



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS

**“CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS POR
SERIGRAFIA EMPREGANDO NEGRO DE FUMO COMO
MATERIAL CONDUTOR”**

MESTRANDO: Sergio Mauricio Valelongo dos Santos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini.

CURITIBA

Abril de 2013

Sergio Mauricio Valelongo dos Santos

**“CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS POR
SERIGRAFIA EMPREGANDO NEGRO DE FUMO COMO
MATERIAL CONDUTOR”**

Dissertação Apresentada ao Curso de Pós Graduação em Química, Área de Concentração Química Analítica, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre Em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior

Co-Orientador: Márcio Fernando Bergamini

CURITIBA

2013

S237c

Santos, Sergio Mauricio Valelongo dos

Construção e avaliação de eletrodos por serigrafia empregando negro de fumo como material condutor / Sergio Mauricio Valelongo dos Santos. – Curitiba, 2013.

104 f.; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Junior – Co-orientador: Márcio Fernando Bergamini

Bibliografia: p. 97-104.

1. Química analítica. 2. Eletrodos. 3. Serigrafia. 4. Voltametria. 5. Negro de fumo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Junior, Luiz Humberto. III. Bergamini, Márcio Fernando. IV. Título.

CDD: 541.3724

TERMO DE APROVAÇÃO

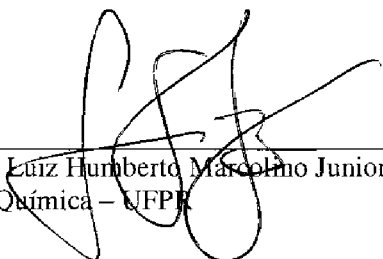
**CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS POR SERIGRAFIA EMPREGANDO
NEGRO DE FUMO COMO MATERIAL CONDUTOR**

por

SÉRGIO MAURICIO VALELONGO DOS SANTOS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior
Dep. de Química – UFPR



Prof.^a Dr.^a Christiana Andrade Pessoa
Dep. de Química - UEPG



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 10 de abril de 2013

À minha avó Rossí Biscaia Valelongo (*in memoriam*),

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer imensamente a diversas pessoas que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho:

Primeiramente ao meu orientador, professor Luiz Humberto Marcolino Junior, pela sua disponibilidade e dedicação em me ajudar, por me proporcionar um imenso aprendizado e crescimento intelectual e profissional;

Ao meu co-orientador Márcio Fernando Bergamini, por todo o crescimento intelectual que me proporcionou e sua paciência e dedicação em me ajudar no desenvolvimento deste trabalho e meu desenvolvimento intelectual;

Aos professores Marco Tadeu Grassi e Gilberto Abate por suas grandes contribuições no exame de qualificação;

A professora Christiana Andrade Pessôa e ao professor Marco Tadeu Grassi, por se disponibilizarem a participar desta banca e do meu processo de formação;

A todos os membros do LabSensE que estiveram presentes no decorrer do meu mestrado;

Ao professor Ronilson Vasconcelos Barbosa, por ceder o Negro de Fumo utilizado neste trabalho;

A minha mãe Sandra e minha tia Sueli por todo o suporte na minha vida em especial nesses últimos anos em que eu me dediquei ao meu crescimento pessoal e intelectual e por todo amor que vocês sempre me deram;

Ao centro de microscopia UFPR, pela imagens de MEV utilizada neste trabalho;

A todos os amigos que fiz neste período pela amizade, suporte e incentivo para desenvolver este projeto;

Aos meus irmãos André e Carlos por todo suporte, incentivo e suas palavras encorajadoras para que eu não desistisse nos piores momentos;

A todos os professores que participaram do meu crescimento durante todos esses anos, desde a minha infância (colégio Marista Cascavel), graduação (UTFPR – Toledo), pós-graduação (UFPR);

Ao meu avô José e meus padrinhos Roque e Ziza, por tudo que sempre foram na minha vida;

Ao meu amigo/irmão Flavio por todo apoio, coragem e incentivo para que eu fizesse tudo que precisasse para meu crescimento próprio;

Aos amigos de graduação, parceiros nos tempos bons e ruins desde a graduação, não vou nomear a todos pois são muitos, mas cada um de vocês sabem que estão aqui presentes sempre;

A minha amiga de graduação e vida Allen, por tudo que sempre foi e principalmente por dar um jeito de me fazer me inscrever para a prova de mestrado;

E a todas aquelas pessoas as quais eu não conheci, mas também não entraram no meu caminho e assim nunca me atrapalharam.

ÍNDICE

1. Introdução	21
1.1. Sensores eletroquímicos	21
1.1.1. Técnicas Amperométricas/Voltamétricas	22
1.1.2. Cronoamperometria	27
1.1.3. Potenciometria	28
1.2. Eletrodos utilizados em análises voltamétricas/amperométricas	29
1.2.1. Eletrodos Impressos (EI)	31
1.2.2. Eletrodos impressos por serigrafia	33
1.3. Espécies avaliadas como sondas eletroquímicas	36
1.3.1. Ácido ascórbico	36
1.3.2. Chumbo	38
1.3.3. Cádmio	39
2. Objetivos	41
2.1. Objetivos Gerais	41
2.2. Objetivos Específicos	41
3. Parte Experimental	42
3.1. Materiais	42
3.2. Equipamentos	44
3.2.1. Balança analítica	44

3.2.2. pHmetro	44
3.2.3. Medidas eletroquímicas.....	44
3.3. Preparação das “Homemadeinks (HMI)” para construção dos eletrodos impressos	45
3.4. Impressão por serigrafia em suporte de PVC	45
3.5. Impressão da tinta isolante para delimitação da área dos eletrodos	47
3.6. Escolha da composição do solvente utilizado nas HMI's	48
3.7. Escolha da composição de grafite nas HMI's	49
3.8. Escolha da composição de negro de fumo nas HMI's.....	50
3.9. Estudo do número de camadas de tinta condutora para a confecção dos EI's	50
3.10. Caracterização eletroquímica dos EI's construídos	50
3.11. Avaliação do desempenho dos EI's na determinação de ácido ascórbico	51
3.12. Avaliação do desempenho dos EI's na determinação de Pb^{2+} e Cd^{2+}	51
4. Resultados e discussões	53
4.1. Estudo da influência do solvente no preparo da HMI.....	53
4.2. Estudo da porcentagem de grafite na composição da tinta condutora	56
4.3. Comparação entre eletrodos impressos por serigrafia em suporte de PVC produzidos com grafite e negro de fumo como material condutor	58
4.4. Estudo da porcentagem de negro de fumo na composição da tinta condutora	60
4.5. Estudo do número de camadas de tinta condutora para a confecção dos EI's	65

4.6. Impressão da camada isolante sobre os eletrodos impressos.....	70
4.6.1. Estudo sobre o intervalo potencial útil para os EI's.....	72
4.6.2. Variação do potencial para os EI's empregando o eletrodo de referência impresso de carbono	74
4.7. Emprego do EI's na determinação de ácido ascórbico em amostras de formulações farmacêuticas	76
4.7.1. Comportamento eletroquímico do ácido ascórbico utilizando o EI e voltametria cíclica.....	76
4.7.2. Curva analítica empregando voltametria linear	78
4.7.3. Curva analítica empregando cronoamperometria	80
4.8. Emprego do EI's na determinação de íons Pb^{2+} e Cd^{2+}	84
4.8.1. Escolha do pH do meio.....	84
4.8.2. Curva de calibração para análise de íons Pb^{2+}	85
4.8.3. Curva de calibração para análise de íons Cd^{2+}	88
4.8.4. Determinação simulada de íons Cd^{2+} e Pb^{2+}	89
4.8.5. Determinação simultânea de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em sistema modelo	92
5. Conclusões	95
6. Referências bibliográficas	97

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** Reagentes utilizados nos procedimentos de caracterização e análises. . 43
- TABELA 2.** Proporção v/v das misturas testadas de acetona e cicloexanona. 49
- TABELA 3.** Composição da tinta nos testes iniciais do efeito do solvente. 53
- TABELA 4.** Diferentes composições entre negro de fumo e acetato de celulose avaliadas para obtenção da tinta condutora..... 61
- TABELA 5.** Resultados obtidos para os diferentes dispositivos construídos. 65
- TABELA 6.** Determinação de ácido ascórbico em produtos farmacêuticos empregando-se o sistema proposto e o método iodimétrico. 83
- TABELA 7.** Slopes e desvio padrão em análise de íons Pb^{2+} em meio de acetato de sódio de pH diferentes, em presença de outros íons metálicos. 85
- TABELA 8.** Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Cd^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido..... 90
- TABELA 9.** Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Pb^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido. 92
- TABELA 10.** Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido. 94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Ilustração da forma de perturbação do potencial durante uma análise por voltametria linear (A); forma expandida da variação do potencial aplicado durante uma análise por voltametria cíclica (B). **23**

FIGURA 2. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de pulso diferencial. (A) Potencial base aplicado; (B) Pulsos de potencial aplicado sobre potencial base; (C) Somatório de A e B representam como o potencial é aplicado em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. 1 e 2 amostragem das correntes durante análise. **24**

FIGURA 3. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de onda quadrada. (A) Potencial base aplicado; (B) Pulsos de potencial aplicado sobre potencial base; (C) Somatório de A e B representam como o potencial é aplicado em função do tempo em voltametria de onda quadrada. 1 amostragem no pulso direto e 2 amostragem no pulso reverso..... **26**

FIGURA 4. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de redissoluçãoanódica. **27**

FIGURA 5. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por cronoamperometria..... **28**

FIGURA 6. Etapas envolvidas no processo serigrafia. Tela “molde” contendo a imagem desejada impressa em orifícios vazados (A). Com o auxílio de um rodo, a tinta empregada é forçada a passar sobre a tela (B). A imagem é impressa sobre o suporte (C). **34**

FIGURA 7. Conjunto de eletrodos impressos (EI) produzidos e comercializados pela (A) PINE researchinstrumentation (B) BVT Technologies, (C) Oxleydevelopment. ET - eletrodo de trabalho, ER - eletrodo de referência e EA - eletrodo auxiliar ou contra eletrodo..... **34**

FIGURA 8: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com/> utilizando os termos “ascorbic acid determination and electrodes” e um filtro adicional a pesquisa, “amperometric” ou “voltammetry”. Pesquisa feita em 12/03/2013. **37**

FIGURA 9: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com/> utilizando os termos “lead determination and electrodes” e um filtro adicional a pesquisa, “stripping” ou “amperometric”. Pesquisa feita em 12/03/2013. **38**

FIGURA 10: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com/> utilizando os termos “cadmium determination and electrodes” e um filtro adicional a pesquisa, “stripping” ou “amperometric”. Pesquisa feita em 12/03/2013 **40**

FIGURA 11. Foto μ Autolab®Type III e microcomputador operando software NOVA 7.0 EcoChemie®. **45**

FIGURA 12. (A) Modelo utilizado para impressão da tinta condutora, para confecção dos eletrodos. (B) Foto do adaptador para conexão do EI; eletrodo impresso com este modelo..... **46**

FIGURA 13. (A) Modelo utilizado na tela de serigrafia para impressão da camada isolante e delimitação da área dos EI's. (B) Foto do adaptador para conexão do EI; eletrodo impresso com camada isolante sobreposta à tinta condutora previamente impressa. **48**

FIGURA 14. Influência da composição do solvente na resistência elétrica final dos eletrodos..... **55**

FIGURA 15. Resistência elétrica verificada em replicatas dos eletrodos testados na composição do solvente de 40% ciclohexanona e 60% acetona (v/v)..... **56**

FIGURA 16. Resistência elétrica verificada eletrodos preparados com diferentes proporções de grafite na tinta. **57**

FIGURA 17. Voltamogramas cíclicos obtidos para o hexacianoferrato(III) de potássio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte de nitrato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando: Eletrodo impresso com duas camadas da tinta contendo grafite (A) e Eletrodo impresso com duas camadas de tinta contendo negro de fumo..... **59**

FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos obtidos para íons hexacianoferrato(III) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , 9 EI's para cada composição (A a D); EI's produzidos com 75% de negro de fumo (A); 80% de negro de fumo (B); 85% de negro de fumo (C) e 90% de negro de fumo (D). Sobreposição dos perfis voltamétricos das composições com (—) 75% N.F. (—) 80% N.F. (—) 85% N.F. e (—) 90% N.F. (E). **62**

FIGURA 19. Razão entre os potenciais de pico anódico e catódico obtidos por voltametria cíclica em hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, potencial aplicado em relação ao referência convencional $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . 9 replicatas. **63**

FIGURA 20. Razão I_{pa}/I_{pc} para diferentes composições dos eletrodos, obtidas em 9 replicatas por Voltametria cíclica em hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, potencial aplicado em relação ao referência convencional Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . . **64**

FIGURA 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos fabricados com impressão de 1 (-----), 2 (-----), 3 (-----), 4 (-----), 5 (-----) e 6 (-----) camadas de tinta em solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito suporte, contendo hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} **66**

FIGURA 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da superfície dos eletrodos impressos em que A, B, C, D, E e F indicam 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas respectivamente. **67**

FIGURA 23. Razão da separação de potencial do processo anódico e catódico para os eletrodos fabricados com diferentes números de camadas impressas, analisados por voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) sob uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} **68**

FIGURA 24. Razão da reversibilidade dos processos anódico e catódico para os eletrodos produzidos com diferente número de camadas impressas analisadas por analisados por voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) sob uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . **69**

FIGURA 25. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os Els sem (A) e com (B) a camada de tinta isolante impressa, em Hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito suporte KCl. Velocidades de varredura de (---) 5; (---) 10; (---) 20; (---) 50; (---) 75 e (---) 100 mV s^{-1} **71**

FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosas contendo 0,1 mol L⁻¹, de H₂SO₄ (A); NaOH (B); KCl (C) sem remoção do oxigênio e em meio desaerado de H₂SO₄ (D); NaOH (E) e KCl (F). 73

FIGURA 27: Faixas de potenciais para eletrodos diferentes em diversos eletrólito suporte. 74

FIGURA 28. Voltametria linear de Hexacianoferrato(III) de potássio 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ utilizando eletrodo de referência clássico (---) e eletrodo de referência impresso de carbono (---). 75

FIGURA 29. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos impressos em eletrólito suporte na ausência(—) e na presença (—)de 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de ácido ascórbico. ... 77

FIGURA 30: Esquema da oxidação do ácido ascórbico. 77

FIGURA 31. Voltamogramas de varredura linear obtidos com EI em solução de ácido acético 0,10 mol L⁻¹, pH corrigido 3,0, velocidade de varredura 25 mV s⁻¹ na ausência (---) e diferentes concentrações de ácido ascórbico; 9,90 x 10⁻⁵ (---); 1,96 x 10⁻⁴ (---); 3,84 x 10⁻⁴ (---); 5,66 x 10⁻⁴ (---); 7,40 x 10⁻⁴ (---); 9,09 x 10⁻⁴ (---) e 1,66x 10⁻³ mol L⁻¹ (---). 78

FIGURA 32. Curva analítica para determinação de ácido ascórbico por voltametria de varredura linear..... 79

FIGURA 33: Voltamogramas de varredura linear obtidos para ácido ascórbico $9,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH corrigido para 3,0 em velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , usando pseudo referência de carbono EI (—) e referência convencional de Ag/AgCl/KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (---). **79**

FIGURA 34. Sensibilidade dos sistema em função do potencial aplicado durante a cronoamperometria..... **81**

FIGURA 35. Curva cronoamperométrica obtida com um EI para solução de de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) após sucessivas adições de padrão de ácido ascórbico nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ a $5,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial aplicado $0,55 \text{ V}$ **82**

FIGURA 36. Curva analítica de ácido ascórbico feita por cronoamperometria em meio de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH corrigido 3,0 e potencial aplicado de 550 mV **83**

FIGURA 37. Voltamogramas de varredura linear obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 na ausência e na presença de íons Pb^{2+} utilizando um eletrodo pseudo referência do eletrodo impresso de carbono, após pré concentração em $-1,4\text{V}$ por 120 s. Concentrações de íons Pb^{2+} : ausência (---); $4,00 \times 10^{-7}$ (---); $1,00 \times 10^{-6}$ (---); $2,00 \times 10^{-6}$ (---); $3,00 \times 10^{-6}$ (---); $4,97 \times 10^{-6}$ (---); $6,95 \times 10^{-6}$ (---); $9,90 \times 10^{-6}$ (---); $1,81 \times 10^{-5}$ (---); $2,71 \times 10^{-5}$ (---); $4,52 \times 10^{-5}$ (---); $6,32 \times 10^{-5}$ (---) e $9,00 \times 10^{-5}$ (---) mol L^{-1} **86**

FIGURA 38. Curva analítica obtida com o eletrodo impresso para íons Pb^{2+} em meio pH 6,0..... **87**

FIGURA 39. Voltamogramas obtidos por varredura linear a 20 mV s^{-1} , após pré concentração em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 utilizando eletrodo pseudo referência do eletrodo impresso de carbono para as respectivas concentrações em mol L^{-1} de íons Cd^{2+} : ausência (---); $8,00 \times 10^{-7}$ (---); $1,77 \times 10^{-6}$ (---); $3,54 \times 10^{-6}$ (---); $5,31 \times 10^{-6}$ (---); $8,84 \times 10^{-6}$ (---); $1,23 \times 10^{-5}$ (---); $1,76 \times 10^{-5}$ (---); $3,22 \times 10^{-5}$ (---); $4,82 \times 10^{-5}$ (---); $8,04 \times 10^{-5}$ (---); $1,12 \times 10^{-4}$ (---); $1,60 \times 10^{-4}$ (---). **88**

FIGURA 40. Curva de adição de padrão obtida na determinação de íons Cd^{2+} ilustrando a extrapolação da curva para a média das triplicatas da adição de padrão aplicada na análise de amostra simulada contendo $1,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} **90**

FIGURA 41. Curva de adição de padrão obtida para a determinação de íons Pb^{2+} ilustrando a extrapolação da curva para a média das triplicatas de uma amostra simulada contendo $1,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} **91**

FIGURA 42. (A) Voltamogramas obtidos por varredura linear a 20 mV s^{-1} , após pré concentração por redissolução anódica amostra de água de torneira, tamponada com acetato de sódio em pH 6,0, simulada com adição de Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de $1,7791 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para cádmio e $2,4113 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para chumbo. E as adições de padrão de Cd^{2+} e Pb^{2+} respectivamente nas concentrações de: Amostra (---); $3,51 \times 10^{-7}$ e $4,76 \times 10^{-7}$ (---); $7,01 \times 10^{-7}$ e $9,51 \times 10^{-7}$ (---); $1,05 \times 10^{-6}$ e $1,42 \times 10^{-6}$ (---); $1,39 \times 10^{-6}$ e $1,89 \times 10^{-6}$ (---); $1,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,36 \times 10^{-6}$ (---). (B) Curva de adição de padrão obtida para as determinações indicando a extrapolação da curva na análise de amostra simulada contendo $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $2,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . **93**

RESUMO

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODOS IMPRESSOS POR SERIGRAFIA EMPREGANDO NEGRO DE FUMO COMO MATERIAL CONDUTOR. O uso de eletrodos impressos tem se tornado bastante atrativo nos últimos anos em função principalmente de sua versatilidade e baixo custo. Entretanto, no Brasil seu uso ainda é pouco difundido por ser de produção estrangeira aumentando seu custo em função das taxas de importação. No presente trabalho, foram desenvolvidos eletrodos impressos de baixo custo, utilizando metodologias de produção simples e materiais que apresentem desempenho adequado em determinações analíticas. Para a avaliação do desempenho dos dispositivos produzidos, diversos parâmetros foram utilizados para a escolha das melhores composições da tinta e da forma de impressão na etapa de produção, tais como medidas de resistência elétrica e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para comparação do perfil voltamétrico bem como de parâmetros de reversibilidade (razão entre correntes anódica e catódica e separação entre os potenciais de pico anódico e catódico) em relação a outros eletrodos a base de carbono, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato (III) de potássio. Estudou-se também o potencial útil de trabalho para os dispositivos confeccionados para diferentes meios. A fim de evidenciar a potencialidade analítica dos eletrodos construídos, avaliou-se o seu desempenho na determinação de espécies amplamente relatadas na literatura tais como ácido ascórbico e íons chumbo e cádmio. Após a otimização de todos os parâmetros, tanto referente a preparação dos eletrodos como na determinação das espécies de interesse, optou-se por construir dispositivos utilizando uma composição de 75% (m/m) de negro de fumo e 25% (m/m) de acetato de celulose, por apresentar desempenho satisfatório quando comparados com outros eletrodos a base de carbono. Os eletrodos impressos confeccionados apresentaram boa condutividade elétrica e uma excelente faixa de potencial útil de trabalho, sendo equivalente aos apresentados por eletrodos de carbono vítreo ou platina tanto em meio ácido como em meio básico. A aplicação dos dispositivos na determinação de ácido ascórbico em amostras de formulações farmacêuticas, apresentou resultados satisfatórios, com limite de detecção da ordem de $3,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e desvios relativos inferiores a 1,90% quando comparados ao procedimento padrão adotado pela Farmacopéia Americana. Na determinação de íons metálicos empregando voltametria de redissolução anódica, os eletrodos impressos demonstraram resultados promissores para a quantificação de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de efluentes, de acordo com a

resolução CONAMA 430/2011, sendo a faixa linear de resposta do dispositivo de $8,00 \times 10^{-7}$ a $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \times 10^{-6}$ a $6,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para cádmio e chumbo, respectivamente. As determinações destes íons em sistemas modelo, obtiveram desvio padrão inferiores a 4,89% e 4,35% para cádmio e chumbo respectivamente e 7,7% e 3,2% na determinação simultânea de cádmio e chumbo.

Palavras chave: Eletroanalítica, negro de fumo, eletrodos impressos, serigrafia, voltametria.

ABSTRACT

CONSTRUCTION AND EVALUATION OF SCREEN-PRINTED ELECTRODES USING CARBON BLACK AS CONDUCTING MATERIAL.

The use of screen-printed electrodes has become attractive in the last years, mostly in function of its versatility and low-cost. However, in Brazil its use is a little widespread due the foreign production, increasing the cost in function of import taxes. In the present work, it was developed low-cost screen-printed electrodes using simple production methodologies and materials that show appropriate performance in analytical determinations. For performance evaluation of these dispositives, several parameters were used to choose the best composition of the ink and the printing form in the production step such as electrical resistance and scanning electronic microscopy (SEM) images. For comparison of the voltammetric profile as well as reversibility parameters (rate between anodic and cathodic current and potential separation between anodic and cathodic peaks) in relation to others carbon based electrodes, cyclic voltammetric measurements were done in potassium hexacyanoferrate(III) medium. The work potential of the proposed electrodes was also evaluated for different solutions. To evidence the analytical potentiality of the constructed electrodes, it was evaluated its performance for determination of widely reported species in literature, such as ascorbic acid and lead and cadmium ions. After the optimization of several parameters relative to the electrode preparation as well as in the determination of the species of interest, a composition of 75% (m/m) of carbon black and 25% (m/m) of cellulose acetate was chosen for the electrode construction, yielding a satisfactory performance when compared with other carbon based electrodes. The proposed screen-printed electrodes showed good electrical conductivity and an excellent working potential, equivalent those presented by glassy carbon or platinum electrodes, both in acid and alkaline medium. Ascorbic acid determination in samples from pharmaceutical formulations using the proposed sensor presented satisfactory results, with limit of detection of $3,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and relative deviation lower than 1,90% when compared to the standard procedure adopted by U.S. Pharmacopoeia. In the metallic ions determination using anodic stripping voltammetry, the screen-printed electrodes showed promising results for Cd^{2+} e Pb^{2+} ions determination in effluent discharge samples, according to established by CONAMA 430/2011 resolution, with linear response from $8,00 \times 10^{-7}$ to $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and $1,00 \times 10^{-6}$ to $6,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ to cadmium and lead respectively. Standard deviations lower than 4,89% and 4,35% to cadmium and lead

respectively and 7,7% and 3,2 % for simultaneous determination of these ions in simulated samples were obtained.

Keywords: Electroanalytical, carbon black, printed electrodes, silk-screen, voltammetry.

1. Introdução

1.1. Sensores Eletroquímicos

A eletroanalítica consiste em um dos ramos mais atrativos da Química Analítica, principalmente por oferecer metodologias de baixo custo e aplicações nas mais diversas matrizes, algumas vezes sem necessitar de pré tratamento da amostra. Apesar disso, a sua difusão fora dos laboratórios de pesquisa especializados ainda é muito limitada, devido principalmente à fragilidade da instrumentação e à complexidade de variáveis envolvidas nos processos eletródicos em diferentes solutos e amostras.

Este quadro tem mudado nos últimos anos, devido ao desenvolvimento de métodos aplicados para a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas, propostas de dispositivos modificados e metodologias que visam oferecer ao operador um sistema simples e compacto de análise, além da utilização desses dispositivos como detectores em sistemas de automação ou métodos de separação, como a cromatografia e a eletroforese capilar [1-4]. Comercialmente já são encontrados sistemas portáteis, como os glicosímetros .

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem demonstrado um grande avanço nos últimos anos, tendo merecido inúmeras revisões na literatura [5-14]. Para muitos autores, os eletrodos empregados na determinação de espécies de interesse são sinônimos de sensores, embora a definição de sensores seja mais complexa [7,9]. Podemos definir um sensor como um dispositivo capaz de fornecer informações contínuas sobre o meio que o cerca, através do monitoramento simples de uma resposta relacionada com a espécie química de interesse. De um modo geral, um sensor eletroquímico muitas vezes pode ser designado como um dispositivo que faz uso de uma camada quimicamente seletiva, que isola a resposta do analito da sua vizinhança imediata e promove a sua conversão em um sinal detectável por meio de um transdutor usando uma instrumentação adequada[9].

A maior parte dos sensores eletroquímicos funciona em condições de voltametria/amperometria ou potenciometria. No primeiro caso, o procedimento de medida explora o uso de um potencial aplicado entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O valor do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é monitorado em relação a um potencial constante de um eletrodo de referência. Em certos valores

de potencial podem ocorrer reações de oxidação ou redução de uma espécie eletroativa. A corrente resultante no sistema desse processo é proporcional à concentração da espécie de interesse [7,9]. Já os sensores potenciométricos operam sem a passagem significativa de corrente elétrica e monitora-se a variação do potencial desenvolvido na interface eletrodo-solução, que varia em função da concentração do analito. Indiferente à forma de operação, tais dispositivos podem ser aplicados para atender uma gama enorme de necessidades, desde a quantificação de espécies metálicas em amostras ambientais, como água, solo e sedimentos, em níveis muito baixos de concentração, e até serem usados para rápida quantificação de outras espécies em matrizes mais complexas como, por exemplo, a determinação de álcool ou açúcares no sangue [7,9].

