

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ALINE DA SILVEIRA NECTOUX**

**APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO ELETRODO HÍBRIDO  
MODIFICADO ACETATO DE CELULOSE/GRAFITE/AZUL  
DA PRÚSSIA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Porto Alegre, Fevereiro de 2015**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALINE DA SILVEIRA NECTOUX

**APLICAÇÕES ANALÍTICAS DO ELETRODO HÍBRIDO  
MODIFICADO ACETATO DE CELULOSE/GRAFITE/AZUL  
DA PRÚSSIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Sílvio Luis Pereira Dias  
Orientador

Porto Alegre, Fevereiro de 2015

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Março/2013 e Fevereiro/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Sílvio Luis Pereira Dias. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

.....

.....

.....

.....

Aline da Silveira Nectoux

Dedico este trabalho aos meus pais Julio e Tânia e irmãos, Cristiane e Diego por serem tudo que sou.

À Luciano pela compreensão e amor incondicional.

À Sílvia Dias por tudo que me ensinou e pelo apoio nos momentos em que pensei em desistir.

“Sou daqueles que pensam que a ciência tem grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: ele também é uma criança colocada diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas”.

Marie Curie

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Julio e Tânia e aos meus irmãos, Cristiane e Diego, pelo apoio nos momentos difíceis, pela compreensão e por todo carinho que sempre recebi;

Ao meu namorado Luciano pela dedicação, amor, companheirismo e compreensão;

Às amigas Cláudia e Denise por dividirem comigo momentos tristes e alegres nesses longos anos de amizade verdadeira;

À Michele e Vanessa por estarem sempre presentes em minha vida dando toda a força e torcendo muito pelo meu sucesso;

Aos colegas de laboratório pela amizade, em especial Andrea e Camila pela ajuda na realização deste trabalho e incentivo;

À amiga Juliana pelo suporte emocional, pela ajuda e pelas horas de estudo;

Ao meu orientador Sílvio pelo exemplo de profissional, pela amizade e confiança;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial, professores e funcionários do Instituto de Química pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

À todos que fazem parte da minha vida e, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

## **LISTA DE TRABALHOS GERADOS**

### **Patente**

ROCHA, A. A. H.; Nectoux, A. S.; Dias, S. L. P.; Pires, E. B. Celulose eletricamente condutora, processo de produção e eletrodo compreendendo o mesmo. 2012, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1020120076551, data de depósito: 03/04/2012, título: "Celulose eletricamente condutora, processo de produção e eletrodo compreendendo o mesmo.", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Instituição(ões) financiadora(s): UFRGS, CNPq, FAPERGS.

### **Resumos de Trabalhos**

Evaluation and electrochemical characterization of the cellulose acetate-graphite material. Nectoux, A. S.; Rocha, A. A. H; Pires, Hoffmann, C. M, S. L. P. São Paulo School of Advanced Science on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage (SPASECS). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2013

# SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xi
Glossário de Símbolos e Abreviaturas.....	xii
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Sensores Eletroquímicos.....	5
2.2. Eletrodos Quimicamente Modificados.....	5
2.3. Acetato de Celulose.....	6
2.4. Eletrodeposição.....	7
2.5. Azul da Prússia.....	8
2.6. Ácido Ascórbico.....	11
2.7. Dopamina.....	12
2.8. Ácido Úrico.....	13
2.9. Paracetamol.....	14
2.10. Técnicas Eletroquímicas utilizadas no estudo de eletrodos quimicamente modificados.....	15
2.10.1. Voltametria Cíclica.....	15
2.10.2. Cronoamperometria.....	17
2.10.3. Voltametria de Pulso Diferencial.....	19
3. Parte Experimental.....	22
3.1. Preparação da matriz CA/G/PB e construção dos eletrodos.....	22
3.2. Eletrodeposição de $K_3[Fe^{3+}(CN)_6]/K_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3.H_2O$ .....	23
3.3. Determinação dos analitos.....	23
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
3.5. Medições Eletroquímicas.....	23
4. Resultados e Discussões.....	25
4.1. Dispersão de $K_3[Fe^{3+}(CN)_6]/K_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3.H_2O$ na superfície da matriz CA/G/PB.....	25

4.2. Estudos Eletroquímicos.....	27
4.2.1. Características eletroquímicas do eletrodo modificado CA/G/PB.....	27
4.2.2. Estabilidade.....	28
4.2.3. Velocidade de Varredura.....	30
4.2.4. pH do eletrólito suporte.....	31
4.2.5. Influência do eletrólito suporte.....	33
4.2.6. Influência da concentração de $K_3[Fe^{3+}(CN)_6]/K_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3.H_2O$ .....	34
4.2.7. Influência do número de ciclos redox.....	35
4.3. Determinação dos analitos por Voltametria Cíclica.....	37
4.3.1. Ácido Ascórbico.....	37
4.3.2. Ácido Úrico.....	40
4.3.3. Dopamina.....	42
4.3.4. Paracetamol.....	45
4.4. Determinação dos analitos por Voltametria de Pulso Diferencial.....	47
4.4.1. Ácido úrico.....	47
4.4.2. Dopamina.....	49
4.4.3. Paracetamol.....	50
4.5. Determinação Simultânea de ácido úrico e dopamina.....	52
4.6. Medidas Cronoamperométricas.....	53
4.6.1. Ácido Ascórbico.....	54
4.6.2. Ácido Úrico.....	55
4.6.3. Dopamina.....	57
5. Conclusões.....	60
6. Referências Bibliográficas.....	61

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico.....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura do acetato de celulose.....	6
<b>Figura 3.</b> Célula unitária do Azul da Prússia e seus núcleos de ferro coordenados octaedricamente.....	8
<b>Figura 4.</b> Voltamograma cíclico correspondente aos diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia.....	9
<b>Figura 5.</b> Estrutura molecular do ácido ascórbico na forma oxidada e reduzida.....	11
<b>Figura 6.</b> Processo redox do ácido ascórbico.....	11
<b>Figura 7.</b> Estrutura molecular da Dopamina.....	13
<b>Figura 8.</b> Processo redox da Dopamina.....	13
<b>Figura 9.</b> Estrutura molecular do Ácido Úrico.....	14
<b>Figura 10.</b> Processo redox do Ácido Úrico.....	14
<b>Figura 11.</b> Estrutura molecular do Paracetamol.....	15
<b>Figura 12.</b> Processo redox do Paracetamol.....	15
<b>Figura 13.</b> Esquematização da técnica de Voltametria Cíclica.....	16
<b>Figura 14.</b> Curva típica de medidas amperométricas.....	18
<b>Figura 15.</b> (A) Aplicação do salto de potencial em um ensaio cronoamperométrico; (B) Comportamento da corrente em função do tempo e; (C) da corrente com $t^{-1/2}$ com relação a equação de Cottrell.....	19
<b>Figura 16.</b> Sinais de excitação da técnica de voltametria de pulso diferencial. A diferença entre as correntes registradas é: $I=I_2-I_1$ .....	19
<b>Figura 17.</b> Representação esquemática da técnica de voltametria de pulso diferencial.....	20
<b>Figura 18.</b> Material sólido obtido após mistura de acetato de celulose e grafite.....	22
<b>Figura 19.</b> Eletrodos produzidos a partir da matriz 0,5 g de carbono.....	22
<b>Figura 20.</b> Esquema de uma célula eletroquímica contendo um sistema de três eletrodos.....	24
<b>Figura 21.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura do material CA/G polido com lixa 1200.....	25
<b>Figura 22.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura da lateral do material CA/G.....	25
<b>Figura 23.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura do material CA/G/PB polido com lixa 1200.....	26
<b>Figura 24.</b> Microscopia de Energia Dispersiva (EDS) do material CA/G/PB.....	26

<b>Figura 25.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo CA/G em KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> (A) e do eletrodo CA/G/PB após eletrodeposição (B). Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	27
<b>Figura 26.</b> Estabilidade química do sensor modificado CA/G/PB após 500 ciclos redox. Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	29
<b>Figura 27.</b> Estabilidade química do eletrodo CA/G/PB após 500 ciclos redox. Solução do eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	29
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se o material CA/G/PB em diferentes velocidades de varredura (2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mV. s <sup>-1</sup> ). Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	30
<b>Figura 29.</b> Dependência entre as correntes I <sub>pa</sub> e I <sub>pc</sub> com v <sup>1/2</sup> . Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> para o pico 1.....	30
<b>Figura 30.</b> Voltamogramas cíclicos para o CA/G/PB em eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e diferentes pH's. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	32
<b>Figura 31.</b> Dependência entre E <sub>m</sub> e pH para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	32
<b>Figura 32.</b> Voltamogramas cíclicos para o CA/G/PB em diferentes eletrólitos-suporte 0,1 mol. L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	33
<b>Figura 33.</b> Estrutura de um filme de Azul da Prússia.....	34
<b>Figura 34.</b> Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> em diferentes concentrações de K <sub>3</sub> [Fe <sup>+3</sup> (CN) <sub>6</sub> ]/K <sub>4</sub> [Fe <sup>+2</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O.....	35
<b>Figura 35.</b> Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> , concentração de K <sub>3</sub> [Fe <sup>+3</sup> (CN) <sub>6</sub> ]/K <sub>4</sub> [Fe <sup>+2</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O 0,01 mol.L <sup>-1</sup> para diferentes números de ciclos redox.....	36
<b>Figura 36.</b> Dependência entre as correntes I <sub>pa</sub> e I <sub>pc</sub> com o número de ciclos redox. Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> para o pico 1.....	36
<b>Figura 37.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo AC/Graf na ausência e na presença de 7,40x 10 <sup>-5</sup> a 8,30 x 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico 0,01 mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	37
<b>Figura 38.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido ascórbico para CA/G em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> ...38	38
<b>Figura 39.</b> Voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de 7,40 x 10 <sup>-5</sup> a 8,30 x 10 <sup>-4</sup> mol. L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico 0,01 mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	39

<b>Figura 40.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido ascórbico para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	39
<b>Figura 41.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo AC/Graf na ausência e na presença de 7,44x 10 <sup>-5</sup> a 8,26x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de ácido úrico 0,01 mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figura 42.</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de 7,40 x 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 8,30 x 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura de 20 mVs <sup>-1</sup> .....	41
<b>Figura 43.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figura 44.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo CA/G na ausência e na presença de 7,4x10 <sup>-5</sup> a 8,3x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de dopamina 0,01 mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 45.</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de 7,40 x 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 8,30 x 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 46.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 47.</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CA/G na ausência de paracetamol e na presença de 2,5x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 2,4x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	45
<b>Figura 48.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figura 49.</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de paracetamol e na presença de 7,4x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 8,3x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figura 50.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figura 51.</b> Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de 2,5x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 3,4x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito	

suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> e amplitude de 50 mV.....	48
<b>Figura 52.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	48
<b>Figura 53.</b> Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de dopamina e na presença de 2,5x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 3,4x10 <sup>-5</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> e amplitude de 50 mV.....	49
<b>Figura 54.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de dopamina para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figura 55.</b> Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de paracetamol e na presença de 2,5x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 3,4x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> e amplitude de 50 mV.....	51
<b>Figura 56.</b> Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 57.</b> Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência e na presença de 2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de AU e 10x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> de DP.....	52
<b>Figura 58.</b> Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de analitos e na presença de 2x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> de AU e 10x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> de DP.....	53
<b>Figura 59.</b> Estudo cronoamperométrico para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , pH 6,5 após sucessivas adições de 150 µL de ácido ascórbico 0,001 mol.L <sup>-1</sup> .....	54
<b>Figura 60.</b> Gráfico corrente de pico anódica (I <sub>pa</sub> ) em função da concentração de ácido ascórbico.....	55
<b>Figura 61.</b> Estudo cronoamperométrico para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , pH 6,5 após sucessivas adições de 150 µL de ácido úrico 0,001 mol.L <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 62.</b> Gráfico corrente de pico anódica (I <sub>pa</sub> ) em função da concentração de ácido úrico.....	56
<b>Figura 63.</b> Estudo cronoamperométrico para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol. L <sup>-1</sup> , pH 6,5 após sucessivas adições de 150 µL de dopamina 0,001 mol.L <sup>-1</sup> .....	57
<b>Figura 64.</b> Gráfico corrente de pico anódica (I <sub>pa</sub> ) em função da concentração de dopamina.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros ciclovolamétricos do eletrodo Ca/G/PB em diferentes velocidades de varredura.....	31
<b>Tabela 2.</b> Limite de detecção, LD ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), limite de quantificação, LQ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) e sensibilidade, S ( $\mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ ) para diferentes técnicas e analitos. ....	59

## GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AA:** Ácido Ascórbico
- AU:** Ácido Úrico
- BG:** Do inglês, *Berlim Green* – Verde Berlim
- CA:** Acetato de celulose
- CA/G:** Acetato de celulose/Grafite
- CA/G/PB:** Acetato de celulose/Grafite/Azul da Prússia
- CN:** Ligante Ciano
- DP:** Dopamina
- ECS:** Eletrodo de Calomelano Saturado
- EQM:** Eletrodo Quimicamente Modificado
- E<sub>m</sub>:** Potencial de Pico Médio
- E<sub>pa</sub>:** Potencial de pico anódico
- E<sub>pc</sub>:** Potencial de pico catódico
- ΔE:** Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
- H<sub>2</sub>A:** Ácido Ascórbico
- I<sub>p</sub>:** Intensidade de corrente de pico
- I<sub>pa</sub>:** Intensidade de corrente de pico anódico
- I<sub>pc</sub>:** Intensidade de corrente de pico catódico
- K<sub>ps</sub>:** Produto de solubilidade
- PB:** Do inglês, *Prussian Blue* – Azul da Prússia
- PCT:** Paracetamol
- PW:** Do inglês, *Prussian White* – Branco da Prússia
- VC:** Voltametria Cíclica
- VPD:** Voltametria de Pulso Diferencial

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as potencialidades eletroanalíticas de um material híbrido condutor baseado em acetato de celulose e grafite com eletrodeposição de filme condutor de Azul da Prússia (CA/G/PB) como sensor para espécies com importância biológica. O material híbrido foi preparado pelo processo de inversão de fase e caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS) e voltametria cíclica. O composto Azul da Prússia (PB) foi imobilizado na superfície do material por eletropolimerização, aplicando-se um potencial fixo de 20 mV em uma janela de -0,3 V a 1,2 V. Os estudos eletroquímicos do eletrodo modificado CA/G/PB foram realizados em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, sendo obtidos dois pares redox para a espécie eletroativa imobilizada com potenciais médios ( $E^0$ ) em 0,204 V e 0,842 V, indicando um comportamento quase-reversível. O eletrodo demonstrou alta estabilidade após 500 ciclos redox, não sendo observada lixiviação da espécie eletroativa da superfície da matriz modificada. Os dois pares redox do material híbrido CA/G/PB permaneceram praticamente constantes entre os pH 5,0 e 8,0, indicando que as intensidades de pico não são significativamente afetadas nessa faixa de pH. A correlação linear entre as intensidades de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicou que o sistema possui um comportamento similar aqueles em que o processo é controlado por difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo. O azul da Prússia imobilizado foi aplicado na determinação de dopamina (DP), ácido úrico (AU), ácido ascórbico (AA) e Paracetamol (PCT) através da técnica de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria.

Palavras-chave: acetato de celulose, grafite, eletrodo, azul da Prússia, dopamina, ácido ascórbico, ácido úrico, paracetamol, técnicas voltamétricas.

## ABSTRACT

In this work, we studied the electroanalytical potential of a conductive hybrid material based on cellulose acetate and graphite with electrodeposition Blue conductor film of Prussia (CA / G / PB) as a sensor for species with biological importance. The hybrid material was prepared by phase inversion process and characterized by the techniques of scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and cyclic voltammetry. The dye of Prussian blue (PB) was immobilized on the surface of the material by electropolymerization applying a fixed potential of 20 mV in a interval from -0.3 V to 1.2 V. The electrochemical behavior of the modified electrode CA / G / PB were performed in solution of 0.1 mol L<sup>-1</sup> KCl being obtained two redox couples for the electroactive species immobilized with midpoint potentials (E<sub>0</sub>) in 0.204 V and 0.842 V, indicating a quasi-reversible behavior. The electrode showed high stability after 500 redox cycles with no observed leaching of electroactive species to the surface of the modified electrode. The two redox pair of the CA / G / PB electrode was kept practically constant within pH 5.0 and 8.0, indicating that the peak intensities are not significantly affected in this pH range. The linear correlation between peak intensities and the square root of scan rate, indicated that the system has a similar behavior those in which the process is controlled by diffusion of electroactive species to the electrode surface. The immobilized Prussian blue was applied to determine dopamine (DP), uric acid (UA), ascorbic acid (AA) and paracetamol (PCT) by analytical techniques of cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and chronoamperometry.

Keywords: cellulose acetate, graphite electrode, Prussian blue, dopamine, ascorbic acid, uric acid, paracetamol, voltammetric techniques.

# **INTRODUÇÃO**

# 1. INTRODUÇÃO

Eletrodos quimicamente modificados referem-se a eletrodos com espécies quimicamente ativas, convenientemente imobilizadas em sua superfície de um eletrodo, com o intuito de controlar e pré-estabelecer a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. A modificação pode conferir ao eletrodo propriedades do modificador, tais como reatividade, sensibilidade e seletividade, tornando-o atraente para aplicação em diversas áreas.

A pesquisa por novos materiais para o desenvolvimento de sensores e biossensores quimicamente modificados vem crescendo muito nas últimas décadas, principalmente devido à preocupação com questões ambientais e econômicas.

Diversos materiais têm sido utilizados como suporte para construção desses sensores, como por exemplo, as zeólitas, resina epóxi e sílica gel<sup>1,2</sup>, porém, mais recentemente, biopolímeros como o acetato de celulose apresentaram-se como uma alternativa promissora e atraente devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e facilidade de manuseio. O acetato de celulose, além de estar presente abundantemente na natureza, pode ser sintetizado de forma simples e econômica através da esterificação da celulose com ácido acético.

Por ser quimicamente inerte é preciso que o acetato de celulose torne-se condutor para sua aplicabilidade como sensor eletroquímico, principalmente quando utilizado como suporte sólido na preparação de eletrodos modificados. Uma forma de tornar isso possível é através da formação de materiais híbridos. Um novo material foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor Sílvio Pereira Dias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, registrado em patente<sup>3</sup>. Esse material foi modificado por eletrodeposição através da técnica de voltametria cíclica. Para isso, utilizou-se o ferrocianeto de potássio/ferricianato de potássio para a formação de filmes de Azul da Prússia na superfície dos eletrodos.

No processo de redução do Azul da Prússia (PB) é formado um filme incolor denominado sal de Everitt ou branco da Prússia (PW) e no processo de oxidação um filme verde claro chamado verde de Berlim (BG). Devido à presença simultânea de dois grupos de picos redox, as suas características semicondutoras (devido à significativa deslocalização eletrônica entre os íons metálicos na estrutura)<sup>4</sup> e a presença de sítios intersticiais com diâmetro aproximado de 3,2 Å (conferindo um caráter zeolítico e seletivo para cátions de menor raio)<sup>5</sup> fazem do Azul da Prússia um material com diversas aplicações, especificamente utilizando diferentes eletrodos de carbono como substrato. Esses filmes têm sido empregados em eletrodos eletroquímicos devido a sua alta reversibilidade química, seletividade ao

transporte de íons, estabilidade e alta atividade catalítica. Para a eletrodeposição dos filmes de Azul da Prússia foi empregada a técnica de voltametria cíclica.

Compostos eletroquimicamente ativos, como ácido ascórbico (AA), dopamina (DA), ácido úrico (AU) e paracetamol (PCT) geralmente coexistem em fluidos fisiológicos (soro e urina). Esses compostos exercem papéis fundamentais no metabolismo humano, por isso sua detecção e quantificação tornam-se essenciais, já que suas altas ou baixas doses podem acarretar diversos tipos de doenças. Sensores que detectem e quantifiquem esses analitos de forma simples e rápida vêm sendo desenvolvidos por diversos pesquisadores.

Este trabalho desenvolveu uma modificação em um substrato de acetato de celulose com grafite sólido, através da formação de um filme de Azul da Prússia para sua aplicação na detecção e quantificação de analitos biológicos.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

- Aplicar o eletrodo de acetato de celulose modificado com Azul da Prússia para determinação de dopamina, ácido ascórbico, ácido úrico e paracetamol utilizando diferentes técnicas eletroanalíticas.

### **Objetivos Específicos**

- Estudar o comportamento eletroquímico de um novo material condutor à base de acetato de celulose modificado com filmes de Azul da Prússia.
- Estudar as melhores condições para a formação do filme sobre a superfície do eletrodo modificado.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com minimização na manipulação do sistema estudado. Desta forma, os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com outros parâmetros no ambiente em que estão inseridos. Busca-se dispositivos cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos, através do desenvolvimento de novos materiais.<sup>6</sup>

As vantagens do uso de sensores químicos referem-se à portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo.

A Figura 1 apresenta os principais componentes de um sensor eletroquímico.



Figura 1: Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico.<sup>6</sup>

### 2.2. Eletrodos Quimicamente Modificados

Murray e colaboradores definiram como eletrodo quimicamente modificado (EQM) os dispositivos com espécies quimicamente ativas, adequadamente imobilizadas em sua superfície, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Dessa forma, torna-se possível o controle da reatividade e/ou seletividade, permitindo sua aplicabilidade em diversas áreas.<sup>7</sup>

Um EQM pode ser dividido em duas partes: o eletrodo base e a camada do modificador químico.

