

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG

ROGÉRIO DE OLIVEIRA

**ELETRODOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR
MODIFICADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO DIRETA DE OURO: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

ALFENAS/MG

2016

ROGÉRIO DE OLIVEIRA

**ELETRODOS DE ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR
MODIFICADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO DIRETA DE OURO: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: físico-química.

Orientadora: Profa. Dra. Alzira M. S. Lucho.
Co-orientador: Prof. Dr. Fabio L. Pissetti.

ALFENAS/MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Oliveira, Rogério de.

Eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor modificados por eletrodeposição direta de ouro: preparação, caracterização e aplicação como sensores eletroquímicos / Rogério de Oliveira. -- Alfenas/MG, 2016.
116 f.

Orientadora: Alzira M. S. Lucho.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,
Alfenas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Óxido estânico. 2. Ouro. 3. Galvanoplastia. 4. Eletroquímica.
5. Acetaminofen. 6. Cafeína. 7. Dopamina. 8. Ácido úrico. 9. Impedância
Elétrica. I. Lucho, Alzira M. S. II. Título.

CDD-541.372

Rogério de Oliveira

**“ELETRODOS DE FTO MODIFICADOS POR
ELETROPOSIÇÃO DIRETA DE OURO: PRODUÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E ALICAÇÕES COMO SENSORES
ELETROQUÍMICOS”**

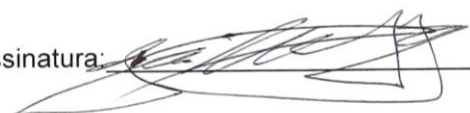
A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico- Química.

Aprovado em: 19 / 02 / 2016

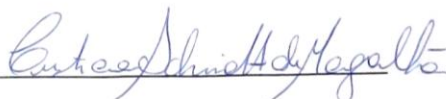
Profa. Dra. Alzira Maria Serpa Lucho
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 


Prof. Dr. José Maurício Schneedorf Ferreira da Silva
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 

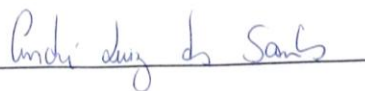
Profa. Dra. Cristiana Schmidt de Magalhães
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. André Luiz dos Santos
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia -

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal Minas Gerais, na figura dos professores M. Sc. Alair Fernandes Coimbra (chefe de área), Dr. Arthur Versiani Machado (diretor do *campus* Ouro Preto) e Caio Márcio Bueno (reitor), pela concessão do afastamento de minhas atividades para a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Alzira M. S. Lucho e ao Prof. Dr. Fabio Luiz Pissetti por me aceitarem como aluno e pela orientação durante o período do doutorado.

Ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki, da Escola de Engenharia de Lorena (USP) pelos experimentos de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior e ao Dr. Jorge Luiz Rosa, da Escola de Engenharia de Lorena (USP) pelos experimentos de microscopia eletrônica de varredura.

Aos professores da banca examinadora por se disporem a avaliar o trabalho.

Ao Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG e à FINEP.

Às agências de fomento que financiaram o projeto: CAPES e FAPEMIG.

RESUMO

Eletrodos quimicamente modificados têm sido alvo de estudo na busca por novos e melhores sensores eletroquímicos. Os óxidos condutores transparentes, como o óxido de estanho dopado com flúor (*FTO*), apresentam condutividade elétrica comparável à dos metais e tem sido estudados como candidatos a novos sensores. Neste trabalho, o *FTO* foi modificado por eletrodeposição de ouro por meio da técnica de voltametria cíclica, a partir de solução de ácido cloro-áurico. Diferentes eletrodos foram produzidos variando-se o número de ciclos de eletrodeposição. Foram feitas microscopias eletrônicas de varredura, difratometria de raios X e espectroscopias de impedância eletroquímica para se caracterizar os eletrodos quimicamente modificados. A partir dessas análises, foi possível caracterizar os comportamentos resistivos, capacitivos e difusionais dos eletrodos e relacionar essas características com o número de ciclos de eletrodeposição. Dentre os materiais produzidos, aquele com 100 ciclos de eletrodeposição apresentou a maior eficiência como sensor eletroquímico, pois apresentou, entre outras características, a menor impedância global, padrões cristalinos de difração de raios X, aglomerados de tamanhos nanométricos e a maior capacidade de adsorção (rugosidade). Esse eletrodo foi testado quanto à capacidade de detecção dos pares paracetamol/cafeína e ácido úrico/dopamina; os resultados apontam seletividade, diminuição dos potenciais de oxidação das espécies (0,58V e 0,97V vs. ECS para paracetamol e cafeína e 0,22 V e 0,47 V vs. ECS para dopamina e ácido úrico, respectivamente) e baixos limites de detecção (0,82 e 0,052 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para paracetamol e cafeína e 0,27 e 1,01 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ para ácido úrico e dopamina, respectivamente).

