafite com uma resina epóxi M 73 % (v/v). Em outro trabalho publicado pelo mesmo autor⁷⁹, encontraram uma razão área efetiva/área geométrica de 60 %, equivalente a um compósito de grafite com uma resina epóxi Araldite-PY302-2/HY943 60 % (v/v, correspondente a Grafite/AE). Neste último, encontrou-se uma área efetiva igual à área efetiva esperada. Em todos esses exemplos, observa-se que as áreas efetivas reais e esperadas estão relacionadas com características da resina utilizada. Comportamento oposto é observado em eletrodos de pasta de carbono e carbono vítreo.

3.3.6. Célula microfluídica (3 eletrodos de compósito no microcanal)

O planejamento da célula microfluídica sugerida neste trabalho, contendo os três eletrodos em microcanais, foi baseado em um procedimento alternativo de microfabricação proposto em 2003 por Daniel e Gutz²³. Eles demonstraram a possibilidade de construção de eletrodos de ouro (obtidos a partir de CD-Rs¹⁰) de diferentes dimensões utilizando a transferência, por aquecimento, de toner sobre o ouro e posterior corrosão do metal exposto com solução oxidante (KI/I₂). A remoção do toner usado como máscara resulta no eletrodo antes desenhado em software gráfico. Os eletrodos de ouro produzidos por este procedimento são posteriormente inseridos em microcanais com espessura de alguns micrometros (~20), com o posicionamento dos eletrodos de referência e auxiliar externamente a microcélula.

Em um trabalho recém publicado pelo nosso grupo de pesquisa⁹⁷, utilizando uma célula similar à proposta por Daniel e Gutz, demonstramos um alto ganho de sensibilidade em função da diminuição da resistência por queda ôhmica. Este comportamento é proporcionado pela substituição dos ER e EA externos pelos EPR e EA de compósitos de prata e grafite, respectivamente, posicionados no interior do microcanal, ou seja, próximos ao ET de ouro.

3.3.6.1. Estudos de estabilidade de sinal

Para demonstrar a potencialidade da célula microfluídica com a inserção dos três eletrodos de compósito no interior do microcanal, uma opção foi trabalhar com a análise de metais pesados usando o compósito de grafite como base para formação “in situ” de um filme de bismuto, conforme relatado na literatura^{40, 41}. Os resultados obtidos com a

técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada com esta célula microfluídica são apresentadas na Figura 3.25.