O material do eletrodo base, que sofrerá a modificação, exerce papel fundamental. Esse material deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado ao método

de imobilização do modificador. Dentre os materiais usualmente empregados, podemos citar: pasta de carbono<sup>8</sup>, carbono vítreo<sup>9,10</sup>, carbono cerâmico<sup>11</sup>, platina<sup>12</sup>, ouro<sup>13</sup>, mercúrio<sup>14</sup>, etc.

Diversos tipos de matrizes vêm sendo empregados como suporte para a construção dos eletrodos quimicamente modificados, como por exemplo, sílica<sup>15</sup>, quitosana<sup>16</sup>, resina epóxi<sup>17</sup>, zeólitas e mais recentemente, o acetato de celulose.

### 2.3. Acetato de Celulose

Acetato de Celulose (Figura 2) é um derivado da celulose produzido por esterificação de ácido acético com a celulose derivada naturalmente a partir de polpa de madeira ou línter de algodão.<sup>18</sup> Estes polímeros, além de biodegradáveis, são atóxicos, abundantes, de baixo custo e por apresentarem uma certa resistência mecânica, são amplamente utilizados em filmes fotográficos, filtros de cigarros, materiais plásticos, como fibras na indústria têxtil, podendo serem transformados em filmes, membranas e fios.<sup>19</sup> No entanto, por ser quimicamente inerte, a sua aplicação imediata no desenvolvimento de biossensores é limitada a sistemas de transferência eletrônica à base de mediadores.

É imprescindível então que desenvolvam-se modificações para que o acetato de celulose torne-se condutor. Um método muito empregado para essa finalidade é através da formação de um material híbrido.<sup>20</sup>

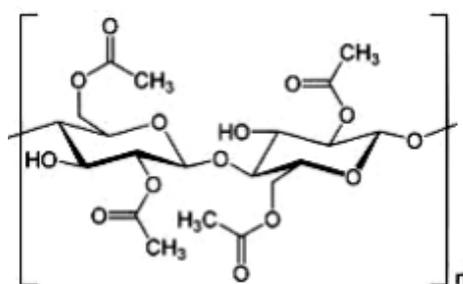


Figura 2: Estrutura do acetato de celulose.<sup>21</sup>

## 2.4. Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma ferramenta muito utilizada na modificação de eletrodos baseada na eletrólise.<sup>22</sup> O processo consiste na deposição de um filme sobre um substrato.

O ânodo é formado pelo material que irá depositar-se e o cátodo, pelo eletrodo modificado que receberá o filme.

A eletrodeposição será influenciada por diversos fatores como composição e pH do eletrólito, densidade de corrente, tipo de corrente (alternada ou contínua), etc,

Na eletrodeposição, o primeiro fator a levar-se em consideração é que o substrato deve ser adequado ao processo de eletrodeposição. O segundo está relacionado com a interface do substrato, no qual a aderência do revestimento e a interdifusão entre o revestimento e o substrato são relevantes. O terceiro é o filme, que deve ter um crescimento adequado para que seja estável e permita sua aplicabilidade em sensores eletroquímicos.<sup>23</sup>

Controlando-se os parâmetros que envolvem a eletrodeposição, permite-se a otimização de suas propriedades.<sup>24</sup>

O mecanismo de deposição é determinado pela etapa limitante do processo, que geralmente é controlado por transporte de massa, quando a difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo é lenta, ou por transporte de carga, quando a transferência de elétrons entre a espécie eletroativa e o eletrodo é lenta.

O mecanismo de transporte dos íons ou moléculas neutras em solução pode ocorrer por três modos:

- Difusão: Movimento devido a um gradiente de concentração estabelecido entre as espécies em solução e a superfície do eletrodo.
- Convecção: Movimento das espécies devido à agitação do eletrólito por meio de agitação magnética ou temperatura.
- Migração: Movimento dos íons devido a um gradiente de potencial elétrico, os quais são responsáveis pela condução da corrente elétrica no eletrólito.

Essa técnica evoluiu muito nas últimas décadas e tem se mostrado promissora no desenvolvimento de novos materiais para diversas aplicações, comumente como revestimento, o qual confere ao substrato novas propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e eletroquímicas.<sup>25</sup>

## 2.5. Azul da Prússia

Os primeiros relatos sobre o Azul da Prússia ou ferrocianeto férrico foram no ano de 1711, mas somente 20 anos após, soube-se da possibilidade de sua deposição sobre superfícies de eletrodos para a produção de recobrimentos eletroativos.<sup>26</sup>

A estrutura do Azul da Prússia consiste basicamente em unidades de íons férricos e ferrosos alternados em sítios de uma estrutura cúbica de face centrada. O íon férrico é coordenado aos átomos de nitrogênio e os íons ferrosos estão coordenados aos átomos de carbono dos ligantes CN em ponte, de modo que cada centro atômico de ferro está coordenado a seis ligantes ciano. O sistema dispõe-se então em um arranjo octaédrico, conforme verificamos na Figura 3. A carga remanescente é balanceada pelos íons potássio.<sup>27</sup>

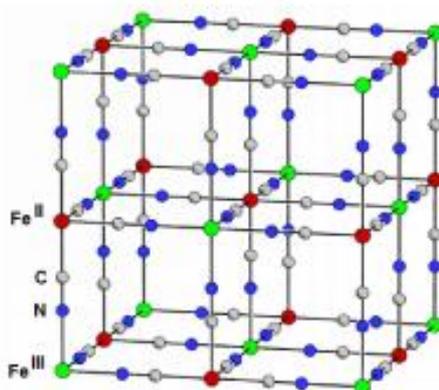
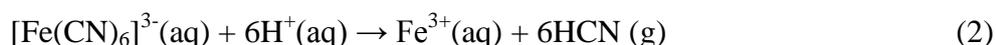
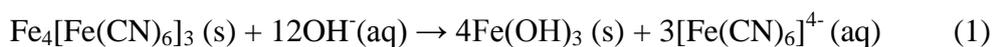


Figura 3: Célula unitária do Azul da Prússia e seus núcleos de ferro coordenados octaetricamente.<sup>27</sup>

O Azul da Prússia apresenta baixíssima solubilidade em água, sendo pouco solúvel para todos os fins práticos, pois seu produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) é da ordem de  $10^{-40}$ . Entretanto a solubilidade aumenta em meios fortemente alcalinos e ácidos (com pH próximo de 1,0), respectivamente, de acordo com as seguintes equações:



Por meio das expressões acima, pode-se observar que em meio alcalino, o Azul da Prússia reage com os íons hidroxilas presentes em grande quantidade na solução formando um precipitado verde de hidróxido de ferro (III). Com a competição do precipitado de

hidróxido metálico em solução com o Azul da Prússia, há uma destruição do filme do Azul da Prússia ou sua deposição heterogênea. Este processo é facilitado pela mobilidade dos íons hidroxilas em meio aquoso e em alguns meios orgânicos.<sup>28,29</sup>

Por outro lado, um meio excessivamente ácido contribui para a conversão das espécies hexacianoferrato em íons ferro (III) fortemente solvatados com a seguinte liberação de pequenas quantidades de cianeto de hidrogênio. Isto provoca um aumento na solubilidade dos filmes de Azul da Prússia eletrodepositados e a conseqüente perda de estabilidade eletrocromática (durante a mudança de cor) dos mesmos.

O Azul da Prússia pode apresentar-se sob diferentes estados de oxidação para os íons metálicos de ferro. Em um voltamograma cíclico observa-se a formação de dois pares de picos redox, conforme a Figura 4.

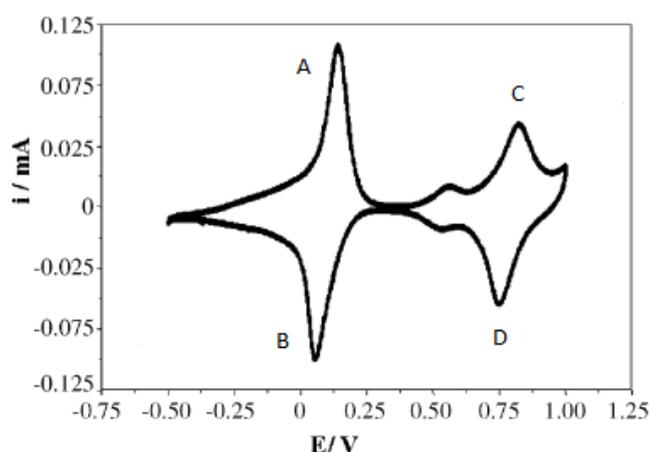
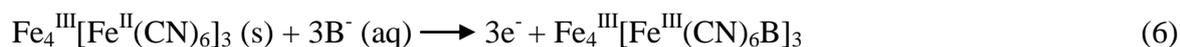
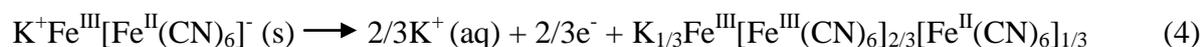


Figura 4: Voltamograma cíclico correspondente aos diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia.

Tem-se o Branco da Prússia, que contém em sua fórmula todos os átomos de ferro no estado de oxidação igual a 2 e íons potássio que participam do balanço de cargas ( $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ ). O Amarelo da Prússia contém todos seus átomos de ferro no estado de oxidação igual a 3, ( $Fe[Fe(CN)_6]$ ), e o Verde Berlim sendo um estado intermediário entre o Azul e o Amarelo da Prússia ( $K_{1/3}Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3}[Fe^{II}(CN)_6]_{1/3}$ ).<sup>30</sup>

Tem-se o Azul da Prússia “solúvel” cuja fórmula estequiométrica é  $K^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  e o Azul da Prússia “insolúvel” cuja fórmula é  $Fe_4^{III}4[Fe^{II}(CN)_6]_3$  embora todas as formas sejam consideradas insolúveis. O termo refere-se apenas a facilidade de dispersar-se em um meio.

O Azul da Prússia “solúvel” pode ser convertido no Branco da Prússia aplicando um potencial de  $-0,2\text{V}$  em relação ao potencial de eletrodo de referência de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat.})$ . O mesmo é restabelecido em um potencial superior (cerca de  $+0,3\text{V}$  dependendo da velocidade de varredura) ao anterior para formar novamente o Azul da Prússia “solúvel”. Este também pode ser convertido no Verde Berlim aplicando um potencial de  $+0,9\text{V}$ . Uma conversão ao Amarelo da Prússia também pode ocorrer sob a aplicação de um potencial de  $+1,2\text{V}$ . Vale ressaltar que o Azul da Prússia “insolúvel” também passa por estes processos de interconversão, como mostram as reações abaixo:



Na reação 3, uma vez obtido o análogo “solúvel”, aplicando um potencial adequado por meio da inserção de íons potássio seguido da redução de ferro(III) para ferro(II) para manter a eletroneutralidade, forma-se o Branco da Prússia com sua devida representação diferente daquela quando se obtém o mesmo composto pela redução do Azul da Prússia “insolúvel” (reação 5). É mesmo Branco da Prússia, mas com quantidades de íons potássio diferentes para garantir a neutralidade elétrica. Todas as reações são reversíveis, sendo o seu sentido determinado pelo potencial aplicado. Na reação 4 obtém-se o Verde Berlim e em seu processo inverso, o Azul da Prússia novamente. Já por meio das reações 6 e 7, obtém-se o Amarelo da Prússia via inserção de ânions no análogo “insolúvel” ou via eliminação de íons potássio no análogo “solúvel”. Acredita-se que ambas reações podem estar envolvidas no processo de síntese do Azul da Prússia tendo a reação inversa como predominante. O símbolo  $\text{B}^-$  representa um ânion qualquer que possui facilidade e tamanho adequado para se difundir ao interior do filme formado no substrato, seja ele o Azul da Prússia ou as demais formas em diferentes estados de oxidação.<sup>29</sup>

Algumas de suas aplicações incluem o uso em sensores e microssensores biológicos, relacionados à detecção de açúcares<sup>31</sup>, estudo de baterias secundárias de lítio como fonte extra de suprimento de energia para futuros automóveis e veículos elétricos<sup>32</sup>, detector de peróxido

de hidrogênio e seus derivados em um determinado meio seguido do monitoramento de águas residuais e em alguns ensaios enzimáticos com interesse bioquímico<sup>33</sup>. Uma outra aplicação importante consiste na descontaminação de tálio, rubídio e principalmente césio radioativo, como exemplo, do acidente ocorrido em Fukushima e de Chernobyl.<sup>34,35</sup>

## 2.6. Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico ou vitamina C (Figura 5) é um sólido branco ou amarelado, cristalino com ponto de fusão de 190 a 192 °C, massa molecular 176,13 g/mol, densidade 1,65 g/cm<sup>3</sup>, acidez (pKa): 4,17 (pK<sub>1</sub>), 11,6 (pK<sub>2</sub>) bastante solúvel em água e etanol absoluto, insolúvel nos solventes orgânicos comuns, como clorofórmio, benzeno e éter, tem sabor ácido com gosto semelhante ao suco de laranja.

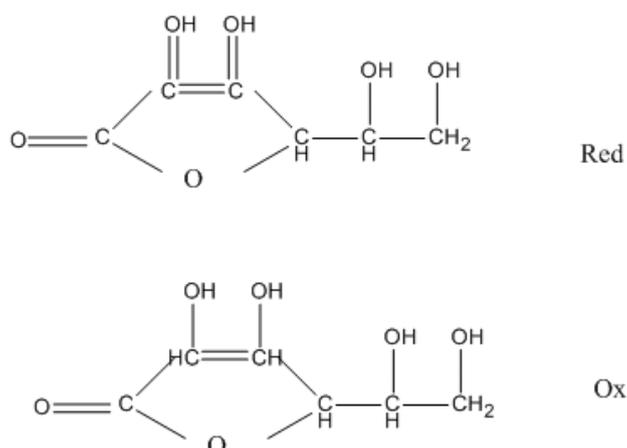


Figura 5: Estrutura molecular do ácido ascórbico na forma oxidada e reduzida<sup>36</sup>

No estado sólido é relativamente estável. No entanto, quando em solução, é facilmente oxidado, em reação de equilíbrio ao ácido L – dehidroascórbico, envolvendo no processo dois prótons e a perda de dois elétrons de acordo com a reação apresentada na Figura 6.<sup>37</sup>

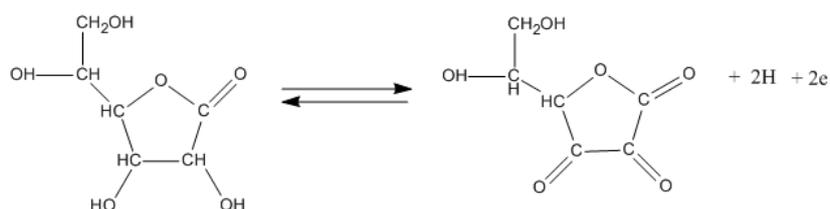


Figura 6: Processo redox do ácido ascórbico

O ácido L-ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ) é uma cetolactona com 6 carbonos, estruturalmente relacionada à glicose e outras hexoses. Apresenta grande importância para os sistemas bioquímicos, farmacológicos, eletroquímicos, processamento de alimentos, etc, mas seu principal atrativo químico são suas propriedades redox.

O AA é sintetizado por muitos vertebrados, porém sua capacidade biosintética tem sido reduzida em diversas espécies, como por exemplo, peixes teleósteos, pássaros passeriformes, morcegos e alguns primatas incluindo humanos, a quem o AA tornou-se uma vitamina.<sup>38</sup>

Devido ao seu alto sobrepotencial e por formar interferentes no processo de oxidação, dificilmente o ácido ascórbico é determinado na forma direta em eletrodos inertes (carbono ou metal).

Diversos métodos para a detecção do AA já foram reportados na literatura, como o método calorimétrico<sup>39</sup>, fluorimétrico<sup>40</sup>, quimioluminescente<sup>41</sup> e cromatográfico<sup>42</sup>.

No organismo, atua como cofator em diversas reações de hidroxilação e amidação através da transferência de elétrons para enzimas que fornecem equivalentes redutores em muitas reações biológicas. Outra função importante está relacionada à síntese de colágeno, proteoglicanos e outros constituintes orgânicos da matriz intercelular em diversos tecidos, como nos dentes, ossos e endotélio capilar.<sup>43,44,45</sup>

## 2.7. Dopamina

A 3,4-dihidroxi-fenil-etilamina ou dopamina, Figura 7, é um precursor natural da adrenalina e da noradrenalina. A dopamina é um neurotransmissor que atua em receptores específicos presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e nas coronárias. É utilizada para o tratamento de diversos tipos de choque e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos renais e aumentando dessa forma o fluxo de sangue. No Brasil, a dopamina é comercializada em forma de ampolas de 5 mg.mL<sup>-1</sup>.<sup>46,47,48</sup>

A dopamina é sintetizada a partir do aminoácido L-tirosina e existem mecanismos que regulam precisamente sua síntese e liberação.<sup>49</sup>

Diversas metodologias podem ser encontradas na literatura<sup>50</sup> para determinação deste analito, dentre estes destacam-se os procedimentos em fluxo com detecção espectrofotométrica<sup>51,52</sup>, amperométrica<sup>53</sup> e por quimioluminescência<sup>54</sup>.

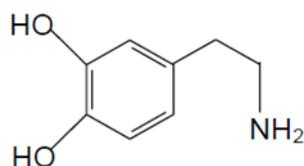


Figura 7. Estrutura molecular da Dopamina

O processo redox da dopamina ocorre conforme a reação apresentada na Figura 8.

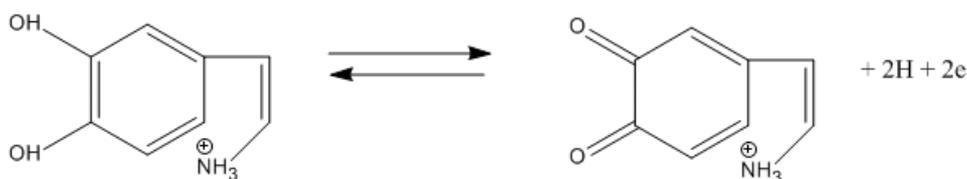


Figura 8. Processo redox da Dopamina

## 2.8. Ácido Úrico

O ácido úrico (AU), Figura 9, é o produto primário do metabolismo das purinas e sua inconsistência no corpo humano provoca muitas doenças, tais como gota, doenças cardiovasculares e renais, leucemia e pneumonia<sup>55</sup>. Pode provocar um aumento no nível de glicose no organismo levando ao diabetes, complicações relacionadas à retina, ao sistema circulatório e nos rins<sup>56</sup>, por isso sua detecção e monitoração de concentração em fluidos biológicos são essenciais. A maior dificuldade na detecção do AU é a interferência de outros compostos, como o ácido ascórbico (AA) e a dopamina, que possuem quase o mesmo potencial redox.<sup>44</sup> Individualmente, os níveis de ácido úrico dependem de fatores metabólicos determinados geneticamente, como atividade enzimática, fatores nutricionais e também da eficiência de sua excreção renal.<sup>57</sup> Sua concentração<sup>58</sup> no soro humano é aproximadamente  $240\text{-}520\ \mu\text{mol.L}^{-1}$

É ligeiramente solúvel em água e pode precipitar em soluções, contribuindo para a formação de cálculos renais.

Os métodos mais comuns para a detecção do ácido úrico são: calorimetria, espectrofotometria e métodos enzimáticos.<sup>59</sup> Técnicas eletroquímicas têm sido amplamente utilizadas devido seu baixo custo, alta seletividade e menor tempo de detecção.<sup>60</sup>

A reação de oxi-redução do ácido úrico pode ser verificada através da Figura 10.

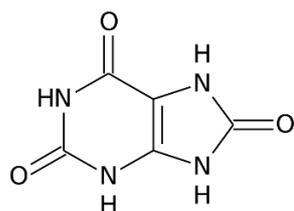


Figura 9. Estrutura molecular do Ácido Úrico

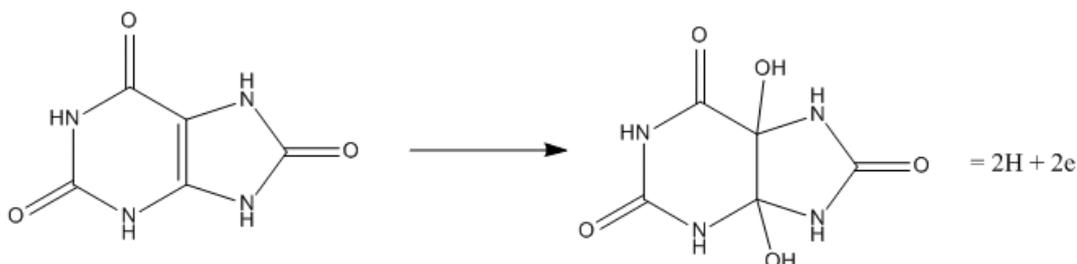


Figura 10. Processo redox do Ácido Úrico

## 2.9. Paracetamol

Paracetamol (N-(4-hidroxifenil)acetamida ou acetaminofeno), Figura 11, é uma amida aromática acilada introduzida na medicina por Von Mering em 1893 como analgésico e antipirético. Tem sido amplamente utilizada no tratamento de dores e febres em adultos e crianças e está presente em diversos medicamentos para gripes e resfriados.<sup>61</sup>

É um composto que pode ser obtido pela reação do *p*-aminofenol com anidrido acético. Encontra-se na forma de um pó branco, inodoro e ligeiramente hidrossolúvel. Sofre oxidação em meio ácido através de ataque eletrolítico no anel aromático com remoção irreversível de dois elétrons, produzindo a N-acetil-*p*-benzoquinonaimina.<sup>62</sup>

Estudos recentes mostram uma relação do paracetamol com toxicidade hepática e insuficiência renal, apesar de seu caráter inócuo aparente. Além disso, recentemente foi possível a verificação da inibição da produção de testosterona através do uso do paracetamol e alterações endócrinas em fetos. Os efeitos do uso prolongado ainda são desconhecidos.<sup>64</sup>

Em doses terapêuticas, o PCT é metabolizado rapidamente passando por metabólitos inativos que são eliminados na urina, porém em doses elevadas, produzem metabólitos tóxicos.