Palavras-chave: *FTO*. Ouro. Eletrodeposição. Impedância eletroquímica. Paracetamol. Cafeína. Dopamina. Ácido úrico.

ABSTRACT

Chemically modified electrodes have been explored to obtain new and better electrochemical sensors. Transparent conductive oxides, such as fluorine-doped tin-oxide (*FTO*), show electrical conductivity comparable to metals and are being studied as candidates for new sensors. In this work, *FTO* was modified by gold electrodeposition using cyclic voltammetry (CV) and a chlorine-auric acid solution. A set of different materials were produced, varying the number of cycles on CV. The chemically modified electrodes were characterized by: scanning electron microscopy, X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy. From these results, it was possible to evaluate the resistive, capacitive and diffusional aspects and to make a relationship between these parameters and the number of electrodeposition cycles. Among the produced electrodes, the one with 100 cycles presented the best behavior, the lowest global impedance, crystal patterns from DRX, nanometric clusters and the greater adsorption capacity, showing better quality for an electrochemical sensor. The electrode was tested for detection of paracetamol/caffeine and uric acid/dopamine; the results are good selectivity, decreased oxidation potential (0.58 V and 0.97 V vs. SCE, for paracetamol and caffeine; 0.22 V and 0.47 V vs. SCE, for dopamine and uric acid, respectively) and low detection limits (0.82 and 0.052 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ for paracetamol and caffeine; 0.27 and 1.01 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ for uric acid and dopamine, respectively).

Keywords: *FTO*. Gold. Electrodeposition. Electrochemical impedance spectroscopy. Paracetamol. Caffeine. Dopamine. Uric acid.

LISTA DE ABREVIATURAS

CAF	caféina
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CSM	do inglês <i>Crystallographica Search Match</i>
DCE	Dupla Camada Elétrica
DDB	Diamante Dopado com Boro
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DOP	Dopamina
DRX	Difração de Raios X
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
EFC	Elemento de Fase Constante
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
FRA	do inglês <i>Frequency Response Analyzer</i>
FTO	do inglês <i>Fluorine-doped Tin-oxide</i>
GPES	do inglês <i>General Purpose Electrochemical System</i>
HPLC	do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ITO	do inglês <i>Indium-doped Tin-oxide</i>
JCPDS	do inglês <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LD	Limite de Detecção
LED	do inglês <i>Light Emitting Diode</i>
LMA	Largura à Meia Altura
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
NTC	Nanotubo de Carbono
OCT	Óxido Condutor Transparente
PAR	Paracetamol
PCA	Potencial de Circuito Aberto
SNC	Sistema Nervoso Central