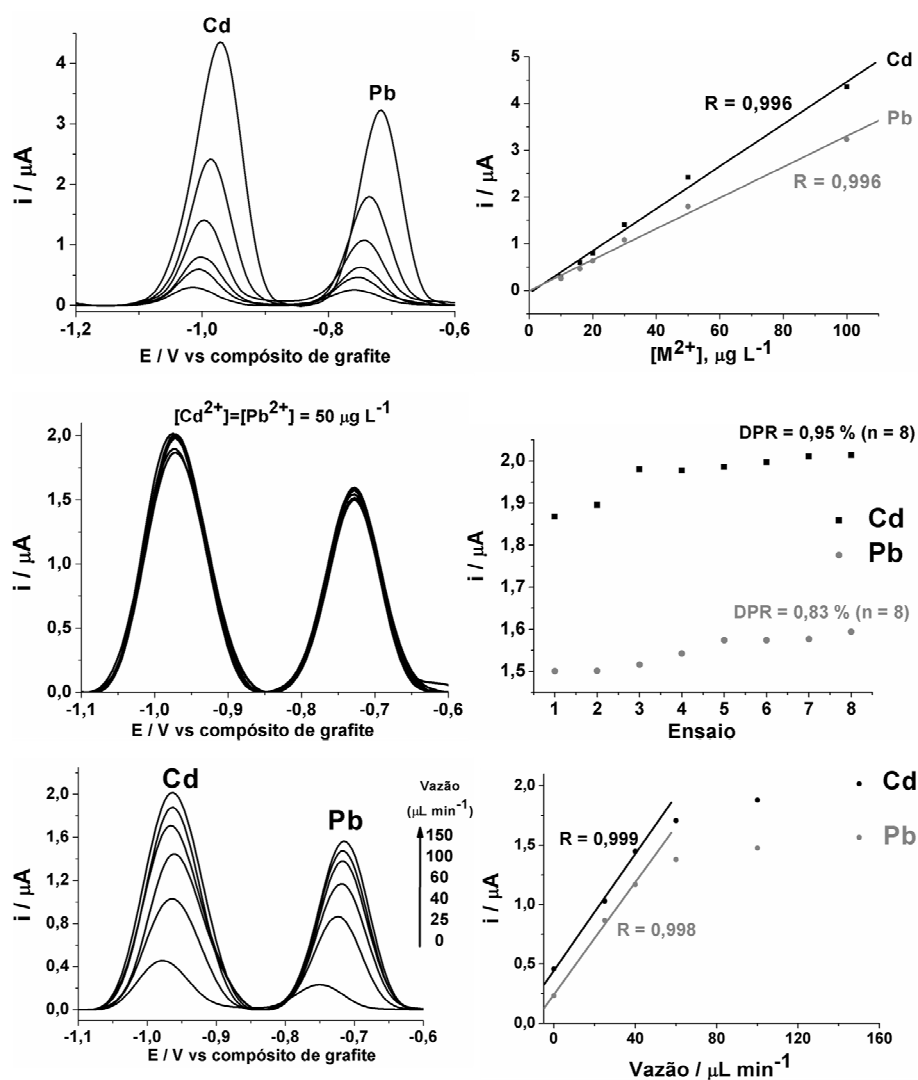


Figura 3.25. Sinais obtidos usando a técnica de redissolução voltamétrica por onda quadrada em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,7 e de Bi^{2+} 1 mg L^{-1} ; Potencial de pré-tratamento: 0 V; Potencial de deposição: -1,4 V por 180 s; Frequência: 50 Hz; Amplitude: 40 mV; Incremento de potencial 4 mV; Vazão (A e B) de $60 \mu\text{L min}^{-1}$; (A) Voltamogramas para concentrações crescentes de cádmio e chumbo (10, 16, 20, 30, 50 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$); (B) Voltamogramas para análises sucessivas de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} ; (C) Voltamogramas obtidos para análises de uma solução contendo $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos os metais sob diferentes vazões da solução amostra. As curvas à direita representam as correntes de pico em função do respectivo parâmetro estudado.

Os resultados obtidos com a célula microfluídica foram satisfatórios. A célula apresentou boa estabilidade, com um baixo desvio padrão relativo para medidas de repetibilidade (Figura 3.25B) e para o deslocamento do potencial de pico (máximo de 10 mV) para os dois analitos, comprovando que o EPR de compósito de grafite em meio de tampão acetato (pH 4,7) mantém um potencial constante em função do tempo. Observou-se também uma linearidade satisfatória entre a corrente adquirida e a concentração dos analitos estudados, conforme o índice de correlação calculado (Figura 3.25A). Pelos resultados apresentados na Figura 3.25C, observamos que a célula mostrou-se robusta o suficiente para trabalhar em diferentes vazões da solução de análise e que a sensibilidade da célula é máxima a uma vazão de próxima a $60 \mu\text{L min}^{-1}$.

Ao contrário da microcélula contendo ET de compósito de grafite, esta não necessitou da etapa de pincelamento do adesivo epóxi nas bordas internas do suporte. Isto demonstra que o adesivo epóxi do compósito possui uma adesividade melhor em superfícies de policarbonato (do CD-R) do que de polipropileno (da ponteira).