Vários métodos têm sido utilizados para a sua determinação na forma pura, formulação e combinação com outras substâncias; principalmente volumétrica<sup>65</sup>, cromatográfica<sup>66</sup>, espectrofotométrica<sup>67</sup> e voltamétricos<sup>68</sup>. Esses métodos, muitas vezes, exigem tratamentos prévios causando um aumento na realização da análise. Nesse sentido, os métodos eletroquímicos apresentam vantagens na determinação do PCT por serem eficientes e rápidos, além de apresentarem alta sensibilidade, reprodutibilidade e simples instrumentação.

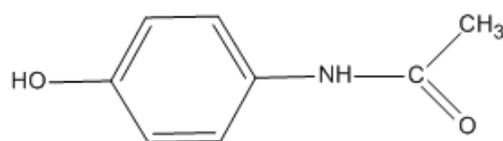


Figura 11. Estrutura molecular do Paracetamol

A reação de oxi-redução do paracetamol pode ser verificada através da Figura 12.

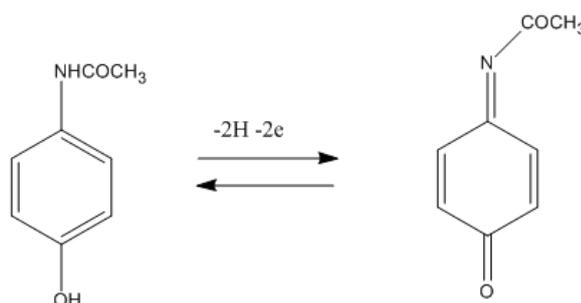


Figura 12. Processo redox do Paracetamol

## 2.10. Técnicas Eletroquímicas utilizadas no estudo de eletrodos quimicamente modificados

### 2.10.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica muito útil e versátil no estudo de reações eletroquímicas fornecendo dados qualitativos sobre a termodinâmica de processos redox, além de possibilitar a avaliação da reversibilidade dos processos eletroquímicos.<sup>68,69,70,71</sup>

A técnica consiste na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo um padrão linear constante. A partir da aplicação do potencial programado e controlável é gerada uma resposta de corrente em função do potencial.<sup>72</sup>

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em valores em que não ocorra oxidação (Figura 13A). Com a variação do potencial para regiões mais negativas, ocorre a redução do analito, gerando um pico de corrente que será proporcional à concentração desse analito (Figura 13B). Quando o potencial é suficientemente negativo, a concentração na superfície vai para zero e a corrente alcança um valor máximo. Em seguida, a corrente, comandada pela difusão, começa a cair, dando forma ao pico (catódico, na figura 13B). Quando a varredura de potencial é invertida (varredura para potenciais positivos) no instante  $t_i$  (Figura 13C), tem-se a formação do pico anódico, por um raciocínio inverso. Para o caso de reações reversíveis, os produtos gerados no sentido direto (localizados mais na superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico referente à redução.<sup>73</sup>

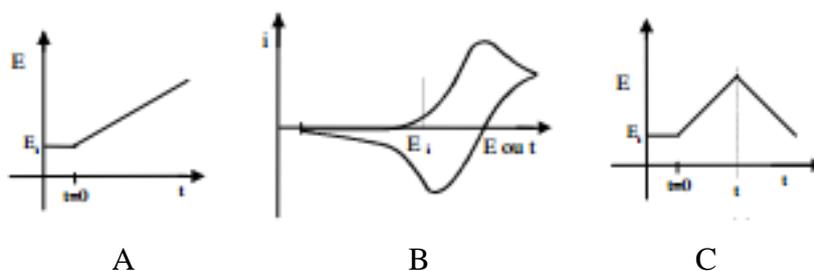


Figura 13: Esquematização da técnica de Voltametria Cíclica<sup>74</sup>

Uma das principais limitações da polarografia/voltametria clássica em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, que é um dos principais componentes da corrente de fundo, que constitui a corrente residual. Essa corrente surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um eletrodo, ele adquire uma carga tipo condensador, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como em voltametria usa-se varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado o eletrodo apresentará esse carregamento e descarregamento da dupla camada, desenvolvendo uma corrente, que, por esta razão, é chamada de corrente capacitiva ou de condensador. Outro componente da corrente é uma corrente do tipo faradaica, que recebe esse nome por obedecer à Lei de Faraday. Corresponde à interação do analito com o eletrodo (oxiredução) e é proporcional à concentração de analito ativo no seio da solução.

Assim, ficou claro que a principal componente da corrente de fundo que limita a sensibilidade é a corrente capacitiva.<sup>75</sup>

Dois componentes principais determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. A equação de Butler-Volmer, equação básica da cinética eletroquímica, pode ser expressa por:

$$i/nF = C_{a(0,t)} K_s \exp[-\alpha n_a F/RT (E_{pc} - E^0)] - C_{b(0,t)} K_s \exp[(1-\alpha)n_a/RT (E_{pc} - E^0)] \quad (8)$$

Para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, a equação de Butler-Volmer se reduz na equação de Nernst (9) pois como a cinética da reação de transferência de carga é rápida ( $k_s > 10^{-1} \text{cm.s}^{-1}$ ) a etapa de transferência de massa determinará a cinética do processo.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log Q \quad (9)$$

A corrente do pico (em Ampéres) neste caso é dada por:

$$I_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (10)$$

Sendo que  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) e  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V.s}^{-1}$ ). Para uma reação reversível, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura.<sup>76</sup>

### 2.10.2. Cronoamperometria

A técnica relaciona a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo de aquisição da análise para um determinado potencial fixo (11) usado.<sup>77</sup> O fluxo de corrente está relacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo por meio da equação de Cottrell:

$$I_t = \frac{nFAC_o^o D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = bt^{-1/2}$$

onde  $I_t$  é a corrente registrada a um tempo  $t$ , que é representado em segundos,  $n$  é o número de elétrons utilizados para oxidar ou reduzir uma molécula de analito,  $F$  é a constante de Faraday (96,485 C.mol<sup>-1</sup>),  $A$  é a área do eletrodo em cm<sup>2</sup>,  $C$  é a concentração das espécies oxidadas em mol.cm<sup>3</sup> e  $D$  é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas em cm<sup>2</sup>.s. A transferência de massa para o eletrodo de trabalho ocorrerá por difusão e a curva corrente-tempo resultará em uma exponencial decrescente da corrente em função do tempo.

A curva típica de uma cronoamperometria pode ser visualizada na Figura 14.

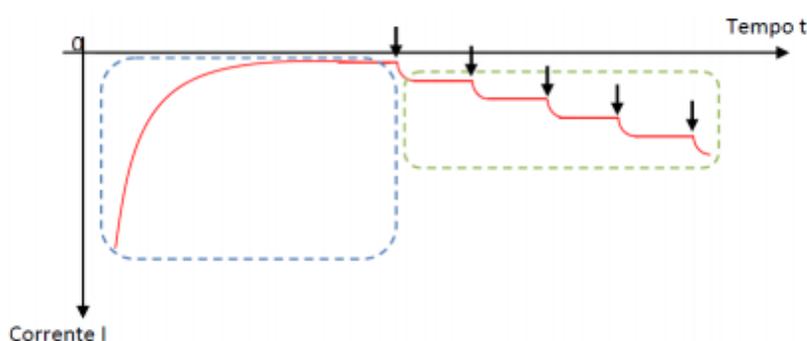


Figura 14: Curva típica de medidas amperométricas

A curva representada acima pode ser dividida em duas partes, de acordo com as etapas do processo, que estão delineadas pelas linhas tracejadas em azul e verde.

Na primeira parte (linha tracejada em azul) a corrente diminui rapidamente até atingir um valor estacionário. Na segunda parte (linha tracejada em verde), começa a haver o acréscimo de analito, espécies que serão oxidadas na superfície do eletrodo, como está representado pelas setas acima da curva da corrente pelo tempo. O aumento incremental na concentração do substrato gera uma curva de corrente em forma de patamares. Nos instantes subsequentes ao acréscimo do substrato, as espécies são rapidamente consumidas, ocasionando o salto de corrente; em seguida, a taxa de consumo das mesmas se torna limitado por difusão e passa a ser constante, o que se reflete num novo valor estacionário de corrente, e assim sucessivamente.<sup>78</sup>

Na cronoamperometria *potential-step* dois potenciais são aplicados. O primeiro potencial  $E_1$  é aplicado em regiões onde não ocorram reações com as espécies eletroativas e

$E_2$  corresponde a região onde ocorre a redução (controlada por difusão) das espécies eletroativas, conforme a Figura 15.

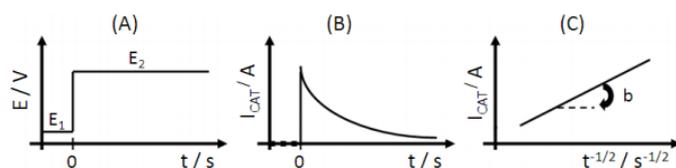


Figura 15: (A) Aplicação do salto de potencial em um ensaio cronoamperométrico; (B) Comportamento da corrente em função do tempo e; (C) da corrente com  $t^{-1/2}$  com relação a equação de Cottrell.

Nota-se uma correlação linear entre  $I$  e  $t^{-1/2}$ , além de verificarmos que o coeficiente angular da reta (coeficiente angular de Cottrell, B) através da Figura 15C é diretamente proporcional à concentração das espécies oxidadas, uma vez que os demais termos da equação de Cottrell são constantes.<sup>79</sup>

### 2.10.3. Voltametria de Pulso Diferencial

A técnica foi introduzida por Barker e Jenkin em 1953. Tem como objetivo diminuir o limite de detecção das medidas voltamétricas pelo substancial aumento da discriminação entre a corrente faradaica e não faradaica, permitindo uma quantificação em níveis abaixo de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.<sup>80</sup>

A técnica de Voltametria de Pulso Diferencial consiste em pulsos de igual amplitude aplicados sobre uma rampa linear de potencial, em que a corrente será medida antes ( $I_1$ ) e após ( $I_2$ ) a aplicação deste pulso, de acordo com a Figura 16.<sup>81</sup>

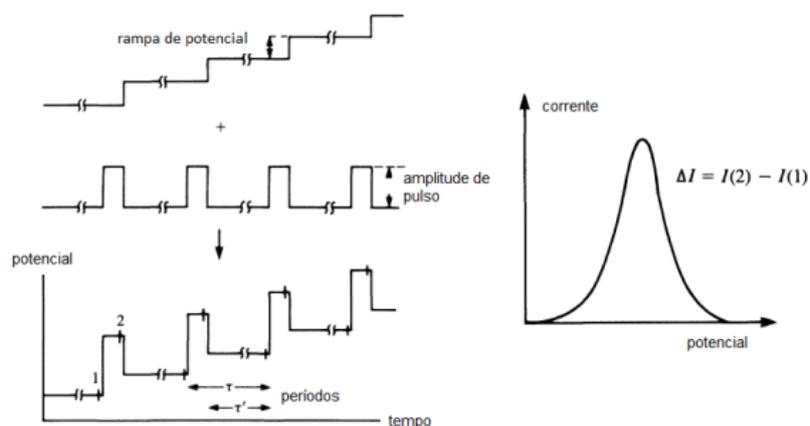


Figura 16. Sinais de excitação da técnica de voltametria de pulso diferencial. A diferença entre as correntes registradas é:  $I = I_2 - I_1$

A primeira corrente é referente à corrente capacitiva e a segunda corrente corresponde à corrente faradaica. Como a corrente capacitiva decai mais rapidamente que a corrente faradaica<sup>82</sup>, conforme a Figura 17, temos como resultado final praticamente apenas corrente faradaica.

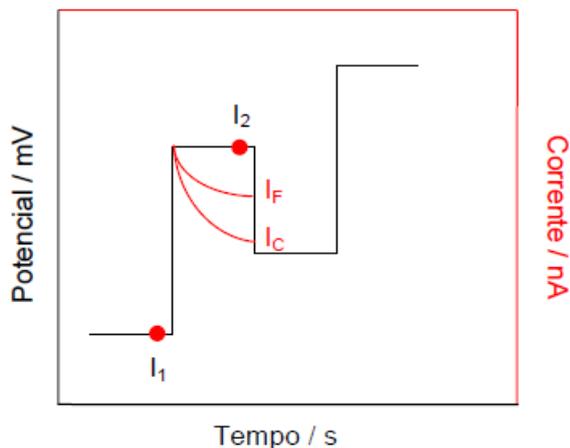


Figura 17. Representação esquemática da técnica de voltametria de pulso diferencial

Plotando-se a subtração das correntes em função do potencial aplicado, obtém-se picos de corrente cuja altura é diretamente proporcional à concentração do analito, na forma de uma gaussiana<sup>83,84</sup>

Antes de realizar-se uma análise, a escolha de determinados parâmetros precisa ser feita. Um deles, o método de pulso diferencial, é o valor da amplitude do pulso a ser usado. Geralmente escolhe-se um valor entre 10 e 100 mV. Valores típicos são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons. A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação desenvolvida por Parry e Osteryoung, para um processo termodinamicamente totalmente reversível e controlado por difusão:

$$I_p = [(n^2 F^2 AC) / 4RT] \times [D / \pi t]^{1/2} \Delta E \quad (12)$$

onde  $I_p$  é a corrente de pico,  $\Delta E$  é a amplitude de pulso,  $A$  é a área do eletrodo,  $C$  é a concentração da espécie eletroativa,  $F$  é a constante de Faraday,  $D$  o coeficiente de difusão,  $n$  o número de elétrons,  $\pi$  é o número pi, 3,1416...,  $t$ , o tempo de duração do pulso,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta, em Kelvin.

Desta equação pode ser claramente visto que  $I_p$  é proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso. Aumentando-se a amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. Entretanto, um aumento da amplitude provoca um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos ao menos que a amplitude do pulso seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução.<sup>75</sup>

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preparação da matriz CA/G/PB e construção dos eletrodos

A preparação do material híbrido de acetato de celulose e grafite baseou-se em procedimento descrito na literatura<sup>85,86</sup> e registrados em patente BR 10 2012 007655-1 A2.<sup>3</sup>

Adicionou-se a 1 grama de acetato de celulose, 5,0 mL de acetona e 3,0 mL de ácido acético glacial até a obtenção de um xarope. Após total dissolução, foi adicionado 0,5 gramas de grafite em pó e homogeneizado com bastão de vidro. O sistema foi deixado em repouso até total evaporação dos solventes e formação de um material sólido com superfície homogênea e características poliméricas, conforme a Figura 18.

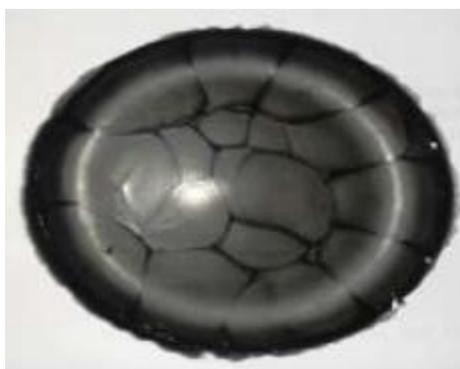


Figura 18. Material sólido obtido após mistura de acetato de celulose e grafite

O material foi cortado em discos de 5 mm e colados em tubos de vidro com cola condutora. Posteriormente, utilizaram-se fios de cobre que foram inseridos dentro dos tubos para que houvesse o contato elétrico. A quantidade de material produzida permitiu a confecção de aproximadamente 15 eletrodos, de acordo com a Figura 19.



Figura 19. Eletrodos produzidos a partir da matriz 0,5 g de carbono

### **3.2. Eletrodeposição de $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$**

Os eletrodos de trabalho previamente preparados foram polidos com lixa 1200 antes da realização dos estudos eletroquímicos.

O material foi imerso em uma solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de ferrocianato de potássio/ferricianeto de potássio ( $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3 \cdot H_2O$ ). Realizaram-se 30 ciclos voltamétricos em uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  em um intervalo de potencial de  $-0,3 \text{ V}$  a  $1,2 \text{ V}$  para a formação do filme de Azul da Prússia.

### **3.3. Determinação dos analitos**

As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo CA/G/PB foram testadas utilizando-se ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e paracetamol como analitos. Tais soluções foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas e o balão contendo a solução de ácido ascórbico foi revestido com plástico preto para evitar a oxidação, bem como a cela eletroquímica no momento da análise.

Foram utilizadas soluções  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  para as análises de voltametria cíclica e  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  para a cronoamperometria e voltametria de pulso diferencial, referentes a cada analito.

### **3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

O material CA/G/PB foi depositado sobre uma fita condutora de carbono de dupla face aderida a um suporte de alumínio. As amostras foram recobertas com um filme condutor de ouro em um Baltec SCD 050 Sputter Coater. As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, equipado com microsonda de energia dispersa (EDS).

### **3.5. Medições Eletroquímicas**

Os estudos voltamétricos e amperométricos foram realizados em um potenciostato-galvanostato da Iviumstat interfaciado a um microcomputador para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados.

Em um sistema de três eletrodos (Figura 20), foram usados o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, um fio de platina como contra-eletródo e como eletrodo de trabalho o material CA/G e CA/G/PB.

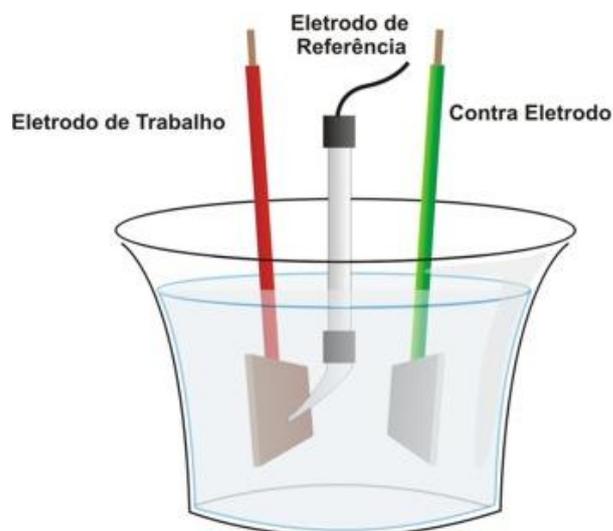


Figura 20. Esquema de uma célula eletroquímica contendo um sistema de três eletrodos.

A célula eletroquímica de trabalho continha 20 mL de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para aquisição dos brancos e uma solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em KCl. O pH do eletrólito foi de 6,5 sem necessidade de ajustes. Os experimentos foram realizados na presença de argônio e sob agitação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Dispersão de $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3.H_2O$ na superfície da matriz CA/G/PB

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, verificou-se a morfologia do material CA/G, Figura 21, previamente polido.

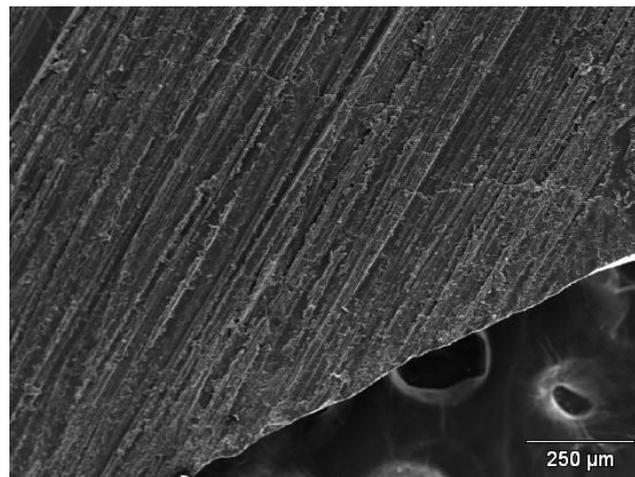


Figura 21. Microscopia Eletrônica de Varredura do material CA/G polido com lixa 1200. Voltagem de aceleração 10.0 kV. Ampliação 90

O polimento é realizado para que formem-se ranhuras que irão expor os poros existentes na matriz aumentando a área superficial e a rugosidade e conseqüentemente a área eletroativa do material, conforme verifica-se na Figura 22.

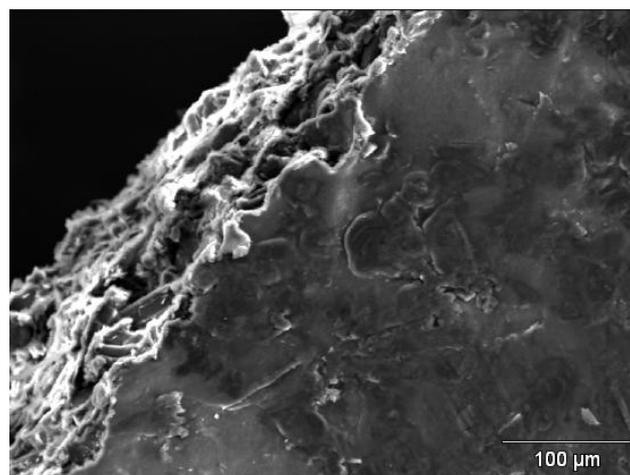


Figura 22. Microscopia Eletrônica de Varredura da lateral do material CA/G. Voltagem de aceleração 10.0 kV. Ampliação 90.