1.1.1. Técnicas Amperométricas/Voltamétricas

As técnicas voltamétricas/amperométricas se desenvolveram a partir da polarografia, no início dos anos 1920 cujo precursor foi Jaroslav Heyrovsky. A resposta é baseada na medida da corrente elétrica gerada pela oxidação ou redução de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas na superfície do eletrodo, em função do potencial aplicado [15]. Na aplicação destas técnicas são utilizados três eletrodos com funções distintas no sistema, sendo estes um eletrodo de referência, eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. A corrente elétrica gerada durante a polarização do eletrodo de trabalho é a medida de interesse nestas técnicas. Esta corrente elétrica gerada apresenta duas componentes de naturezas diferentes, corrente capacitiva e corrente faradáica [16]. A corrente capacitiva é atribuída a reorganização de cargas na interface eletrodo/solução ou ainda ter origem da interação entre a superfície do eletrodo e espécies em solução, como de processos adsorptivos ou formação de óxidos por exemplo [16]. A formação da corrente elétrica faradáica é oriunda da transferência elétrica na superfície do dispositivo eletrodico, ocasionada pela reação química de oxidação ou redução, sendo esta proporcional a quantidade de matéria que reage na superfície do eletrodo [16]. Portanto essa última é de interesse analítico tanto na caracterização como na quantificação de espécies em solução, uma vez que a formação desta é diretamente relacionada a reação química de interesse.

Do ponto de vista da Química Analítica, as voltametrias são técnicas que se caracterizam por apresentarem um mínimo consumo do analito, em função de se trabalhar com eletrodos de área geométrica relativamente pequena, o que é de

interesse, além de serem técnicas não destrutivas. Por este e outros motivos, são amplamente utilizadas em vários ramos da química que se preocupam em estudar processos de oxidação e redução [15].

Em termos de aplicação na eletroanalítica, o uso das chamadas técnicas de pulso (discutidas mais adiante) é mais amplamente descrito na literatura pois, são técnicas com melhor detectabilidade [17]. Entretanto, o uso de outras modalidades tais como a voltametria linear e cíclica, mais comumente utilizadas em casos de caracterização do sistema, também aparece com frequência em relatos da literatura.

Tanto na voltametria linear como na cíclica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho sofre uma variação constante em relação ao tempo podendo ser no sentido anódico ou catódico (Figura 1). Na voltametria cíclica, essa variação do potencial aplicado sofre uma inversão de sentido sendo feita a varredura tanto no sentido anódico como no sentido catódico, como representado na Figura 1B.

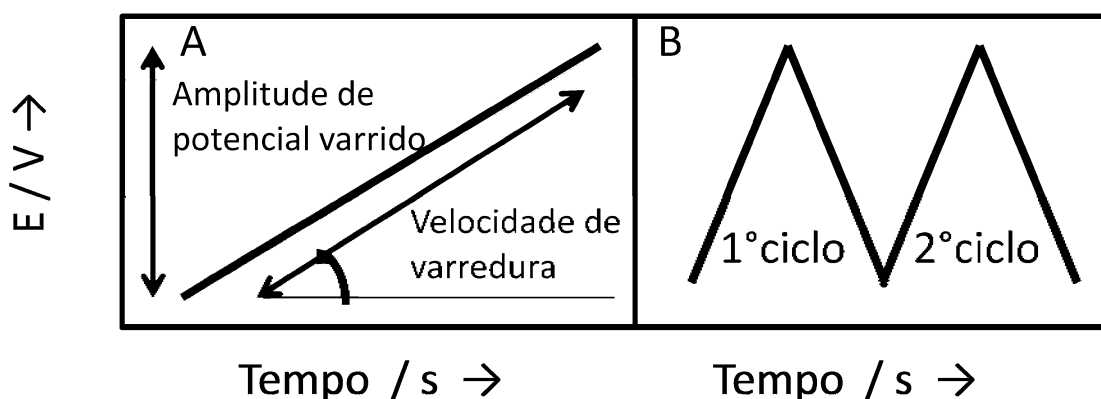


FIGURA 1. Ilustração da forma de perturbação do potencial durante uma análise por voltametria linear (A); forma expandida da variação do potencial aplicado durante uma análise por voltametria cíclica (B).

Como já citado anteriormente, as técnicas de pulso, que têm como principais representantes a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada, são comumente utilizadas em determinações quantitativas de diversos analitos em amostras de inúmeros interesses, devido a melhor sensibilidade ou definição em relação às técnicas de voltametria cíclica ou linear [17]. A principal diferença das técnicas de pulso em relação à voltametria linear é a forma com a qual o potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho.

Na voltametria de pulso diferencial são aplicados diversos pulsos de igual amplitude em determinados intervalos de tempo, sobre um potencial base que é aumentado instantaneamente entre os pulsos [16]. Um esquema de como o potencial é variado durante as voltametrias de pulso diferencial está representado na Figura 2.

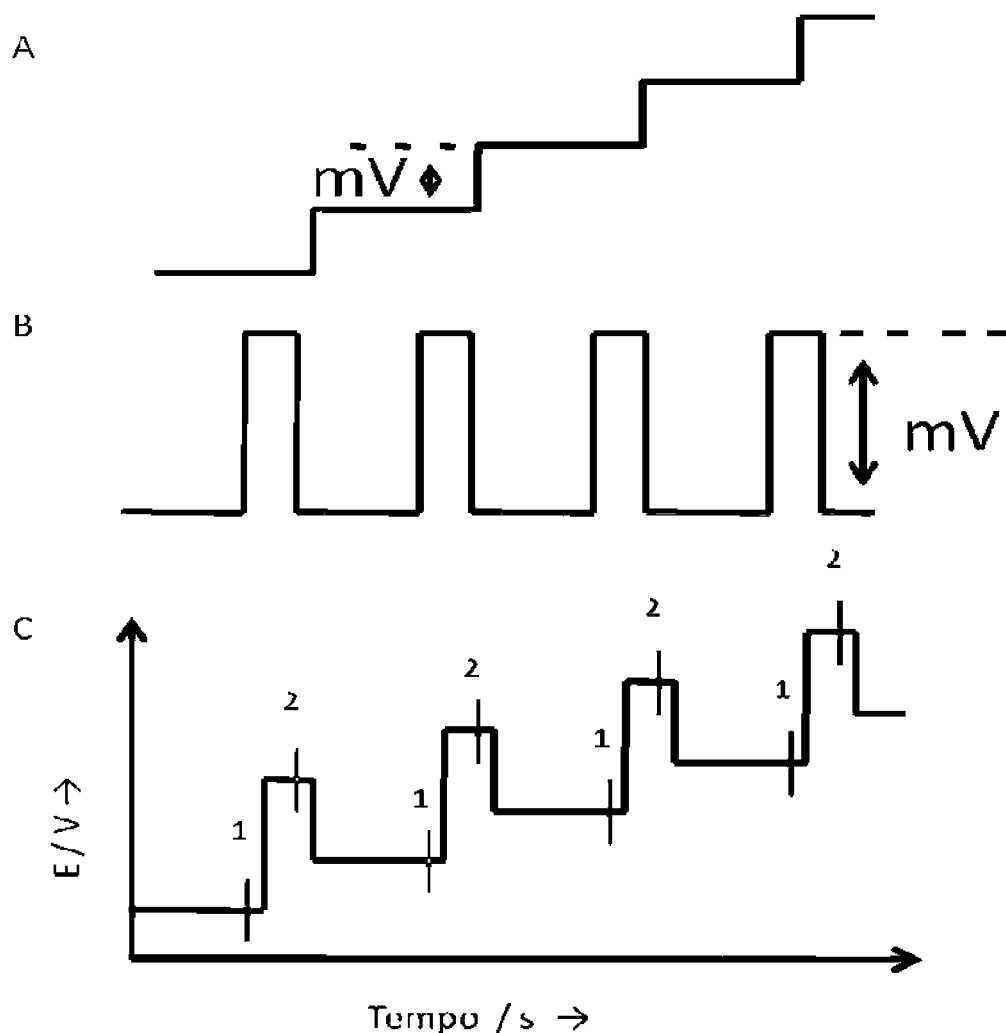


FIGURA 2. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de pulso diferencial. (A) Potencial base aplicado; (B) Pulsos de potencial aplicado sobre potencial base; (C) Somatório de A e B representam como o potencial é aplicado em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. 1 e 2 amostragem das correntes durante análise.

Outro diferencial das técnicas de pulso é a forma já citada da aquisição de dados, que visa minimizar a parcela da corrente capacitiva formada durante a medida

assim maximizando a parcela da corrente faradaica gerada pela reação de oxidação ou redução do analito. Isso gera uma melhor definição do sinal no voltamograma, permitindo que sejam feitas análises em menor tempo, assim como a minimização da corrente capacitiva gerada induz uma sensibilidade maior nessas técnicas. A Figura 3, apresenta a forma de perturbação e os pontos de amostragem da corrente empregada em voltametria de onda quadrada. Existe uma grande similaridade entre elas, porém a voltametria de onda quadrada pode ser empregada em velocidades de varredura mais elevadas.

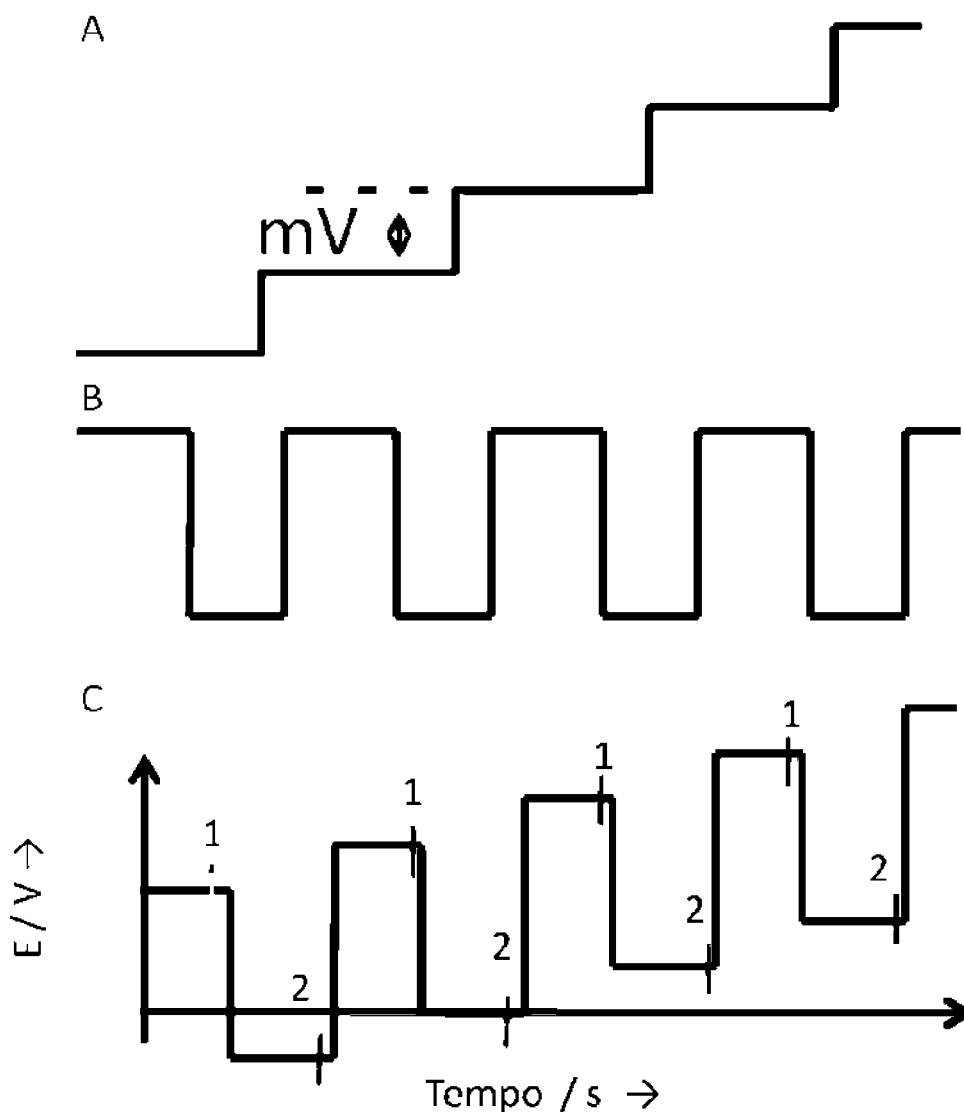


FIGURA 3. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de onda quadrada. (A) Potencial base aplicado; (B) Pulsos de potencial aplicado sobre potencial base; (C) Somatório de A e B representam como o potencial é aplicado em função do tempo em voltametria de onda quadrada. 1 amostragem no pulso direto e 2 amostragem no pulso reverso. Adaptado de BRETT, A. M.; BRETT C. M. A. “Eletroquímica: Métodos e aplicações” 1996 [16].

Além do uso das técnicas de pulso, o uso da voltametria permite que outras estratégias possam ser tomadas buscando uma melhor sensibilidade de resposta. Dentre elas, as mais comuns são as voltametrias de redissolução, tanto catódica como anódica, esta últimamuito utilizada em análises traços, na determinação de metais em amostras de interesse ambiental [18].

Nas voltametrias de redissolução tanto anódica quanto catódica, ocorre em uma primeira etapa a redução ou oxidação respectivamente do analito na superfície do eletrodo. Em uma segunda parte da voltametria, o potencial aplicado ao dispositivo é alterado de forma a expulsar a espécie oxidada ou reduzida da superfície do eletrodo por meio da reação inversa. A Figura 4 ilustra a forma de perturbação aplicado em um procedimento de redissolução anódica. O potencial aplicado é mantido em um valor suficiente para promover a redução do analito sobre a superfície eletródica, posteriormente é realizada a varredura (linear) de potencial. Durante a varredura de potencial ocorre a oxidação das espécies reduzidas na primeira etapa e isso gera uma corrente.

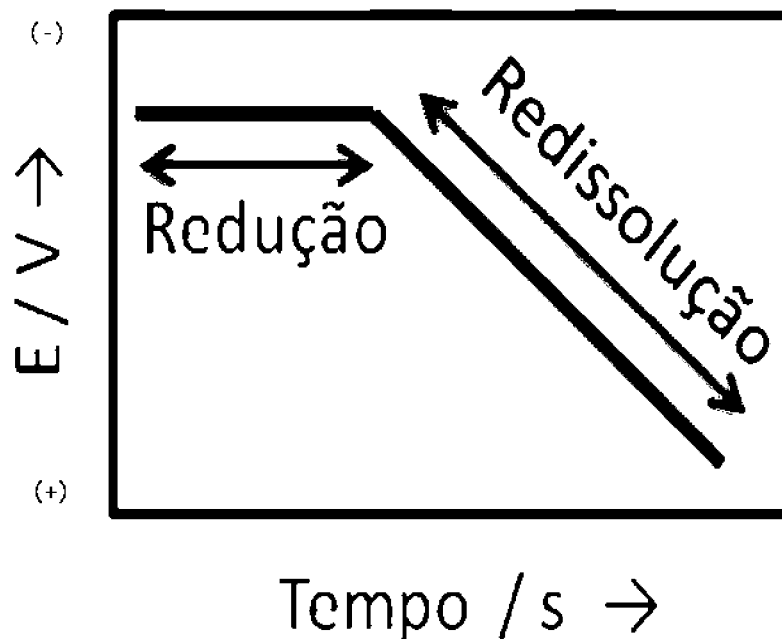


FIGURA 4. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por voltametria de redissolução anódica.

1.1.2. Cronoamperometria

Cronoamperometria é uma técnica onde a polarização do eletrodo de trabalho se mantém constante durante a análise. Um sensor amperométrico mede uma corrente a um potencial aplicado fixo enquanto o voltamétrico, como descrito acima, registra vários pontos numa região escolhida do perfil potencial vs. corrente.

Portanto, um sensor amperométrico nada mais é que um sensor voltamétrico para um potencial fixo. Um esquema de como é aplicado o potencial durante uma cronoamperometria está representado na Figura 5.

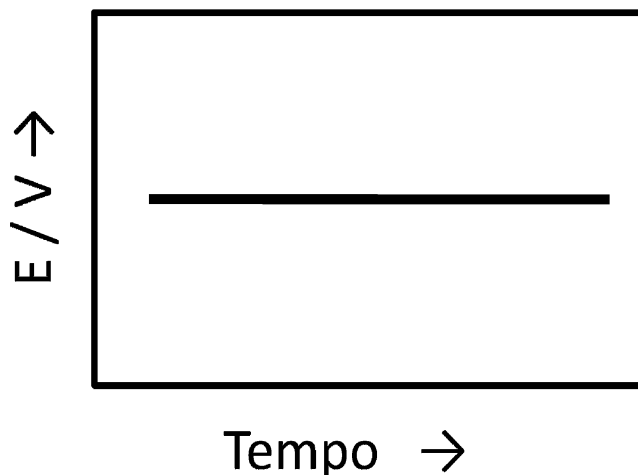


FIGURA 5. Forma como o potencial é aplicado durante uma análise por cronoamperometria.

Em termos de aplicação, a cronoamperometria é uma técnica versátil pois permite o uso em determinações de coeficientes de difusão de determinadas espécies em um sistema estático ou se utilizando um sistema com o coeficiente de difusão conhecido é possível o uso na determinação da área ativa do dispositivo de trabalho [17]. Além disso, o uso da cronoamperometria em um sistema hidrodinâmico permite determinações analíticas em pouco tempo, onde uma curva analítica pode ser construída pela adição de quantidades conhecidas sucessivas durante o tempo da medida. Outra grande vantagem da cronoamperometria usada em um sistema hidrodinâmico é o ganho do transporte de massa até a superfície do eletrodo de trabalho, que pelo ganho na velocidade de oxidação ou redução deste induz a uma melhor sensibilidade.

1.1.3. Potenciometria

Medidas potenciométricas convencionais utilizam sistemas com dois eletrodos: eletrodo de referência e o eletrodo indicador. Nestas técnicas não há

passagem de corrente elétrica significativa entre os eletrodos, as relações das repostas potenciométricas que relacionam os potenciais elétricos em uma célula eletroquímica e as concentrações das espécies que a compõe [15] definem o desempenho do sistema.

Há pelo menos quatro categorias de eletrodos utilizados na potenciometria, cada um desenvolvendo um potencial elétrico em função ao meio onde está imerso respondendo ao sua categoria. Esta classificação de dispositivos potenciométricos é feita da seguinte forma, eletrodos de primeira espécie, que consistem em um metal que responde quando em contato com a solução dos seus íons, como um eletrodo de cobre respondendo a concentração de Cu^{2+} no meio em que está imerso. Eletrodos metálicos de segunda espécie consistem de um metal recoberto com um sal do próprio metal imerso em uma solução contendo ânions do sal em questão. Eletrodos de segunda espécie são utilizados como eletrodos de referência. O eletrodo de calomelano saturado é um representante desta classe. Nestes casos, o dispositivo é imerso em um recipiente que contém uma solução de concentração constante e conhecida do ânion do sal metálico que o recobre. Eletrodos redox ou eletrodos inertes, como eletrodos de carbono ou platina, por exemplo, atuam como fonte ou local de escoamento dos elétrons sem participar diretamente da reação e respondem ao poder oxidante do meio, variando em função da razão entre as concentrações dos pares redox presentes na solução em que esta imerso; e a quarta classificação de eletrodos são para aqueles que não podem ser incluídos em nenhuma das categorias anteriores, são eletrodos modificados para responderem a algum analito específico, onde os eletrodos de membrana são exemplos desta categoria de dispositivos [16].

1.2. Eletrodos utilizados em análises voltamétricas/amperométricas

As técnicas voltamétricas/amperométricas costumemente utilizam um sistema com três eletrodos, sendo eles o eletrodo auxiliar, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho [15]. O eletrodo auxiliar é utilizado para compensar o potencial aplicado na polarização do eletrodo de trabalho, e é geralmente utilizado um eletrodo de material inerte como platina, carbono ou ouro. Eletrodo de referência é utilizado como o parâmetro de potencial elétrico ao qual o potenciostato irá polarizar o eletrodo de trabalho. Para isso, ele deve desenvolver um potencial constante durante a medida voltamétrica. Os dispositivos de referência clássicos são formas de eletrodos voltamétricos de segunda espécie contidos em um envólucro com solução do ânion de

resposta para o eletrodo em concentração constante, assim desenvolvendo um potencial constante e conhecido, onde os eletrodos de referência mais comuns são o calomelano saturado e Ag/AgCl em solução de KCl saturada [15]. Por fim, os eletrodos de trabalho são aqueles onde ocorrem as reações de interesse para a análise. Para isso este é polarizado a um potencial suficiente para promover a redução ou oxidação da espécie de interesse em relação ao potencial apresentado pelo eletrodo de referência. Dispositivos impressos de forma geral apresentam todos os eletrodos em único suporte, assim o eletrodo de referência encontra-se em contato direto com a solução em análise. Neste caso, os dispositivos desenvolvem um potencial diferente dependendo da solução em que está contido, apresentando apenas um potencial constante, mas não necessariamente conhecido.

Há uma variedade de eletrodos de trabalho que podem ser usados. Historicamente, a voltametria se desenvolveu a partir da polarografia em que era utilizado o mercúrio como eletrodo de trabalho, porém, com o desenvolvimento das técnicas voltamétricas e por diversas limitações ou complicações em se utilizar mercúrio como material eletródico, outros materiais começaram a ser utilizados como eletrodos de trabalho. Inicialmente estes eram metais nobres como ouro e platina, sendo geralmente utilizados pequenos discos do metal embutidos em um invólucro de material inerte que isole uma determinada área destes dispositivos. Neste mesmo formato há também eletrodos de materiais carbonáceos como carbono vítreo ou de grafite pirolítico [15]. O diamante dopado com boro é utilizado como eletrodo de trabalho e existem também outros materiais metálicos tais como ouro, platina, e cobre, que são utilizados como eletrodo de trabalho [19-25].

Outra forma de eletrodo bastante utilizada são os eletrodos compósitos, que são fabricados a partir da mistura de uma ou mais fases, onde uma fase condutora é misturada em uma ou mais fases aglutinantes. Embora existam outras formas de eletrodos compósitos de características próprias, os eletrodos de pasta de carbono produzidos com grafite são os mais comuns na literatura [26].

Formatos de dimensões ainda mais reduzidas como os micro eletrodos e ultramicro eletrodos também são descritos na literatura, estes geralmente sendo produzidos de metais inertes ou outros materiais já citados [15]. Eletrodos impressos são dispositivos de dimensões relativamente reduzidas, contendo os três tipos de eletrodos, trabalho, referência e auxiliar, os quais podem ser produzidos em uma grande diversidade de materiais diferentes.

1.2.1. Eletrodos Impressos (EI)

Os EI têm sido amplamente empregados como uma alternativa de sucesso ao uso de eletrodos convencionais em eletroanálises, cuja substituição apresenta a vantagem de oferecer sistemas mais simples, menores, com sistema de eletrodos mais compactos e o fato de poder serem descartáveis, diminuir as etapas de limpeza entre as análises, envenenamento da superfície e oferecerem simplicidade no desenvolvimento de sensores portáteis. Além disso, o acoplamento entre a versatilidade dos eletrodos impressos (EI) e a possibilidade de modificação de sua superfície com reagentes específicos proporcionando maior sensibilidade e seletividade para medidas de uma ampla faixa de analitos em amostras de interesse é algo bastante explorando atualmente [27-34].

Walcarius *et al.* (1999), desenvolveram um eletrodo impresso de carbono modificado com zeólita para a determinação de herbicidas. Neste trabalho, os autores produziram eletrodos impressos a partir de uma tinta a base de carbono, modificada com partículas de zeólita previamente misturadas na tinta em quantidades diferentes para testes. Os EI foram impressos em um substrato de cerâmica de alumina com uso de uma impressora de tela semiautomática comercial e a cura da tinta no suporte cerâmico foi feita a 80° C por uma hora. Neste, trabalho foi constatado que o eletrodo impresso confeccionado teve melhores resultados frente a um eletrodo de pasta de carbono, também modificado com zeolita para determinação dos herbicidas paraquat e diquat [35].

Cardosi e Birch (1993) desenvolveram um EI utilizando tinta à base de carbono, modificado com nanopartículas de platina e a enzima glicose-oxidase. A tinta foi impressa em suporte de PVC através de uma tela de poliéster. Os contatos elétricos foram pintados nos EI usando uma tinta de prata comercial. Neste trabalho os autores construíram estes dispositivos com intenção de detectar níveis de glicose em concentrações na ordem de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ [36].

Palchetti *et al.* (2005) desenvolveram eletrodos impressos com tinta de prata em substrato de poliéster. Após seca a tinta de prata, foi depositada uma tinta polimérica contendo grafite comercial sobre duas das três fileiras pintadas com prata com o objetivo de se construir um eletrodo de trabalho e contra eletrodo em carbono e um pseudo-eletrodo de referência de prata. A tinta polimérica foi curada por 10 minutos a 120° C para que a polimerização da tinta ocorresse e o eletrodo de trabalho foi modificado com acetato de mercúrio. Neste trabalho os eletrodos construídos foram avaliados na determinação de íons metálicos como chumbo, cobre e cádmio [37].

Além da forma de impressão dos eletrodos, diversos outros parâmetros são avaliados, como por exemplo, os componentes da tinta a ser utilizada na impressão e o substrato usado como suporte.

As inúmeras possibilidades de confecção de eletrodos em diferentes materiais eletródicos, sistemas e tamanhos cada vez mais diferenciados, além da proliferação de eletrodos quimicamente modificados (EQM), têm contribuído significativamente para o interesse despertado por estes tipos de sensores nas áreas industrial, ambiental, farmacêutica, clínica médica e outras [41,42]. Requisitos como baixo custo, robustez e facilidade de modificação, vêm sendo diretrizes que possibilitam importantes avanços no desenvolvimento de versões comercializáveis de eletrodos.

Um dos maiores problemas encontrados normalmente para diversas aplicações está relacionado com a repetibilidade das respostas quando consideramos eletrodos sólidos devido principalmente a efeitos de passivação ou envenenamento da superfície. Assim, diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas para superar essas limitações. Dentre as inúmeras possibilidades para contornar este problema, podemos citar a construção de sensores descartáveis. Esses dispositivos podem ser produzidos em larga escala, de maneira a diminuir o custo, permitindo que possam ser empregados na forma de eletrodos descartáveis, eliminando assim necessidade de regeneração ou limpeza da superfície eletródica.