Comparando os resultados obtidos com a célula microfluídica aos obtidos com uma célula de camada delgada convencional ⁹⁸, pode-se afirmar que a sensibilidade de ambas é semelhante, porém, a vazão usada na célula convencional para atingir tal condição deve ser superior a $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. Isto demonstrou que o uso da microcélula permite uma economia de reagentes e amostras na ordem de 50 vezes (vazão de $60 \mu\text{L min}^{-1}$), com diminuição na geração de resíduos na mesma magnitude. Esta performance equivalente ocorre devido à alta velocidade com que a solução atravessa o microcanal, devido às dimensões reduzidas do mesmo (altura de $\sim 22 \mu\text{m}$).

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a utilização de materiais baratos e/ou reaproveitáveis é viável para a construção de micro-células eletroquímicas com desempenho comparável à células convencionais. Materiais como polycarbonato (de CD-R), ponteiros de micropipetas, PVC (de tubulações), Araldite[®], fios de cobre, compósitos de grafite e prata, fios de ouro e de platina foram utilizados.

Os compósitos desenvolvidos de grafite e Araldite[®] na presença de ciclohexanona se mostraram úteis para a utilização como um adesivo condutor e como material para EPR, EA e ET. Estes materiais apresentaram uma durabilidade apreciável quando utilizados após o seu tempo de cura, mas limitada quando armazenados (antes da cura), além de uma boa resistência mecânica, em comparação aos adesivos condutores comerciais. As microcélulas que utilizaram este material como ET apresentaram repetibilidade e reprodutibilidade nas medidas.

Nas microcélulas construídas em ponteiros de micropipetas contendo ET de fio de ouro, um melhor desempenho foi obtido quando o metal era previamente mergulhado (recoberto) em PVC. Nas microcélulas contendo ET de compósito de grafite observou-se uma melhora significativa quando as bordas internas da ponteira eram previamente pinceladas com AE. Esta configuração de micro-célula permite análises em volumes reduzidos de até 3 μ L, com a obtenção de resultados semelhantes aos obtidos com células consideradas convencionais (~5mL).

Nas microcélulas onde os três eletrodos são inseridos em um microcanal (microfluídicas) é possível fazer análises com um desempenho comparável à de células em fluxo convencionais, mas com um gasto de reagentes cerca de 50 vezes menor. Além disso, o posicionamento próximo dos eletrodos no interior do microcanal diminui consideravelmente a resistência entre os eletrodos. Estas células apresentaram boa reprodutibilidade e repetibilidade de sinal, comparável a eletrodos posicionados em células convencionais.

Todas as microcélulas desenvolvidas neste trabalho são bastante versáteis, pois é possível trabalhar em diversas condições, como em medidas estacionárias e sob fluxo. As análises já previamente conhecidas usando macroeletrodos comerciais de ouro ou carbono são possíveis nestas microcélulas, com a vantagem da grande redução da escala volumétrica, diminuindo assim, o consumo de reagentes e resíduos gerados por análise.

CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 738-744.
- (2) Prado, C.; Flechsig, G. U.; Grundler, P.; Foord, J. S.; Marken, F.; Compton, R. G.; *Analyst* **2002**, 127, 329-332.
- (3) Dremel, B. A. A.; Li, S. Y.; Schmid, R. D.; *Biosens. Bioelectron.* **1992**, 7, 133-139.
- (4) Gerlach, A.; Knebel, G.; Guber, A. E.; Hecke, M.; Herrmann, D.; Muslija, A.; Schaller, T.; *Micro. Tech.* **2002**, 7, 265-268.
- (5) Filik, J.; Stone, N.; *Anal. Chim. Acta* **2008**, 616, 177-184.
- (6) Walz, A.; Stuhler, K.; Wattenberg, A.; Hawranke, E.; Meyer, H. E.; Schmalz, G.; Bluggel, M.; Ruhl, S.; *Proteomics* **2006**, 6, 1631-1639.
- (7) Cohen, F.; Burdairon, G.; Rouelle, F.; Chemla, M.; *Electroanalysis* **1989**, 1, 523-527.
- (8) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, **1980**.
- (9) Brett, C. M. A. Brett, A. M. O.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*; Oxford University Press: New York, **1993**.
- (10) Angnes, L.; Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5503-5506.
- (11) Richter, E. M.; de Jesus, D. P.; Neves, C. A.; do Lago, C. L.; Angnes, L.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 839-843.
- (12) Richter, E. M.; da Silva, J. A. F.; Gutz, I. G. R.; do Lago, C. L.; Angnes, L.; *Electrophoresis* **2004**, 25, 2965-2969.
- (13) Wang, J.; Grundler, P.; *Electroanalysis* **2003**, 15, 1756-1761.
- (14) Wang, J.; Grundler, P.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 540, 153-157.
- (15) Dobcnik, D.; Gomiscek, S.; Stergulec, J.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1989**, 334, 621-621.
- (16) Li, Q. S.; Ye, B. C.; Liu, B. X.; Zhong, J. J.; *Biosens. Bioelectron.* **1999**, 14, 327-334.
- (17) Ardakani, M. M.; Salavati-Niasari, M.; Pourhakkak, P.; *Bull. Electrochem.* **2004**, 20, 213-217.
- (18) Oni, J.; Westbroek, P.; Nyokong, T.; *Electroanalysis* **2003**, 15, 847-854.
- (19) O'Hare, D.; Macpherson, J. V.; Willows, A.; *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 245-250.
- (20) Ferreira, H.E.A.; Daniel, D.; Bertotti M.; Richter E. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19, 8, 1538-1545.
- (21) Yang, Q. L.; Atanasov, P.; Wilkins, E.; *Electroanalysis* **1998**, 10, 752-757.
- (22) Yang, Q. L.; Atanasov, P.; Wilkins, E.; *Sens. Actuators, B* **1998**, 46, 249-256.
- (23) Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 782-786.
- (24) Henry, C. S.; Fritsch, I.; *Anal. Chem.* **1999**, 71, 550-556.
- (25) Matysik, F. M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 33-35.
- (26) Silva, S. M.; Alves, C. R.; Correia, A. N.; Martins, R. M.; Nobre, A. L. R.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 78-85.
- (27) Medeiros, M. J.; Montenegro, M. I.; Pletcher, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 290, 155-161.
- (28) Gesteland, R. C.; Howland, B.; Lettvin, J. Y.; Pitts, W. H.; *Proc. Inst. Radio Eng.* **1959**, 47, 1856-1862.