A Figura 23, correspondente ao material CA/G/PB, permite a visualização de alguns depósitos não homogêneos de Azul da Prússia que acabam encobrendo as ranhuras existentes no material antes da deposição do PB.

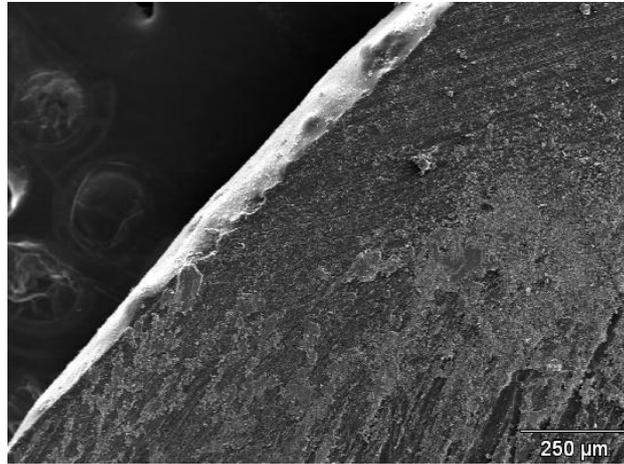


Figura 23. Microscopia Eletrônica de Varredura do material CA/G/PB

Por EDS, representado na Figura 24, foi observada uma quantidade de 1,4% de ferro. Esse valor apresentou-se bastante variável conforme a região devido a deposição não homogênea do Azul da Prússia na superfície do eletrodo.

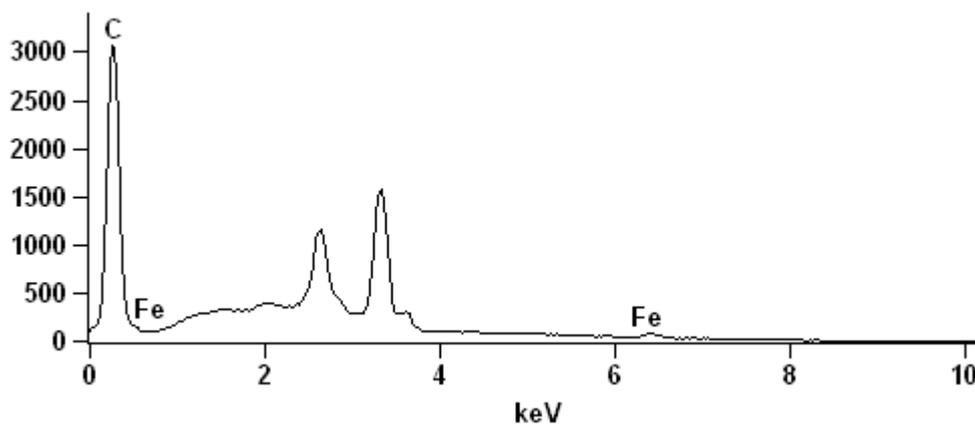


Figura 24. Microscopia de Energia Dispersiva (EDS) do material CA/G/PB

## 4.2. Estudos Eletroquímicos

### 4.2.1. Características Eletroquímicas do eletrodo modificado CA/G/PB

O voltamograma cíclico obtido com o material Acetato de celulose/Grafite, com eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup> e janela de -0,3 V a +1,2 V, apresenta a onda voltamétrica conforme a Figura 25, indicando que não ocorre processo redox na superfície do eletrodo. Obtém-se, após a eletrodeposição do Azul da Prússia, picos de oxidação e redução bem definidos. São obtidos dois picos de oxidação e dois picos de redução conforme descritos na literatura<sup>31,32</sup>.

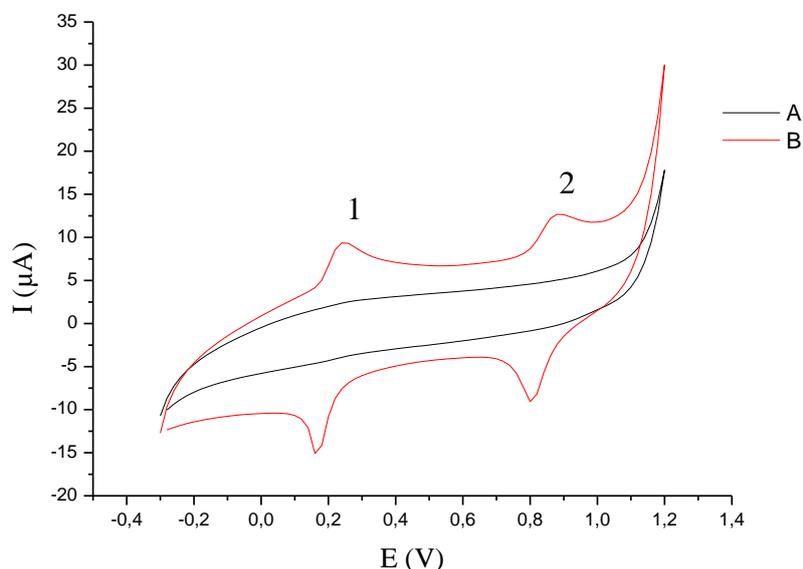
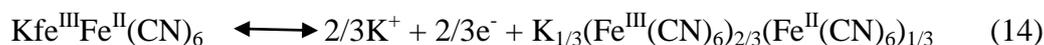


Figura 25. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CA/G em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (A) e do eletrodo CA/G/PB após eletrodeposição (B). Velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

O pico 1 corresponde à reação reversível do Azul da Prússia solúvel em Branco da Prússia de acordo com a reação (13):



O pico 2 corresponde à reação reversível do Azul da Prússia Solúvel em Verde Berlin, conforme reação (14):



O potencial médio  $E_m$ ,  $E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , onde  $E_{pa}$  é o potencial de pico anódico (0,243 V) e  $E_{pc}$  é o potencial de pico catódico, (0,165 V), foi de 0,204 V para o conjunto de picos 1 e  $E_{pa} = 0,881$  V,  $E_{pc} = 0,803$  e  $E_m = 0,842$  V para o conjunto de picos 2.

Os experimentos mostraram uma separação entre os potenciais de picos,  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,078$  V para os dois conjuntos de picos, maior que o valor  $0,059/n$  V (picos 1 e 2) esperado para um sistema reversível. Esse resultado pode estar relacionado ao potencial redox de 2 elétrons, com limitação cinética.

Observa-se uma corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) de 9,37  $\mu$ A e uma corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) de - 14,7  $\mu$ A para o pico 1 e 12,53  $\mu$ A ( $I_{pa}$ ) e 8,96  $\mu$ A ( $I_{pc}$ ) para o pico 2, sendo assim, para  $[I_{pa}/I_{pc}] = 0,64$  foi obtido para o pico 1 e 1,40 para o pico 2, descrevendo um sistema eletroquímico com um comportamento quase-reversível.

Através da integração dos picos voltamétricos (1 e 2) e considerando que a área geométrica do eletrodo é 7,85 mm<sup>2</sup> e assumindo que dois elétrons estão envolvidos no processo redox, a quantidade de espécies eletroativas,  $\Gamma$ , na superfície do eletrodo foi de 7,95 x 10<sup>-10</sup> mol.cm<sup>-2</sup>, sendo que  $\Gamma = Q/nFA$ , onde  $n = 2$  elétrons envolvidos na reação,  $\Gamma$  é a quantidade de espécies eletroativas do  $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3.H_2O$ ,  $F$  a constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>),  $Q$  a carga (integração do pico voltamétrico) e  $A$  a área do eletrodo (0,785cm<sup>2</sup>).

#### 4.2.2. Estabilidade

A estabilidade do filme é um fator determinante para a aplicação do eletrodo em estudos analíticos. A estabilidade do eletrodo CA/G/PB foi testada em voltametria cíclica após 500 ciclos redox com velocidade de 20 mV.s<sup>-1</sup> em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 6,5 conforme verifica-se na Figura 26.

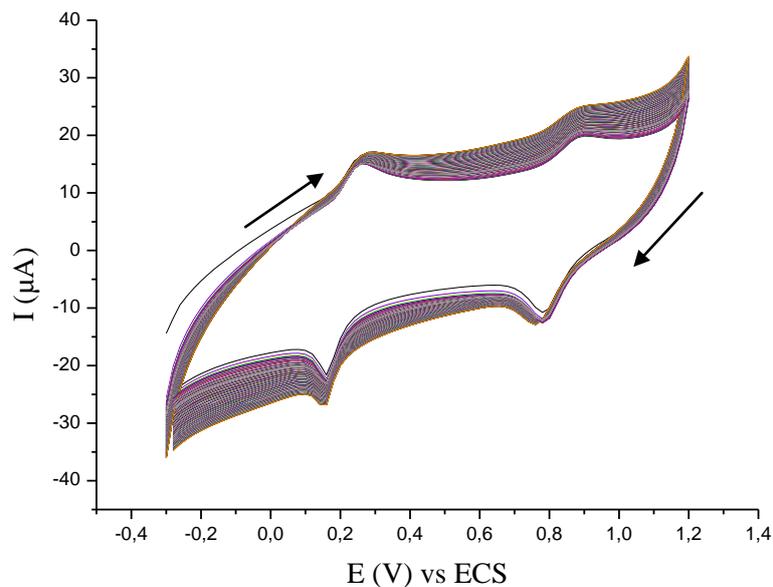


Figura 26. Estabilidade química do sensor modificado CA/G/PB após 500 ciclos redox. Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Percebe-se, através da Figura 27, que houve uma pequena variação na intensidade de corrente catódica para o pico 1 indicando que as espécies  $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3.H_2O$  estão fortemente depositadas na superfície da matriz, proporcionando um grande potencial para sua aplicabilidade como sensor eletroquímico.

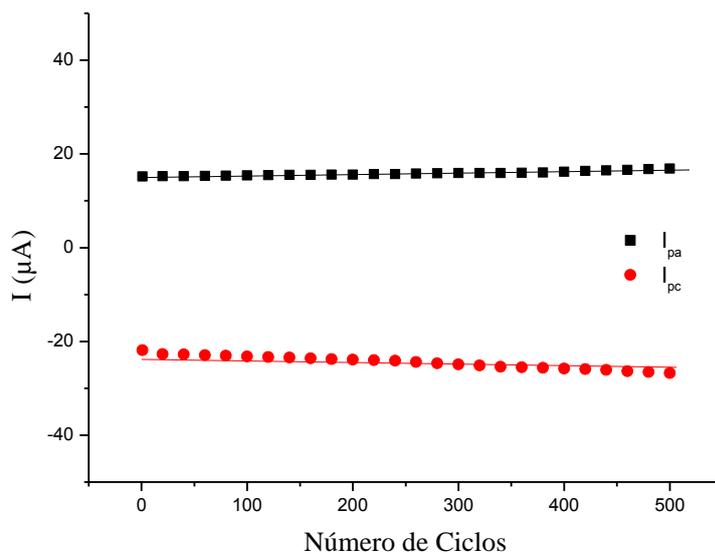


Figura 27. Estabilidade química do eletrodo CA/G/PB (Pico 1) após 500 ciclos redox. Solução do eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

### 4.2.3. Velocidade de varredura

O estudo da velocidade de varredura para o eletrodo modificado CA/G/PB (Figura 28) mostra que há um aumento tanto na corrente capacitiva quando na corrente faradaica, porém, com o aumento da velocidade de varredura, os picos mostraram-se estáveis e quase-reversíveis.

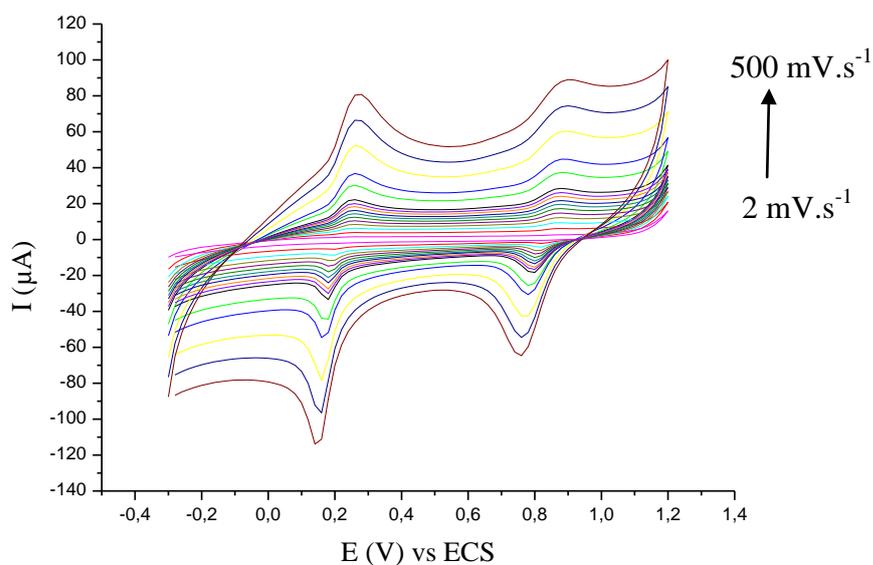


Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se o material CA/G/PB em diferentes velocidades de varredura (2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500  $\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$ ). Solução de eletrólito-suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

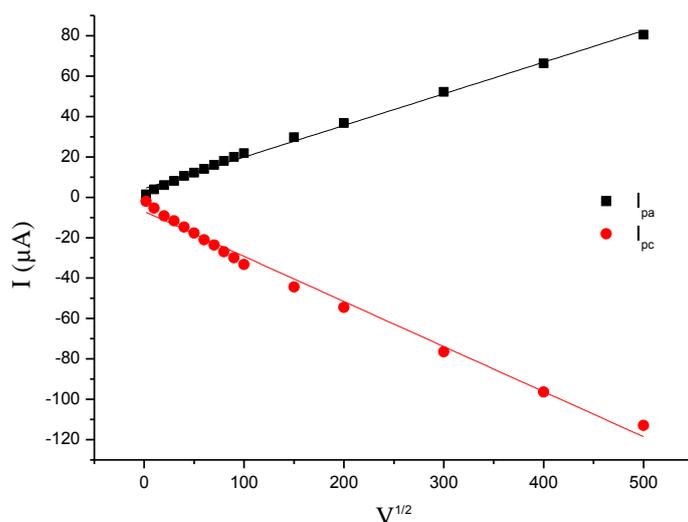


Figura 29: Dependência entre as correntes  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  com  $v^{1/2}$ . Solução de eletrólito-suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o pico 1.

A correlação linear entre as intensidades de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, mostrada na Figura 29 indica que o sistema possui um comportamento similar aqueles onde o processo é controlado por difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo<sup>70</sup>. Sistemas não controlados por difusão apresentam relações não lineares de  $I_p$  em função de  $v^{1/2}$ .

Verifica-se através da Tabela 1 que a separação entre os potenciais de pico  $\Delta E_p$  aumentam com o aumento da velocidade devido à transferência de cargas não ser muito rápida.<sup>87</sup>

Tabela 1. Parâmetros ciclovoltagemétricos do eletrodo CA/G/PB em diferentes velocidades de varredura.

V (mV.s <sup>-1</sup> )	$I_{pa}/I_{pc}$	$\Delta E$ (V)
2	0,632	0,029
10	0,644	0,042
20	0,654	0,047
30	0,657	0,054
40	0,661	0,056
50	0,661	0,061
60	0,662	0,063
70	0,663	0,066
80	0,667	0,068
90	0,671	0,071
100	0,672	0,073
150	0,680	0,085
200	0,685	0,095
300	0,692	0,105
400	0,701	0,113
500	0,723	0,124

Para fins de observação do comportamento eletroquímico do sensor na ausência e presença de analitos biológicos, optou-se pela velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Nesta velocidade os picos apresentaram-se bem definidos.

#### 4.2.4. pH do Eletrólito Suporte

Investigou-se o efeito do pH do eletrólito suporte (KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) para o material CA/G/PB em uma faixa de pH = 5,0 a pH = 8,0, conforme verifica-se na Figura 30.

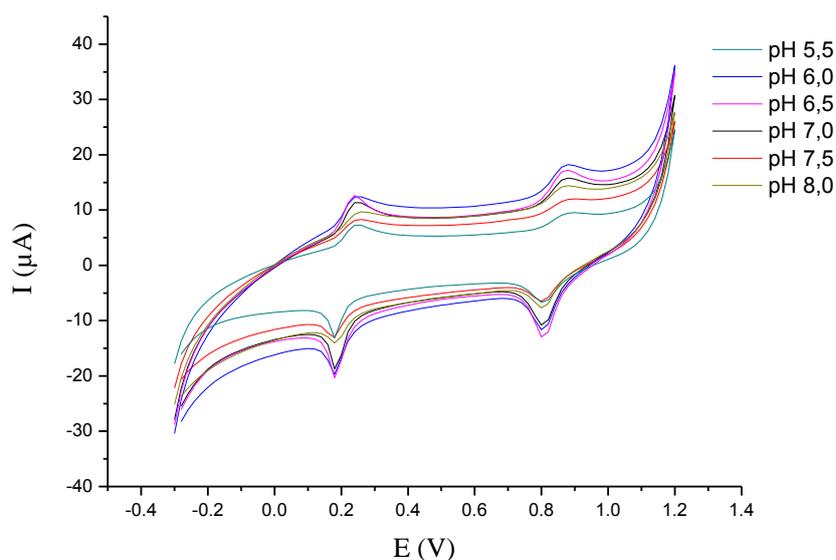


Figura 30. Voltamogramas cíclicos para o CA/G/PB em eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e diferentes pH's. Velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Embora os valores de  $E_m$  tenham se mantido constantes nos diferentes pH's avaliados (Figura 31), optou-se por trabalhar em pH 6,5 pois a preparação do eletrólito suporte, KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> apresentava pH 6,5 sem a necessidade de qualquer ajuste, evitando-se assim o uso de ácidos e bases para adequar os valores. Além disso, este pH forneceu as melhores definições das ondas voltamétricas.

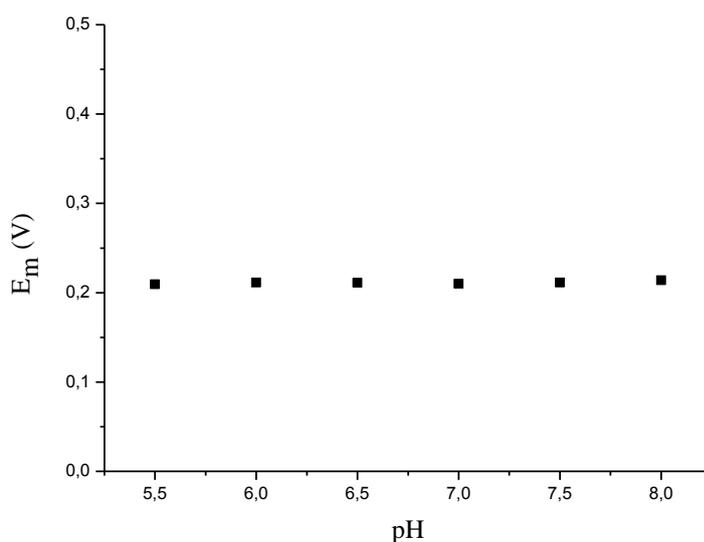


Figura 31: Dependência entre  $E_m$  e pH para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Tem-se um filme de PB bastante eletroativo em uma faixa de pH de 5,0 a 6,0, enquanto em pH's neutros e alcalinos obtém-se ondas voltamétricas inferiores pois os filmes de Azul da Prússia são estabilizados em pH's levemente ácidos já que agem como pobres catalisadores, conforme descritos na literatura.<sup>88,89</sup>

Essa estabilidade em diferentes pH's confirma a grande aplicabilidade do eletrodo como sensor eletroquímico.