Atualmente são encontrados dispositivos impressos de valor bastante inferior às outras modalidades de eletrodos comercializados. Os preços mais baixos destes dispositivos são devidos principalmente à pequena quantidade de material utilizado em sua fabricação. A grande variedade de materiais que podem ser utilizados como suporte para a produção dos eletrodos impressos (EI) permite o desenvolvimento destes sensores em diversos formatos e dimensões que permitem o uso destes dispositivos como detectores acoplados a equipamentos de separação como HPLC.

Análises *in situ* são facilitadas com o uso de EI por serem mais fáceis de serem manuseados por suas dimensões reduzidas e poderem ser produzidos com o conjunto de eletrodo de trabalho, auxiliar e referência em um único dispositivo. Além disso, possuem também alta sensibilidade e resposta rápida, tornando esse dispositivo eletroquímico um sensor apropriado para análises descentralizadas do laboratório.

A confecção de alguns EI em laboratório são descritos na literatura desde a produção da tinta usada [43] até o uso de diferentes substratos. Ainda assim é mais comum que os autores optem pela confecção dos dispositivos utilizando tintas comerciais e muitas vezes todo um sistema de impressão comercializado por

empresas que produzem eletrodos impressos [37,44-46]. Dentre os diversos procedimentos para a preparação de sensores descartáveis, a forma mais comum utilizada é através da técnica de serigrafia.

Os métodos de fabricação têm sido revisados por diversos autores [38-40]. Para tal, têm sido testadas diversas tintas, com elevada condutividade como depósito do filme condutor, disponíveis comercialmente, como, por exemplo, tintas a base de carbono sem e com aditivo de alguns metais (Au, Pt, Ag e Pd e etc.). Após impressão da tinta em suportes inertes (PVC, materiais cerâmicos e outros), o filme é seco, curado quando necessário e recoberto segundo projetos específicos com tinta isolante. Como consequência dessas características, diversos grupos de pesquisa em eletroanalítica desenvolvem sensores baseados em EI. Apesar do grande crescimento de pesquisas envolvendo o desenvolvimento de eletrodos impressos, é importante salientar que todos os EI disponíveis comercialmente são importados, o que promove a dependência de uma tecnologia cujo custo pode ser alterado rapidamente devido à variação cambial. Além disso, cabe salientar que a maioria dos modelos de eletrodos com tintas condutoras e isolantes comerciais são quase sempre patenteadas e suas composições não reveladas apropriadamente [27].

1.2.2. Eletrodos impressos por serigrafia

A serigrafia é um processo relativamente simples que não exige equipamentos sofisticados e caros, podendo ser realizado em espaços pequenos [22]. O princípio básico da técnica de serigrafia é a impressão de uma imagem em uma superfície através de uma tela. Esta tela, ou matriz, é um tecido esticado e preso a um quadro, geralmente de madeira, o qual possui uma trama fina (nylon), que permite a passagem da tinta. O processo de serigrafia é frequentemente utilizado para a impressão em diferentes suportes, como tecidos, plásticos e vidros, sendo os materiais necessários para a aplicação desse método de impressão facilmente encontrados comercialmente. A Figura 6 apresenta o procedimento de serigrafia de uma imagem sobre tecido.



FIGURA 6. Etapas envolvidas no processo serigrafia. Tela “molde” contendo a imagem desejada impressa em orifícios vazados (A). Com o auxílio de um rodo, a tinta empregada é forçada a passar sobre a tela (B). A imagem é impressa sobre o suporte (C).

A preparação de eletrodos impressos (EI) pode ser realizada empregando-se o mesmo processo. A utilização de diversas telas permite a impressão de cada componente do dispositivo com composição definida, isso possibilita a construção de todo o arranjo de eletrodos em um único suporte. A Figura 7 apresenta a foto de exemplos de eletrodos impressos comerciais.

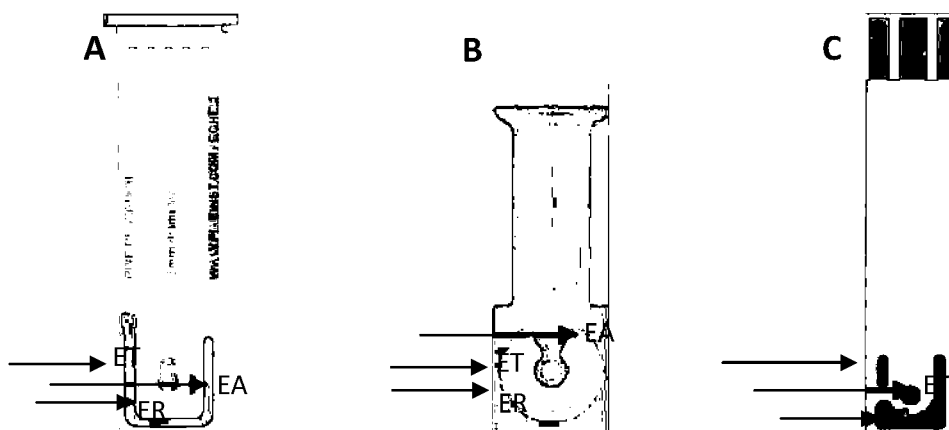


FIGURA 7. Conjunto de eletrodos impressos (EI) produzidos e comercializados pela (A) PINE research instrumentation (B) BVT Technologies, (C) Oxley development. ET - eletrodo de trabalho, ER - eletrodo de referência e EA - eletrodo auxiliar ou contra eletrodo.

Primeiramente é depositado um filme condutor sobre um suporte inerte, e posteriormente uma segunda camada de material isolante elétrico é impresso sobre

esse suporte. A camada isolante é responsável pela definição de uma área de contato elétrico interligado a área superficial ativa do eletrodo em outra extremidade [38].

A praticidade de EI contendo o conjunto de eletrodos é um atrativo para a utilização desses dispositivos. O acoplamento entre a versatilidade dos EI e a possibilidade de modificação de sua superfície com reagentes específicos têm oferecido grande desenvolvimento tecnológico, devido a sua ampliação no item de sensibilidade e seletividade para medidas de ampla faixa de analitos em amostras de interesse. Esses dispositivos são facilmente adaptáveis como detectores em sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) e cromatográficos [38].

O uso de eletrodos impressos tem apresentado diversas vantagens requeridas para acompanhar o desenvolvimento tecnológico atual, que podem ser resumidas na procura por instrumentos eletroanalíticos portáteis, robustos, que ofereçam alta sensibilidade e seletividade, redução de contaminação e interferências, baixo peso e pequeno tamanho e longo tempo de vida. Com o objetivo de atender a demanda de testes analíticos cada vez mais sensíveis, rápidos, simples e econômicos para determinação de compostos biologicamente e clinicamente importantes e monitoramento de compostos importantes em matrizes ambientais, é de interesse investigar a possibilidade de construir eletrodos impressos empregando o processo de serigrafia visando desenvolver sensores eletroquímicos que atendam às exigências acima mencionadas.

A grande diversidade de materiais a base de carbono que podem ser utilizadas no preparo das chamadas Home Made Inks (HMI) ou tintas caseiras pode ser uma maneira de diminuir o custo de produção das mesmas. Uma excelente alternativa é a utilização de negro de fumo como material condutor uma vez que este, de forma geral possui um custo mais baixo em comparação ao grafite.

O negro de fumo é um material que pode ser obtido a partir da decomposição termo-oxidativa de gás natural ou óleo mineral [47,48]. Existe também outro tipo específico de negro de fumo, obtido a partir da decomposição térmica do acetileno, o chamado de negro de acetileno, que é encontrado na literatura utilizado como agente modificador em eletrodos [49-51]. Além disso, o negro de fumo tem grande aplicabilidade na indústria variando desde adsorvedores, pigmentos industriais ou até mesmo usados como material para aumentar a dureza e durabilidade de pneus ou utilizados em pastas térmicas usadas em componentes eletrônicos para resfriamento [52-55].

Xuzhi, Z. *et al.* (2011) citam que eletrodos compósitos do tipo pasta de carbono, utilizando negro de fumo como fonte de carbono, obtiveram resultados mais promissores que o mesmo tipo de eletrodo produzido com grafite, em relação à razão

sinal/ruído em seus testes para determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} , ácido ascórbico, dopamina entre outros compostos [56].

O negro de fumo é utilizado também como agente modificador de eletrodos impressos comerciais. Arduini F. *et al.* (2011) utilizaram uma dispersão de negro de fumo para modificar a superfície de eletrodos comerciais para detecção de íons Hg^{2+} por meio de complexos intermediários formados entre os íons metálicos e grupos tiol, em água potável, tendo como resultado final um dispositivo com limite de detecção para íons Hg^{2+} de $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ [57].

1.3. Espécies avaliadas como sondas eletroquímicas

No desenvolvimento de eletrodos impressos ou de eletrodos de forma geral, é interessante que seja avaliado o desempenho voltamétricos dos dispositivos propostos em solução de eletrólito suporte e também na presença de espécies eletroativas. Nesse sentido é comum que sejam utilizadas espécies cujo comportamento voltamétrico seja conhecido e bem caracterizado. Podem ser citadas diversas espécies que atendam essa exigência, como por exemplo, ácido ascórbico e íons metálicos, como chumbo e cádmio.

1.3.1 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico, mais conhecido popularmente como vitamina C, é um dos mais importantes antioxidantes no corpo humano, inibindo radicais livres no organismo. Também é necessário para algumas funções metabólicas de diversos seres vivos, e não é produzido pelos seres humanos, sendo necessária a ingestão deste na alimentação [58-60].

O uso do ácido ascórbico como modelo para caracterização da resposta obtida pelos EI's desenvolvidos é possível pela grande quantidade de artigos publicados sobre determinação deste analito com uso de técnicas eletroanalíticas. A Figura 8 apresenta os números de publicações que utilizam técnicas amperométricas ou voltamétricas disponíveis desde 2001.

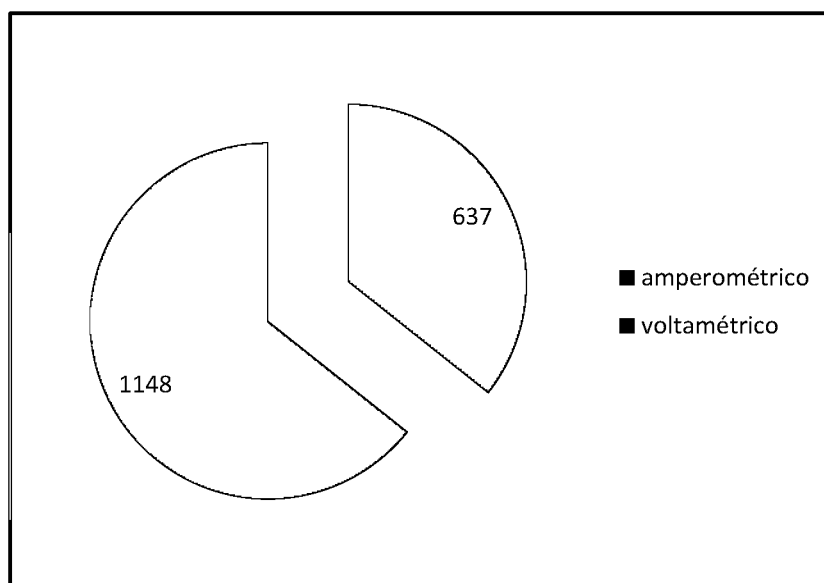


FIGURA 8: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com> utilizando os termos “ascorbic acid determination and electrodes” e um filtro adicional a pesquisa, “amperometric” ou “voltammetry”. Pesquisa feita em 12/03/2013.

Na determinação de ácido ascórbico várias técnicas são empregadas, como titulações iodimétricas, metodologias por cromatografia líquida de alta eficiência, técnicas amperométricas, voltamétricas, fluorimétricos entre outros.

Matsuoka, Y. e colaboradores (2012), desenvolveram um método baseado na reação do ácido ascórbico com o nitróxido de Naph-Dipy, para determinação da fluorescência gerada. O método proposto sugere possibilidade de análise rápida em plasma sanguíneo sem outros tipos de pré tratamento das amostras [60].

A farmacopéia americana relata metodologia de titulação iodimétrica para determinação de ácido ascórbico de forma geral, e uma metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência na determinação de ácido ascórbico injetáveis [72]. Cromatografia líquida de alta eficiência é encontrada na literatura como o método escolhido para determinação de ácido ascórbico [61].

Wantz, F. e colaboradores (2005), utilizaram eletrodo de grafite pirolítico de planos “edge” para determinação por oxidação direta, alcançando limite de detecção de $7,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $0,065 \text{ A L mol}^{-1}$ [62].

1.3.2. Chumbo

Chumbo é um metal tóxico de efeito cumulativo que afeta vários sistemas do corpo humano, podendo desenvolver efeitos neurológicos, renais, gastrointestinais dentre outros. A contaminação deste metal no ambiente e consequente exposição de organismos vivos é devida a atividade humana, em casos de fundições, joalherias, tintas, fabricação de baterias chumbo-ácido, assim como seu descarte indevido dentre várias outras atividades industriais. Outras formas de contaminação podem ser pela ingestão de alimentos contaminados e tabagismos. Águas potáveis também podem ser contaminadas por encanamentos de chumbo, ou soldas em encanamentos de cobre, águas de rios e lagos próximos a fundições e mineradoras possuem quantidades maiores de chumbo [63].

Íons Pb^{2+} podem ser utilizados como modelo para caracterização da resposta obtida pelos EI's desenvolvidos. Existe uma grande quantidade de artigos publicados sobre determinação deste analito com uso de técnicas eletroanalíticas, a Figura 9 apresenta os números de publicações que utilizam técnicas amperométricas ou voltamétricas disponíveis desde 2001.

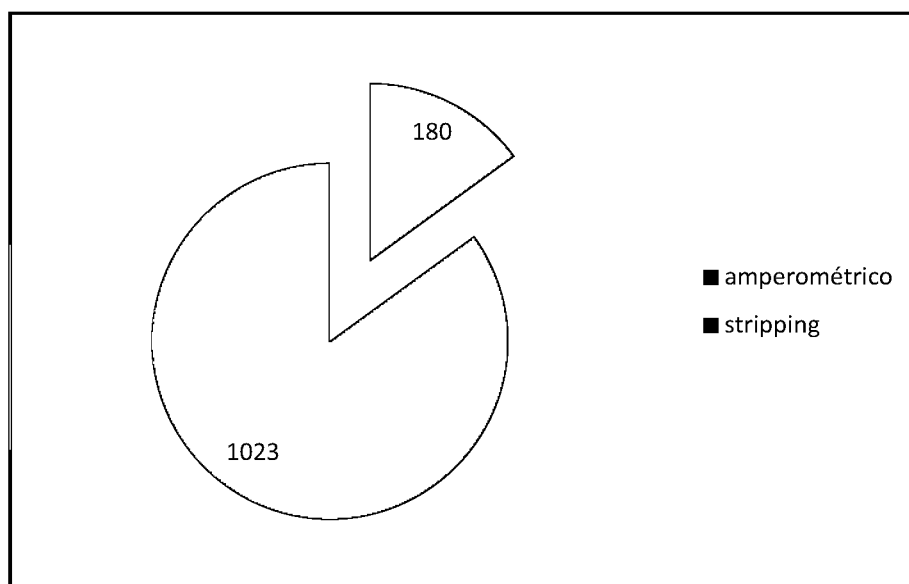


FIGURA 9: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com> utilizando os termos "lead determination and electrodes" e um filtro adicional a pesquisa, "stripping" ou "amperometric". Pesquisa feita em 12/03/2013.

Nos relatos da literatura, são comuns de se encontrar o uso de técnicas voltamétricas (redissolução anódica), espectrométricas de absorção ótica, emissão e absorção atômica para a determinação de chumbo.

Figueiredo, e colaboradores, utilizaram um eletrodo impresso de cobre modificado com bismuto, para a determinação de chumbo, obtendo uma região linear de resposta para o chumbo entre, $1,3 \times 10^{-6}$ e $1,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limites de detecção de $8,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ [24].

Um método de separação seletiva para chumbo utilizando uma sílica gel comercial, modificada com líquido iônico (SG-1,10phenanNTf2) é relatado por Marwani, e colaboradores (2013) na determinação de chumbo por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado [64].

Dessuy, M. B. e colaboradores (2013), descrevem o uso de espectrometria de absorção atômica por chama de fonte contínua em amostras de copos de peltre, onde alcançaram limites de detecção de 0,02 mg L⁻¹ para chumbo [65].

1.3.3. Cádmi

Cádmi é um metal com características específicas que fazem dele útil em uma variedade de aplicações industriais, tais como excelente resistência a corrosão, baixo ponto de fusão, ductibilidade, alta condutividade térmica e elétrica [65]. Os principais usos do cádmio são na manufatura de baterias níquel-cádmi, pigmentos e aceleradores da secagem de resinas, como proteção para outros metais e estabilizantes para plásticos [67].

Em tabagistas normalmente são encontrados maiores níveis de cádmio no sangue e urina. A exposição ocupacional de pessoas que trabalham com refinarias de cádmio, manufatura de baterias níquel-cádmi ou produção de pigmentos que utilizam o metal, podem ocorrer pela inalação acidental de poeira contendo o metal ou compostos que contenham cádmio. Ingestão de alimentos e água contaminada são outras formas de contaminação preocupantes para este metal.

Algumas formas de cádmio podem induzir a stress oxidativo, e a contaminação por cádmio podem causar diversos tipos de câncer [68]. Em casos raros a contaminação por cádmio pode causar efeitos mutagênicos [66].

O cádmio é um metal que pode ser utilizado como modelo para caracterização da resposta obtida pelos EI's desenvolvidos é possível pela grande quantidade de artigos publicados sobre determinação deste analito com uso de

técnicas eletroanalíticas, a Figura 10 apresenta os números de publicações que utilizam técnicas amperométricas ou voltamétricas disponíveis desde 2001.

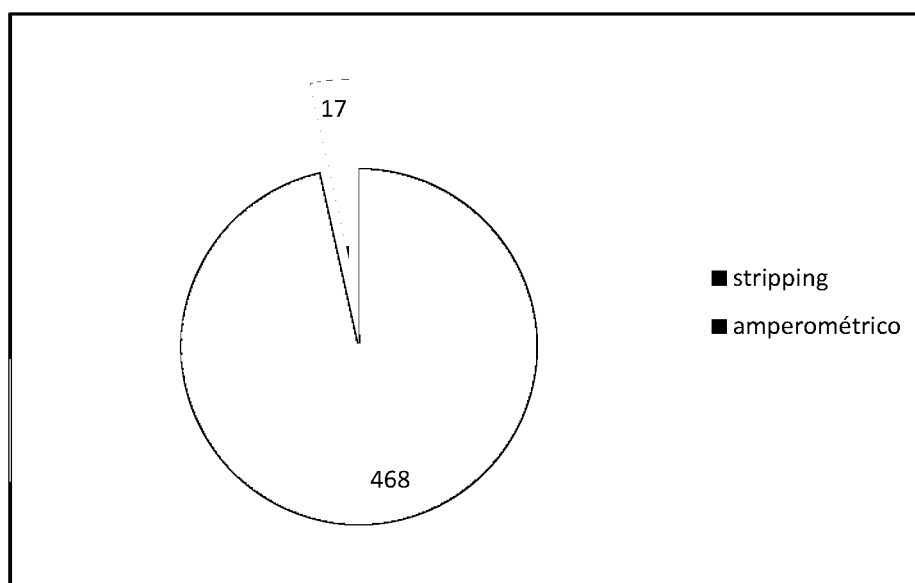


FIGURA 10: Quantidade de publicações feitas a partir de 2001, encontradas no site <http://apps.webofknowledge.com> utilizando os termos “cadmium determination and electrodes” e um filtro adicional a pesquisa, “stripping” ou “amperometric”. Pesquisa feita em 12/03/2013.

A exemplo das técnicas para determinação de chumbo, é comum se encontrar relatos na literatura citando técnicas voltamétricas, espectrometrias de emissão ótica, absorção e emissão atômica na determinação de cádmio [65].

Voltametria de redissolução anódica foi aplicada na determinação de cádmio obtendo uma região linear de resposta para o cádmio entre, $9,9 \times 10^{-7}$ e $1,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e limites de detecção de $5,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ [64].

Wang, Y., e colaboradores (2013) determinaram Cd²⁺ por espectrometria de fluorescência atômica, após pré concentração em fase sólida utilizando nanopartículas de núcleos magnéticos com casca de sílica amino-funcionalizada, onde obtiveram limites de detecção de $3,15 \text{ ng L}^{-1}$ e uma região linear de resposta de $0,01$ a $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [69].

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Construir eletrodos impressos de baixo custo, descartáveis ou não, com potencialidade no uso como sensores eletroquímicos para procedimentos analíticos na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos. Utilizando-se a técnica de serigrafia.

2.2. Objetivos Específicos

- Construir eletrodos a base de carbono empregando impressão por serigrafia;
- Otimização da preparação do eletrodo
- Avaliar o desempenho eletroanalítico dos dispositivos desenvolvidos empregando técnicas voltamétricas/amperométricas;
- Investigar o comportamento voltamétrico de espécies bem relacionadas (ácido ascórbico, íons chumbo e cádmio) e verificar as características analíticas dos dispositivos propostos frente a essas espécies.

3. Parte experimental

3.1. Materiais

Os materiais utilizados para impressão dos dispositivos foram: telas de serigrafia para impressão vinílica de 120 fios por cm^2 nos moldes da fase condutora e da camada isolante, placas de PVC para impressão serigráfica de 120 cm por 60 cm com 0,7 mm de espessura e rodo de serigrafia, todos adquiridos em lojas especializadas da cidade de Curitiba.

A preparação das tintas condutoras foi feita utilizando grafite grau analítico da marca Fisher de 1-2 micrômetros, negro de fumo Monarch 570® de tamanho médio de 24 nanômetros, acetato de celulose Sigma-Aldrich, acetona e ciclohexanona Vetec, de padrão analítico ou pureza superior.

Para a impressão da camada isolante foram utilizadas tintas de serigrafia vinílica do fabricante i9, esmalte sintético Coralit da fabricante Coral e climatizador Ambience PH QF da Philco.

Para os procedimentos de caracterização e aplicação dos eletrodos impressos, bem como para o método comparativo na determinação de ácido ascórbico, foram utilizados os reagentes listados na Tabela 1, todos de grau analítico.

TABELA 1. Reagentes utilizados nos procedimentos de caracterização e análises.

Reagente	Fórmula Química	Marca
Hexacianoferrato(III) de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Ecibra
Cloreto de potássio	KCl	Vetec
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Fmaia gold
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec
Ácido acético glacial	CH_3COOH	Isobar
Acetato de sódio	CH_3COONa	J.T.Baker
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	Sigma-Aldrich
Nitrato de chumbo	$Pb(NO_3)_2$	Sigma-Aldrich
Nitrato de potássio	KNO_3	Synth
Dicromato de potássio	$K_2Cr_2O_7$	Sigma-Aldrich
Iodeto de potássio	KI	Vetec
Iodo	I_2	Vetec
Ácido clorídrico	HCl	Fmaia gold
Tiosulfato de sódio	$Na_2S_2O_3$	Vetec
Amido solúvel	$C_{12}H_{22}O_{11}$	Sigma-Aldrich

A água utilizada para a preparação das soluções aquosas foi destilada e deionizada. As soluções aquosas mais concentradas foram preparadas por pesagem rigorosa dos sólidos correspondentes e posteriormente diluídas em água. Soluções com concentrações menores foram preparadas por diluição rigorosa da solução-mãe.

Todas as soluções foram preparadas em balões volumétricos, com diferentes capacidades. Para as medições de volumes exatos iguais ou superiores a 5,00 mL foram usadas pipetas volumétricas de vidro. Para volumes inferiores recorreu-se a pipetadores automáticos de volumes reguláveis.

3.2. Equipamentos

3.2.1. Balança analítica

As pesagens foram feitas utilizando-se uma balança analítica Mettler, Modelo AL204 com precisão de $\pm 0,1$ mg.

3.2.2. pHmetro

As medidas de pH foram realizadas em pHmetro METROHM, modelo 780. com eletrodo de vidro combinado Ag/AgCl com KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, O mesmo foi calibrado com soluções comerciais de tampão pH 7,0 e pH 4,0.

3.2.3. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato μ Autolab®Type III, a coleta de dados foi obtida com auxílio do software NOVA 7.0 EcoChemie®, que podem ser observados na Figura 11. Naquelas medidas em que não foram utilizados o trio de eletrodos impressos, o eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl com KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.



FIGURA 11. Foto μ Autolab®Type III e microcomputador operando software NOVA 7.0 EcoChemie®.

3.3. Preparação das “Home made inks (HMI)” para construção dos eletrodos impressos

As HMIs foram obtidas a partir de 2,0 gramas de uma mistura de acetato de celulose e negro de fumo em diferentes proporções. O acetato de celulose (fase aglutinante) foi solubilizado em temperatura ambiente utilizando-se acetona, ciclohexanona e misturas destes solventes em diversas proporções. A homogeneização da suspensão do negro de fumo no acetato de celulose previamente solubilizado foi feita com o auxílio de um agitador magnético durante 6 minutos.

3.4. Impressão por serigrafia em suporte de PVC

Primeiramente, as folhas de PVC foram limpas com acetona a fim de eliminar qualquer resquício de poeira presente, como também eliminar uma fina camada protetora do material tornando-o assim mais rugoso e mais adequado para a impressão da tinta condutora. Após a limpeza do suporte, iniciou-se a impressão utilizando uma tela de serigrafia de nylon® contendo 120 fios por cm^2 e um rodo de madeira com a ponta de borracha usada para arrastar e pressionar a tinta através do

molde impresso na tela. O modelo utilizado para a confecção da tela, molde para impressão da tinta condutora são apresentados na Figura 12.