- (29) Skoog, D. A.; Nieman, T. A.; Holler F. J.; *Princípios de Análise Instrumental*, 2002.
- (30) de Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 81-89.
- (31) Grosser, D. K.; *Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms*; VCH: New York, **1993**.
- (32) Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1982**, 54, 2532-2535.
- (33) Odea, J.; Wojciechowski, M.; Osteryoung, J.; Aoki, K.; *Anal. Chem.* **1985**, 57, 954-955.
- (34) Osteryoung, J.; *Meth. Enz.* **1988**, 158, 243-267.
- (35) de Souza, D.; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 790-797.
- (36) Lovric, M.; Branica, M. J.; *Electroanal. Chem.* **1987**, 226, 239-251.
- (37) Arrigan, D. W. M.; *Analyst* **1994**, 119, 1953-1966.
- (38) Tsai, Y. C.; Coles, B. A.; Holt, K.; Foord, J. S.; Marken, F.; Compton, R. G.; *Electroanalysis* **2001**, 13, 831-835.
- (39) Wang, J.; Lu, J. M.; Tian, B. M.; Yarnitzky, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 361, 77-83.
- (40) Wang, J.; Lu, J. M.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Ogorevc, B.; *Anal. Chem.* **2000**, 72, 3218-3222.
- (41) Wang, J.; Lu, J. M.; Kirgoz, U. A.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 434, 29-34.
- (42) Vandaveer, W. R.; Fritsch, I.; *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3575-3578.
- (43) Schultze, J. W.; Bressel, A.; *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 3-21.
- (44) Brett, A. M. O.; Matysik, F. M.; Vieira, M. T.; *Electroanalysis* **1997**, 9, 209-212.
- (45) Brett, C. M. A.; Kresak, S.; Hianik, T.; Brett, A. M. O.; *Electroanalysis* **2003**, 15, 557-565.
- (46) Hierlemann, A.; Brand, O.; Hagleitner, C.; Baltes, H.; *Proc. Ieee* **2003**, 91, 839-863.
- (47) Blankenstein, G.; Larsen, U. D.; *Biosens. Bioelectron.* **1998**, 13, 427-438.
- (48) Ozsoz, M.; Erdem, A.; Kerman, K.; Ozkan, D.; Tugrul, B.; Topcuoglu, N.; Ekren, H.; Taylan, M.; *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2181-2187.
- (49) Demetriades, D.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 519, 167-172.
- (50) Brett, C. M. A.; Angnes, L.; Liess, H. D.; *Electroanalysis* **2001**, 13, 765-769.
- (51) Filipe, O. M. S.; Brett, C. M. A.; *Electroanalysis* **2004**, 16, 994-1001.
- (52) Paixao, T. R. L. C.; Corbo, D.; Bertotti, M.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, 472, 123-131.
- (53) Augelli, M. A.; Nascimento, V. B.; Pedrotti, J. J.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; *Analyst* **1997**, 122, 843-847.
- (54) Nascimento, V. B.; Augelli, M. A.; Pedrotti, J. J.; Gutz, I. G. R.; Angnes, L.; *Electroanalysis* **1997**, 9, 335-339.
- (55) Matos, R. C.; Augelli, M. A.; Lago, C. L.; Angnes, L.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 404, 151-157.
- (56) Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Magarotto, S.; Angnes, L.; *Electroanalysis* **2001**, 13, 760-764.
- (57) Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R. N.; Angnes, L.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **2000**, 366, 444-448.
- (58) Munoz, R. A. A.; Matos, R. C.; Angnes, L.; *Talanta* **2001**, 55, 855-860.
- (59) Munoz, R. A. A.; Matos, R. C.; Angnes, L.; *J. Pharm. Sci.* **2001**, 90, 1972-1977.