#### 4.2.5. Influência do Eletrólito Suporte

A resposta do material CA/G/PB foi avaliada em diferentes eletrólitos com concentração 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

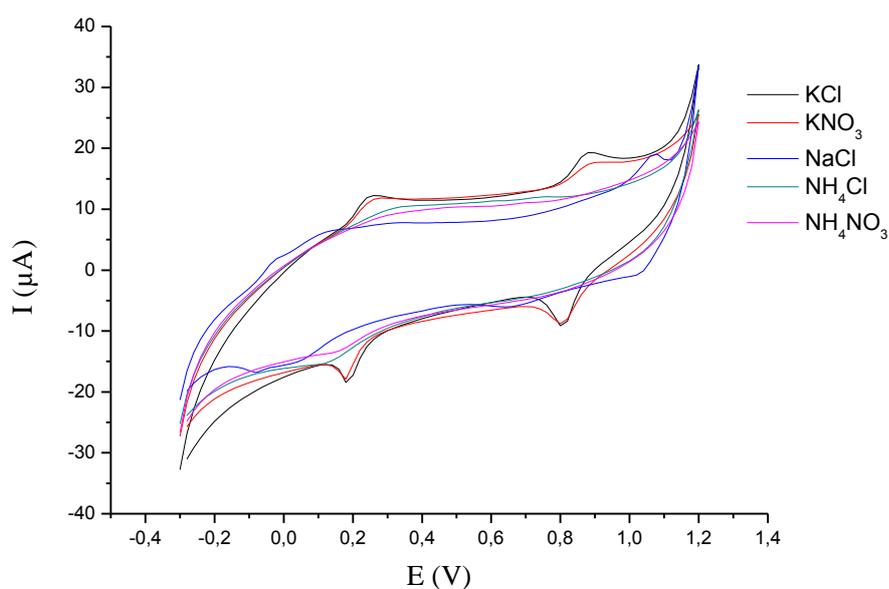


Figura 32. Voltamogramas cíclicos para o CA/G/PB em diferentes eletrólitos-suporte 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

A equação  $\text{Fe}_4^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 + 4\text{e}^- + 4\text{K}^+ \rightarrow \text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (pico em 0,2 V) mostra que um contra-cátion deve entrar no filme a fim de manter-se a eletroneutralidade e o processo redox necessita de um transporte dos íons. Dessa forma, os cátions na solução terão influências significativas na formação do filme de PB.<sup>90</sup>

Conforme verificado na Figura 32, os melhores perfis voltamétricos foram obtidos em KCl e KNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, com resultados levemente melhores para o KCl. Verifica-se então que os ânions têm efeitos diferentes no processo de eletrodeposição, de acordo com a reação  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 + 3\text{a}^- \rightarrow \text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \text{A}^-]_3 + 3\text{e}^-$  (pico em 0,9 V), em que A representa o ânion do eletrólito suporte.<sup>91</sup> É possível também notar que os melhores resultados foram obtidos para os eletrólitos que apresentam o cátion K<sup>+</sup> pois o tamanho deste cátion, já existente no filme de Azul da Prússia, terá maior mobilidade pelos poros existentes do filme, conforme a Figura 33.<sup>92</sup>

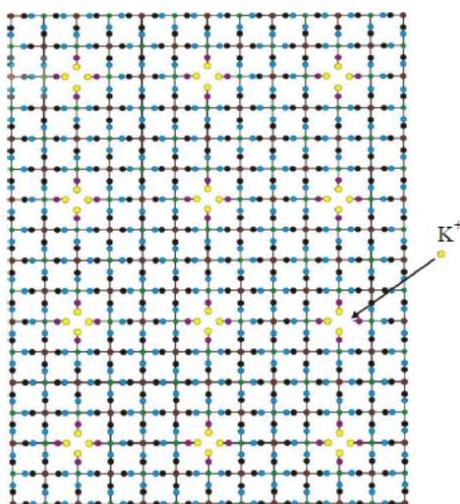


Figura 33. Estrutura de um filme de Azul da Prússia

Para estudos posteriores, utilizou-se KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

#### 4.2.6. Influência da concentração de K<sub>3</sub>[Fe<sup>+3</sup>(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe<sup>+2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O:

Investigou-se o efeito da concentração de K<sub>3</sub>[Fe<sup>+3</sup>(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe<sup>+2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O para a formação do filme sobre a matriz CA/G/PB e verifica-se através da Figura 34 que obteve-se picos anódicos e catódicos mais intensos para a concentração de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

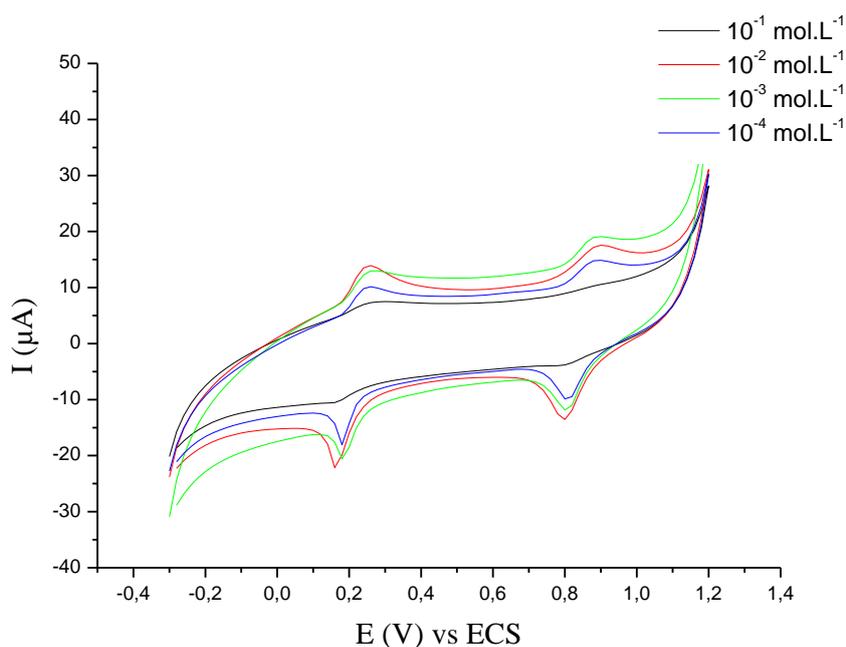


Figura 34. Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup> em diferentes concentrações de K<sub>3</sub>[Fe<sup>+3</sup>(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe<sup>+2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O

Baixas concentrações de K<sub>3</sub>[Fe<sup>+3</sup>(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe<sup>+2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O não permitem a formação de um filme adequado de Azul da Prússia e altas concentrações fazem com que o material CA/G fique saturado devido à baixa solubilidade do filme, dificultando a permeabilidade dos analitos e conseqüentemente seu uso como sensor eletroquímico.

#### 4.2.7. Influência do número de ciclos redox

O número de ciclos redox permite visualizar a quantidade de ciclos que serão necessários para a obtenção de um bom filme, ou seja, com picos de oxidação e redução bem definidos e com maior intensidade de corrente. Pode-se notar pela Figura 35 que a partir de 5 ciclos já observa-se a formação de filmes de Azul da Prússia sobre a matriz CA/G, porém, com 30 ciclos voltamétricos obteve-se um filme adequado de Azul da Prússia para aplicação como sensor eletroquímico, com maiores intensidades de corrente e picos mais definidos.

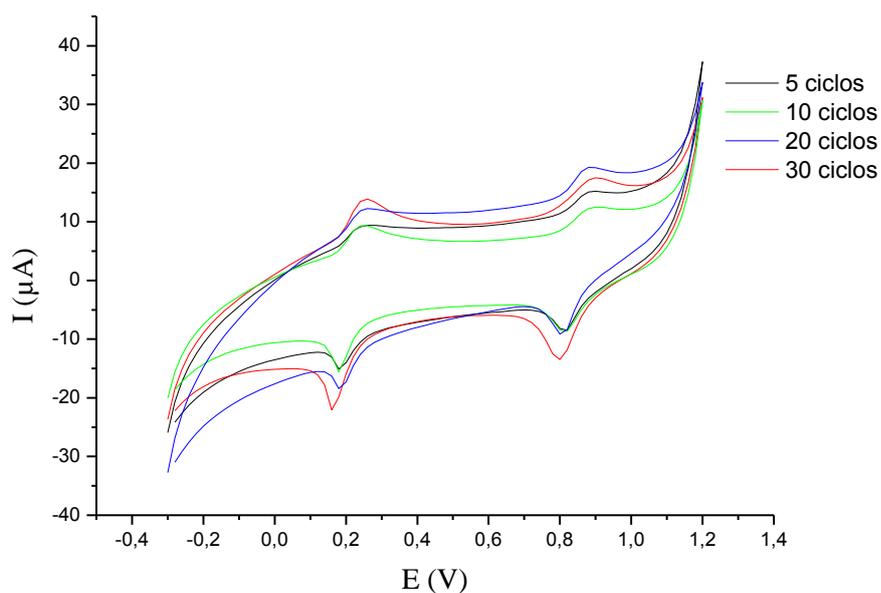


Figura 35. Voltamogramas cíclicos em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>, concentração de K<sub>3</sub>[Fe<sup>+3</sup>(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe<sup>+2</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O 0,01 mol.L<sup>-1</sup> para diferentes números de ciclos redox.

Obtém-se um aumento nas intensidades de correntes de pico conforme aumenta-se o número de ciclos redox, conforme verifica-se na Figura 36.

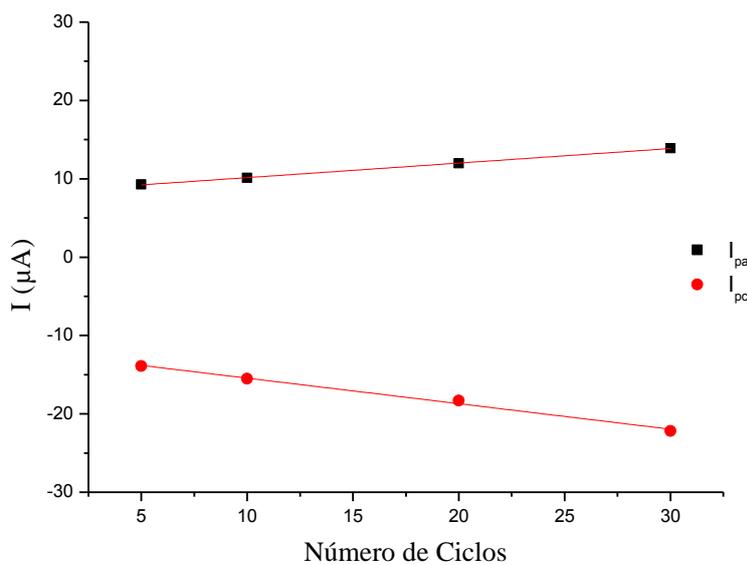


Figura 36. Dependência entre as correntes I<sub>pa</sub> e I<sub>pc</sub> com o número de ciclos redox. Solução de eletrólito-suporte KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para o pico 1.

Para estudos posteriores foram fixados 30 ciclos voltamétricos para o processo de eletrodeposição do ferrocianeto de potássio/ferricianato de potássio.

As melhores condições encontradas para a formação de filmes de Azul da Prússia sobre a superfície do eletrodo CA/G são: velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , eletrólito KCl  $0,1\text{M}$ , pH do eletrólito  $6,5$ , concentração de ferrocianeto/ferricianato de potássio  $10^{-2}\text{M}$  e a realização de 30 ciclos em Voltametria Cíclica.

### 4.3. Determinação dos analitos por voltametria cíclica

#### 4.3.1. Ácido Ascórbico

O eletrodo CA/G apresentou um voltamograma cíclico conforme vemos na Figura 37 na ausência e na presença de concentrações de  $7,40 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido ascórbico em KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH  $6,5$ .

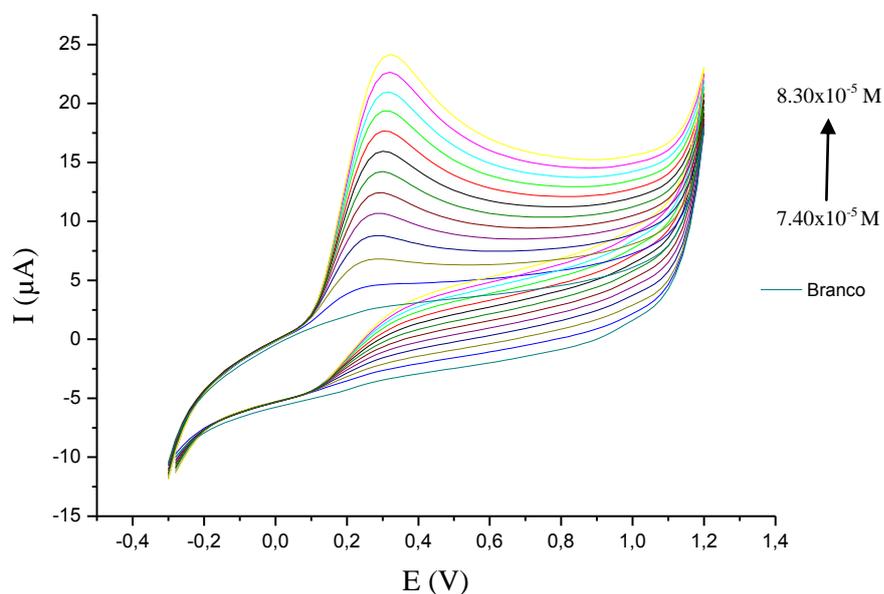


Figura 37. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CA/G na ausência e na presença de  $7,40 \times 10^{-5}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido ascórbico  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH  $6,5$ . Velocidade de varredura  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Na faixa de concentração de  $7,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , obtém-se uma relação linear ( $R = 0,998$ ) da concentração de AA contida na cela eletroquímica com o aumento da intensidade de corrente, conforme a Figura 38.

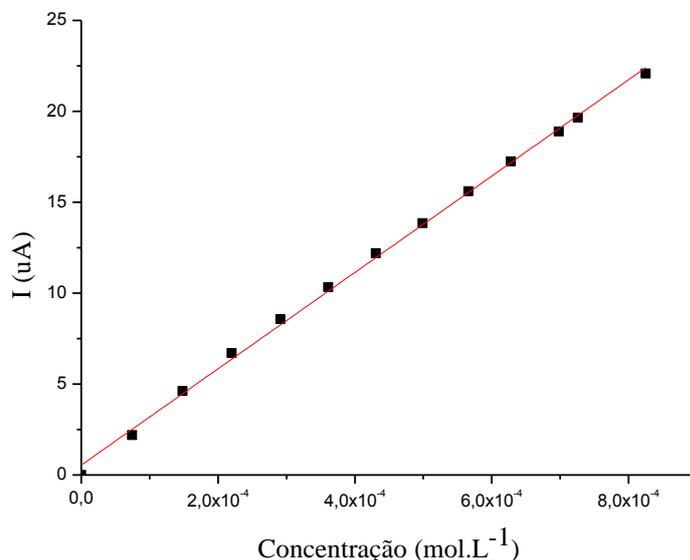


Figura 38. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido ascórbico para CA/G em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados através das seguintes equações:

$$\text{LD} = \frac{3 \times \text{Desvio Padrão dos brancos}}{\text{Coeficiente angular}} \quad (14)$$

$$\text{LQ} = \frac{10 \times \text{Desvio Padrão dos brancos}}{\text{Coeficiente angular}} \quad (15)$$

O limite de detecção obtido foi de  $2,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação foi de  $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $26,85 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

A Figura 39 mostra os voltamogramas que foram obtidos com o eletrodo CA/G/PB em KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pH 6,5 na ausência de ácido ascórbico e na presença de diferentes concentrações de ácido.

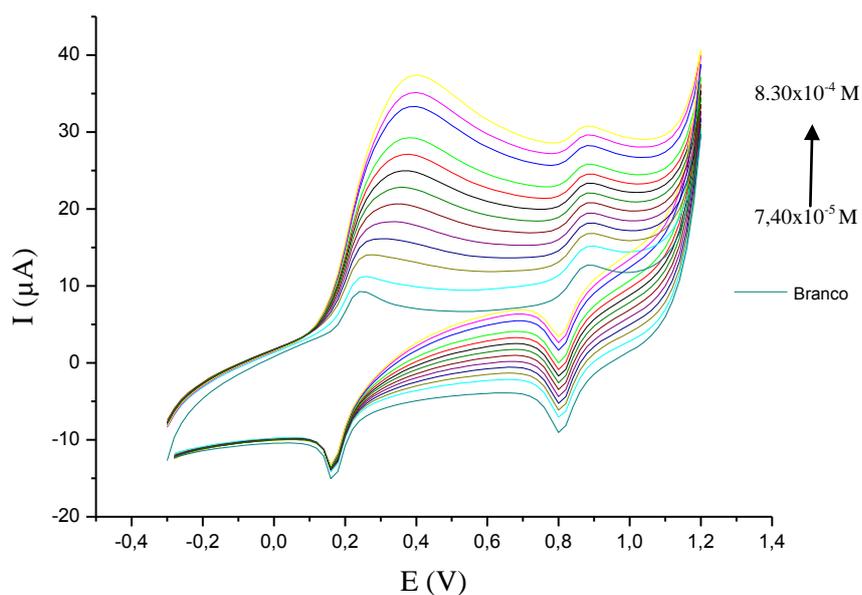


Figura 39. Voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de  $7,40 \times 10^{-5}$  a  $8,30 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico  $0,01$  mol.L<sup>-1</sup> para o eletrodo CA/G/PB. Eletrólito suporte KCl  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> e pH 6,5. Velocidade de varredura  $20$  mV.s<sup>-1</sup>.

Na Figura 40 vemos que a corrente é proporcional à concentração de ácido ascórbico ( $R = 0,998$ ).

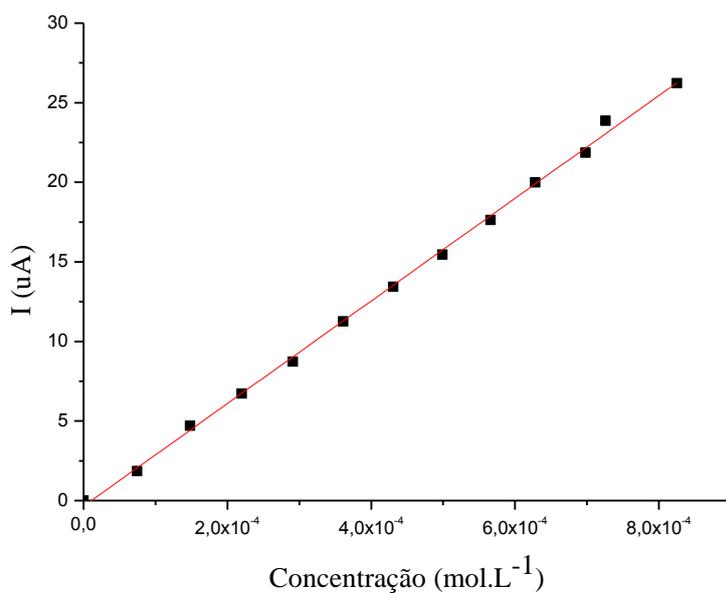


Figura 40. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido ascórbico para CA/G/PB em solução de KCl  $0,1$  mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura  $20$  mV.s<sup>-1</sup>.

O limite de detecção (LD) obtido foi de  $2,61 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $8,71 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $32,24 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ . Observa-se a mesma ordem de grandeza para LD, LQ para CA/G e CA/G/PB e uma sensibilidade superior para o eletrodo com deposição do filme de Azul da Prússia.

### 4.3.2. Ácido Úrico

O eletrodo CA/G apresentou um voltamograma cíclico conforme vemos na Figura 41 na ausência e na presença de concentrações de  $7,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido úrico em KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 6,5. Pode-se observar que não houve um crescimento uniforme dos picos após as sucessivas adições de AU.

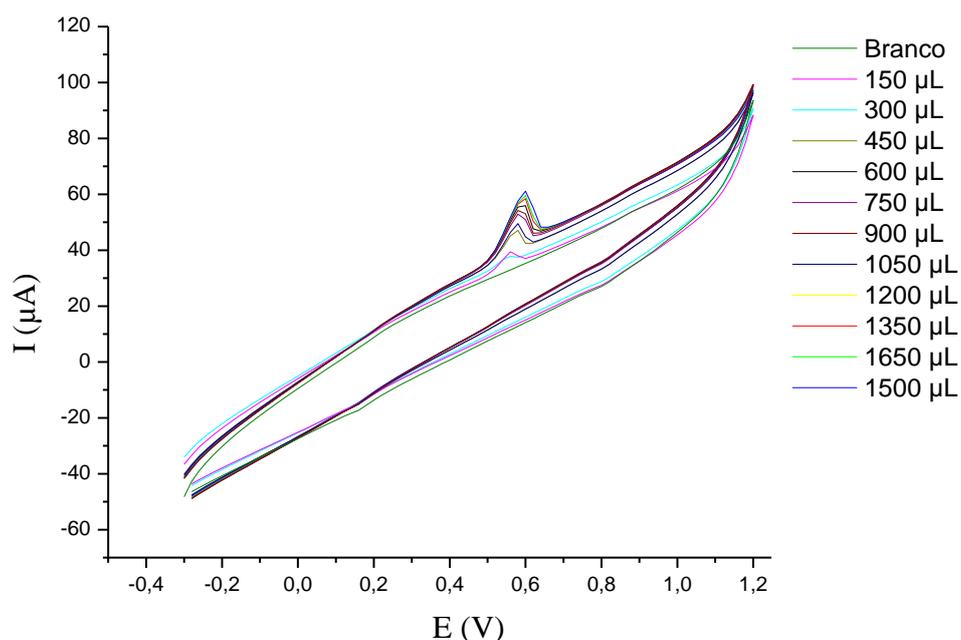


Figura 41. Voltamogramas cíclicos do eletrodo AC/Graf na ausência e na presença de  $7,44 \times 10^{-5}$  a  $8,26 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido úrico  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O material CA/G/PB apresentou um perfil voltamétrico definido conforme observa-se na Figura 42.

Obteve-se uma relação linear ( $R = 0,998$ ) da concentração de ácido úrico e intensidade de corrente anódica, de acordo com a Figura 43. O limite de detecção (LD) obtido foi de  $1,77 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $5,89 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $41,90 \mu\text{A.L. mmol}^{-1}$ .