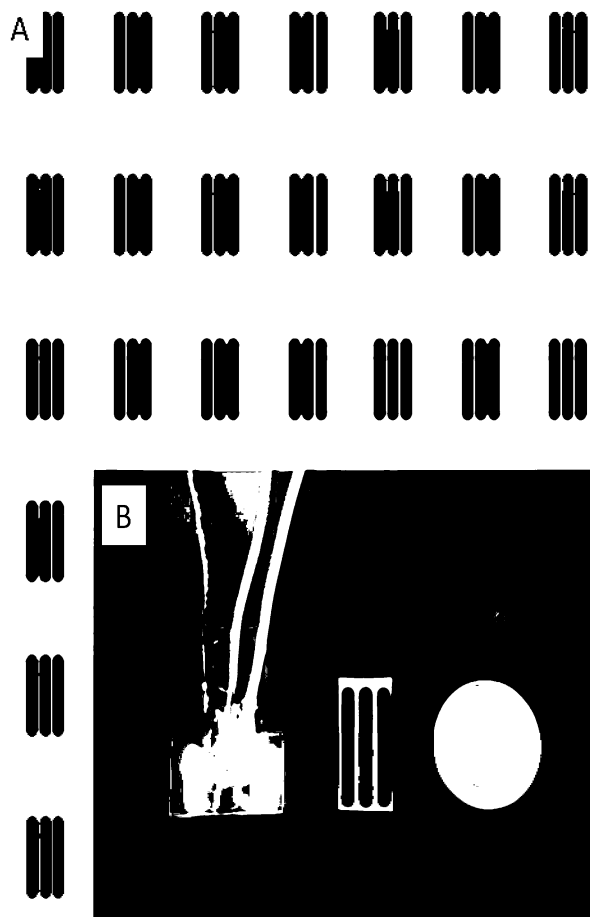


FIGURA 12. (A) Modelo utilizado para impressão da tinta condutora, para confecção dos eletrodos. (B) Foto do adaptador para conexão do EI; (eletrodo impresso com este modelo).

Em uma primeira etapa foi feita a impressão da tinta condutora no molde apropriado e esperado alguns minutos para que a tinta condutora secasse em temperatura ambiente. O número de camadas da tinta condutora foi avaliado a fim de se obter a melhor condutividade possível do material sem que houvesse perda da reprodutibilidade do procedimento.

3.5. Impressão da tinta isolante para delimitação da área dos eletrodos

Após definida a etapa de impressão do material condutor sobre o suporte de PVC, partiu-se então para a delimitação da área geométrica dos eletrodos. O procedimento de impressão foi o mesmo utilizado no item 3.4. utilizando-se uma segunda tela de impressão com circunferências de aproximadamente 2,0 mm em uma das extremidades e na outra extremidade o contato elétrico para o equipamento de medida. A tinta escolhida para a camada isolante dos EI's foi uma tinta vinílica para impressão serigráfica, adquirida em loja de tintas da cidade de Curitiba, seguido de uma segunda impressão utilizando-se esmalte sintético utilizado para pinturas de portas de madeira e metal.

Espera-se alguns minutos para que a tinta serigráfica se apresente estável o suficiente para que seja então aplicado ao mesmo modelo o esmalte sintético. O esmalte sintético impresso então passa por um processo de cura sob fluxo de ar a uma temperatura de aproximadamente 40°C, até que esteja completamente seco. Em seguida, uma segunda camada de esmalte sintético é aplicada e seca novamente a 40°C. Este procedimento é realizado para garantir que não existam falhas na estrutura da camada isolante que possam permitir a permeação da solução externa ao eletrodo. A Figura 13 apresenta o modelo utilizado para impressão da tinta isolante.

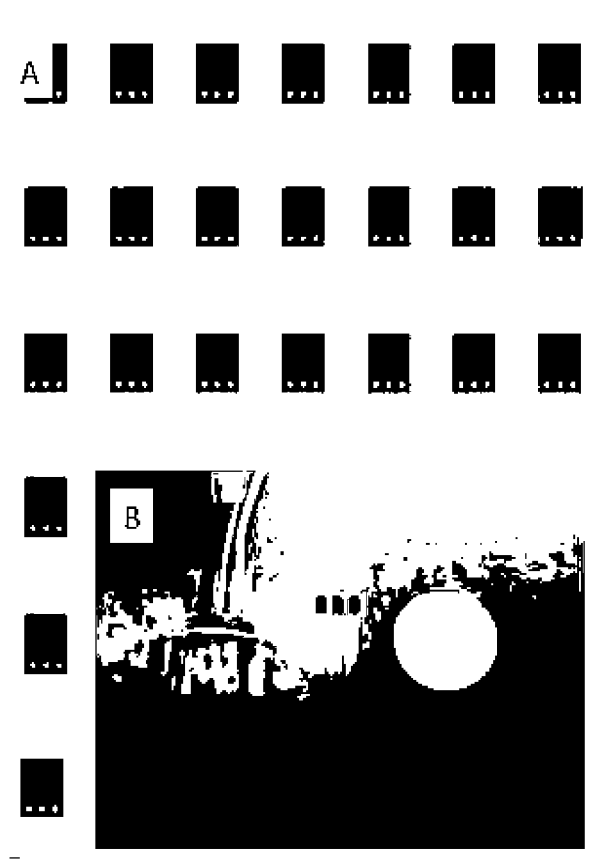


FIGURA 13. (A) Modelo utilizado na tela de serigrafia para impressão da camada isolante e delimitação da área dos EI's. (B) Foto do adaptador para conexão do EI (eletrodo impresso com camada isolante sobreposta à tinta condutora previamente impressa).

3.6. Escolha da composição do solvente utilizado nas HMI's

Para estudo da influência da composição da mistura de solventes, necessário para a solubilização e homogeneização da tinta, foram utilizados aproximadamente 0,17 g de uma mistura de 15% em massa de acetato de celulose (fase aglutinante) e 85% de grafite (fase condutora) para cada composição do solvente testado. Os solventes foram escolhidos de acordo com a literatura sendo utilizada acetona e ciclohexanona para a solubilização do material aglutinante, acetato de celulose, da HMI [43].

Para cada 0,17 g da mistura dos sólidos, foram utilizados 2,0 mL dos solventes puros ou de suas misturas e agitação magnética por 5 minutos para

homogeneização das HMI's. A Tabela 2 apresenta as proporções em volume testadas dos solventes.

TABELA 2. Proporção v/v das misturas testadas de acetona e ciclohexanona.

Acetona (%)	Ciclohexanona (%)
100	0
80	20
60	40
50	50
40	60
20	80
0	100

Os testes iniciais foram conduzidos apenas com o objetivo de avaliar o efeito do solvente na homogeneização da mistura. Para tanto, cada tinta produzida foi aplicada em uma folha de transparência para impressão a laser, recortada nas dimensões de 3mm x 10mm e seca em temperatura ambiente antes de serem testadas. O efeito da composição do solvente foi analisado pela medida da resistência elétrica da tinta impressa e seca, utilizando um multímetro digital com as conexões ligadas às extremidades dos aparatos impressos.

3.7. Escolha da composição de grafite nas HMI's

Foram confeccionadas HMI's variando de 80 a 95% (m/m) de grafite em mistura com acetato de celulose. Foram construídos 10 eletrodos com cada composição de tinta estudada, utilizando a técnica de drop cast sobre folhas de transparência para impressão a laser, com área de 3 mm x 10mm previamente delimitada, utilizando 0,3 mL da dispersão da tinta. As diversas composições de HMI's utilizadas foram comparadas entre si por medidas de resistência elétrica, efetuadas com o uso de um multímetro.

A HMI com menor resistência elétrica, foi utilizada na impressão por serigrafia sobre substrato de PVC e testado voltametricamente em meio de hexacianoferrato(III) de potássio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de potássio

como eletrólito suporte e comparado com uma HMI de negro de fumo produzida com as mesmas condições da HMI de grafite testada.

3.8. Escolha da composição de negro de fumo nas HMI's

Com base nos estudos iniciais realizados utilizando grafite como fase condutora, foram usadas HMI's com composição variando de 70 a 90% de negro de fumo, impressos de acordo com o item 3.4.

Os dispositivos foram impressos somente com a fase condutora e submetidos a medidas de voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte de nitrato de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, em um sistema com eletrodo de referência convencional Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e eletrodo auxiliar de platina, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A relação entre os potenciais de pico anódico e catódico foi utilizada como parâmetro para a escolha da melhor composição da tinta, em relação à sua resposta eletroquímica.

3.9. Estudo do número de camadas de tinta condutora para a confecção dos EI's

Foram produzidos EI's utilizando o procedimento descrito no item 3.4., ainda sem a utilização da tinta isolante para delimitação da área dos eletrodos. O procedimento de impressão foi repetido de forma a produzir EI's com 1 a 6 camadas impressas da HMI otimizada. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, além de medidas de voltametria cíclica foram utilizadas para a comparação dos EI's.

3.10. Caracterização eletroquímica dos EI's construídos

Os EI's foram avaliados em solução de cloreto de potássio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (KCl) como eletrólito suporte contendo hexacianoferrato(III) de potássio na concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento eletroquímico dos EI's foi avaliado com base nos valores de corrente e de potencial de pico observados para os

processos de oxidação/redução do ânion ferrocianeto contra um eletrodo referência convencional de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. Parâmetros como repetibilidade e reprodutibilidade também foram utilizados para a avaliação dos EIs.

Nestas avaliações foram levadas em conta as relações de potencial de pico anódico e catódico (ΔE_p) que deve ser o mais próximos de 59 mV, referente a um processo reversível como é o caso do sistema Ferricianeto-Ferrocianeto e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico (I_{pa}/I_{pc}) que deve ser igual ou próxima a 1, que representa a condição ótima de reversibilidade das reações induzidas pelo potencial aplicado ao eletrodo.

Voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de diferentes eletrólitos suporte (NaOH , H_2SO_4 e KCl) na ausência de espécies eletroativas visando verificar qual o intervalo útil de potencial para o dispositivo.

3.11. Avaliação do desempenho dos EI's na determinação de ácido ascórbico

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas para avaliação do desempenho dos EI's construídos para a determinação de ácido ascórbico. O conjunto dos três eletrodos da forma proposta teve seus resultados comparados a um sistema utilizando o eletrodo impresso somente como eletrodo de trabalho, sendo a célula eletroquímica completada com um eletrodo de referência convencional de Ag/AgCl e eletrodo auxiliar de platina. Os parâmetros experimentais que influenciam na resposta eletroquímica do eletrodo foram otimizados: o pH do eletrólito suporte foi avaliado no intervalo de 2,0 a 6,0 utilizando soluções de ácido acético, acetato de sódio e tampão acetato. Para medidas de cronoamperometria, foram avaliados valores de potencial aplicados no intervalo de 0,25 a 0,65 V, utilizando o conjunto impresso de eletrodo de trabalho, auxiliar e referência de carbono. O mesmo conjunto foi utilizado para determinação de ácido ascórbico em amostras comerciais de vitamina C efervescente.

3.12. Avaliação do desempenho dos EI's na determinação de Pb^{2+} e Cd^{2+}

As avaliações dos EI's fabricados em relação a sua resposta a íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , foram feitas por voltametria de redissolução anódica, utilizando voltametria linear

em uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , com tempo de pré concentração de 120 segundos para a redução dos metais na superfície do eletrodo. Para todas as medidas foram utilizados os três eletrodos impressos de carbono. Curvas analíticas foram construídas por adições de uma solução padrão contendo os íons do metal de interesse. Acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com pH corrigido para 7,0 e nas formas de tampão pH 6,0 e 5,0 foram testados como soluções de eletrólitos para as determinações e comparados quanto a sua sensibilidade. Amostras foram simuladas tamponando água de torneira para pH 6,0; nestas amostras foram adicionados quantidades suficientes de Cd^{2+} e Pb^{2+} para que as concentrações ficassem próximos ao limite permitido pela resolução CONAMA 430/2011 sobre lançamento de efluentes, sendo próximos a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para chumbo e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para cádmio, foram determinadas utilizando os mesmos parâmetros e sistema [70].

4. Resultados e discussão

4.1. Estudo da influência do solvente no preparo da HMI

Para que exista reprodutibilidade na produção da HMI, é importante que o solvente ou a mistura de solventes utilizados no preparo dessa atenda primeiramente a efetiva solubilização do material aglutinante, possibilitando a homogeneização da HMI. A secagem da tinta também influencia no resultado final do dispositivo uma vez que solventes que evaporam muito rapidamente podem rachar a tinta durante a secagem. Para aqueles solventes pouco voláteis, em tempos muito prolongados de secagem a dispersão do material condutor no material aglutinante solubilizado pode ser comprometida assim como a homogeneidade da tinta após seca, influenciando na resistência elétrica dos dispositivos impressos assim como na uniformidade dos mesmos.

A Tabela 3 apresenta as diferentes composições de solvente avaliadas assim como a massa de grafite e acetato de celulose em cada teste.

TABELA 3. Composição da tinta nos testes iniciais do efeito do solvente.

Mistura acetona/ciclohexanona (% v/v)	Grafite (g)	Acetato de celulose (g)
0 / 100(A)	0,1154	0,0491
20 / 80(B)	0,1167	0,0506
40 / 60(C)	0,1174	0,0519
50 / 50 (D)	0,1176	0,0520
60 / 40(E)	0,1171	0,0516
80 / 20(F)	0,1182	0,0544
100 / 0(G)	0,1172	0,0511

Inicialmente foi possível observar que proporções maiores de ciclohexanona usada como solvente não são efetivas para a solubilização do acetato de celulose. Dessa forma, o uso da ciclohexanona 100% (teste A) não foi eficiente na solubilização do acetato de celulose, mesmo com uso de uma quantidade de solvente maior. No outro extremo das composições avaliadas (teste G) utilizando apenas acetona como

solvente, foi possível solubilizar facilmente o acetato de celulose, porém, em função de sua alta volatilidade, resultados obtidos com esta composição não foram satisfatórios devido à falta de homogeneidade da tinta quando dispersa sobre o substrato, além de rachaduras que se formaram na tinta durante a secagem acarretando em uma baixa condutividade elétrica do material. Além disso, para que a dispersão da tinta sobre o substrato seja eficiente e homogênea, é preciso que haja uma viscosidade relativamente alta da mistura em questão para o uso desta em telas de serigrafia. Sendo assim, o uso apenas de acetona (teste G) como solvente foi descartado.

A mistura de solventes utilizando 20% em volume de acetona e 80% de ciclohexanona apresentou também dificuldade para a solubilização da mistura, sendo preciso aumentar significativamente a quantidade de solvente. Assim, devido à baixa viscosidade da mistura e o significativo tempo necessário para o preparo destes eletrodos, essa mistura não se mostrou adequada para a produção da tinta condutora.

A partir da proporção acetona/ciclohexanona de 60/40% (v/v), tanto problemas de solubilidade da mistura, volatilidade e viscosidade da tinta puderam ser melhor controlados. Dessa forma, foram construídos 10 eletrodos para cada uma das composições de 60/40%, 50/50% e 40/60% de acetona/ciclohexanona, respectivamente. A proporção grafite/acetato de celulose foi mantida em 85/15% em massa e o volume da mistura de solvente foi fixado em 5mL para cada 1,0 g de material seco.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para as medidas de resistência elétrica para cada uma das proporções supracitadas. Tais medidas foram realizadas com auxílio de um multímetro conectado diretamente às extremidades do eletrodo depois da secagem completa da tinta.

Mendes e colaboradores (2002) desenvolveram eletrodos compósitos, utilizando grafite como material condutor e resina poliuretana, verificando que proporções de 50% e 60% de grafite apresentam resistência elétrica de 492 e 382 Ohms respectivamente [26].

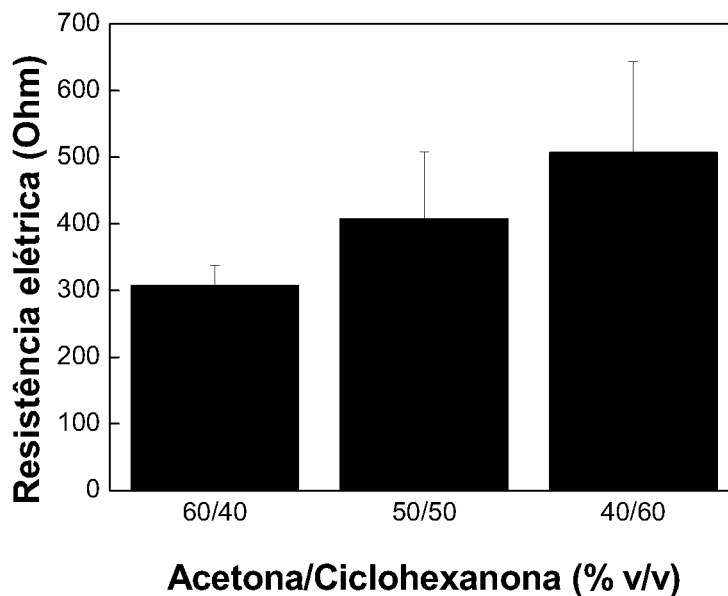


FIGURA 14. Influência da composição do solvente na resistência elétrica final dos eletrodos.

Os valores de resistência aumentaram significativamente com o aumento da porcentagem de ciclohexanona na mistura e consequentemente a diminuição da porcentagem de acetona. Isso se deve à menor solubilidade do acetato de celulose na mistura fazendo com que somente as partículas de grafite sejam transferidas ao substrato, deixando-as dispersas e sem contato entre elas. Por outro lado, uma quantidade mínima de ciclohexanona é necessária na mistura uma vez que a acetona volatiliza muito rapidamente provocando rachaduras na camada de tinta e também prejudicando sua condutividade elétrica.

Portanto, a mistura contendo 60% de acetona e 40% de ciclohexanona foi a que apresentou os melhores resultados tanto em termos de resistência elétrica como reprodutibilidade entre os eletrodos, sendo escolhida para estudos posteriores. Os valores de resistência elétrica para cada uma das 10 replicatas da composição escolhida são apresentados na Figura15.

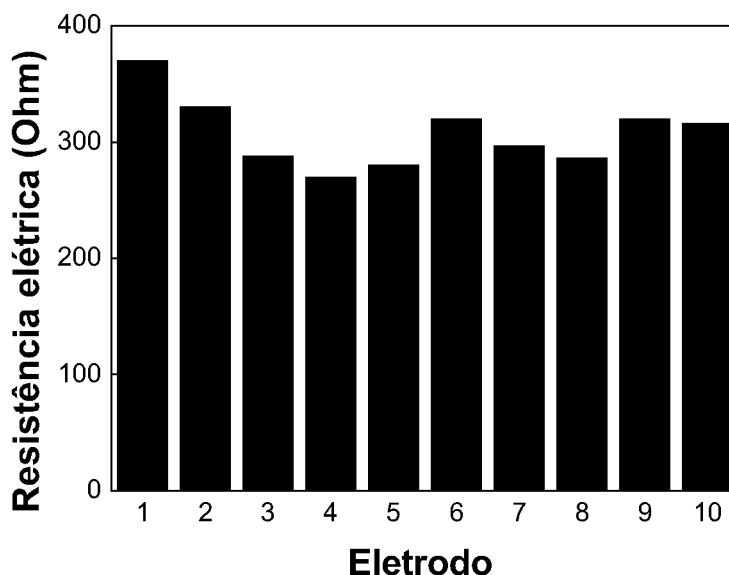


FIGURA 15. Resistência elétrica verificada em réplicas dos eletrodos testados na composição do solvente de 40% ciclohexanona e 60% acetona (v/v).

4.2. Estudo da porcentagem de grafite na composição da tinta condutora

A proporção do material condutor tem grande importância nas características finais da tinta condutora já que pouco material condutor torna a tinta após seca com baixa condutividade elétrica, que impossibilita o uso da mesma. Por outro lado, um excesso do material condutor acaba por sua vez diminuindo a proporção do material aglutinante na tinta, o que torna a tinta após seca quebradiça produzindo eletrodos frágeis e pouco uniformes.

Portanto, utilizando a mistura de solventes escolhida no item 4.1., foram preparadas tintas com composição variando de 80 a 95% de grafite em massa. A tinta com 95% de grafite não apresentou resistência mecânica devido a pouca quantidade de acetato de celulose como aglutinante, fazendo com que se desprendesse do suporte de PVC, sendo descartada a possibilidade de produção dos eletrodos com esta composição.

As medidas de resistência elétrica dos eletrodos produzidos pela simples deposição das tintas sobre o suporte indicaram que a mistura de 85% de grafite e 15% de acetato de celulose apresentou os melhores resultados em termos de condutividade elétrica e reprodutibilidade dos eletrodos, sendo então a composição da tinta escolhida como adequada, como pode ser observado na Figura 16.

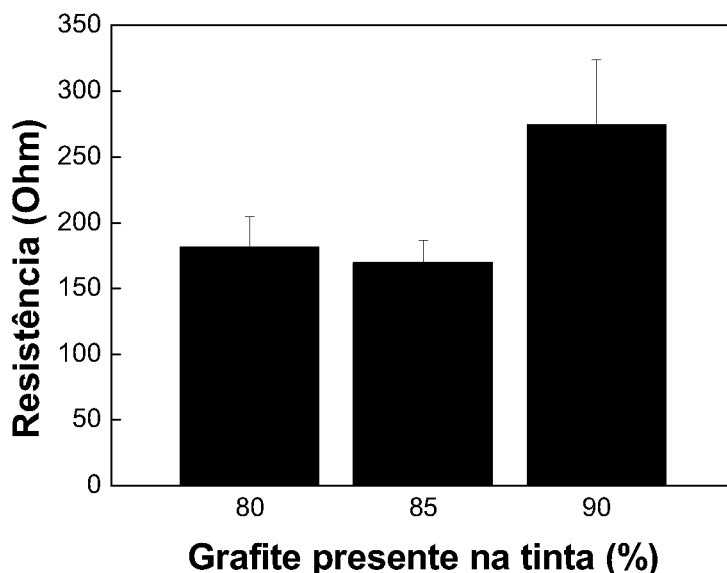


FIGURA 16. Resistência elétrica verificada eletrodos preparados com diferentes proporções de grafite na tinta.

A tinta produzida com 85% de grafite, apresentou menor resistência elétrica média para os 10 sensores produzidos de cada composição, o que é considerado melhor para este fim, também apresentou o menor desvio padrão entre suas replicatas, indicando melhor uniformidade na confecção destes eletrodos. No entanto, estes testes foram feitos com a deposição da tinta em folhas plásticas do tipo transparência normalmente usadas para impressão. O produto final se mostrou mecanicamente frágil devido à fina espessura e a flexibilidade do suporte plástico, inviável para a sua aplicação final.

O uso de um suporte mais robusto é desejável, pois impede que a camada impressa sofra fraturas mecânicas ocasionadas pelo manuseio, oferecendo uma maior robustez no uso do dispositivo. Sendo assim, em substituição às folhas plásticas testadas anteriormente, foram realizados testes com a impressão da tinta condutora sobre placas de PVC. Este suporte possui uma boa estabilidade química, além de oferecer uma melhor resistência mecânica aos eletrodos quando já impressos.

As folhas de PVC mostraram ser um substrato bastante adequado para a impressão da tinta condutora e confecção dos eletrodos impressos sendo então adotadas como suporte em estudos posteriores.

4.3. Comparação entre eletrodos impressos por serigrafia em suporte de PVC produzidos com grafite e negro de fumo como material condutor

Outras formas de carbono podem ser utilizadas como material condutor na preparação de tintas. O negro de fumo aparece como uma alternativa interessante em função de suas propriedades químicas, compatíveis com os interesses neste trabalho, além de seu baixo custo, que permite a confecção de eletrodos impressos a um preço final bastante atraente.

As partículas do negro de fumo utilizado possuem dimensões (próximo de 24 nm) bastante inferiores ao particulado do grafite testado (1-2 μm). A diferença entre áreas superficiais entre os materiais em questão, podem influenciar na resposta eletroquímica diretamente ou também influenciar no desempenho do dispositivo como um todo, devido mudança de viscosidade na tinta em função do material utilizado. Os materiais utilizados na confecção dos dispositivos foram comparados voltametricamente utilizando um sistema modelo de hexacianoferrato(III) de potássio.

A fim de comparar os eletrodos impressos utilizando as duas formas de carbono, foram produzidos eletrodos utilizando inicialmente os mesmos parâmetros otimizados para a tinta de grafite: mistura de 60% de acetona e 40% de ciclohexanona como solvente e 85% em massa de negro de fumo ou grafite e 15% de acetato de celulose na composição da tinta.

Os eletrodos produzidos utilizando diferentes formas de carbono como material eletródico foram avaliados por medidas de voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio. O sistema “ferri-ferro” (ferricianeto-ferrocianeto) é um modelo bastante adotado em medidas eletroquímicas, principalmente por ter seu perfil voltamétrico bastante conhecido, o que permite atribuir eventuais variações nos resultados obtidos à variação na composição do eletrodo de trabalho. Diversos parâmetros de reversibilidade do sistema, como a separação de potencial de pico anódico e catódico (59 mV para o sistema utilizado) e a razão entre as correntes de pico anódico e catódico (igual ou próximo de 1 para um sistema reversível – caso do sistema ferri-ferro) foram avaliados a fim de escolher o melhor material a ser utilizado pela fase condutora. A intensidade da corrente capacitiva formada durante as varreduras é outro fator que pode ser comparado. Já as intensidades de correntes de pico não puderam ser comparadas neste estudo, pois os eletrodos confeccionados somente com a camada condutora sem, portanto, uma delimitação da área geométrica dos mesmos.

Embora os dispositivos fabricados com grafite tenham apresentado menor formação de corrente capacitiva, os eletrodos confeccionados com negro de fumo apresentaram menor potencial de separação de picos anódico e catódico, mais próximos ao ideal e também uma melhor definição de picos em comparação com os EI's de grafite como apresentado nas Figuras 17A e 17B.

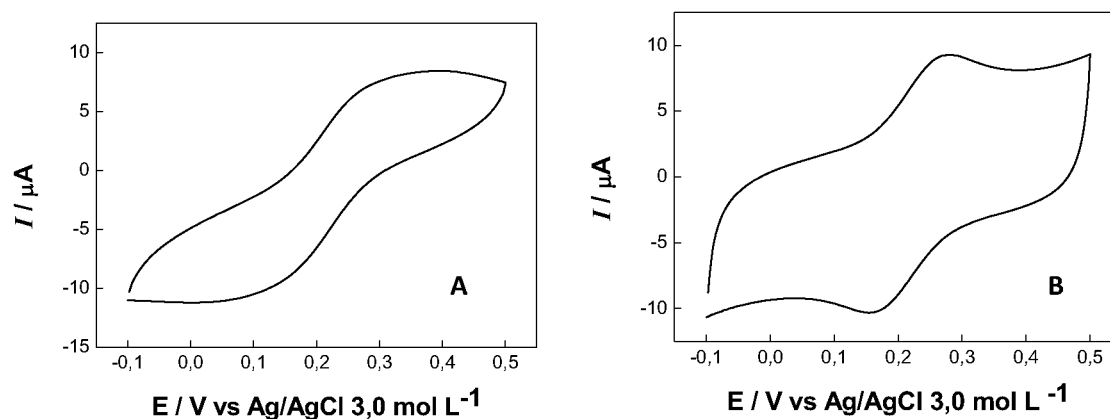


FIGURA 17. Voltamogramas cíclicos obtidos para o hexacianoferrato(III) de potássio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte de nitrato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando: Eletrodo impresso com duas camadas da tinta contendo grafite (A) e Eletrodo impresso com duas camadas de tinta contendo negro de fumo.