- (60) Paixao, T. R. L. C.; Matos, R. C.; Bertotti, M.; *Talanta* **2003**, 61, 725-732.
- (61) Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis* **2001**, 13, 681-685.
- (62) Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 494, 215-224.
- (63) Yu, H. Z.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4743-4747.
- (64) Yu, H. Z.; Rowe, A. W.; Waugh, D. M.; *Anal. Chem.* **2002**, 74, 5742-5747.
- (65) Coltro, W. K. T.; da Silva, J. A. F.; da Silva, H. D. T.; Richter, E. M.; Furlan, R.; Angnes, L.; do Lago, C. L.; Mazo, L. H.; Carrilho, E.; *Electrophoresis* **2004**, 25, 3832-3839.
- (66) Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Bertotti, M.; Angnes, L.; *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1091-1096.
- (67) Lowinsohn, D.; Richter, E. M.; Angnes, L.; Bertotti, M.; *Electroanalysis* **2006**, 18, 89-94.
- (68) Ferreira, H. E. A.; de Almeida, E. G. N.; Rabelo, A. C.; da Silva, R. A. B.; Richter, E. M.; *XXI Encontro Nacional da SBQ-MG*. Uberlândia-MG, **2007**.
- (69) Kozan, J. V. B.; Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, **2007**.
- (70) da Silva, R. A. B.; Rabelo, A. C.; Richter, E. M.; Bottechia, O. L.; *14 ° Encontro Nacional de Química Analítica*, **2007**, João Pessoa- PB.
- (71) da Silva, R. A. B.; da Silva, A. T. C.; Cunha, R. R.; Rabelo, A. C.; Richter, *XXII Encontro Regional da SBQ/MG* **2008**, Belo Horizonte-MG.
- (72) Cespedes, F.; MartinezFabregas, E.; Alegret, S.; *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1996**, 15, 296-304.
- (73) Albertus, F.; Llerena, A.; Alpizar, J.; Cerda, V.; Luque, M.; Rios, A.; Valcarcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, 355, 23-32.
- (74) Aguilar, R.; Davila, M. M.; Elizalde, M. P.; Mattusch, J.; Wennrich, R.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 851-859.
- (75) Klatt, L. N.; Connell, D. R.; Adams, R. E.; Honigberg, I. L.; Price, J. C.; *Anal. Chem.* **1975**, 47, 2470-2472.
- (76) Pena, N.; Ruiz, G.; Reviejo, A. J.; Pingarron, J. M.; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1190-1195.
- (77) Armentrout, D. N.; McLean, J. D.; Long, M. W.; *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1039-1045.
- (78) Park, J.; Shaw, B. R.; *Anal. Chem.* **1989**, 61, 848-852.
- (79) Ramirez-Garcia, S.; Alegret, S.; Cespedes, F.; Forster, R. J.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 503-512.
- (80) Moreno-Baron, L.; Merkoci, A.; Alegret, S.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2599-2605.
- (81) Barroso-Fernandez, B.; Lee-Alvarez, M. T.; Seliskar, C. J.; Heineman, W. R.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 370, 221-230.
- (82) Dai, X.; Wildgoose, G. G.; Salter, C.; Crossley, A.; Compton, R. G.; *Anal. Chem.* **2006**, 78, 6102-6108.
- (83) website - http://www.brascola.com.br/pdf/araldite_professional.pdf - acessado no dia 07 de janeiro de 2009.
- (84) website - <http://www.silaex.com.br/conteúdo.htm> - acessado no dia 28 de dezembro de 2009.
- (85) Ramirez- Garcia, S.; Alegret, S.; Cespedes, F.; Forster, R. J.; *Analyst* **2002**, 127, 1512-1519.
- (86) Alegret, S.; *Analyst* **1996**, 121, 1751-1758.
- (87) Calixto, C. M. F.; *Dissertação de Mestrado* - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, **2008**.

- (88) Kirgoz, U. A.; Marin, S.; Pumera, M.; Merkoci, A.; Alegret, S.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 881-886.
- (89) Kirgoz, U. A.; Odaci, D.; Timur, S.; Merkoci, A.; Alegret, S.; Besun, N.; Telefoncu, A. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *570*, 165-169.
- (90) dos Santos, W. T. P.; Ceolin, M. P.; de Albuquerque, Y. D. T.; Richter, E. M. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1754-1758.
- (91) Barros Neto, B. d.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria* **2001**, Campinas-SP, 251-265.
- (92) Wring, S. A.; Hart, J. P.; Bracey, L.; Birch, B. J.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *231*, 203-212.
- (93) Newman, J. D.; White, S. F.; Tothill, I. E.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4594-4599.
- (94) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*; Pioneira, **2006**, São Paulo-SP, Ed. Thomsom Learning.
- (95) Zoski, C. G.; *Handbook of Electrochemistry* **2007**, Las Cruces-New Mexico, Ed Thomsom.
- (96) Kefala, G.; Economou, A.; Voulgaropoulos, A.; Sofoniou, M.; *Talanta* **2003**, *61*, 603-610.
- (97) da Silva, R. A. B.; de Almeida, E. G. N.; Rabelo, A. C.; da Silva, A. T. C.; Ferreira, L. F.; Richter, E. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, artigo aceito.
- (98) Richter, E. M.; *Tese de doutorado*-Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, **2004**.