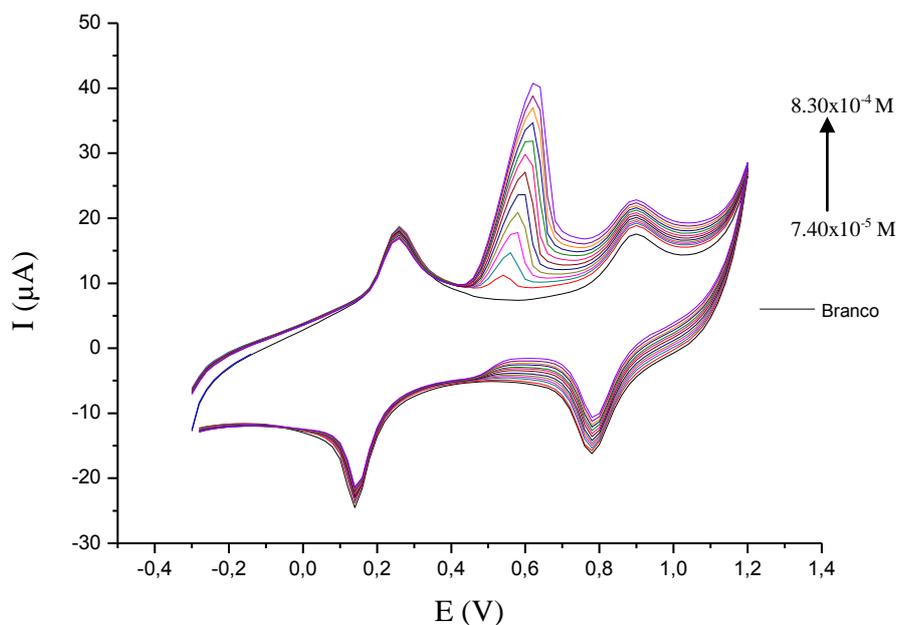


Figura 42. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de  $7,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

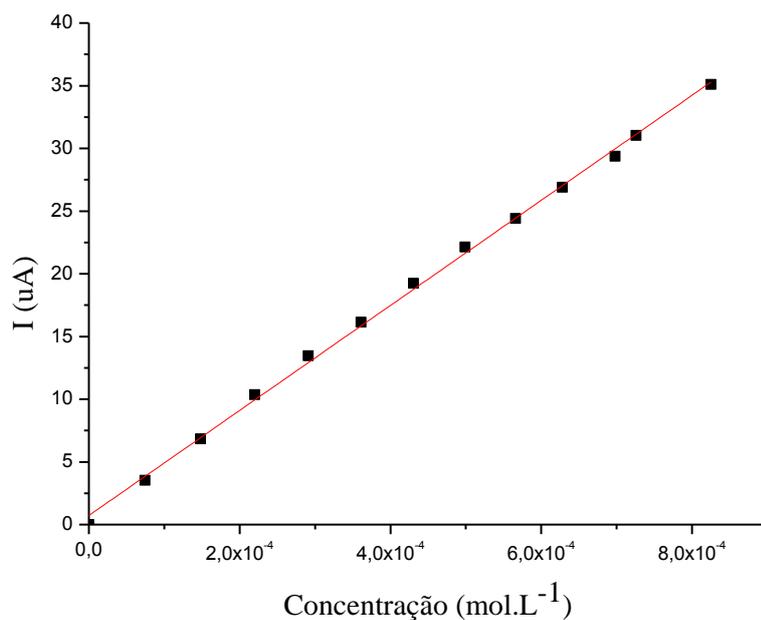


Figura 43. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

### 4.3.3. Dopamina

O eletrodo CA/G apresentou um voltamograma cíclico conforme vemos na Figura 44 na ausência e na presença de concentrações de  $7,40 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> a  $8,30 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de dopamina em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e pH 6,5. Não houve a formação de picos voltamétricos e não houve uniformidade nas sucessivas adições de DP.

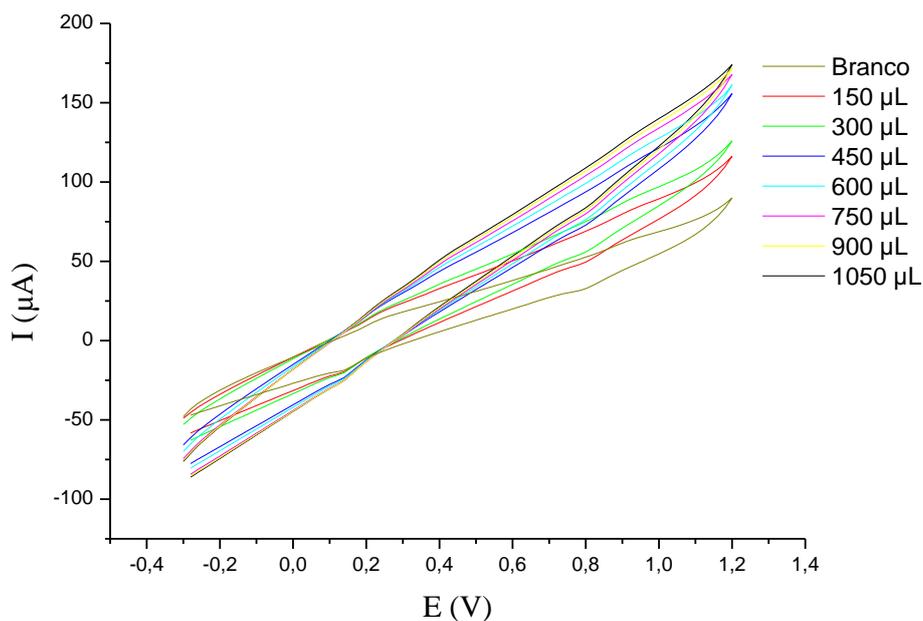


Figura 44. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CA/G na ausência e na presença de  $7,4 \times 10^{-5}$  a  $8,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de dopamina  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Para o material CA/G/PB, obteve-se picos voltamétricos bem definidos (Figura 45) com correlação linear ( $R = 0,999$ ) entre as intensidades de corrente e a concentração de DP presente na cela eletroquímica, conforme a Figura 46.

O limite de detecção (LD) obtido foi de  $5,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $65,72 \text{ } \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

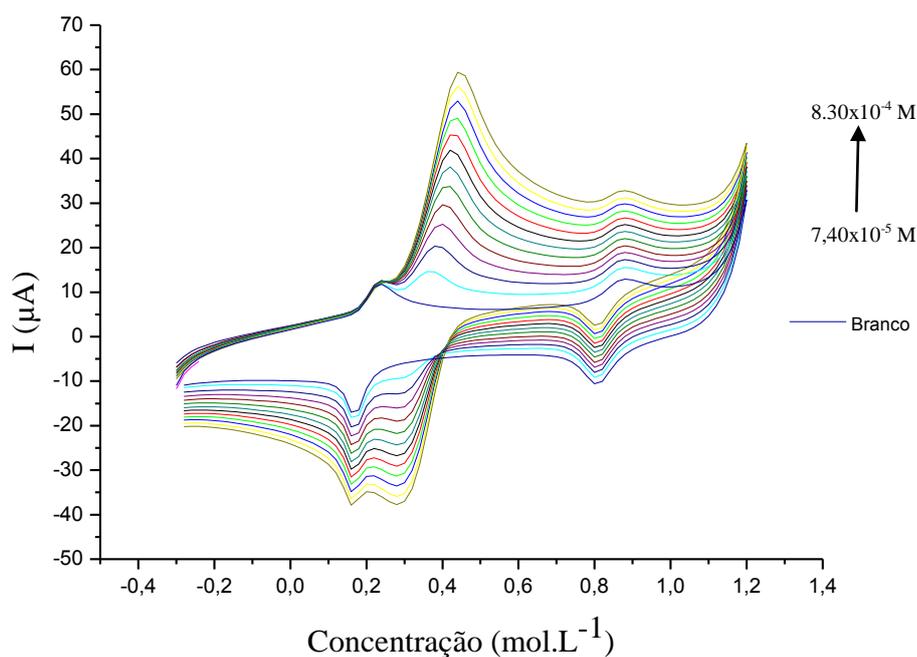


Figura 45. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de  $7,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $8,30 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$

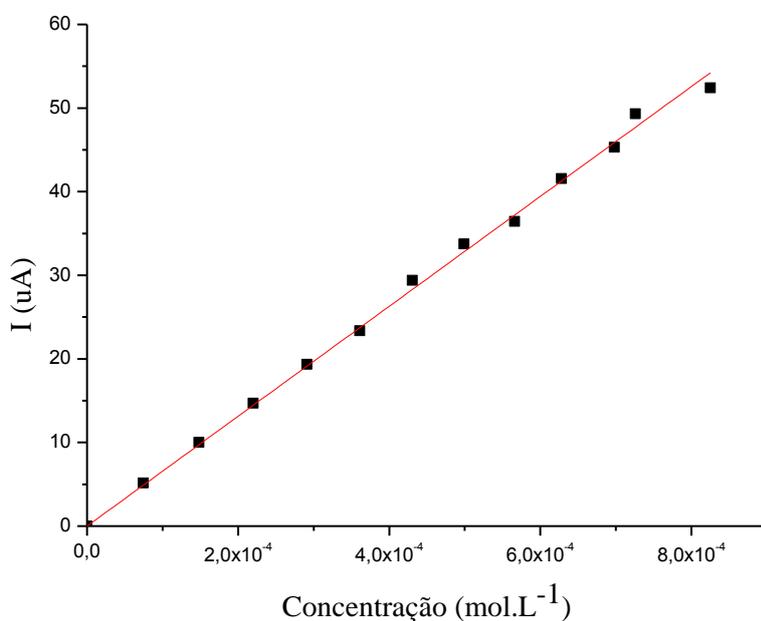


Figura 46. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### 4.3.4. Paracetamol

O eletrodo CA/G apresentou um voltamograma cíclico conforme vemos na Figura 47 na ausência e na presença de concentrações de  $2,50 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $2,40 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de paracetamol em KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 6,5.

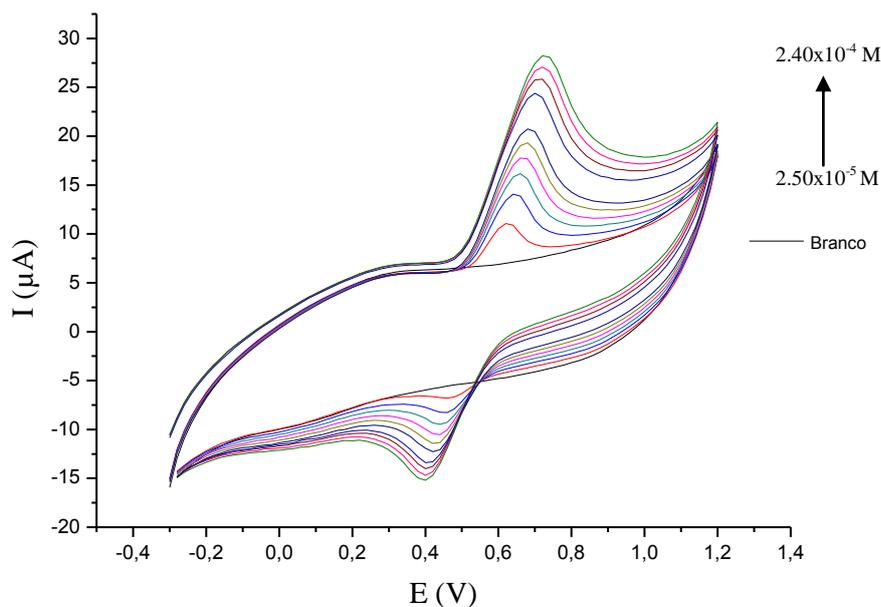


Figura 47. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo CA/G na ausência de paracetamol e na presença de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ , pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Observa-se um crescimento não homogêneo dos picos após as sucessivas adições, Figura 48. Obtêm-se uma correlação linear  $R$  de 0,989,  $LD = 6,30 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $LQ = 2,10 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$  e sensibilidade =  $96,27 \mu\text{A} .\text{L.mmol}^{-1}$ .

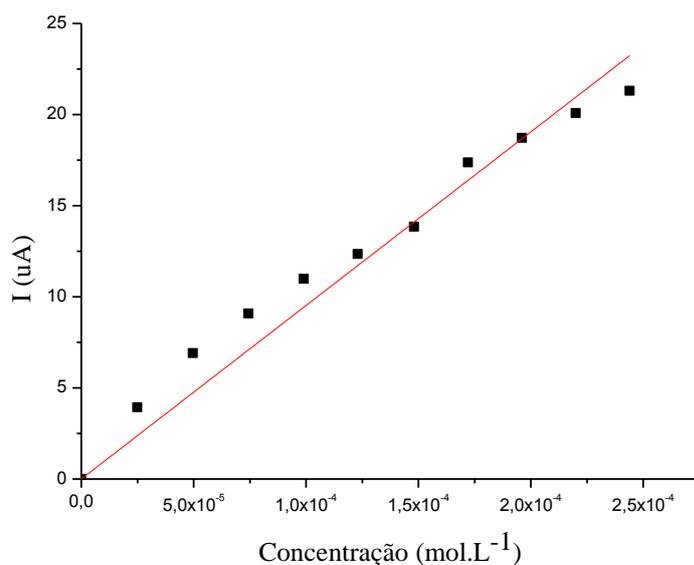


Figura 48. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Para o material CA/G/PB, obteve-se picos voltamétricos bem definidos (Figura 49) com correlação linear ( $R = 0,998$ ) entre as intensidades de corrente e a concentração de PCT presente na cela eletroquímica, conforme a Figura 50.

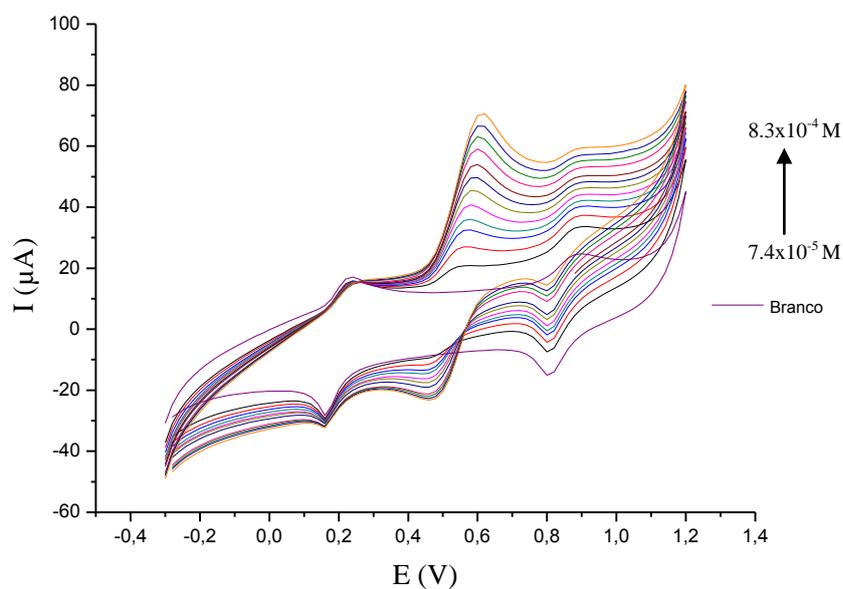


Figura 49. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de paracetamol e na presença de  $7,4 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> a  $8,3 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Eletrólito suporte KCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, pH 6,5. Velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

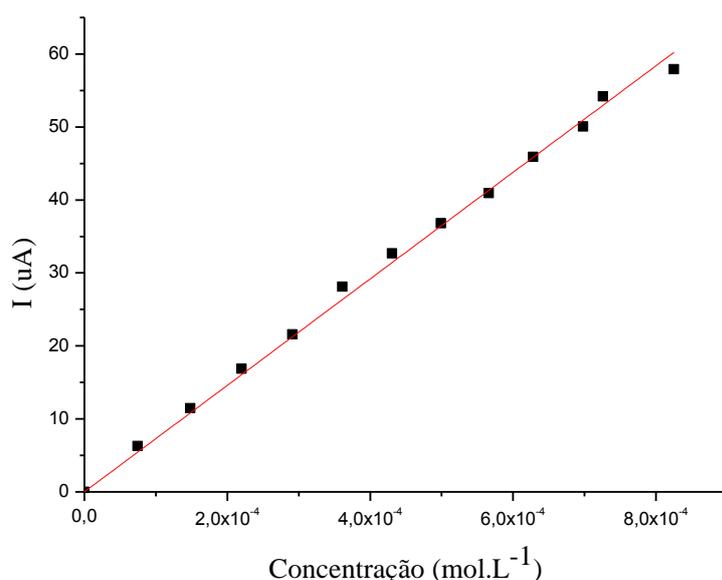


Figura 50. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

O limite de detecção (LD) obtido foi de  $2,98 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> e o limite de quantificação (LQ) foi de  $9,93 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. A sensibilidade foi de  $72,98 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

#### 4.4. Determinação dos analitos por Voltametria de Pulso Diferencial

O comportamento do eletrodo CA/G/PB em uma faixa de concentração de  $7,40 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> e  $8,30 \times 10^{-5}$ , pôde ser verificado através da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial, que permite a detecção de analitos em baixas concentrações.

##### 4.4.1. Ácido úrico

Conforme a Figura 51, verifica-se um aumento da intensidade de corrente após sucessivas adições de ácido úrico  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ .

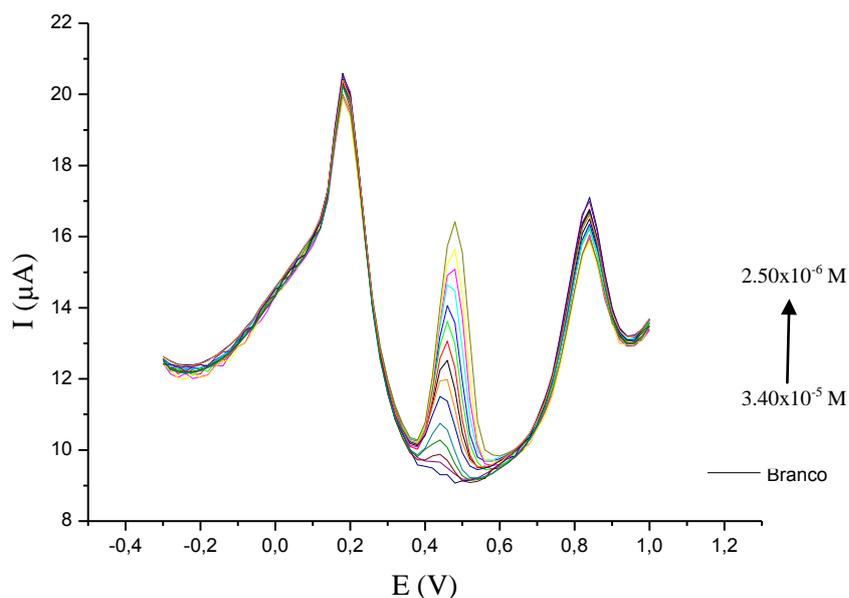


Figura 51. Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de ácido úrico e na presença de  $2,50 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 6,5$ . Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e amplitude de  $50 \text{ mV}$ .

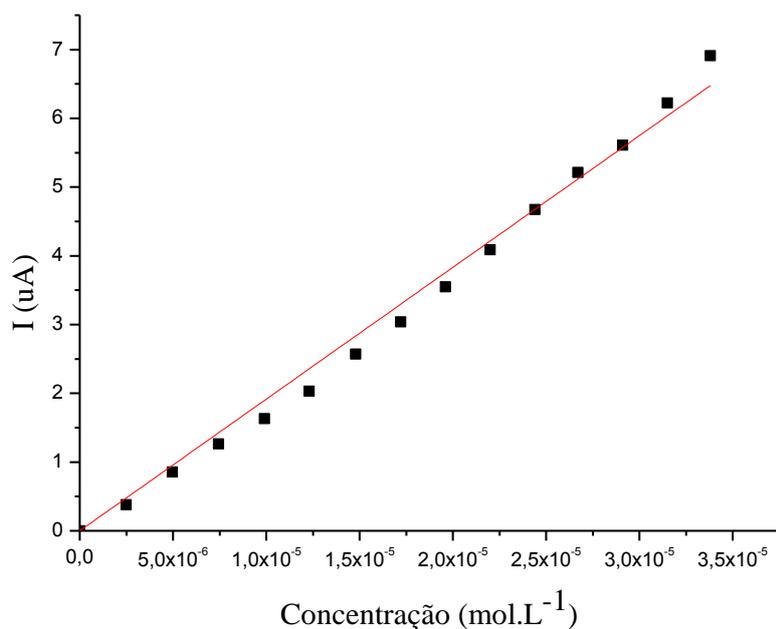


Figura 52. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de ácido úrico para CA/G/PB em solução de  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O limite de detecção (LD) obtido foi de  $1,22 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $4,06 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $191,648 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ . Obteve-se uma correlação linear de  $R = 0,997$ , de acordo com a Figura 52.

#### 4.4.2. Dopamina

O comportamento do eletrodo CA/G/PB em uma faixa de concentração de  $2,50 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , pôde ser verificado através da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial, de acordo com a Figura 53.