A baixa definição dos processos redox do sistema ferricianeto-ferrocianeto apresentada pelos voltamogramas obtidos com eletrodos construídos com grafite como material condutor é ocasionada provavelmente pela perda de condutividade elétrica do dispositivo, devido a grande dispersão das partículas de grafite quando depositadas no substrato. Em função de seu tamanho, da ordem de 1-2 micrômetros, as partículas de grafite são pouco compatíveis com o processo de impressão por serigrafia, ocasionando falhas ou interstícios formados entre as partículas ou aglomerados de grafite na tinta após seca.

Os testes utilizando partículas de negro de fumo com tamanho médio de 24 nm como material condutor apresentaram um melhor perfil voltamétrico mesmo com as medidas de resistência elétrica dos eletrodos produzidos com esse material sendo maiores do que para os eletrodos produzidos com grafite.

Apesar de apresentarem um perfil mais capacitivo em comparação aos obtidos utilizando grafite como material condutor, os mesmos apresentaram uma boa

definição de pico o que torna este dispositivo promissor para aplicação em eletroanalítica. As medidas de resistência elétrica maior e a corrente capacitiva formada maior para os dispositivos de negro de fumo indicam que o material de fato é menos condutor que o grafite utilizado, no entanto, as dimensões das partículas utilizadas, bastante inferior às partículas de grafite, se adequa melhor a técnica de impressão com os equipamentos utilizados, muito provavelmente por formarem uma melhor dispersão na tinta do que as partículas de grafite.

O negro de fumo já foi citado como uma alternativa ao grafite em eletrodos compósitos do tipo de pasta de carbono, onde os eletrodos produzidos com negro de fumo apresentaram uma razão sinal/ruído superior aos eletrodos de pasta de carbono produzidos com grafite [56]. O negro de fumo mostrou nestes estudos ser uma boa opção como material eletródico, apresentando um potencial até melhor que o do grafite, já mais corriqueiro na literatura, seja por sua maior área superficial, ou pela sua melhor adequação a técnica de impressão adotada. Assim, a utilização desse material para a confecção de eletrodos impressos foi adotada para estudos posteriores.

4.4. Estudo da porcentagem de negro de fumo na composição da tinta condutora

A porcentagem do material condutor na tinta para o preparo dos EI's tem grande importância, influenciando em diversas etapas do processo de preparação e no resultado final da resposta eletroquímica do dispositivo. Com maiores quantidades de negro de fumo na tinta, é esperada uma melhora na condutividade elétrica do dispositivo. No entanto, a forma particulada do material utilizado causa também um acúmulo do material que pode se desprender da tinta quando seca, criando uma dificuldade na repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos com dispositivos produzidos desta forma e até uma perda da condutividade do sensor causado pela perda do material do eletrodo.

A viscosidade da tinta também é influenciada pela sua composição, podendo melhorar ou prejudicar o processo de impressão. Dessa forma, foram construídos EI's utilizando uma quantidade de negro de fumo variando de 70 a 90% em massa, em uma mistura com acetato de celulose, que teve sua quantidade variada entre 10 e 30% em massa. Este intervalo testado foi escolhido com base nos resultados iniciais realizados com o grafite como fase condutora. O papel do acetato de celulose na mistura é, além de agente aglutinante, proporcionar uma viscosidade da

tinta compatível com o processo de serigrafia proposto. A Tabela 4 mostra as diferentes composições avaliadas nesse estudo.

TABELA 4. Diferentes composições entre negro de fumo e acetato de celulose avaliadas para obtenção da tinta condutora.

Composição	% (m/m) de Negro de Fumo	% (m/m) de Acetato de Celulose
1	70	30
2	75	25
3	80	20
4	85	15
5	90	10

A tinta produzida com uma massa correspondente a 70% de negro de fumo e 30% de acetato de celulose demonstrou-se incompatível com o processo de impressão empregado, não sendo possível obter EI's com esta composição. Tais resultados são explicados em função da alta viscosidade da tinta dificultando a passagem destes pela tela de serigrafia.

Para eletrodos preparados com tintas de composições variando entre 75 e 90% em massa de negro de fumo foi possível avaliar o comportamento eletroquímico de íons ferricianeto. O critério adotado para seleção da melhor composição foi a avaliação do perfil voltamétrico obtido para os diferentes eletrodos quando imersos em uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio (sistema adotado como modelo em diversos estudos eletroquímicos) e submetidos a medidas de voltametria cíclica, levando-se em conta a definição de picos e a relação entre os potenciais de pico anódico e catódico (reversibilidade), além da reprodutibilidade entre as medidas para nove dispositivos diferentes.

A Figura 18 apresenta o perfil de nove eletrodos para quatro composições de tinta diferentes (A-D) e a sobreposição do perfil de um eletrodo para cada composição (E).

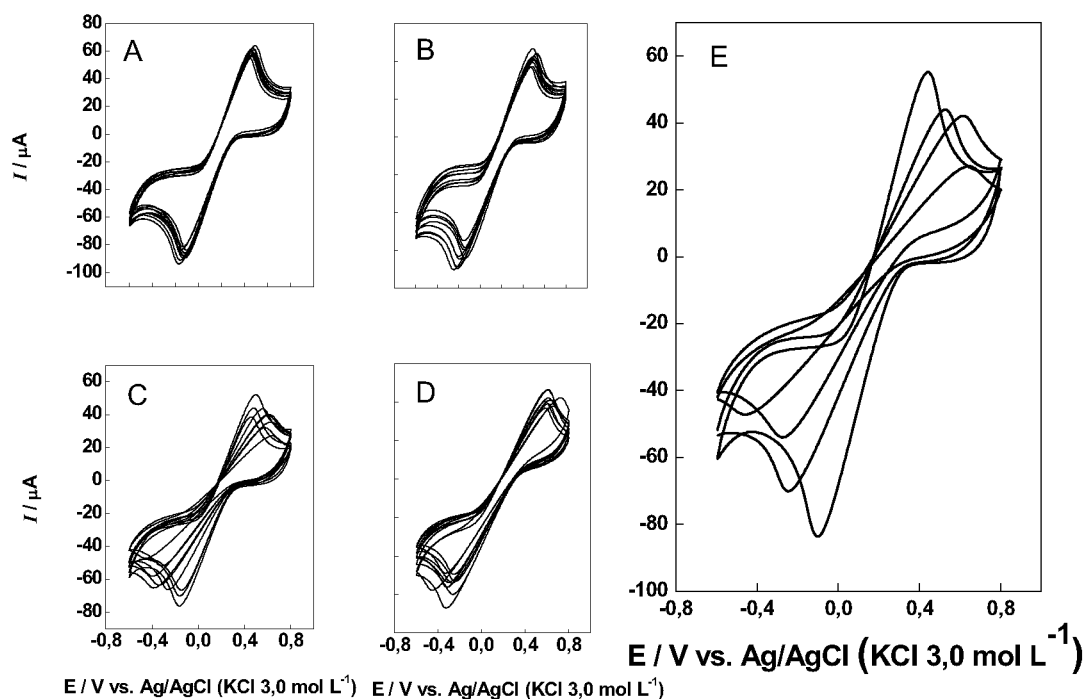


FIGURA 18. Voltamogramas cíclicos obtidos para íons hexacianoferrato(III) $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , 9 EI's para cada composição (A a D); EI's produzidos com 75% de negro de fumo (A); 80% de negro de fumo (B); 85% de negro de fumo (C) e 90% de negro de fumo (D). Sobreposição dos perfis voltamétricos das composições com (—) 75% N.F. (—) 80% N.F. (—) 85% N.F. e (—) 90% N.F. (E).

Os melhores resultados foram obtidos para uma composição de 75% em massa de negro de fumo e 25% em massa de acetato de celulose, tanto em termos do perfil voltamétrico apresentado, como em termos de reprodutibilidade entre os diferentes eletrodos avaliados.

O melhor desempenho dos EI's com 75% de material condutor fica ainda mais evidente quando comparada a relação de potencial de separação de picos anódico/catódico (Figura 19). Embora a relação entre os picos anódicos e catódicos sejam distantes do valor teórico esperado de 59 mV, observa-se um aumento na separação dos picos com o aumento da quantidade de negro de fumo presente na tinta, provavelmente relacionado com a viscosidade da mistura. Além disso, observa-se um maior desvio entre as medidas, indicando uma melhor reprodutibilidade para os dispositivos construídos com 75% de negro de fumo.

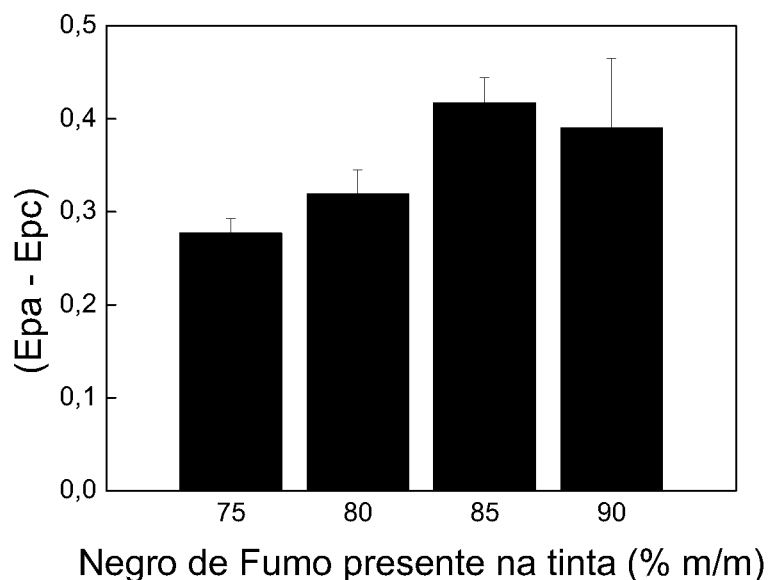


FIGURA 19. Razão entre os potenciais de pico anódico e catódico obtidos por voltametria cíclica em hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, potencial aplicado em relação ao referência convencional $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . 9 replicatas.

Uma vez que nestes testes as áreas dos EI's não foram delimitadas, portanto a intensidade de corrente entre eles não pode ser levada em conta como parâmetro. No entanto, a razão entre as correntes de pico anódico e catódico podem ser utilizadas para comparar a reversibilidade do sistema quando utilizados os diversos eletrodos produzidos. A Figura 20 a seguir apresenta esta relação, onde a reversibilidade do sistema pode ser observada conforme a proximidade da razão de 1.

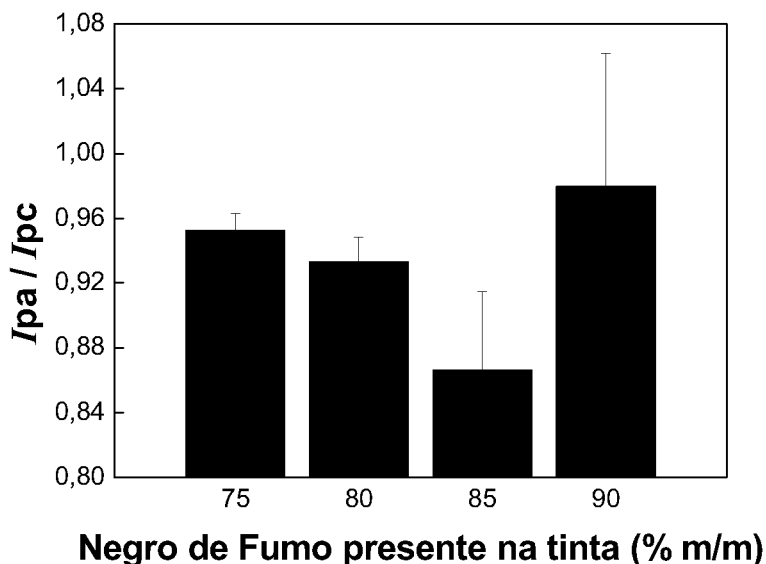


FIGURA 20. Razão I_{pa}/I_{pc} para diferentes composições dos eletrodos, obtidas em 9 medidas por Voltametria cíclica em hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, potencial aplicado em relação ao referência convencional Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1}).

A média das réplicas para os dispositivos com 90% de negro de fumo apresentaram a melhor relação I_{pa}/I_{pc} do sistema. No entanto, a grande variação entre os perfis voltamétricos dos dispositivos fabricados com 90% de negro de fumo e consequentemente maior estimativa de desvio padrão relativo observado para esse conjunto de dispositivos, indica que a maior proporção de negro de fumo presente na composição da tinta, embora melhore a condutividade do material, resulta em eletrodos pouco reprodutivos, uma vez que a tinta produzida tem uma consistência incompatível com o procedimento de impressão adotado.

Em resumo, os EI's produzidos com 75% de negro de fumo apresentaram os melhores resultados entre os dispositivos analisados, tanto em termos de melhor perfil voltamétrico, como também melhor reprodutibilidade sendo adotados para estudos posteriores. Tal desempenho pode ser evidenciado a partir dos dados da Tabela 5, que sumariza os resultados obtidos para os dispositivos confeccionados nas diferentes composições de tinta.

TABELA 5. Resultados obtidos para os diferentes dispositivos construídos.

Composição NF: AC	(ΔE_p) / mV*	DPR* / %	I_{pa}/I_{pc}**	DPR** / %
75:25	277	1,1313	0,9524	5,5287
80:20	319	1,6056	0,9332	8,0048
85:15	417	5,6050	0,8662	6,4631
90:10	390	8,3694	0,9797	19,061
Resultado esperado	59	0	1	0

NF = negro de fumo; AC = acetato de celulose; DPR* = desvio padrão relativo (n=9).

Embora seja esperada uma melhor condutividade dos dispositivos com maior proporção de negro de fumo, provavelmente estes não possuem um grau de aglutinação eficiente por causa da pouca quantidade de acetato de celulose, tornando a tinta quebradiça. A relação adequada entre acetato de celulose e negro de fumo melhora a interação entre estes, tornando a tinta mais homogênea e nas HMI's testadas aumentando a viscosidade. Estes fatores fizeram com que a tinta com 75% de negro de fumo mais adequada a técnica de impressão utilizada, produzindo um dispositivo mais homogêneo, com melhor dispersão da tinta na área delimitada para o dispositivo e provavelmente maior quantidade de depósito do material eletródico durante a impressão, melhorando a condutividade elétrica do dispositivo.

4.5. Estudo do número de camadas de tinta condutora para a confecção dos EI's

A quantidade da tinta condutora nos dispositivos é um fator de grande influência na resposta eletroquímica dos mesmos. Eletrodos construídos com pequena quantidade de material condutor tendem a gerar resultados insatisfatórios causados pela falta de condutividade do dispositivo. Uma vez definida a composição da tinta condutora, é fundamental otimizar o número de camadas desta tinta a ser impressa na confecção dos EI's.

A fim de melhorar a resposta final, foi realizado o procedimento de impressão, onde foram testados eletrodos impressos com a tinta composta por 75% de negro de fumo e 25% de acetato de celulose em número de impressões variando de uma até seis camadas de tinta sobrepostas. Neste estudo foram comparados nove eletrodos diferentes para cada número de impressões realizadas. Os critérios de avaliação dos dispositivos foram os mesmos na escolha da composição da tinta. A

magnitude de corrente de pico obtida não serve de parâmetro para avaliação dos dispositivos nestes testes, uma vez que não houve a preocupação na delimitação da área geométrica do eletrodo de trabalho.

A Figura 21 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes eletrodos confeccionados com número de camadas de tinta condutora variando de um a seis, em meio de uma solução de hexacianoferrato(III) de potássio $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , utilizando um eletrodo de referência clássico de $\text{Ag/AgCl KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se claramente uma melhora acentuada na definição do perfil voltamétrico do sistema à medida que aumentam o número de camadas sobrepostas de tinta condutora, sendo os melhores resultados observados para um número de camadas entre 4 e 6.

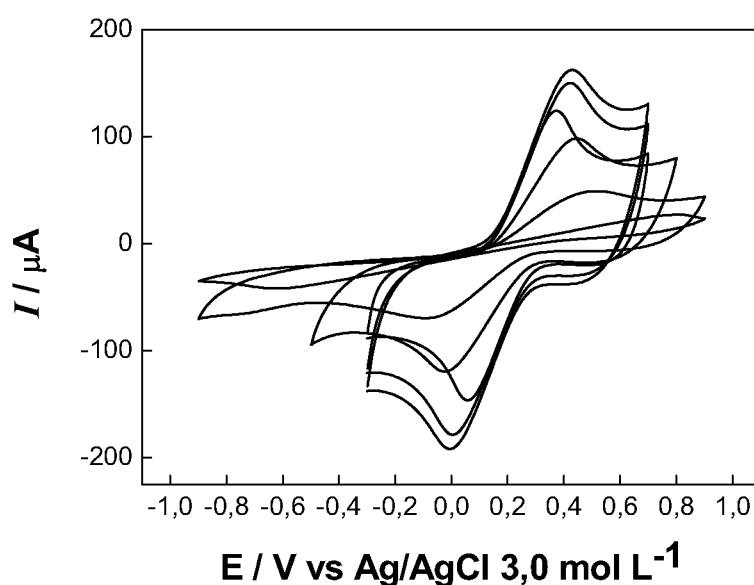


FIGURA 21. Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos fabricados com impressão de 1 (-----), 2 (-----), 3 (-----), 4 (-----), 5 (-----) e 6 (-----) camadas de tinta em solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito suporte, contendo hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de referência $\text{Ag/AgCl (KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1})$ e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Os eletrodos fabricados com 1 e 2 camadas impressas não apresentaram definição de picos satisfatória, provavelmente isso ocorre pela baixa condutividade elétrica destes dispositivos devido a menor quantidade de material eletródico disperso nestes eletrodos. A partir da terceira camada impressa é observada uma melhora

significativa na resposta voltamétrica dos dispositivos, indicando que a condutividade elétrica dos eletrodos se adequa melhor quando impressos com três ou mais camadas. A separação de potencial de picos anódico e catódico diminui para os dispositivos de 4 a 6 camadas, sendo semelhantes entre eles, podendo haver uma limitação na técnica de impressão para agregação do material ou a quantidade de material está próximo a melhor condutividade elétrica possível para esse sistema.

Para auxiliar no estudo da influência das camadas impressas, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para os diferentes eletrodos, conforme mostrado na Figura 22.

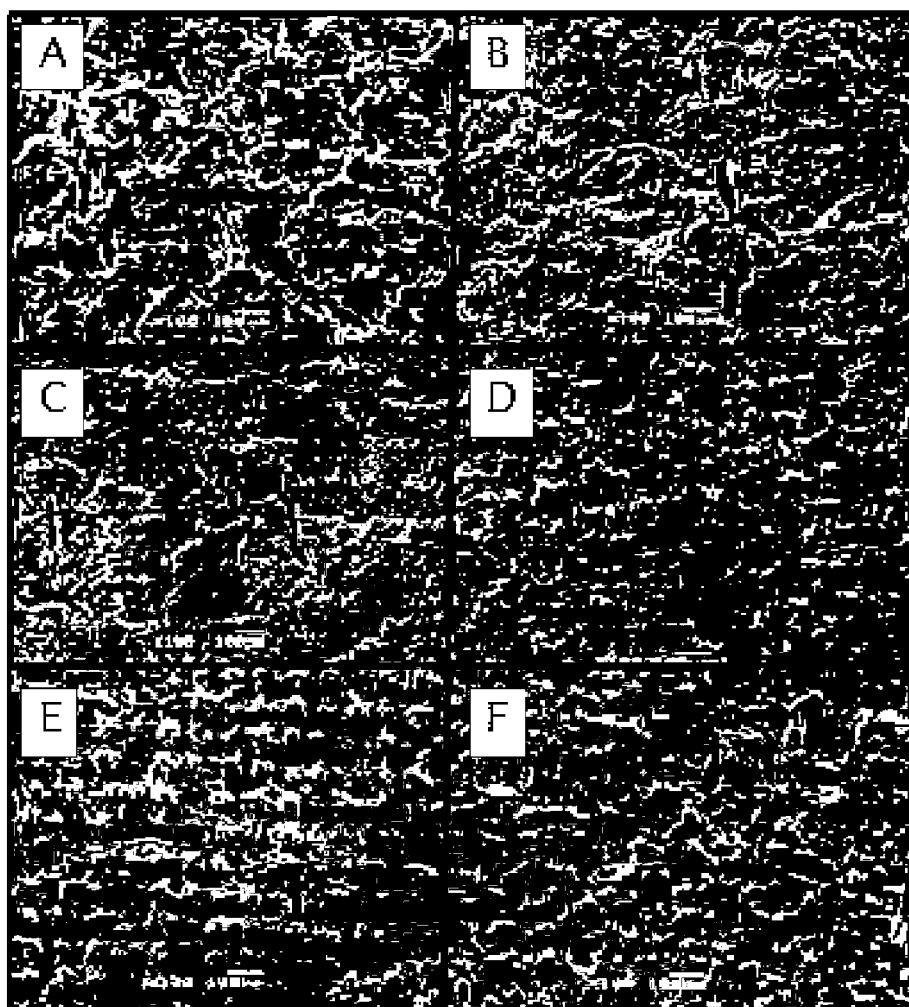


FIGURA 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 100X da superfície dos eletrodos impressos em que A, B, C, D, E e F indicam 1, 2, 3, 4, 5 e 6 camadas respectivamente.

Com o auxílio das imagens de MEV, pode-se observar pequenos defeitos na superfície para os eletrodos construídos com até 3 camadas de tinta. Já para 4 ou mais camadas, observa-se uma melhor homogeneidade da superfície porém, pode-se notar pequenos aglomerados para os eletrodos construídos com 5 e 6 camadas, possivelmente formados pelo contato da tinta com as fibras da tela de serigrafia. Esses aglomerados podem se desprender facilmente da superfície do eletrodo, contribuindo para uma baixa repetibilidade/reprodutibilidade nas medidas eletroquímicas em função da mudança da área ativa do eletrodo.

Ainda com o objetivo de escolher a melhor resposta dos EI's em função do número de camadas, a partir dos dados obtidos foi construído um gráfico levando-se em conta os valores de potenciais de pico anódico e catódico de forma a satisfazer a relação $(E_{pa} - E_{pc}) / 2 = 59 \text{ mV}$, e seu desvio padrão nas replicatas (Figura 23); um segundo gráfico foi construído a partir da razão I_{pa}/I_{pc} , também contendo os valores de estimativas desvio padrão (Figura 24).

Observa-se na Figura 23 que a relação entre os potenciais de pico se aproxima do valor esperado (59 mV) à medida que aumenta o número de camadas de tinta, uma vez que a superfície se torna mais condutora, facilitando o processo de transferência de elétrons da reação.

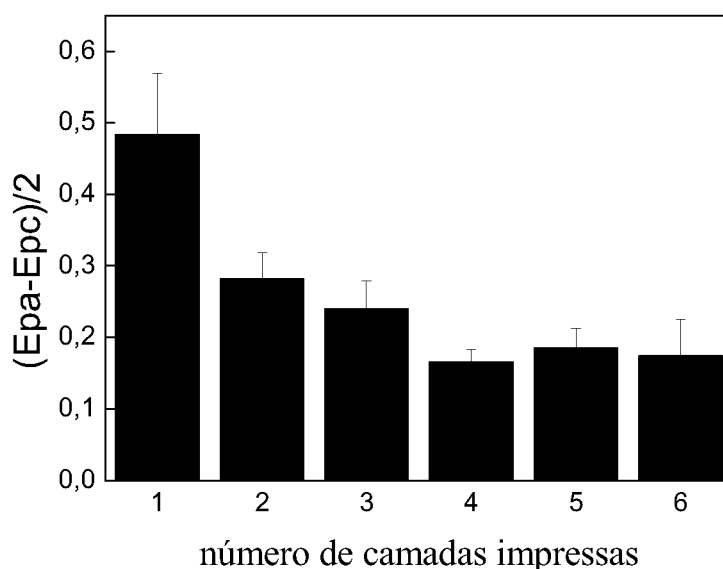


FIGURA 23. Razão da separação de potencial do processo anódico e catódico para os eletrodos fabricados com diferentes números de camadas impressas, analisados por voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) sob uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Os EI's com 4, 5 e 6 camadas apresentaram melhores separações de picos, onde os dispositivos construídos com 4 camadas impressas tiveram desempenho pouco melhor entre estes. A reprodutibilidade entre os dispositivos testados indicam uma maior semelhança entre os dispositivos confeccionados com 4 camadas em relação aos demais, a menor reprodutibilidade dos dispositivos com 5 e 6 camadas provavelmente esta relacionado com os aglomerados observados nas imagens de MEV, os quais podem se desprender com o manuseio dos eletrodos, ou influenciar na área ativa dos eletrodos e em sua condutividade elétrica, diminuindo a semelhança entre eles.

Já para a Figura 24, observa-se que com o aumento do número de camadas impressas, a razão I_{pa}/I_{pc} se aproxima de 1, a partir do dispositivo construído com apenas duas camadas. Entretanto, os melhores resultados observados em termos de reprodutibilidade são para os dispositivos confeccionados com 4 camadas, valor confirmado também pelos dados da Figura 23.

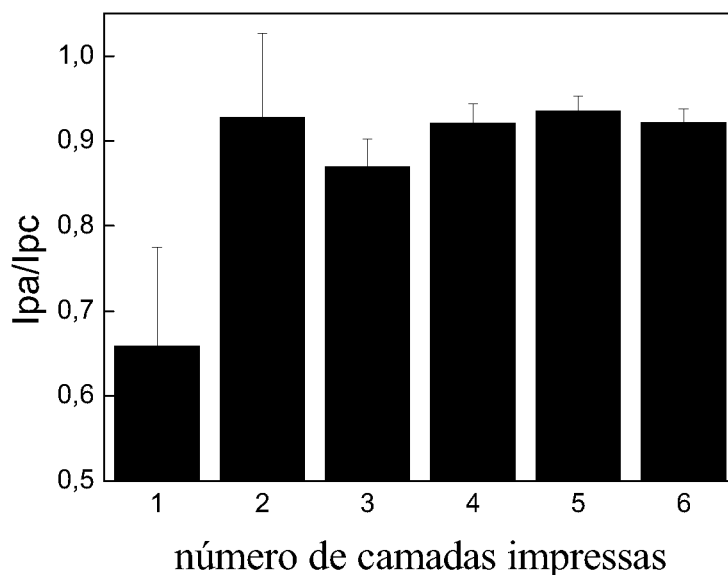


FIGURA 24. Razão da reversibilidade dos processos anódico e catódico para os eletrodos produzidos com diferente número de camadas impressas analisadas por voltametria cíclica em meio de hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, utilizando eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) sob uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Embora as respostas eletroquímicas sejam bastante semelhantes entre os dispositivos impressos com 4 e 5 camadas, a formação de aglomerados, observados

nas imagens de MEV dos dispositivos impressos com 5 camadas, podem influenciar na área ativa dos dispositivos gerando problemas na reprodução dos dispositivos, além de significar um maior gasto de material para impressão. Sendo assim, em função dos resultados obtidos, optou-se por construir eletrodos impressos contendo 4 camadas de tinta condutora para os estudos seguintes.