A correlação linear encontrada (Figura 54) foi de  $R = 0,997$ . O limite de detecção (LD) obtido foi de  $1,31 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $4,36 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . A sensibilidade (coeficiente angular) foi de  $644,918 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

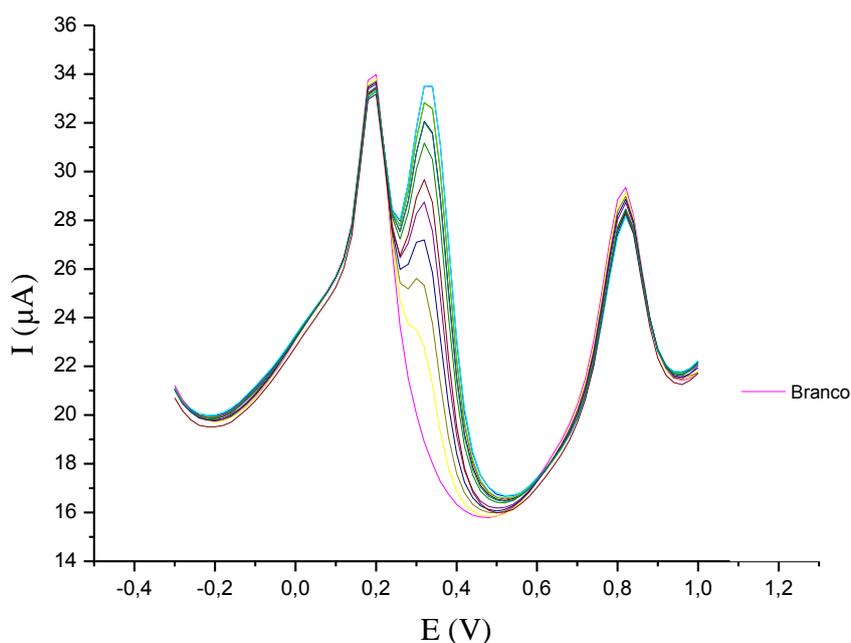


Figura 53. Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de dopamina e na presença de  $2,50 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $3,40 \times 10^{-5}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e amplitude de 50 mV.

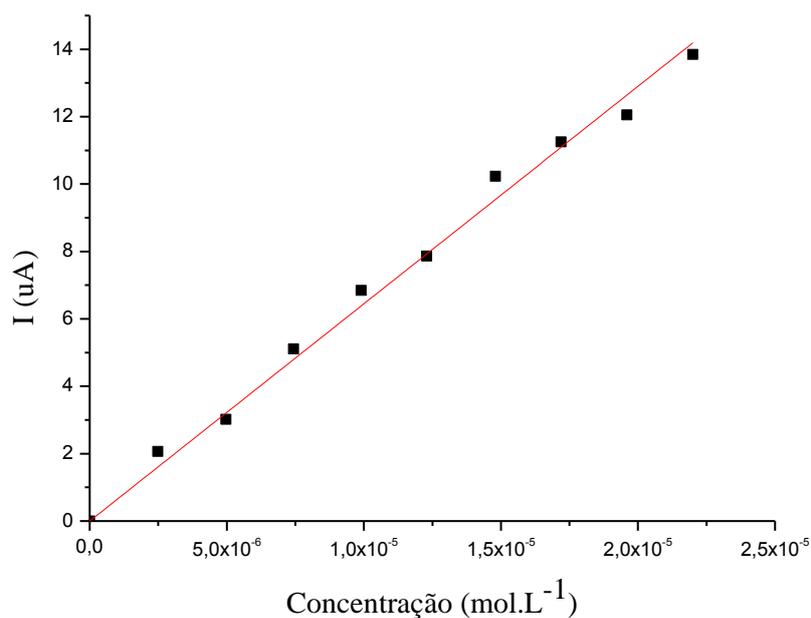


Figura 54. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de dopamina para CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Os eletrodos preparados com Acetato de celulose/Grafite, sem o filme de Azul da Prússia não permitiram a detecção dos analitos através da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial.

#### 4.4.3. Paracetamol

O comportamento do eletrodo CA/G/PB em uma faixa de concentração de 2,5x10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> a 3,4x10<sup>-5</sup>, pôde ser verificado através da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial, de acordo com a Figura 55.

A correlação linear encontrada (Figura 56) foi de  $R = 0,998$ . O limite de detecção (LD) obtido foi de 4,73x.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> e o limite de quantificação (LQ) foi de 1,58x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. A sensibilidade (coeficiente angular) foi de 225,58  $\mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

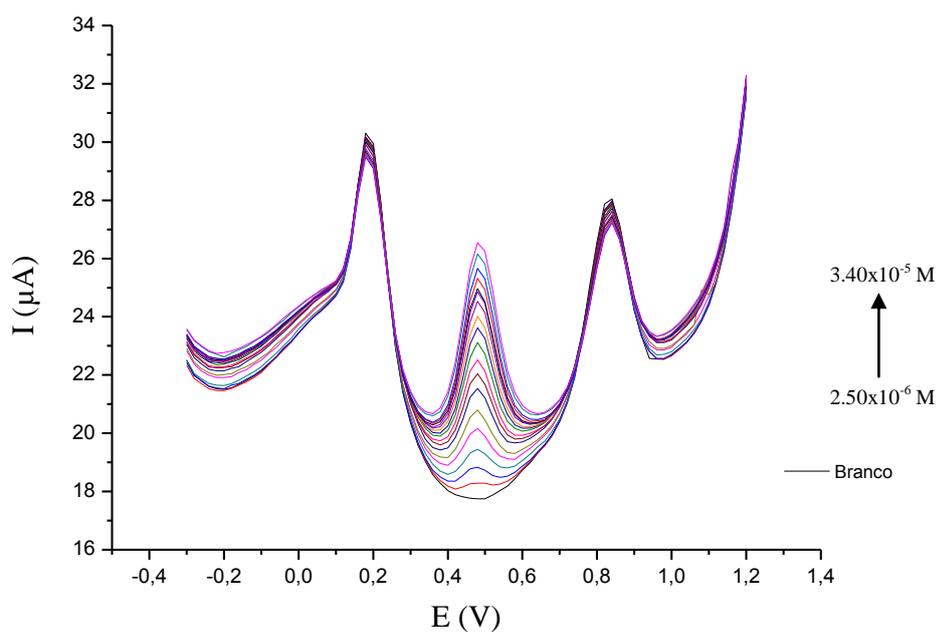


Figura 55. Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de paracetamol e na presença de  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $3,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5. Velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e amplitude de 50 mV.

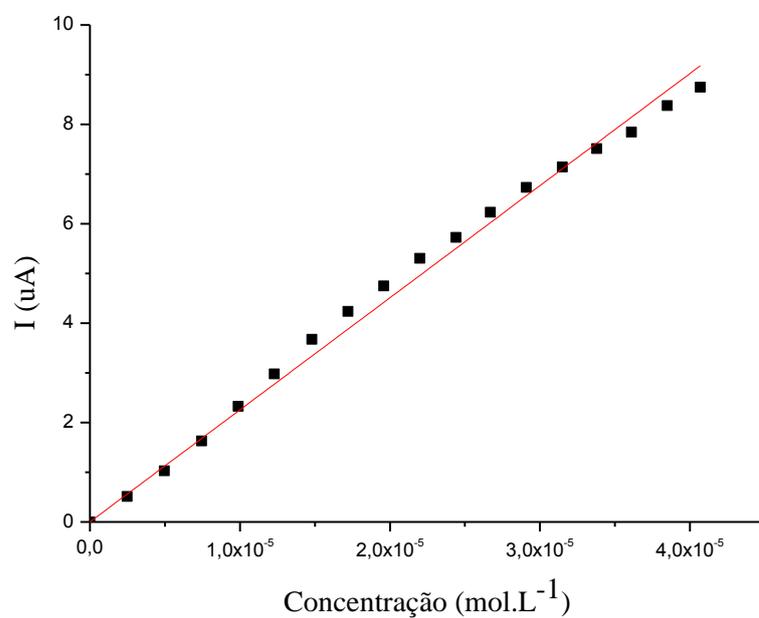


Figura 56. Dependência entre intensidade de corrente anódica e concentração de paracetamol para CA/G/PB em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### 4.5. Determinação Simultânea de ácido úrico e dopamina

A Figura 57 apresenta a resposta do eletrodo modificado na ausência de analitos e na presença de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido úrico e  $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de dopamina em uma janela de potencial de -0,3 V a +1,2 V. O potencial de oxidação  $E_{pa}$  do ácido úrico foi de 0,320 V e 0,501 V para a dopamina em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e pH 6,5.

Através da técnica de voltametria cíclica, pode-se perceber uma separação entre os potenciais de picos dos dois analitos. Nesse sentido, verificou-se a potencialidade de separação dos picos em uma técnica com maior sensibilidade, a voltametria de pulso diferencial.

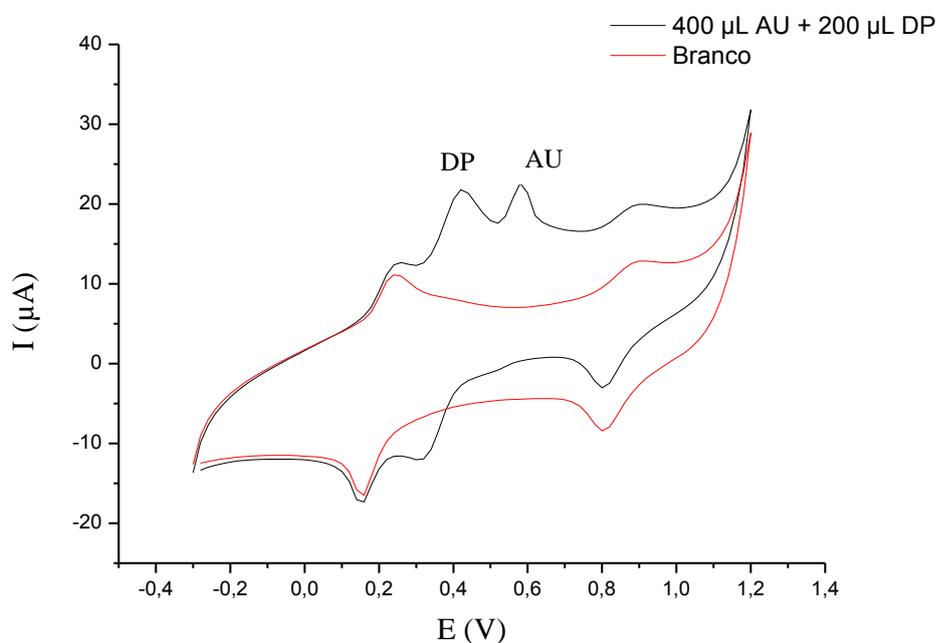


Figura 57. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência e na presença de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de AU e  $10 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de DP.

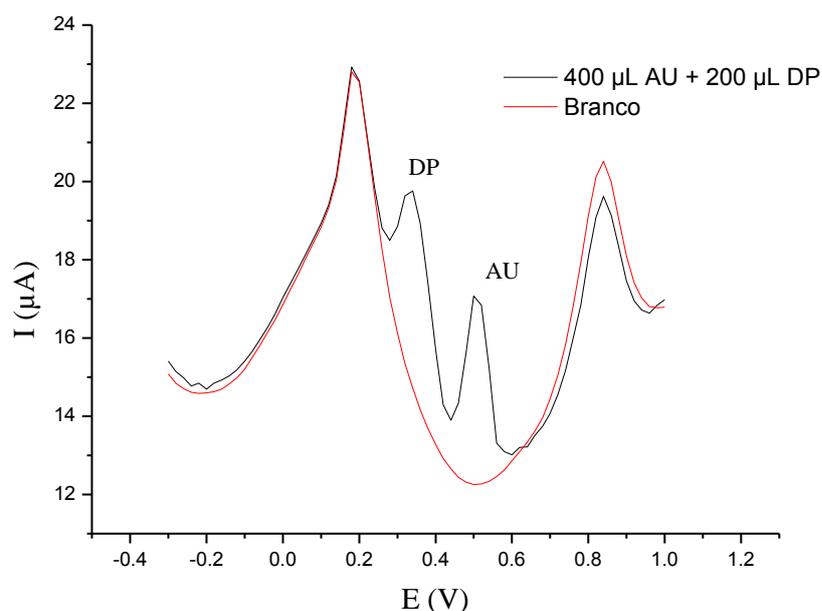


Figura 58. Voltamogramas de Pulso Diferencial para o eletrodo modificado CA/G/PB na ausência de analitos e na presença de  $2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de AU e  $10 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de DP.

Conforme verificam-se por voltametria de pulso diferencial (Figura 58) o comportamento de dois analitos biológicos presentes simultaneamente na cela eletroquímica, já que esses analitos coexistem no soro humano e necessitam de métodos de detecção que permitam a adequada separação de seus picos voltamétricos.

#### 4.6. Medidas Cronoamperométricas

Medidas cronoamperométricas foram realizadas a fim de verificar-se a potencialidade do eletrodo CA/G/PB como sensor eletroquímico para a detecção de analitos de interesse biológico.

As curvas foram construídas com sucessivas adições de 150 µL de AA, DP e AU em solução de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 6,5, intervalos de tempo de 10 segundos e potencial fixo de  $E_{pa} = 300$  mV.

#### 4.6.1. Ácido Ascórbico

Na Figura 59 pode-se observar a curva amperométrica para o eletrodo CA/G/PB em função do tempo.

Nas faixas de concentração compreendidas entre  $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , observa-se uma correlação linear entre as intensidades de corrente e a concentração do ácido ascórbico, com coeficiente de correlação de  $R = 0,998$ , conforme Figura 60. O limite de detecção foi de  $9,99 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , o limite de quantificação foi de  $3,33 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  e a sensibilidade foi  $55,21 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

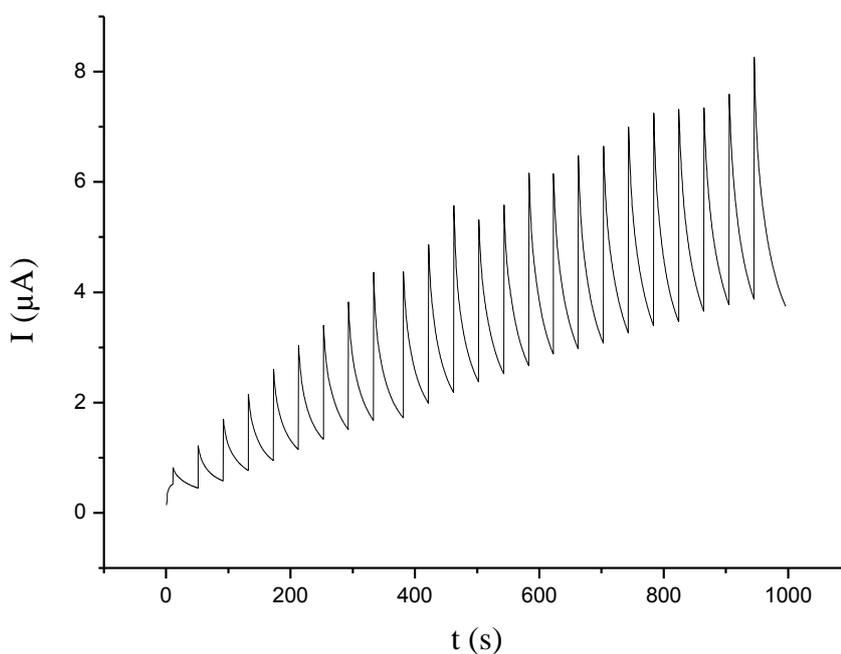


Figura 59. Amperograma para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5 após sucessivas adições de  $150 \mu\text{L}$  de ácido ascórbico  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $E = 300 \text{ mV}$ .

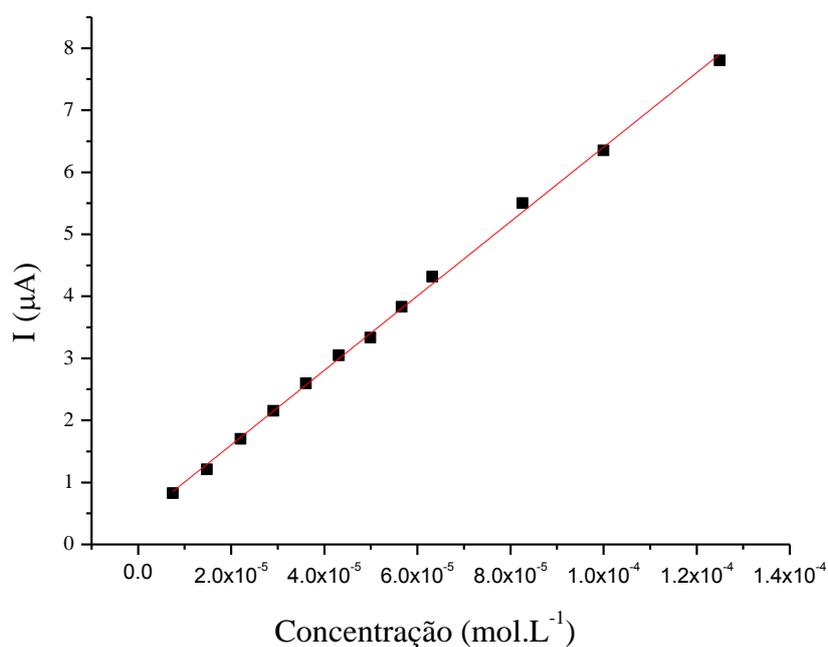


Figura 60. Gráfico corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da concentração de ácido ascórbico.

#### 4.6.2. Ácido Úrico

Na Figura 61 pode-se observar a curva amperométrica para o eletrodo CA/G/PB em função do tempo.

Nas faixas de concentração compreendidas entre  $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , observa-se uma correlação linear entre as intensidades de corrente e a concentração do ácido úrico, com coeficiente de correlação de  $R = 0,998$ , conforme Figura 62. O limite de detecção foi de  $1,82 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , o limite de quantificação foi de  $6,07 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e a sensibilidade foi  $2,86 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

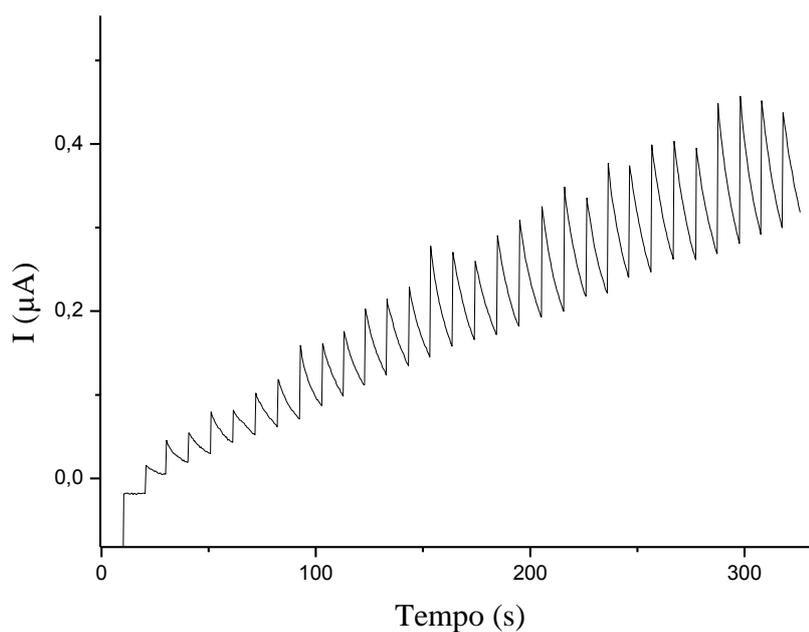


Figura 61. Estudo amperométrico para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl 0,1 mol. L<sup>-1</sup>, pH 6,5 após sucessivas adições de 150 μL de ácido úrico 0,001 mol.L<sup>-1</sup>. E = 300 mV.

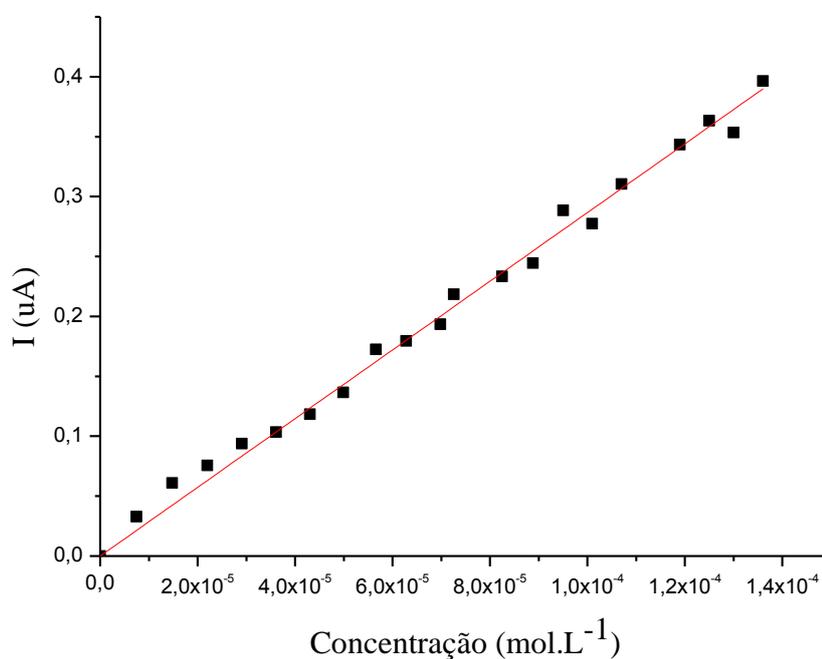


Figura 62. Gráfico corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da concentração de ácido úrico.

### 4.6.3. Dopamina

Na Figura 63 pode-se observar a curva amperométrica para o eletrodo CA/G/PB em função do tempo.