4.6. Impressão da camada isolante sobre os eletrodos impressos

A camada isolante é fundamental para a delimitação da área exposta melhorando a repetibilidade e reprodutibilidade do sensor bem como diminuir a corrente capacitiva formada durante a análise eletroquímica. Para isso, essa camada deve não só servir de isolante elétrico, como não deve permitir a permeação da solução em que este é imerso isolando completamente a parte condutora do dispositivo que não deve estar em contato com a solução. A camada isolante é geralmente aplicada para delimitar a área do eletrodo geralmente em dimensões relativamente pequenas, normalmente não ultrapassando alguns milímetros quadrados de área, sendo duas características principais desejadas ao fazer isso. A delimitação da área do eletrodo de forma que todos os eletrodos construídos tenham a mesma área tem importante função para a aplicação dos dispositivos em métodos eletroanalíticos, uma vez que dados obtidos por eletrodos de área diferentes terão respostas diferentes quanto à amplitude de corrente formada pela reação desejada, sendo difícil a comparação de dados entre estes dispositivos diferentes em uma análise quantitativa. A dimensão reduzida a qual geralmente o eletrodo é isolado visa aumentar e facilitar a polarização do dispositivo, favorecendo a formação da corrente faradaica ao melhorar a interação de troca eletrônica na superfície do eletrodo, melhorando a definição dos dados obtidos e diminuindo a relação em que a corrente capacitiva formada influencia na resposta eletroanalítica obtida com estes dispositivos.

Após a caracterização dos eletrodos impressos construídos e atestada sua viabilidade para aplicações eletroquímicas, foi realizada a impressão de uma camada isolante sobre o dispositivo com o objetivo de delimitar a área geométrica dos eletrodos e assim obter um maior controle dos parâmetros eletroquímicos. A aplicação da camada isolante nos eletrodos não só permite a aplicação analítica dos mesmos, como também garante maior durabilidade por proteger a tinta condutora de abrasões mecânicas e protegendo contra infiltrações da solução por falhas entre a tinta impressa e o substrato de PVC que possam haver nas bordas da impressão.

Nas Figura 25A e 25B é possível observar a drástica diminuição da corrente capacitiva quando é aplicada a camada isolante delimitando a área dos EI's. A redução da corrente capacitiva melhora a definição de picos, possibilitando determinações mais rápidas sem grandes perdas de sensibilidade e reversibilidade do sistema.

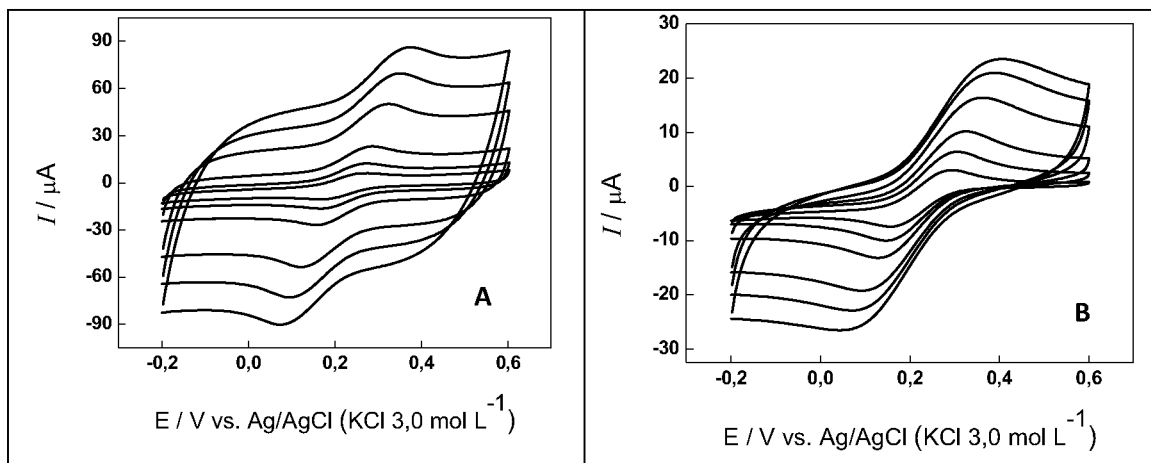


FIGURA 25. Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os EIs sem (A) e com (B) a camada de tinta isolante impressa, em Hexacianoferrato(III) de potássio $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito suporte KCl. Velocidades de varredura de (---) 5; (---) 10; (---) 20; (---) 50; (---) 75 e (---) 100 mV s^{-1} .

No teste com os dispositivos sem impressão da camada isolante para delimitar a área de trabalho, fica evidente a grande contribuição da corrente capacitiva formada durante as análises principalmente em velocidades de varredura maiores onde os efeitos de queda ôhmica são mais pronunciados. A grande área superficial do dispositivo exposta a solução em análise promove uma polarização pouco eficiente no eletrodo fazendo com que a corrente capacitiva formada seja mais pronunciada que a corrente faradaica.

Com a impressão da camada isolante, é esperado que as linhas bases no sentido anódico e catódico se aproximem e que a corrente faradaica formada pela reação do analito seja mais pronunciada em relação à corrente capacitiva quando comparados com os eletrodos impressos sem a delimitação de área como vista na Figura 25B. Como esperado quando impressa a camada isolante ao eletrodo impresso a corrente capacitiva diminui significativamente, a amplitude menor de correntes geradas é esperado pela diminuição da área do dispositivo, no entanto é observada que a corrente faradaica se apresenta mais pronunciada em relação à

corrente capacitiva, como era esperado, indicando que a polarização do dispositivo foi favorecida e a camada delimitante está isolando adequadamente a área do eletrodo.

4.6.1. Estudo sobre o intervalo potencial útil para os EI's

O sobrepotencial para redução ou oxidação da água, comumente tido como intrínseco do material eletródico, limita as possibilidades de análises em meio aquoso com determinados eletrodos. Uma maior faixa útil de potencial significa que o dispositivo pode ter desempenho adequado para ser utilizado nas análises de uma grande gama de analitos diferentes, que necessitem de um potencial mais positivo ou mais negativo para promover a oxidação ou redução do mesmo. Para determinar a faixa de potencial útil dos eletrodos, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em meio de soluções aquosas de caráter ácido, básico e neutro, na ausência e presença de oxigênio dissolvido. Para todas as medidas utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl com o objetivo de poder comparar os resultados obtidos para o dispositivo proposto com outros eletrodos base comumente utilizados em eletroanálise.

Na Figura 26 é possível observar o intervalo de potencial útil para os EI's propostos, podendo chegar a valores em torno de 2,0 V quando em meio desairado, em relação ao referência Ag/AgCl em solução de ácido sulfúrico e potenciais em torno de -2,0 V em meio de hidróxido de sódio, solução desaerada.

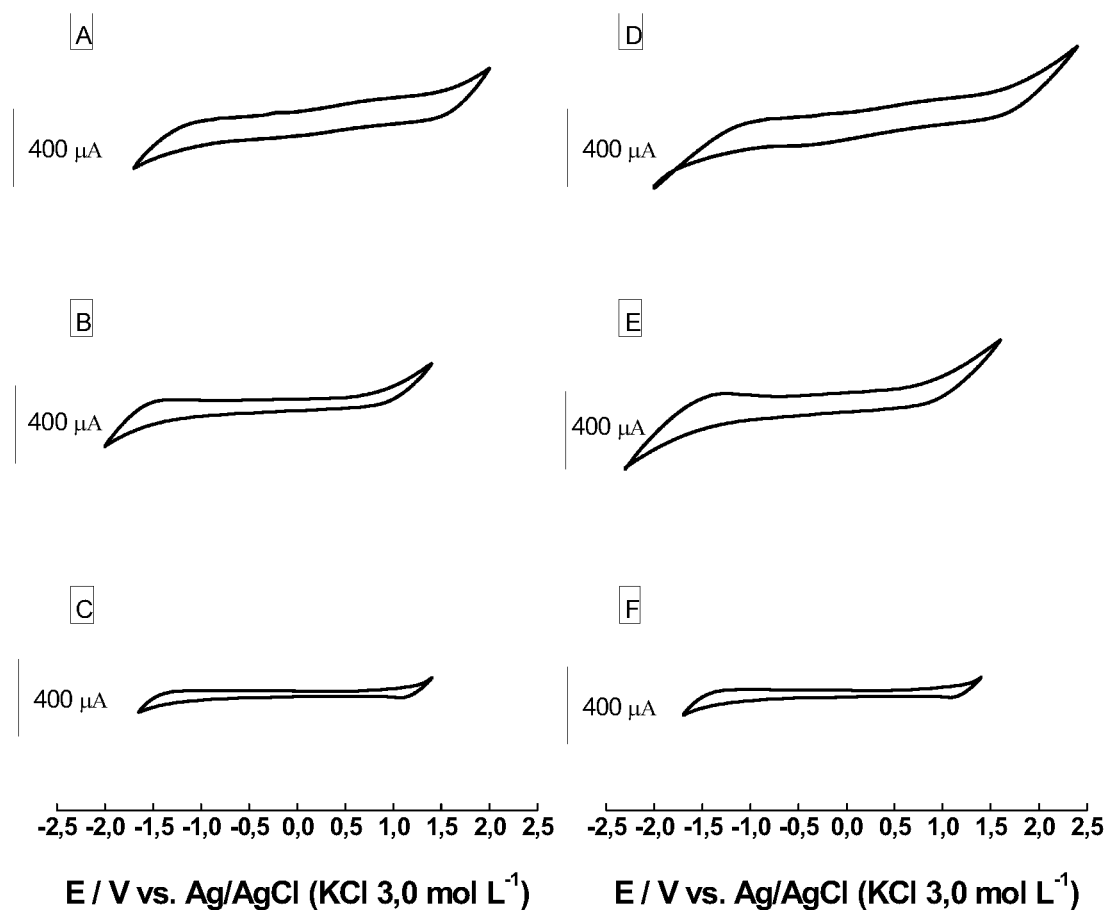


FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosas contendo 0,1 mol L⁻¹, de H₂SO₄ (A); NaOH (B); KCl (C) sem remoção do oxigênio e em meio desaerado de H₂SO₄ (D); NaOH (E) e KCl (F).

Os valores observados nesse estudo evidenciam uma grande aplicabilidade dos dispositivos propostos, tanto para determinações no sentido anódico, como no sentido catódico podendo ser comparado e até superando os intervalos úteis de potencial observados para eletrodos de platina ou carbono vítreo. A comparação dos potenciais úteis pode ser observado na Figura 27.

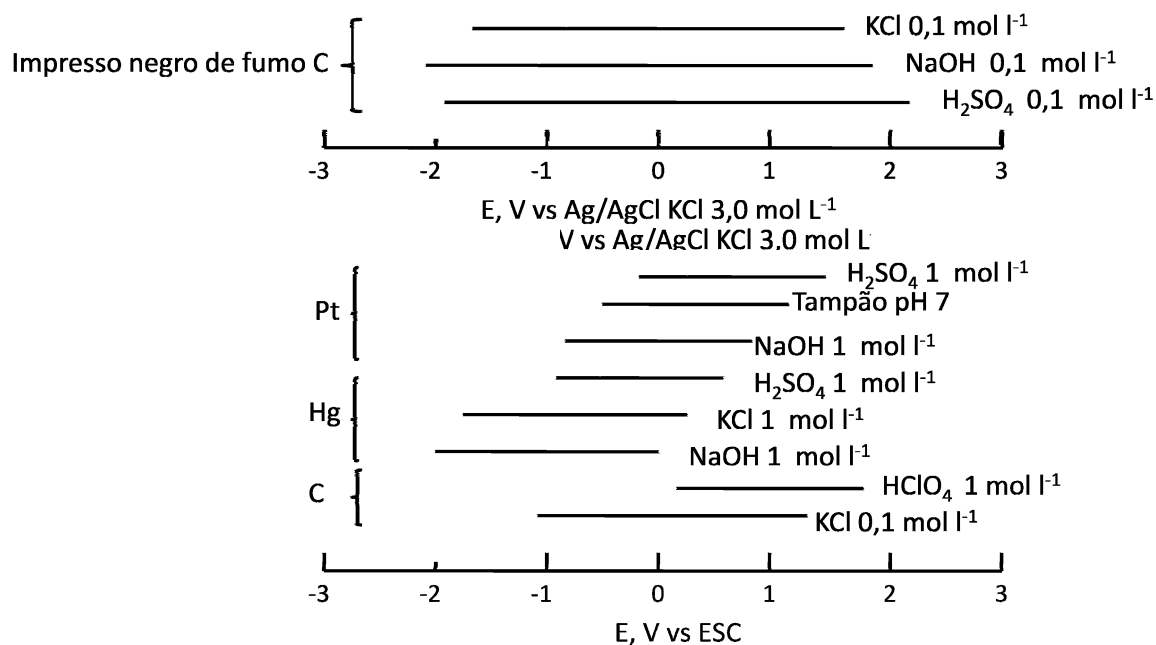


FIGURA 27: Faixas de potenciais para eletrodos diferentes em diversos eletrólitos suporte. Adaptado de Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R.. Fundamentos de Química Analítica, 2006. [15]

4.6.2. Variação do potencial para os EI's empregando o eletrodo de referência impresso de carbono

A definição dos potenciais úteis nos quais o dispositivo pode ser empregado é de grande importância para a potencialidade de uso destes dispositivos. Para que possa ser feita uma comparação válida, deve-se utilizar um padrão como referência, como a exemplo dos testes no tópico 4.6.1, onde se utiliza um eletrodo de referência clássico de Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ o qual desenvolve um potencial conhecido de 0,222 V. No entanto, na aplicação dos eletrodos impressos de carbono como referência, este por se tratar de um eletrodo inerte aberto em contato direto com o meio analítico se comporta como um eletrodo redox, desenvolvendo o potencial de acordo com a condição no meio em que está em contato. Este potencial desenvolvido varia conforme o pH do meio e o potencial oxidante do mesmo.

Tendo em vista a mudança do potencial desenvolvido pelo eletrodo de referência, espera-se que o valor nominal aplicado para que o eletrodo de trabalho oxide ou reduza a espécie de interesse varie em função do meio de análise, assim como ele deve diferir quando é utilizado outro tipo de eletrodo de referência. Um

exemplo dessa mudança de potencial necessário para a redução ou oxidação de um analito está representado na Figura 28 a seguir, onde é comparada a variação do potencial necessário para a reação eletroquímica do hexacianoferrato(III) de potássio entre um sistema utilizando eletrodo de referência clássico de Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ e o eletrodo impresso de carbono.

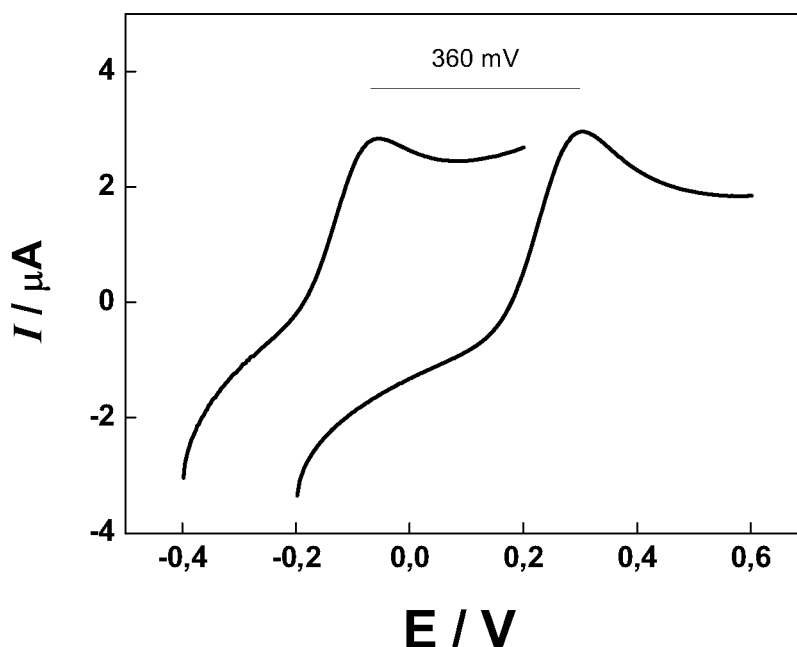


FIGURA 28. Voltametria linear de Hexacianoferrato(III) de potássio $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em meio de KCl $0,1$ mol L⁻¹ como eletrólito suporte, com velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ utilizando eletrodo de referência clássico (---) e eletrodo de referência impresso de carbono (---).

Em análise de hexacianoferrato(III) de potássio em meio de $0,1$ mol L⁻¹ de KCl o eletrodo impresso de carbono desenvolveu um potencial cerca de 360 mV menor que o eletrodo clássico de Ag/AgCl KCl $3,0$ mol L⁻¹. Como este potencial desenvolvido pelo eletrodo de referência de carbono depende do meio em que este está imerso, é importante que seja feito um estudo de potencial para cada caso onde se espera aplicar o eletrodo impresso como referência.

4.7. Emprego do EI's na determinação de ácido ascórbico em amostras de formulações farmacêuticas

Para avaliar a aplicabilidade dos dispositivos construídos, desenvolveu-se um procedimento para a determinação de ácido ascórbico em formulações farmacêuticas. A escolha do ácido ascórbico como analito deve-se pelo fato deste possuir comportamento eletroquímico bem conhecido e relatado na literatura [44-46], servindo portanto como modelo para caracterização da resposta dos EI's propostos.

4.7.1. Comportamento eletroquímico do ácido ascórbico utilizando o EI e voltametria cíclica

A oxidação do ácido ascórbico foi estudada inicialmente empregando a técnica de voltametria cíclica para elucidar o seu comportamento eletroquímico. A oxidação eletroquímica do ácido ascórbico é representada através de um processo irreversível a +0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹ em solução de ácido acético 0,10 mol L⁻¹ (pH 3,0) como mostrado na Figura 29.

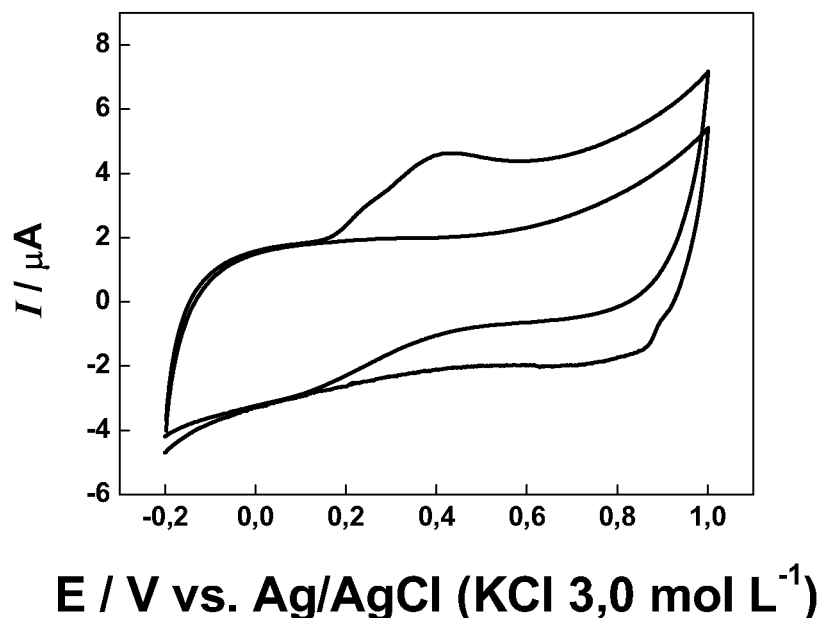


FIGURA 29. Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos impressos em eletrólito suporte na ausência (—) e na presença (---) de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico.

As correntes de pico que precedem a evolução de oxigênio na superfície do eletrodo correspondem a uma etapa irreversível de oxidação do ácido ascórbico que esta relacionada com perda de 2 elétrons pela oxidação das duas hidroxilas ligadas aos átomos de C da ligação C=C do ácido ascórbico. A Figura 30 representa a reação de oxidação do ácido ascórbico [55].

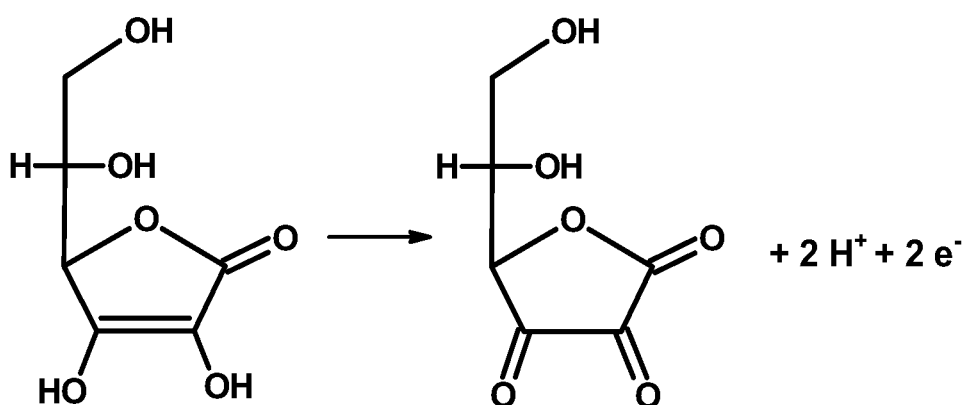


FIGURA 30: Esquema da oxidação do ácido ascórbico.

4.7.2. Curva analítica empregando voltametria linear

Após a otimização das condições operacionais para o procedimento proposto (solução de tampão acetato, pH = 3,0 com eletrólito suporte e velocidade de varredura de 25 mV s^{-1}), medidas de voltametria linear foram realizadas utilizando-se soluções contendo ácido ascórbico em diferentes concentrações a fim de se obter uma curva analítica. A Figura 31 apresenta os voltamogramas.

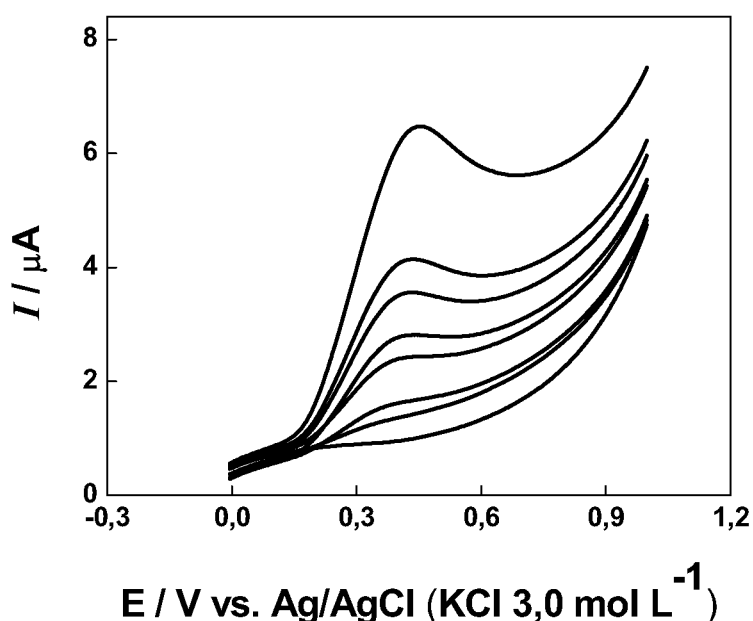


FIGURA 31. Voltamogramas de varredura linear obtidos com EI em solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH corrigido 3,0, velocidade de varredura 25 mV s^{-1} na ausência (---) e diferentes concentrações de ácido ascórbico; $9,90 \times 10^{-5}$ (---); $1,96 \times 10^{-4}$ (---); $3,84 \times 10^{-4}$ (---); $5,66 \times 10^{-4}$ (---); $7,40 \times 10^{-4}$ (---); $9,09 \times 10^{-4}$ (---) e $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (---).

Os registros dos valores de corrente de pico anódico geraram uma relação linear com a concentração de ácido ascórbico no intervalo de $9,90 \times 10^{-5}$ a $9,09 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ representada pela equação $I / \mu\text{A} = -0,1340 + 3111C$ onde I é a corrente em μA e C é a concentração de ácido ascórbico em mol L^{-1} com um coeficiente de correlação de 0,9981 ($n = 9$). O limite de detecção foi de $3,13 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 32 apresenta a curva analítica obtida.

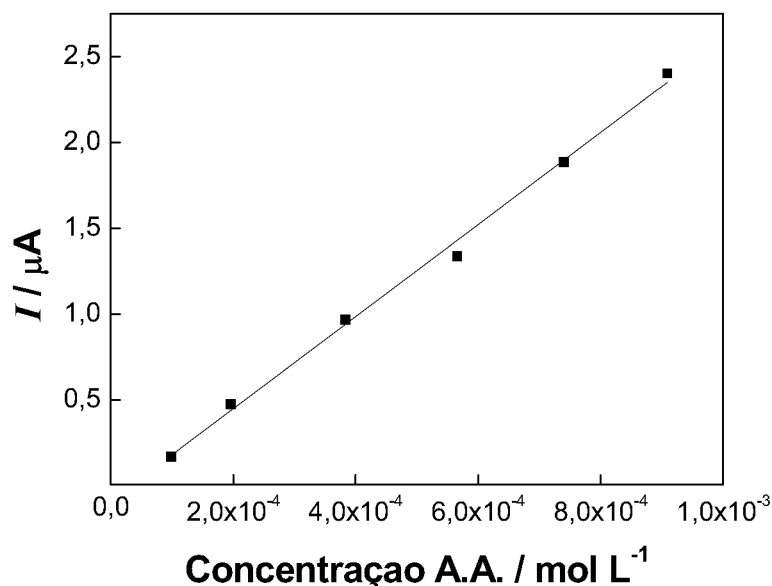


FIGURA 32. Curva analítica para determinação de ácido ascórbico por voltametria de varredura linear.

Uma vez evidenciada a potencialidade para aplicação dos eletrodos impressos na determinação de ácido ascórbico, partiu-se então para sua utilização empregando o conjunto de três eletrodos. Para se utilizar o trio impresso de carbono (negro de fumo) foi necessário conhecer a variação do potencial do *pseudo* eletrodo de referência de carbono para o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) para a solução utilizada como eletrólito suporte. A Figura 33 apresenta o voltamograma linear obtido para uma solução de ácido ascórbico $9,09 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando o *pseudo* eletrodo de referência de carbono em comparação com o voltamograma realizado utilizando um eletrodo de referência Ag/AgCl. Nota-se uma diferença de aproximadamente 170 mV entre as medidas sendo os valores deslocados para potenciais mais negativos quando utilizado o trio impresso de negro de fumo em relação ao eletrodo de referência convencional.

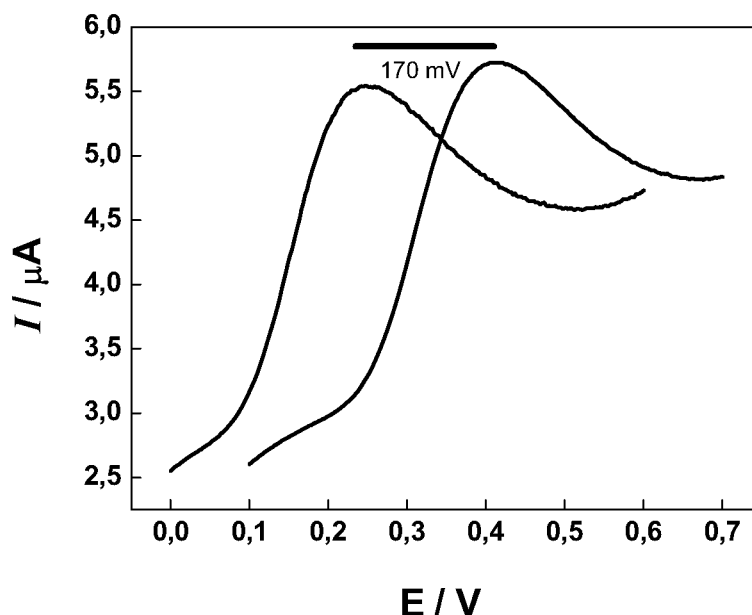


FIGURA 33: Voltamogramas de varredura linear obtidos para ácido ascórbico $9,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH corrigido para 3,0 em velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} , usando pseudo referência de carbono EI (—) e referência convencional de Ag/AgCl KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (---).

Os voltamogramas apresentados demonstram que não houve nenhuma deformação do perfil quando utilizado o trio impresso, permitindo sua utilização no lugar do sistema com eletrodo de referência convencional e contra eletrodo externo de platina, desde que seja respeitada a diferença de potencial apresentada entre o pseudo referência de carbono e referência convencional.

4.7.3. Curva analítica empregando cronoamperometria

É conhecido que sistemas hidrodinâmicos geram um aumento no transporte de massa, o que propicia um aumento da sensibilidade das técnicas eletroanalíticas em função da melhora no transporte de massa [17,72]. Assim, com o intuito de melhorar a sensibilidade do procedimento proposto, foram realizadas medidas de cronoamperometria.

Inicialmente foi realizado um estudo do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho no intervalo de 150 a 650 mV. Para cada potencial aplicado foi construída uma curva analítica e a sensibilidade (coeficiente angular da curva) obtida foi utilizada

para avaliação dos resultados. A Figura 34 apresenta os valores de sensibilidade em função do potencial aplicado. Pode-se notar um aumento significativo nos valores de sensibilidade na medida em que aumenta o potencial aplicado até um valor de 450 mV sendo a partir deste ponto praticamente constante. A fim de garantir uma maior eficiência na oxidação do ácido ascórbico, o valor de 550 mV foi escolhido para estudos posteriores.

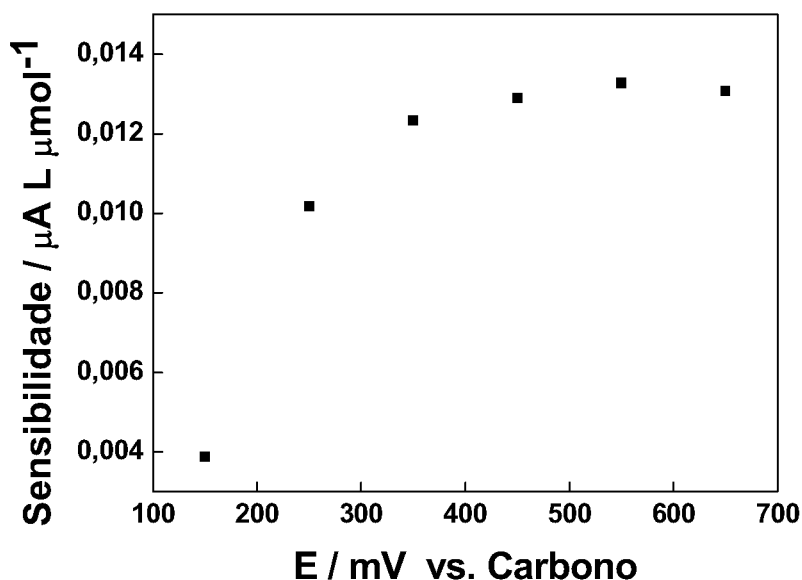


FIGURA 34. Sensibilidade dos sistema em função do potencial aplicado durante a cronoamperometria.

Após a otimização das condições operacionais para o procedimento proposto, medidas de cronoamperometria foram realizadas utilizando-se soluções de ácido ascórbico em diferentes concentrações a fim de se obter uma curva analítica. A Figura 35 apresenta o cronoamperograma obtido.

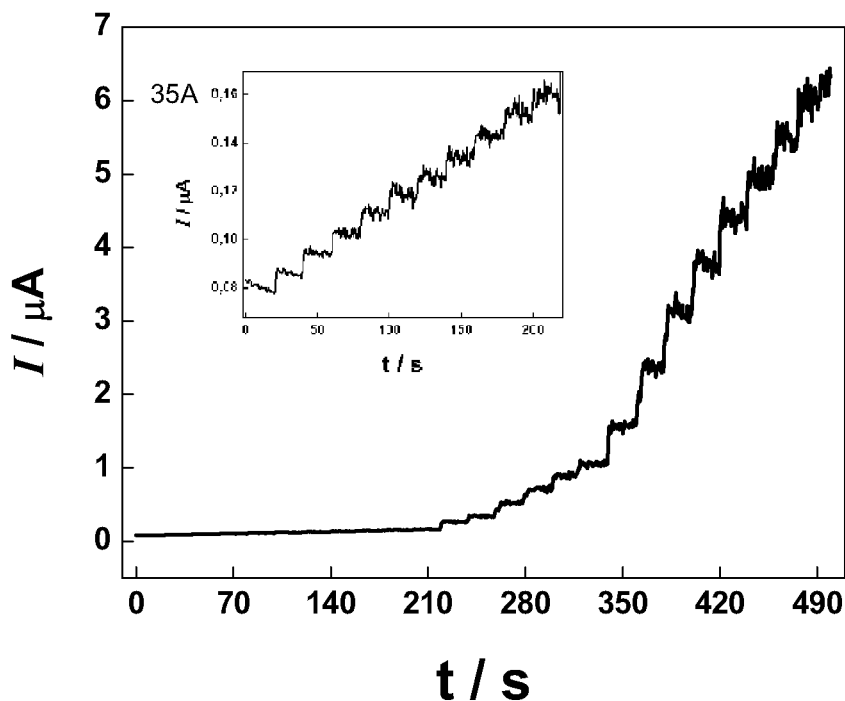


FIGURA 35. Curva cronoamperométrica obtida com um EI para solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) após sucessivas adições de padrão de ácido ascórbico nas concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ a $5,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial aplicado $0,55 \text{ V}$. 35A. ampliação da curva cronoamperométrica em t menor que 250 s .

Os registros dos valores de corrente (a $+0,55 \text{ V}$) geraram uma relação linear com as concentrações de ácido ascórbico no intervalo de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ representada pela equação $(I_a / \mu\text{A}) = 7,70 \times 10^{-8} + 8,40 \times 10^{-3}C$ onde C é a concentração de ácido ascórbico em mol L^{-1} com um coeficiente de correlação de $0,9982$ ($n = 3$) e limite de detecção de $7,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 36).

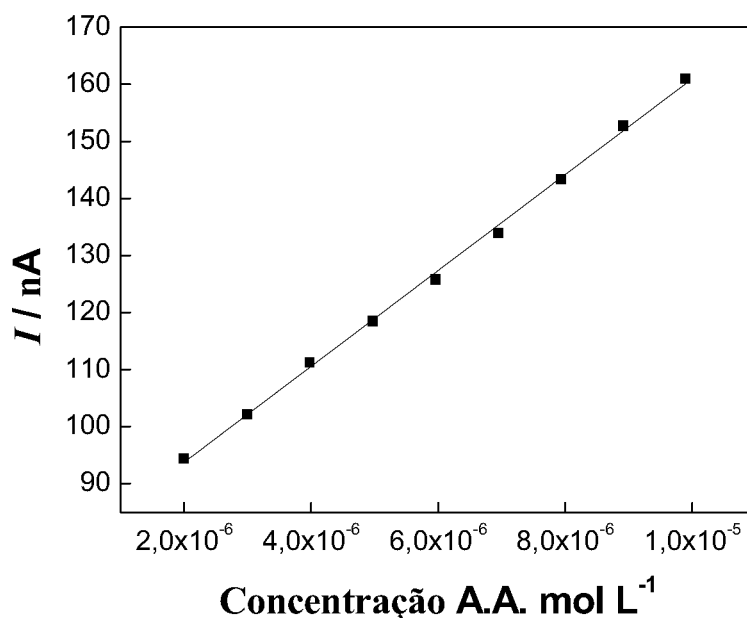


FIGURA 36. Curva analítica de ácido ascórbico feita por cronoamperometria em meio de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ pH corrigido 3,0 e potencial aplicado de 550 mV.

O procedimento proposto foi aplicado na determinação de ácido ascórbico em formulações farmacêuticas. Concentrações de ácido ascórbico foram determinadas utilizando-se o método de adições múltiplas de padrão e os resultados comparados com o método oficial da Farmacopeia americana de titulação iodimétrica [72]. O método se mostrou simples, rápido e eficiente podendo ser utilizado na determinação de ácido ascórbico em formulações farmacêuticas. A Tabela 6 mostra o resultado para três amostras comerciais.

TABELA 6. Determinação de ácido ascórbico em produtos farmacêuticos empregando-se o sistema proposto e o método iodimétrico.

Amostras	Rotulado*	Referência	Er ₁ / %	Proposto	Er ₂ / %
A	1,00	0,96 ± 0,03	-1,08	0,95 ± 0,09	-4,59
B	1,00	0,93 ± 0,08	+1,90	0,95 ± 0,08	-4,56
C	1,00	0,94 ± 0,07	-1,09	0,93 ± 0,06	-6,54

* valores em g comprimido⁻¹ Er₁ = Proposto vs Referência Er₂ = Proposto vs Rotulado

4.8. Emprego do EI's na determinação de íons Pb^{2+} e Cd^{2+}

Determinações de íons metálicos têm grande importância analítica devido a diversos fatores. Preocupações ambientais quanto à saúde da fauna e flora de determinadas regiões que podem estar direta ou indiretamente ligadas à qualidade da vida humana geram a necessidade de controle de espécies tóxicas que possam haver no meio ambiente. Visando controlar a qualidade das águas, foram criadas resoluções que estipulam os limites de concentração para várias espécies tóxicas em diversos tipos de águas, como para consumo humano ou como a resolução CONAMA 430/2011 a qual cita os limites para diversas espécies químicas que podem estar presentes em lançamentos de efluentes, dentre elas estão os limites estipulados para lançamentos com a presença de Cádmio e Chumbo [70].

As técnicas eletroanalíticas, mais especificamente técnicas de redissolução, são frequentemente utilizadas para a determinação de íons chumbo e cádmio em águas, o que torna estes metais bons modelos inorgânicos para caracterizar a resposta dos EI's e a potencialidade de uso destes dispositivos.

4.8.1. Escolha do pH do meio

O pH da solução de medida apresenta influência na resposta eletroquímica das espécies, em função da disponibilidade dos íons a serem analisados, da formação de hidróxidos dos metais de interesse ou também podendo influenciar diretamente em grupos funcionalizados que possam haver na superfície do eletrodo.

Inicialmente os testes para escolha do pH de análise foi feito com a presença de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , na mesma faixa de concentração, empregando medidas de voltametria linear em meio de acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de pH entre 5 e 7. De acordo com os dados apresentados na Tabela 7, observa-se um aumento significativo da sensibilidade para valores de pH entre 5,0 e 6,0 sendo as medidas em pH 7,0 inviáveis pois já se observa a formação de hidróxidos dos metais estudados nessa condição.

TABELA 7. Coeficientes angulares e desvio padrão em análise de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em meio de acetato de sódio de pH diferentes, em presença de outros íons metálicos.

pH	Sensibilidade / $\mu\text{A L mol}^{-1}$ (Pb)	Desvio padrão	Sensibilidade / $\mu\text{A L mol}^{-1}$ (Cd)	Desvio padrão
5,0	$1,40 \times 10^5$	$2,17 \times 10^4$	*	*
6,0	$2,00 \times 10^5$	$8,15 \times 10^3$	$2,95 \times 10^5$	$1,75 \times 10^4$
7,0	*	*	*	*

*Não houveram sinais analíticos para análise.

Sendo assim, uma solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) foi escolhida para estudos posteriores.

4.8.2. Curva de calibração para determinação de íons Pb^{2+}

Construir uma curva de calibração é a forma prática de determinar a que concentrações o dispositivo responde e a qual faixa de concentração o eletrodo possui maior eficácia na determinação de teores do analito de interesse. Outras informações tais como limites de detecção, limite de quantificação e região de resposta linear também podem servir para verificar o possível uso dos dispositivos confeccionados. Nesse sentido foram construídas curvas de calibração a partir de medidas de voltametria de varredura linear em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0) a 20 mV s^{-1} após pré concentração por 120 segundos em potencial de $-1,4 \text{ V}$. A Figura 37 mostra os voltamogramas obtidos para diferentes concentrações de uma solução padrão de Pb^{2+} .

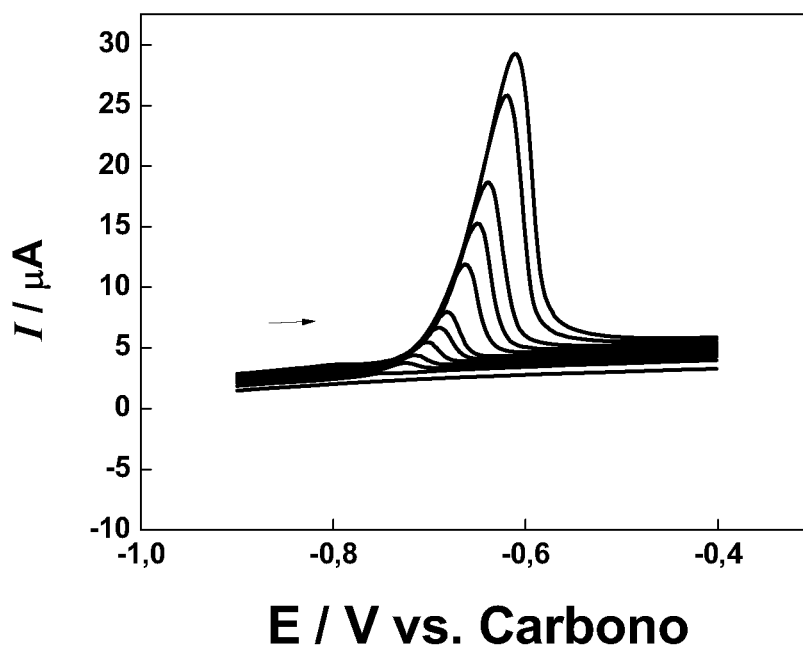


FIGURA 37. Voltamogramas de varredura linear obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 na ausência e na presença de íons Pb^{2+} utilizando um eletrodo pseudo referência do eletrodo impresso de carbono, após pré concentração em $-1,4\text{V}$ por 120 s. Concentrações de íons Pb^{2+} : ausência (---); $4,00 \times 10^{-7}$ (---); $1,00 \times 10^{-6}$ (---); $2,00 \times 10^{-6}$ (---); $3,00 \times 10^{-6}$ (---); $4,97 \times 10^{-6}$ (---); $6,95 \times 10^{-6}$ (---); $9,90 \times 10^{-6}$ (---); $1,81 \times 10^{-5}$ (---); $2,71 \times 10^{-5}$ (---); $4,52 \times 10^{-5}$ (---); $6,32 \times 10^{-5}$ (---) e $9,00 \times 10^{-5}$ (---) mol L^{-1} .

Com base nos resultados obtidos, foi verificada uma linearidade entre a concentração dos íons Pb^{2+} em solução e a corrente de pico anódica para concentrações entre $1,00 \times 10^{-6}$ e $6,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, segundo a equação: $I_a / \mu\text{A} = -0,0561 + 3,1190 \times 10^5 C$, onde I_a é a corrente de pico e C é a concentração do analito em solução. Estes valores apresentaram boa correlação linear entre os mesmos sendo $r^2 = 0,9969$. A região linear está representada junto aos respectivos desvios padrão de cada ponto, para os 3 eletrodos testados, na Figura 38.

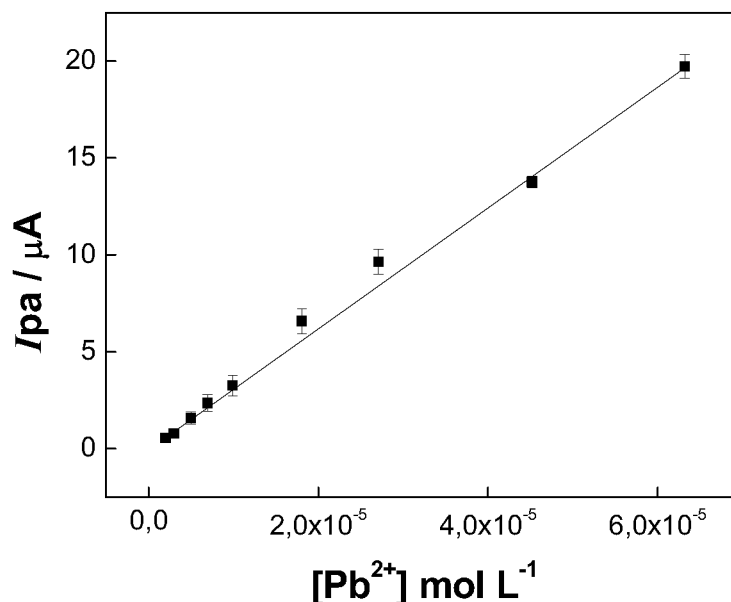


FIGURA 38. Curva analítica obtida com o eletrodo impresso para íons Pb^{2+} em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0.

Além da boa linearidade, a curva de calibração para o chumbo apresentou também uma interessante faixa de concentração. Os limites de quantificação obtidos por estas curvas de calibração se apresentam pouco abaixo dos limites permitidos para chumbo em lançamentos de efluentes pela resolução CONAMA 430/2011 a qual estipula um limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ou aproximadamente $2,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de chumbo nestes descartes. Dos testes feitos também é possível afirmar que concentrações de $2,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ podem ser detectadas na prática, no entanto como a resposta para tais concentrações está fora da região linear do dispositivo os resultados para tal concentração não podem ser quantificados. Não foi feita nenhuma análise em concentrações inferiores a esta, mas pode se considerar um limite de detecção prático para o dispositivo. Embora a proximidade do limite inferior da região linear de resposta ao limite estipulado pela resolução sejam preocupantes durante uma análise deste tipo de analito, os dispositivos fabricados apresentam potencialidade de serem utilizados em tal tipo de análise. O tempo de pré-concentração é um parâmetro que pode ser otimizado, e o uso de técnicas de pulso é outra opção a ser utilizada para melhorar a resposta obtida com os dispositivos neste tipo de análise.

4.8.3. Curva de calibração para determinação de íons Cd^{2+}

Os voltamogramas de varredura linear obtidos para a construção da curva analítica para o cádmio estão apresentados na Figura 39 a seguir apresentando análises variando de concentrações de $8,00 \times 10^{-7}$ a $1,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas voltamétricas foram realizadas em solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 pré concentração por 120 segundos em potencial igual a $-1,4 \text{ V}$ para redução dos íons Cd^{2+} .

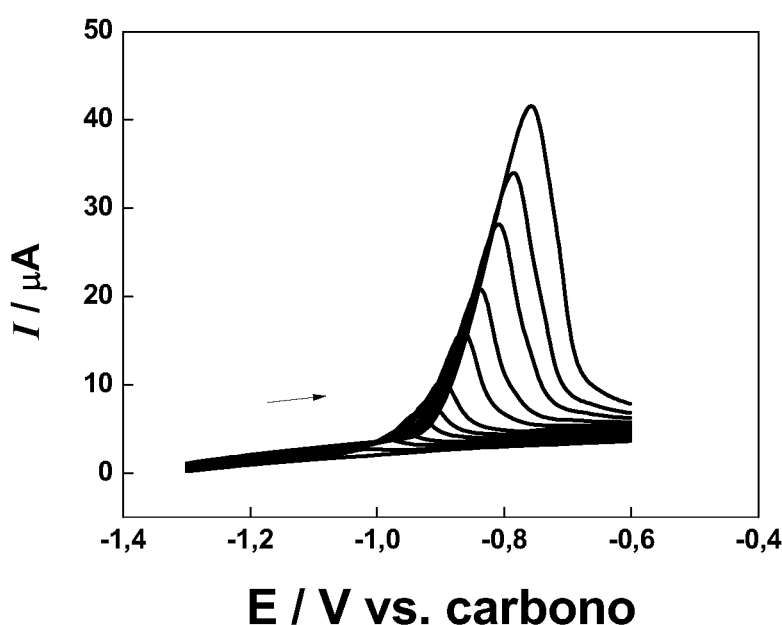


FIGURA 39. Voltamogramas obtidos por varredura linear a 20 mV s^{-1} , após pré concentração em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 utilizando eletrodo pseudo referência do eletrodo impresso de carbono para as respectivas concentrações em mol L^{-1} de íons Cd^{2+} : ausência (---); $8,00 \times 10^{-7}$ (---); $1,77 \times 10^{-6}$ (---); $3,54 \times 10^{-6}$ (---); $5,31 \times 10^{-6}$ (---); $8,84 \times 10^{-6}$ (---); $1,23 \times 10^{-5}$ (---); $1,76 \times 10^{-5}$ (---); $3,22 \times 10^{-5}$ (---); $4,82 \times 10^{-5}$ (---); $8,04 \times 10^{-5}$ (---); $1,12 \times 10^{-4}$ (---); $1,60 \times 10^{-4}$ (---).

Dentre as análises feitas, as magnitudes de corrente de pico anódica apresentaram linearidade entre as concentrações de $8,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, segundo à equação: $I_a/\mu\text{A} = 0,3296 + 3,4903 \times 10^5 C$, onde I_a é a corrente de pico e C é a concentração do analito em solução. Embora a região linear apresentada para o cádmio tenha apresentado um limite inferior menor que a região linear para

análise de chumbo, $1,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, não se pode dizer o mesmo para o limite de quantificação prático, onde a mínima concentração que apresenta a definição de pico para o cádmio foi de $4,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A respeito do que aconteceu com a região linear do chumbo em relação aos limites permitidos pela resolução CONAMA 430/2011, a região linear apresentada para a resposta do cádmio sugere a possibilidade de aplicação deste em análises desta natureza, uma vez que os limites permitidos pela resolução para cádmio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ou $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de cádmio total presente em águas para lançamento de efluentes.

4.8.4. Determinação simulada de íons Cd^{2+} e Pb^{2+}

Embora determinações de amostras simuladas não sejam o ideal para avaliar a potencialidade de aplicação dos dispositivos confeccionados, elas são importantes para a determinação da exatidão dos resultados obtidos pelos dispositivos. Para tanto, foram feitas determinações em amostras de água de torneira, enriquecidas com concentrações de Cd^{2+} e Pb^{2+} próximas aos limites estipulados pela resolução CONAMA 430/2011 para estas espécies. As análises foram feitas por adição de padrão, sendo encontrado o valor referente à amostra pela extrapolação da curva analítica obtida pelas sucessivas adições de padrão nas amostras simuladas.

Nas análises do cádmio foram utilizados EI's diferentes para fazer a triplicata das amostras. A curva de adição de padrão obtida para a determinação de íons Cd^{2+} está apresentada na Figura 40.

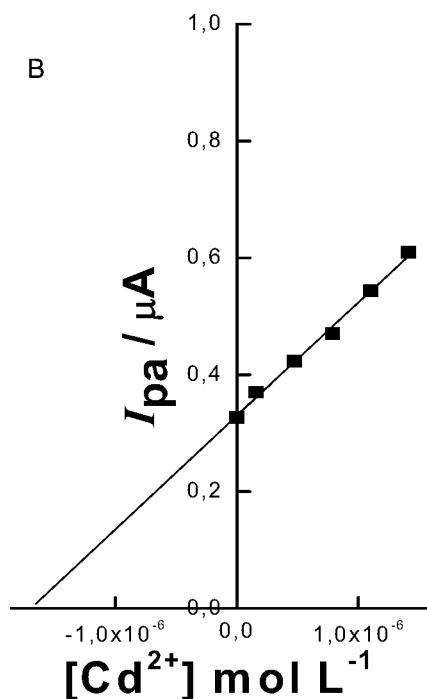


FIGURA 40. Curva de adição de padrão obtida na determinação de íons Cd^{2+} ilustrando a extrapolação da curva para a média das triplicatas da adição de padrão aplicada na análise de amostra simulada contendo $1,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} .

Os resultados obtidos demonstram que mesmo as pequenas quantidades adicionadas de cádmio proporcionam variações em sua resposta de forma linear, demonstrando a potencialidade do uso do dispositivo em uma amostra simulada. Os resultados obtidos apresentaram boa correlação linear com $r^2 = 0,9924$ na média das triplicatas analisadas.

TABELA 8. Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Cd^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido.

Amostra	Valor obtido / mol L^{-1}	Valor obtido / mg L^{-1}	Valor referência / mol L^{-1}	Valor referência / mg L^{-1}	Er / %
1	$1,68 \times 10^{-6}$	0,189	$1,76 \times 10^{-6}$	0,198	- 4,64
2	$1,68 \times 10^{-6}$	0,188	$1,76 \times 10^{-6}$	0,198	-4,89
3	$1,74 \times 10^{-6}$	0,196	$1,76 \times 10^{-6}$	0,198	-1,21

Os valores obtidos nas análises foram próximos aos valores de referência, apresentando um desvio menor de 5% do valor referência (adicionado na simulação da amostra). Estes resultados sugerem que mesmo com a interferência dos demais compostos que possam haver na amostra diminuindo a sensibilidade do dispositivo para os íons em questão, os EI's confeccionados possuem potencialidade de serem utilizados em amostras desta natureza.