Nas faixas de concentração compreendidas entre  $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , observa-se uma correlação linear entre as intensidades de corrente e a concentração de dopamina, com coeficiente de correlação de  $R = 0,997$ , conforme Figura 64. O limite de detecção foi de  $4,12 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , o limite de quantificação foi de  $1,37 \times 10^{-4}$  e a sensibilidade foi  $26,31 \mu\text{A.L.mmol}^{-1}$ .

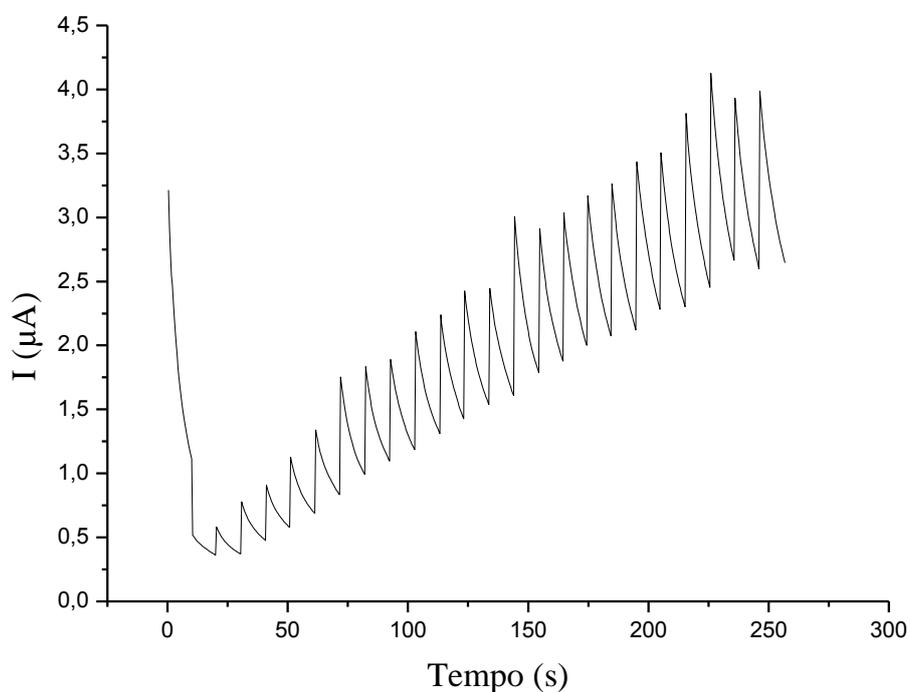


Figura 63. Estudo amperométrico para o eletrodo CA/G/PB em solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , pH 6,5 após sucessivas adições de  $150 \mu\text{L}$  de dopamina  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $E = 300 \text{ mV}$ .

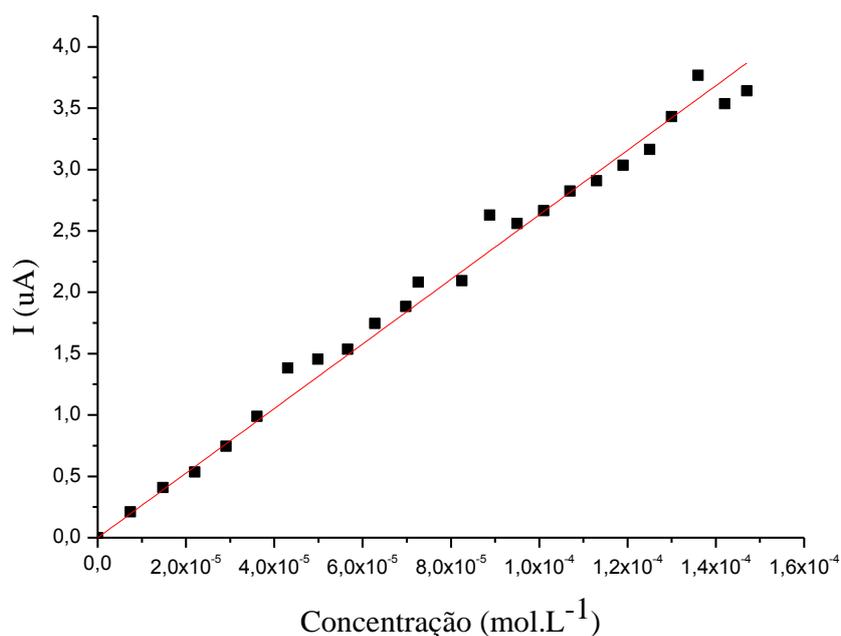


Figura 64. Gráfico corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da concentração de dopamina.

Os valores obtidos para o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade (S) para as diferentes técnicas e diferentes analitos encontram-se registrados na Tabela 2.

É possível verificar que para os analitos detectados tanto para o eletrodo CA/G quanto para CA/G/PB, obtiveram-se melhores limites de detecção, limites de quantificação e sensibilidade ou na mesma ordem de grandeza, para o material com eletrodeposição de Azul da Prússia.

Para as técnicas de Voltametria de Pulso Diferencial e Cronoperimetria não foram possíveis as detecções dos analitos utilizando-se o eletrodo CA/G, indicando que há uma melhora significativa na resposta dos eletrodos quando realiza-se a eletrodeposição de PB.

Tabela 2. Limite de detecção, LD (mol.L<sup>-1</sup>); limite de quantificação, LQ (mol.L<sup>-1</sup>) e sensibilidade, S (µA.L.mmol<sup>-1</sup>) para diferentes técnicas e analitos.

		<b>Ácido Ascorbico</b>	<b>Ácido Úrico</b>	<b>Dopamina</b>	<b>Paracetamol</b>
<b>Voltametria Cíclica</b>	Sem filme de PB	LD = 2,40x10 <sup>-5</sup> LQ = 8,02x10 <sup>-5</sup> S = 26,86			LD = 6,30x10 <sup>-6</sup> LQ = 2,10x10 <sup>-5</sup> S = 95,27
	Com filme de PB	LD = 2,61x10 <sup>-5</sup> LQ = 8,71x10 <sup>-5</sup> S = 34,24	LD = 1,77x10 <sup>-5</sup> LQ = 5,89x10 <sup>-5</sup> S = 41,89	LD = 5,75x10 <sup>-6</sup> LQ = 1,92x10 <sup>-5</sup> S = 65,71	LD = 2,98x10 <sup>-6</sup> LQ = 9,93x10 <sup>-5</sup> S = 72,98
<b>Voltametria de Pulso Diferencial</b>	Com filme de PB		LD = 1,22x10 <sup>-6</sup> LQ = 4,06x10 <sup>-6</sup> S = 191,65	LD = 1,31x10 <sup>-6</sup> LQ = 4,36x10 <sup>-6</sup> S = 644,92	LD = 4,73x10 <sup>-6</sup> LQ = 1,58x10 <sup>-5</sup> S = 225,58
<b>Cronoampe- rometria</b>	Com filme de PB	LD = 9,99x10 <sup>-6</sup> LQ = 3,33x10 <sup>-5</sup> S = 55,21	LD = 1,82x10 <sup>-4</sup> LQ = 6,07x10 <sup>-4</sup> S = 2,87	LD = 4,12x10 <sup>-5</sup> LQ = 1,37x10 <sup>-4</sup> S = 26,31	

## 5. CONCLUSÕES

O eletrodo CA/G modificado com  $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]/K_4[Fe^{+2}(CN)_6]_3.H_2O$  através da técnica de eletrodeposição por meio de Voltametria Cíclica, apresentou filmes de Azul da Prússia estáveis e fortemente aderidos à matriz. Isso constata-se no fato de que não houve lixiviação do filme mesmo após 500 ciclos voltamétricos.

O eletrólito afetou significativamente a formação do filme de Azul da Prússia pois o contra cátion  $K^+$  que apresentou maior mobilidade é responsável pela entrada no filme a fim de manter a eletroneutralidade e o transporte dos íons.

O efeito do pH não apresentou grandes modificações nas ondas voltamétricas, porém tem-se um filme de PB bastante eletroativo na faixa de pH de 5 a 6, enquanto em meio neutros e alcalinos obtém-se respostas inferiores pois os filmes de Azul da Prússia são estabilizados em meio levemente ácidos.

Os eletrodos com filmes de Azul da Prússia apresentaram respostas satisfatórias para o ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e paracetamol.

Dessa forma, o eletrodo CA/G/PB apresentou-se como excelente sensor eletroquímico para a detecção dos analitos estudados.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scotti, R.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V; Piatnicki, C.M.S; Dias, S.L.P. *Quím. Nova.* **2006**, 29, 208-212.
2. Zare, H.R.; Nasirizadeh, N.; Ardakani, M.M. *J. Electroanal. Chem.* 2005, 577, 25-33.
3. Nectoux, A.S., Rocha, A.A.H., Dias, S.L.P., Bueno, E.P. Celulose eletricamente condutora, processo de produção e eletrodo compreendendo o mesmo. Patente BR 102012007655-1. 2012
4. Kulesza, P.J. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 289, 103-116.
5. Moscone, D.; D'Ottavi, D.; Compagnone, D.; Palleschi, G. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 2529-2535.
6. Lowinsohn, D.; Bertotti, M. *Quim. Nova.* **2006**, 29, 1318-1325.
7. Sousa, M.F.B. *Quím. Nova.* **1997**, 20, 191-195.
8. Pessôa, C.A.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T. *Electroanalysis.* **1997**, 9, 800-903.
9. La-Scalea, M.A.; Serrano, S.H.P.; Gutz, I.G.R. *Quím. Nova.* **1999**, 23, 417-424
10. Tan, L.; Xie, Q; Yao, S. *Electroanalysis.* **2004**, 16, 1592-1597
11. Skeika, T.; Pessoa, C. *Quím. Nova.* **2010**, 33, 629-633.
12. Troiani, E.P. Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de poli(1-aminoantraceno) para determinação de dopamina em formulação farmacêutica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, 2007
13. Carvalhal, R.F. Desenvolvimento de sensor biomimétrico empregando monocamadas auto-organizadas de tióis sobre eletrodos de ouro. Campinas. São Paulo. 2005
14. Horáková, P.; Tesnohlídkova, L.; Havra, L.; Vidláková, P.; Pivonková, H. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 2969-2976.
15. Barbosa, E.M.O. Desenvolvimento de um eletrodo quimicamente modificado baseado em materiais de sílica para a detecção de ácido fólico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Pernambuco, Recife, 2012.
16. Janegitz, B.C.; Junior, L.H.M; Fatibello-Filho, O. *Quím. Nova.* **2007**, 30, 1673-1676.
17. Silva, R.A.B; Rabelo, A.C.; Bottecchia, O.L.; Muñoz, R.A.A.; Richter, E.M. *Quím. Nova.* **2010**, 33, 1398-1402.
18. Yang, J.; Kubota, F.; Baba, Y.; Kamiya, N.; Goto, M. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 111, 768-774.
19. Jin, X.; Xu, J.; Wang, X.; Xie, Z.; Liu, Z.; Liang, B.; Chen, D.; Shen, G. *J. R. Soc. Chem. Adv.* **2014**, 23, 44-56.

20. Wan, J.; Yan, X.; Ding, J.; Ren, R. *Sens. Actuators B*. **2010**, 146, 221-225.
21. Santos, A.C.P. Preparação e caracterização de materiais híbridos bioinorgânico-orgânicos contendo metalofármacos de cobre-naproxeno e de cobre-sulindaco em acetato de celulose. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.
22. Barsan, M.M.; Pinto, E.M.; Brett, C.M.A. *Electrochim. Acta*. **2008**, 53, 3973-3982.
23. Moutinho, J.D.F. Produção de filmes finos multicamala Al/Ni por eletrodeposição. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto. Porto, 2011.
24. Moya, M.; Marí, B.; Mollar, M. *P hys. Status Solidi C*. **2011**, 8, 1744-1748.
25. Rubin, W. Estudo da influência do complexo bórico sorbitol no processo de eletrodeposição, morfologia e composição da liga Zn-Mn. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, 2009.
26. Karyakin, A.A.; Karyakina, E.E.; Gorton, L. *Electrochem. Commun.* **1999**, 1, 78-82.
27. Ellis, D.; Eckhoff, M.; Neff, V.D. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1225-1231.
28. Mattos, I.L.; Gorton, L. *Quím. Nova*. **2001**, 24, 200-205.
29. Tosta, L.M. Comportamento eletrocromico de filmes de azul da Prússia em carbonato de propileno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Paraná, Curitiba, 2008.
30. Lundgren, C.A.; Murray, R.W. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 933-939.
31. Ricci, F.; Palleschi, G. *Biosens. & Bioelec.* **2005**, 21, 389-407.
32. Imanishi, N.; Morikawa, T.; Kondo, J.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Kinugasa, N.; Yamagishi, T. *J. Power Sources*, **1999**, 79, 215-219.
33. Gonçalves, V.R.; Vidotti, M.; Fiorito, P.A.; Torresi, S.I.C. XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2005, 1079-1081
34. Parajuli, D.; Tanaka, H.; Hakuta, Y.; Minami, K.; Fukuda, S.; Umeoka, K.; Kamimura, R.; Hayashi, Y.; Ouchi, M.; Kawamoto, T. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 3800-3806.
35. Paulo, A.; Medeiros, J.A. *Arq. Bras. Medicina Naval*. **1988**, 50, 57-58.
36. Fornaro, A.; Coichev, N. *Quím. Nova*. **1998**, 21, 642-650.
37. Bobbio, P.A.; Bobbio, F.O.: Química do processamento de alimentos. 2ª Ed. Varela: São Paulo, 1992, p 151.
38. Tripathi, R.P.; Singh, B.; Bisht, B.B.; Pandey, J. *Curr. Org. Chem.* **2009**, 13, 99-122.
39. Arya, S.P.; Mahajan, M.; Jaim, P. *Anal. Chem.* **1998**, 14, 889-895.
40. Augustin, J.; Beck, C.; Marousck, G.I. *J. Food Sci.* **1981**, 46, 312-316.
41. Kim, J.M.; Huang, Y.; Shimid, R.D. *Anal. Lett.* **1990**, 23, 2273-2282.
42. Ferena, A.V.; Filho-Fatibello, O. *Anal. Chim. Acta*. **1998**, 366, 55-62.

43. Barreiros, A.L.B.S.; David, J.M. *Quím. Nova.* **2006**, 29, 113-123.
44. Silva, R.P. Aplicações analíticas de eletrodos quimicamente modificados por espécies de interesse biológico. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
45. Manela-Azulay, M.; Filgueira, A.L.; Mandarim-de-Lacerda, C.A.; Cuzzi, T.; Perez, M.A. *An bras Dermatol.* 2003, 78, 265-274.
46. Lupetti, K.O.; Ramos, L.A.; Fatibello-Filho, O. *Quím. Nova.* 2003, 26, 197-201.
47. Cincotto, F.H.; Canevari, T.C.; Campos, A.M.; Landers, R.; Machado, S.A.S. *Analyst.* 2014, 139, 4634-4640.
48. Han, H.S.; Seol, H.; Kang, D.H.; Ahmed, M.S.; You, J.M.; Jeon, S. *Sensor Actuat. B-Chem.* 2014, 204, 289-296.
49. Bahena-Trujillo, R.; Flores, G.; Arias-Montaña, J.A. *Rev. Biomed.* 2000, 11, 39-60.
50. Wilson, G.S.; Gifford, R. *Biosens. Bioelectron.* 2005, 20, 2388-2403.
51. Ortega, F.; Dominguez, E. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1996, 14, 1157-1162.
52. Nevado, J.J.; Gallego, J.M.L.; Laguna, P.B. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1996, 14, 571-577.
53. Montenegro, M.C.B.S.M.; Sales, M.G.F. *J. Pharm. Sci.* 2000, 89, 876-884.
54. Teshima, L.Z.N.; Hasebe, T.; Kurihara, M.; Kawashima, T. *Talanta.* 1999, 50, 677-683.
55. Feig, D.I.; Kang, D.H.; Johnson, R.J. *New Engl J. Med.* **2008**, 359, 1811-1821.
56. Scognamiglio, V. *Biosens. Bioelectron.* 2013, 47, 12-25.
57. Marion, M.; Carvalho, J.A.M.; Bochi, G.V.; Sangoi, M.B.; Moresco, R.N. *Rev. Bras. Farm.,* **2011**, 92, 3-8.
58. Pachia, L.A.; Reynolds, D.L.; Wright, D.S.; Kissinger, P.T. *J. Ass. Off. Anal. Chem..* **1987**, 70, 1-14.
59. Bastos, R.M.R.; Teixeira, M.T.B; Chaoubah, A.; Bastos, R.V.; Bastos, M.G. *J. Bras. Nefrol.* **2009**, 31, 32-38.
60. Alves, C.Q.; David, J.M. *Quím. Nova.* **2010**, 33, 2202-2210.
61. Ward, B.; Alexander-Williams, J.M. *Acute Pain.* **1999**, 2, 139-149.
62. Bosch, M.E.; Sánchez, A.J.R.; Rojas, F.S.; Ojeda, C.B. *J. Pharmaceut. Biomed.* **2006**, 42, 291-321.
63. Albert, O.; Desdoits-Lethimonier, C.; Lesne, L.; Legrand, A.; Guille, F.; Bensalah, K.; Dejuq-Rainsford, N.; Je'gou, B. *Hum. Reprod.* **2013**, 28, 1890-1898.
64. Kumar, K.G.; Letha, R. *J. Pharmaceut. Biomed.* **1997**, 15, 1725-1728.
65. Ji, H.A.; Hwa, J.L.; Byung, H.; *J. Biomed. Chromatogr.* **2012**, 26, 1596-1604.

66. Kawabata, K.; Sugihara, K.; Sanoh, S.; Kitamura, S.; Ohta, S.; *J. Photoch. Photobio. A.* **2012**, 249, 29-35.
67. Fioramonti, C.C.M.; Cervini, P.; Gomes, T.E.T. *Quím. Nova.* **2008**, 31, 2194-2198.
68. Skoog, D.A.; Holler, F.J., Nieman, T.A. *Princípios de análise Instrumental*, 5<sup>a</sup> Ed; Bookman: Porto Alegre, 2002.
69. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2<sup>a</sup> Ed; John Wiley & Sons INC: New York, 2001.
70. Brett, A.M.O.; Brett, C.M.A. *Eletroquímica: princípios, métodos, e aplicações*, 1<sup>a</sup> Ed; Almedina: Coimbra, 1996.
71. Neckel, I.T. Crescimento e morfologia de ligas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  eletrodepositadas sobre Si(111) Tipo-n. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Paraná. Curitiba. 2009.
72. Moreto, F. Utilização de polímeros e copolímeros condutores na detecção de compostos orgânicos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos. São Paulo. 2006.
73. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. *Rev. Virtual Quím.*, **2013**, 5, 516-537
74. Cruz, T.G.S. *Physicae I.* 2000, 29-36.
75. Aleixo, L.M. Voltametria: conceitos e técnicas. 2003 (acessado em 03/12/2014) [chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/](http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/)
76. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. *Rev. Virtual Quím.*, **2013**, 5, 516-537.
77. Giroto, E.M.; De Paoli, M.A. *Quím. Nova.* **1999**, 22, 358-368
78. Chavero, L.N. Desenvolvimento e Caracterização de plataformas nanoestruturadas de polipirrol par biossensores amperométricos não enzimáticos e enzimáticos. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina. 2013.
79. Ferreira, R.Q. Desenvolvimento e aplicação de um novo ensaio para a determinação eletroquímica da capacidade antioxidante de compostos modelo e de matrizes complexas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos. São Paulo. 2009.
80. Valente, C.O. Desenvolvimento de um biossensor a base de hemina para a análise de amodiaquina em leite materno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. Sergipe. 2010.
81. Pacheco, W.F.; Samaan, F.S.; Almeida, V.G.K.; Ritta, A.G.S.L.; Aucélio, R.Q. *Rev. Virtual Quím.*, **2013**, 5, 516-537.

82. Bard, A.J; Zoski, C.G. *Anal. Chem.* **2000**, 346-352.
83. Souza, D.; Machado, S.A.S; Avaca, L.A. *Quím. Nova.* **2003**, 26, 81-89.
84. Lourenção, B.C. Determinação voltamétrica simultânea de paracetamol e cafeína e de ácido ascórbico e cafeína em formulações farmacêuticas empregando um eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos. São Paulo. 2009.
85. Barsan, M.M.; Pinto, E.M.; Florescu, M.; Brett, C.M.A. *Anal. Chim. Acta.* **2009**, 635, 71-78.
86. Rocha, A.A.H. Preparação e aplicação de eletrodos modificados a base do polímero acetato de celulose. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Rio Grande do Sul. 2013.
87. Zakharchuk, N.F.; Meyer, B.; Hennig, H.; Scholz, F.; Jaworksi, A.; Stojek, Z. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 398, 23-35.
88. Deng, Q.; Li, B.; Dong, S. *Analyst*, **1998**, 123, 1995–1999.
89. Gurban, A.M; Nogueira, T.; Bala, C.; Rotariu, L. *Sensor Actuator B.* 2008, 128, 536-544.
90. Bueno, P.R.; Giménez-Romero, D.; Ferreira, F.F.; Setti, G.O. *Electrochim. Acta.* 2010, 55, 6147-6155.
91. Abbaspour, A.; Kamyabi, M.A. *J. Electroanal. Chem.* 2005, 584, 117-123.
92. Pagnoncelli, K.C. Magneto eletroquímica: efeito do campo magnético na eletroquímica de suspensão com partículas de magnetita modificadas com Azul da Prússia. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do ABC. Santo André. São Paulo. 2012