Com os mesmos objetivos para as análises de Cd^{2+} , amostras simuladas com Pb^{2+} em concentrações próximas ao limite estipulado pelo CONAMA foram efetuadas. Para as análises de íons Pb^{2+} foram feitas triplicatas com o mesmo dispositivo impresso.

A exemplo das análises de amostra com cádmio, a adição de padrão para chumbo também apresentou voltamogramas que demonstram a sensibilidade às pequenas adições efetuadas, conforme demonstra a Figura 41.

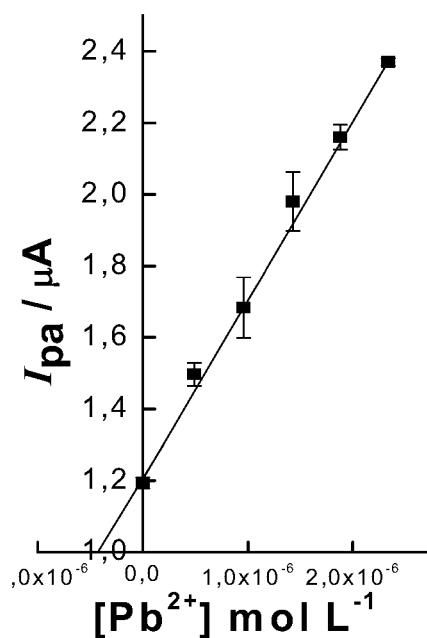


FIGURA 41. Curva de adição de padrão obtida para a determinação de íons Pb^{2+} ilustrando a extrapolação da curva para média das triplicatas de uma amostra simulada contendo $1,76 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Novamente os valores obtidos pelo método de adição de padrão se apresentaram condizentes com os valores de referência adicionados na amostra simulada, como é observada na Tabela 9.

TABELA 9. Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Pb^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido.

Amostra	Valor obtido / $mol L^{-1}$	Valor obtido / $mg L^{-1}$	Valor referência / $mol L^{-1}$	Valor referência / $mg L^{-1}$	Er / %
1	$2,34 \times 10^{-6}$	0,486	$2,34 \times 10^{-6}$	0,486	0,08
2	$2,36 \times 10^{-6}$	0,490	$2,34 \times 10^{-6}$	0,486	0,82
3	$2,45 \times 10^{-6}$	0,507	$2,34 \times 10^{-6}$	0,486	4,35

Os valores obtidos nas análises novamente indicam a potencialidade do uso dos dispositivos desenvolvidos para análise de chumbo em amostras dessa natureza, apresentando valores com desvio relativo abaixo dos 5% e valores muito próximos do referência, apresentando valores com menos de 1% de desvio.

4.8.5. Determinação simultânea de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em sistema modelo

Foi observado que a presença das demais espécies na amostra interferem na sensibilidade do dispositivo frente às espécies de interesse analítico. Portanto foi feito um teste para o mesmo tipo de amostra com adições dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} nos limites estipulados pela resolução CONAMA para lançamento de efluentes, sendo $0,2 mg L^{-1}$ e $0,5 mg L^{-1}$ para cádmio total e chumbo total respectivamente [70].

Na Figura 42 estão presentes os voltamogramas obtidos para a determinação de adição de padrão simultânea de cádmio e chumbo.

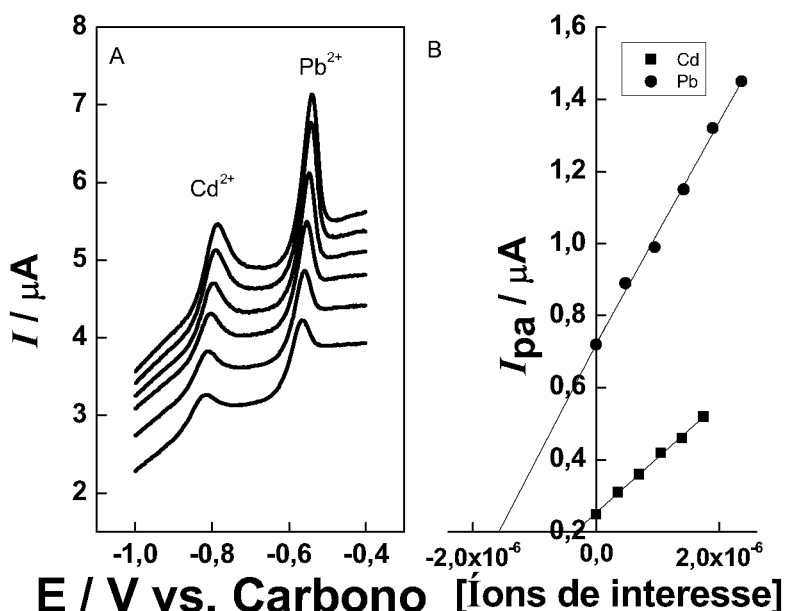


FIGURA 42. (A) Voltamogramas obtidos por varredura linear a 20 mV s^{-1} , após pré concentração por redissolução anódica em amostras de água de torneira, tamponada com acetato de sódio em pH 6,0, simulada com adição de Cd^{2+} e Pb^{2+} na concentração de $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para cádmio e $2,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para chumbo. E as adições de padrão de Cd^{2+} e Pb^{2+} respectivamente nas concentrações de: Amostra (---); $3,51 \times 10^{-7}$ e $4,76 \times 10^{-7}$ (---); $7,01 \times 10^{-7}$ e $9,51 \times 10^{-7}$ (---); $1,05 \times 10^{-6}$ e $1,42 \times 10^{-6}$ (---); $1,39 \times 10^{-6}$ e $1,89 \times 10^{-6}$ (---); $1,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,36 \times 10^{-6}$ (---). (B) Curva de adição de padrão obtida para as determinações indicando a extrapolação da curva na análise de amostra simulada contendo $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $2,44 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Os voltamogramas apresentaram boa resposta a adição de padrão durante a análise simultânea dos íons de interesse, no entanto com a presença dos dois íons fica evidente a maior sensibilidade para o chumbo em relação ao cádmio. Entretanto o efeito da presença destes íons nas concentrações da análise sobre a sensibilidade do dispositivo não afetou a linearidade da resposta para nenhum dos íons significativamente onde foi encontrados $r^2 = 0,9973$ e $0,9953$ para Cd^{2+} e Pb^{2+} respectivamente.

A análise apresentou sensibilidade para o chumbo de aproximadamente o dobro da sensibilidade obtida para o cádmio nessas condições de análise, sendo $3,08 \times 10^5$ e $1,52 \times 10^5 \mu\text{A L mol}^{-1}$ para chumbo e cádmio respectivamente. No entanto a boa linearidade entre as diversas adições de padrão permitiram um valor obtido próximo ao valor de referência da análise, como descrito na Tabela 10.

TABELA 10. Valores obtidos pela análise de adição de padrão para amostra simulada contendo Cd^{2+} e Pb^{2+} e valores referência e desvio relativo obtido.

Íon	Valor obtido / mol L ⁻¹	Valor obtido / mg L ⁻¹	Valor referência / mol L ⁻¹	Valor referência / mg L ⁻¹	Er / %
Cd^{2+}	$1,64 \times 10^{-6}$	0,185	$1,78 \times 10^{-6}$	0,200	-7,7
Pb^{2+}	$2,34 \times 10^{-6}$	0,484	$2,41 \times 10^{-6}$	0,500	-3,2

A análise simultânea apresentou um resultado satisfatório para a determinação dos íons chumbo na presença de cádmio em amostra simulada, tendo um desvio relativo de -3,2% do valor referência, no entanto o desvio encontrado para o cádmio foi um pouco superior sendo de -7,7%, indicando que a interferência dos íons no meio de análise prejudicam mais o cádmio quanto à exatidão do procedimento. Estudos mais aprofundados sobre a metodologia de análise podem melhorar a qualidade dos dados obtidos. A proximidade dos valores encontrados para chumbo indicam que há uma boa potencialidade dos uso dos EI's confeccionados para a determinação deste metal em amostras mais complexas, sendo necessários um estudo mais elaborado sobre a metodologia de análise para possibilitar esse tipo de determinação.

5. Conclusões

Os materiais e técnicas empregadas para a produção dos dispositivos eletródicos de baixo custo foram adequados e permitiram a confecção de eletrodos impressos com potencialidade de uso em determinação de espécies orgânicas e inorgânicas.

O negro de fumo, que recentemente começou a ganhar destaque em trabalhos envolvendo o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, demonstrou ser um material condutor com bom desempenho na preparação de eletrodos impressos. O baixo custo deste material em conjunto com as técnicas de impressão simples como serigrafia torna possível a produção em larga escala destes dispositivos a preços reduzidos. A tinta produzida com acetato de celulose como material aglutinante não necessita nenhum processo de cura além da secagem natural em temperatura ambiente, simplificando o processo de produção dos EI's sem nenhum aumento no custo de produção.

Com pequenas otimizações no processo de produção da tinta e de impressão foi possível construir dispositivos eletródicos com potencial analítico para determinação de espécies orgânicas e inorgânicas. Além de apresentar uma faixa de potencial útil ampla. Ainda que sua faixa de potencial ainda seja menor que a faixa útil de eletrodos de diamante dopado com boro, os EI's a base de negro de fumo, pelo seu baixo custo, são uma boa opção para serem testados em analitos que necessitem um potencial mais catódico ou mais anódico dos quais os eletrodos mais comuns como platina ou carbono vítreo não sejam úteis.

A camada isolante apresentou uma grande importância na qualidade dos resultados obtidos quando utilizando estes dispositivos em análises eletroanalíticas assim como a proteção do dispositivo contra abrasões mecânicas e outros fatores que podem comprometer a qualidade do dispositivo durante as análises. A cura da camada isolante utilizada requer baixas temperaturas, podendo ser feita utilizando climatizadores de ar comerciais, dispensando o uso de equipamentos mais sofisticados e de alto custo.

Os dispositivos construídos demonstraram um bom potencial analítico na determinação de ácido ascórbico, tendo limites de detecção até mesmo melhores comparado a eletrodos modificados publicados recentemente. A correlação entre os valores obtidos pelas análises eletroanalíticas com os EI's produzidos e os valores encontrados pelo método padrão são bastante semelhantes variando menos de 2%

para mais ou menos, indicando que estes dispositivos podem ter potencial para a determinação de diversos outros analitos orgânicos, e para serem utilizados como substrato de modificação para melhorar a sensibilidade e seletividade para algum analito de interesse.

Os testes para análise de chumbo e cádmio se apresentaram satisfatórios, apresentando desvio dos valores padrão inferiores a 5% demonstrando potencialidade do uso dos dispositivos construídos em análise destes metais em faixas de concentração que se encontraram dentro dos limites estipulados pela resolução do CONAMA 430/2011 para lançamento de efluentes, embora amostras mais complexas com a presença de chumbo e cádmio em concentrações limites estipuladas pela resolução acima citada demonstraram maior interferência para a determinação de cádmio resultando em um desvio de 7,7% do valor referência.

Os eletrodos confeccionados embora possam ser considerados descartáveis, possuem uma interessante vida útil, podendo ser feitas de 20 a 30 medidas voltamétricas com o mesmo dispositivo, considerando análises em condições que não sejam os extremos de potenciais úteis do dispositivo ou utilizados em tempos prolongados em meios muito agressivos.

A partir do preço de material utilizado para confecção dos EI's no modelo como foram produzidos, incluindo material de impressão como as telas de serigrafia, custo das tintas isolantes e material para produção da tinta condutora, podemos estimar um preço médio de R\$ 0,35 por cada eletrodo impresso em seu sistema completo com os três eletrodos. O baixo custo do dispositivo e sua ampla faixa de potencial útil são fatores importantes no diferencial do eletrodo, e o fato de poder ser utilizado em varias medidas voltamétricas sugerem que os EI's confeccionados possuem muito potencial de ser aplicado em escala em análises diárias sem grande custo causado pela perda do dispositivo. Essas características indicam que estes podem ser uma boa opção a serem utilizados no lugar de eletrodos de maior valor em análises que possam vir a passivar a superfície do eletrodo ou que possam ser muito agressivas a estrutura dos eletrodos de valor mais elevado.

6. Referências bibliográficas

- [1] TRINDADE, J. M.; MARTINIANO, L. C.; GOLÇALVES, V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; SONG, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , and Cd^{+2} in gasoline. *Fuel*, v. 91, p. 26 – 32, 2012.
- [2] MARTINS, I.; CARREIRA, F. C.; CANAES, L. S.; CAMPOS-JUNIOR, F. A. S. C.; CRUZ, L. M. S.; RATH, S. Determination of parabens in shampoo using high performance liquid chromatography with amperometric detection on a boron-doped diamond electrode. *TLNTA*, v. 85, p. 1-7, 2011.
- [3] NIEM, PC.; CHEN, PY.; HSU, CY.; HO, KC.; On-chip glucose biosensor based on enzyme entrapment with pre-reaction to lower interference in a flow injection system. *Sens. and Actuators, B.*, v.157, p.64-71, 2011.
- [4] KHAN, M. I.; IQBAL, Z. Simultaneous determination of ascorbic acid, aminothiols, and methionine in biological matrices using ion-pairing RP-HPLC coupled with electrochemical detector. *J. Chromatogr., B.*, v.879, p.2567-1575, 2011.
- [5] JANATA, J. Centennial retrospective on chemical sensors. *Anal. Chem.*, 73 (5), 150A-153A, 2001.
- [6] HITCHMAN, M. L.; HILL, H. A. O. Electroanalysis and electrochemical sensors. *Chem. Brit.*, 22 (12), 1117-1118, 1986.
- [7] JANATA, J.; BEZEGH, A. Chemicalsensors. *Anal. Chem.*, 60 (12), R62-R74, 1988.
- [8] WIDRIG, C. A. Dynamic electrochemistry: methodology and application. *Anal. Chem.*, v.62 (12), p. 1-20, 1990.
- [9] STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.14 (2), p. 159-173, 2003.

- [10] SOUZA, M. D. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Quim. Nova*, v.20 (2), p. 191-195, 1997.
- [11] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D.; KUBOTA L. T. Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications. *Quim. Nova*, v.25 (6), p. 1012-1021, 2002.
- [12] SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Surface modified electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, v.8 (2), p. 259-282, 1979.
- [13] BALDWIN, R. P.; THOMSEN, K. N. Chemically modified electrodes in liquid-chromatography detection: a review. *TLNTA*, v. 38 (1), p. 1-16, 1991.
- [14] MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, A. R. Chemically modified electrodes: molecular design for electroanalysis. *Anal. Chem.*, v.59 (5), p. 379-388, 1987.
- [15] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, Tradução da 8ª edição norte-americana. Editora CENGAGE Learning. 2006.
- [16] BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. "Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações", Almedina, Coimbra, 1996.)
- [17] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*. John Wiley and sons, Inc., ed. 2, p. 331-365, 1994.
- [18] JYOTHI, N. V.; MOULI, P. C.; REDDY, S. R. J. Determination of zinc, copper, lead and cadmium in some medicinal important leaves by differential pulse anodic stripping analysis. *Trace Elem. Med. Biol. Vol.* 17 (2), p. 79-83, 2003.
- [19] LASCHI, S.; PALCHETTI, I.; MASCINI, M. Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead. *Sens. Actuators, B.*, v.114(1), p. 460–465, 2006.
- [20] CARLOS A. GALÁN-VIDAL, C. A.; MUHOZ, J.; DOMINGUEZ, C.; ALEGRET, S. Chemical sensors, biosensors and thick-film technology. *Trends Anal. Chem.*, v.14 (5), p. 225-231, 1995.

[21] MOORING, L.; KAROUSOS, N. G.; LIVINGSTONE, C.; DAVIS, J.; WILDGOOSE, G. G.; WILKINS, S. J.; COMPTON, R. G. Evaluation of a novel pad printing technique for the fabrication of disposable electrode assemblies. *Sens. and Actuators, B.*, v.107, p. 491–496, 2005.

[22] MARCOLINO JR., L. H.; MADI, A. A.; JANEGITZ, B. C.; FARIA, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Construção de um mini-sensor de filme de bismuto para a determinação de chumbo por SWV com redissolução anódica. 31° Reunião Anual da SBQ, 2008.

[23] CROWLEY, K.; MORRIN, A.; HERNANDEZ, A.; O'MALLEY, E.; WHITTEN, P. G.; WALLACE, G. G.; SMYTH, M. R.; KILLARD, A. J. Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *TLNTA*, v.77, p. 710–717, 2008.

[24] FIGUEIREDO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELLO, O.; MARCOLINO, L. H.; BANKS, C. E. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. *Analytical methods*. v. 5, P. 202-207, 2013.

[25] KONDO, T.; SAKAMOTO, H.; KATO, T.; HORITANI, M.; SHITANDA, I.; ITAGAKI, M.; YUASA, M. Screen-Printed diamond electrode: A disposable sensitive electrochemical electrode. *Electrochem. Comm.* v. 13, p. 1546-1549, 2011.

[26] MENDES, R. K.; NETO, S. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. *Talanta*, v. 57, p. 909-917, 2002.

[27] ZHEN, S.; WANG, Y.; LIU, C.; XIE, G.; ZOU, C.; ZHENG, J.; ZHU, Y. A novel microassay for measuring blood alcohol concentration using a disposable biosensor strip. *For. Sci. Int.*, v.207, p. 177-182, 2011.

[28] PING, J.; WU, J.; YING, Y. Development of an ionic liquid modified screen-printed graphite electrode and its sensing in determination of dopamine. *Electrochem. Commun.*, v.12, p. 1738-1741, 2010.

[29] ZEN, J. M.; YANG, C. C.; KUMAR, A. S. Voltametric behavior and trace determination of Pb^{2+} at a mercury-free screen-printed silver electrode. *Anal. Chem. ACTA.*, v.464, p. 229-235, 2002.

[30] SIMÕES, F. R. Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas. TESE apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 2005.

[31] SHEN, W.; ZHAO, Y.; ZHANG, C. The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method. *Thin Sol. Films.*, v.483, p. 382-387, 2005.

[32] TRAN, L. D.; NGUYEN, B. H.; HIEU, N. V.; TRAN, H. V.; NGUYEN, H. L.; NGUYEN, P. X. Electrochemical determination of short HIV sequences on Chitosan/ Fe_3O_4 nanoparticle based screen printed electrodes. *Mat. Sci. Engineering. C.*, v.31, p. 477-485, 2011.

[33] MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, M. F. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; FATIBELLO Filho, O. Flow injection determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using a carbon paste electrode. *Il Farmaco*, v.58, p.999 - 1004, 2003.

[34] TEIXEIRA, M. F. S.; MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; FATIBELLO-Filho, O.; DOCKAL, E. R. BERGAMINI M. F. An electrochemical sensor for l-dopa based on oxovanadium-salen thin film electrode applied flow injection system. *Sens. and Actuators, B.*, v.122, p.549, 2007.

[35] WALCARIUS, A.; ROZANSKA, S.; BESSIÈRE, J.; WANG, J. Screen-printed zeolite-modified carbon electrodes. *Analyst*, v. 124, p. 1185-1190, 1999.

[36] CARDOSI, M. F.; BIRCH, S. W.; Screen printed glucose electrodes based on platinumised carbon particles and glucose oxidase. *Anal. Chem. ACTA.*, v.276, p. 69-74, 1993.

[37] PALCHETTI, I.; LASCHI, S.; MASCINI, M. Miniaturised stripping-based sensor for in Field analysis of heavy metals. *Anal. Chem. ACTA.*, 530, 61-67, 2005.

[38] NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". *Quim. Nova*, v. 21 (5), 1998.

[39] LI, M.; TING, Y.; LONG, Y. T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays –A review. *Anal. Chim. Acta*, v. 734, p. 31-44, 2012.

[40] HART, J. P.; WRING, S. A. Recent developments in the design and application of screen-printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analyses. *Trends Anal. Chem.*, v. 16 p.89, 1997.

[41] ASHLEY, K. Developments in electrochemical sensors for occupational and environmental health applications. *J. Hazard. Mater.*, v.102 (1), p. 1-12, 2003.

[42] ASHLEY, K.; MAPP, K. L.; MILLSON, M. J. Ultrasonic extraction and field portable anodic stripping voltammetry for the determination of lead in workplace air samples. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, v.59 (10), p. 671-679, 1998.

[43] WRING, S. A.; HART, J. P. Chemically modified, screen-printed carbon electrodes. *ANALYST*, v.117, p. 1281-1286, 1992.

[44] WANG, J.; TIAN, B.; NASCIMENTO, V.; ANGNES, L. Performance o screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. *Electrochim. Acta*, v.43 (23), p.3459-3465, 1998.

[45] SHITANDA, I.; IRISAKO, T.; ITAGAKI, M. Three-electrode type micro-electrochemical cell fabricated by screen-printing. *Sens. and Actuators, B.*, v.160, p. 1606–1609, 2011.

[46] YAKUSHENKO, A.; CHNITKER, J.; WOLFRUM, B. Printed carbon microelectrodes detections of singles vesicle release from PC12 cells. *Anal. Chem.*, v.84 (10), p. 4613–4617, 2012.

[47] http://www.carbon-black.org/what_is.html; acessado em 17 de janeiro de 2013 as 21:30 horas.

[48] ARNAL, C.; ALZUETA, M. U.; MILLERA, A.; BILBAO, R. Experimental and kinetic study of the interaction of a commercial soot toward no at high temperature.

7th Mediterranean Combustion Symposium. Chia Laguna, Cagliari, Sardinia, Italy, September 11-15, 2011.

[49] LIN, L.; YANG, J.; LIN, R.; YU, L.; GAO, H.; YANG, S.; LI, X. In vivo study on the monoamine neurotransmitters and their metabolites change in the striatum of Parkinsonian rats by liquid chromatography with an acetylene black nanoparticles modified electrode. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* v.72, p. 74-79, 2013.

[50] ZHANG, H.; GAO, M.; YANG, X. Electrochemical oxidation and detection of paeonol on modified electrode with acetylene black nanoparticles. *Colloids Surf., B.* v. 87, p. 378-381, 2011.

[51] ZHENG, D.; LIU, X.; ZHOU, D.; HU, S. Sensing of nitric oxide using a glassy carbon electrode modified with an electrocatalytic film composed of dihexadecyl hydrogen phosphate, platinum nanoparticles, and acetylene black. *Microchim Acta.* v. 176, p. 49-55, 2012.

[52] LEONG, CK.; CHUNG, D. D. L. Carbon black dispersions and carbon–silver combinations as thermal pastes that surpass commercial silver and ceramic pastes in providing high thermal contact conductance. *Carbon*, v.42, p. 2323-2327, 2004.

[53] HEINRICH, G.; KLUPPEL, M.; VILGIS, T. A. Reinforcement of elastomers. *CURR OPIN SOLID ST M*, v. 6, p. 195-203, 2002.

[54] STEARS, R. S.; JOHNSON, B. L. *Industrial and engineering chemistry.* v. 43, p. 146-154, 1951.

[55] BEEBE, R. A.; BISCOE, J.; SMITH, W. R.; WENDELL, C. B. Heats of Adsorption on Carbon Black. *J. Am. Chem. Soc.*, v.69 (1), p. 95-101, 1947.

[56] XU ZHI, Z.; YI, C.; ZHILIN, LV.; MENG, L.; SHAOSAI, M.; ZHENG GUO, C.; QING, K. Carbon nanotubes, Conductive Carbon Black and Graphite Powder Based Paste Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 6, p. 6063-6073, 2011.

[57] ARDUINI, F.; MAJORANI, C.; AMINE, A.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G. Hg²⁺ detection by measuring thiol groups with a highly sensitive screen-printed electrode

modified with a nanostructured carbon black film. *Electrochim. Acta.* v.56, p. 4209-4215, 2011.

[58] PETERKOFISKY, B.; UDENFRIEND, S. Enzymatic hydroxylation of proline in micro-somal polypeptide e leading to formation of collagen. *Proc. Natl.Acad.Sci.USA.* v.53, p. 335–342; 1965.

[59] FREI,B.; ENGLAND,L.; AMES,B.N. Ascorbate is an outstanding antioxidant in human blood plasma. *Proc. Natl.Acad.Sci.USA.* v.86, p. 6377–6381; 1989.

[60] MATSUOKA, Y.;YAMATO, M.; YAMASAKI, T.; MITO, F.; YAMADA, K. Rapid and convenient detection of ascorbic acid using a fluorescent nitroxide switch. *Free Radical Biol. Med.* v. 53, p. 2112-2118, 2012.

[61] ZHAN, L.; HU, J.; AI, Z.; PANG, L.; LI, Y.; ZHU, M. Light exposure during storage preserving soluble sugar and L-ascorbic acid content of minimally processed romaine lettuce (*Lactuca sativa L.var. longifolia*). *Food Chem.* v.136, p. 273–278, 2013.

[62] WANTZ, F.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Direct Oxidation of Ascorbic Acid at an Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode: A Comparison of the Electroanalytical Response with Other Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, v.17, No. 17, p. 1529-1533, 2005.

[63] Exposure To Lead: A Major Public Health Concern. WHO. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/features/lead.pdf> acessado em 15 de janeiro de 2013 as 21:40 horas.

[64] MARWANI, H. M. Selective Separation and Determination of Lead Based on Silica Gel Developed by Surface Adsorbed New Hydrophobic Ionic Liquid. *J. DispersionSci. Technol.* v. 34, p. 117-124, 2013.

[65] DESSUY, M. B.; DE JESUS, R. M.; BRANDAO, G. C.; FERREIRA, S. L. C.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Fast sequential determination of antimony and lead in pewter alloys using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam.* v. 30, p. 202-207, 2013.

[66] Cadmium and Cadmium Compounds, IARC Monograph, p. 121-141, 2012. Disponível em http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium_recent/en/. Acessado em 18 de janeiro de 2013, as 22:00 horas.

[67] Mineral Commodity Summaries, Cadmium. USGS. P.. 42-43. 2008.

[68] SUGIYAMA, M. Role of cellular antioxidants in metalinduced damage. *CellBiolToxicol*, v.10, p. 1-22, 1994.

[69] WANG, Y.; TIAN, T.; WANG, L.; HU, X. Solid-phase preconcentration of cadmium(II) using amino-functionalized magnetic-core silica-shell nanoparticles, and its determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *MicroChim. Acta*, v. 242, p. 180-235, 2013.

[70] Resolução CONAMA 430/2011, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>, acessado em 12 fevereiro as 18:23.

[71] WANG, J.; JASINSKI, M.; FLECHSIG, G-U.; GRUNDLER, P.; TIAN, B. Hot-wire amperometric monitoring of flowing streams. *TLNTA*. v.50, p. 1205-1210, 2000.

[72] US Pharmacopeia 31: acid ascorbic monograph. United States Pharmacopeial convention, p. 1445, 2008.