URI	Ácido úrico
USP	do inglês <i>United States Pharmacopeia</i>
VC	Voltametria Cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
WADA	do inglês <i>World Anti Doping Agency</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade/SI
C	capacitância	F
C_{DCE}	capacitância da dupla camada elétrica	F
E	potencial elétrico	V
ϕ	ângulo de defasagem	grau
I	corrente elétrica	A
i_{PA}	corrente de pico anódico	A
i_{PC}	corrente de pico catódico	A
j	densidade de corrente elétrica	$A.cm^{-2}$
j_{pico}	densidade de corrente elétrica no pico	$A.cm^{-2}$
r	coeficiente de correlação linear	-
R_p	resistência de polarização	Ω
R_s	resistência da solução	Ω
dp	desvio-padrão da média	-
dp_{10}	desvio-padrão da média para 10 medidas	-
T	temperatura absoluta	K
X_C	reatância capacitiva	Ω
Z	impedância	Ω
Z_{im}	impedância imaginária	Ω
Z_{re}	impedância real	Ω
Z_W	impedância de Warburg	Ω
ω	frequência angular de oscilação	$rad.s^{-1}$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Eletrodos de carbono vítreo, platina, ouro e <i>FTO</i> , respectivamente.....	18
Figura 2 – Preparação de eletrodo quimicamente modificado.....	19
Figura 3 – Voltamograma cíclico da oxirredução do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	22
Figura 4 – Representação dos pulsos de potencial e das correntes na VPD.....	24
Figura 5 – Diagrama de Bode para um eletrodo de <i>FTO</i> modificado.....	28
Figura 6 – Diagrama de Bode para um resistor puro.....	29
Figura 7 – Diagrama de Bode para um circuito RC em série.....	31
Figura 8 – Diagrama de Bode para um circuito RC paralelo associado em série à uma resistência.....	34
Figura 9 – Estrutura química do paracetamol.....	35
Figura 10 – Estrutura química da cafeína.....	37
Figura 11 – Estrutura química da dopamina.....	38
Figura 12 – Estrutura química do ácido úrico.....	39
Figura 13 – Voltamogramas cíclicos na presença da cafeína (a) e comparativos na presença e na ausência do analito (b-e).....	47
Figura 14 – MEV dos eletrodos a) de <i>FTO</i> ; b) <i>FTO</i> -10; c) <i>FTO</i> -30; d) <i>FTO</i> -50; e) <i>FTO</i> -100; f) <i>FTO</i> -150.....	50
Figura 15 – Acima: representação esquemática da formação dos aglomerados de ouro sobre a superfície do <i>FTO</i> ; abaixo: fotografia dos eletrodos produzidos.....	51

Figura 16 – Fotografia do eletrodo <i>FTO-150</i> ; em destaque o desprendimento da camada de ouro.....	52
Figura 17 – Difractogramas de <i>FTO</i> e <i>FTO-100</i>	53
Figura 18 – Difractograma para o eletrodo <i>FTO</i>	54
Figura 19 – Difractograma para o eletrodo <i>FTO-100</i>	55
Figura 20 – Difractogramas para os eletrodos <i>FTO</i> -(0, 1, 5, 10 e 100).....	56
Figura 21 – Difractogramas para os eletrodos <i>FTO</i> -(30, 50, 75 e 100). Destaque: comparação entre os picos de Au e SnO ₂ em ângulos próximos.....	57
Figura 22 – Difractogramas para os eletrodos <i>FTO</i> -(100, 125 e 150).....	58
Figura 23 – Circuito elétrico simulado em potencial de circuito aberto.....	60
Figura 24 – Diagramas de Bode obtidos para cada um dos eletrodos em estudo.....	61
Figura 25 – Diagramas de Bode para os eletrodos <i>FTO</i> , <i>FTO-100</i> e de ouro.....	65
Figura 26 – Diagramas de Bode para os eletrodos de <i>FTO</i> modificados.....	66
Figura 27 – Circuito elétrico simulado para as condições de oxidação da cafeína.....	67
Figura 28 – Diagramas de Bode: (A) ângulos de fase e (B) impedâncias.....	68
Figura 29 – Curvas dos ângulos de fase (A) e das impedâncias (B) para os eletrodos de <i>FTO</i> e <i>FTO-100</i>	70
Figura 30 – Diagramas de Bode (fase – A e magnitude – B) para os eletrodos <i>FTO-100</i> e <i>FTO-150</i>	71
Figura 31 – Diagramas de Bode (fase – A e magnitude – B) para os eletrodos de ouro e <i>FTO-100</i>	72

Figura 32 –	Comparações nas condições de PCA para alguns eletrodos, na presença e na ausência de cafeína.....	73
Figura 33 –	Comparações entre alguns eletrodos, na presença e ausência de cafeína, no potencial de 1,1 V.....	74
Figura 34 –	Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica entre íons da solução e eletrodo de trabalho: a) sem rugosidades e b) modificado, com rugosidades.....	75
Figura 35 –	Mecanismo de oxidação da cafeína.....	76
Figura 36 –	Voltamogramas de pulso diferencial da cafeína frente ao eletrodo FTO-100 e respectiva curva analítica.....	77
Figura 37 –	Mecanismo de oxidação do paracetamol.....	79
Figura 38 –	Voltamogramas de pulso diferencial do paracetamol frente ao eletrodo FTO-100 e respectiva curva analítica.....	80
Figura 39 –	Voltamogramas de pulso diferencial para adições conjuntas de paracetamol e cafeína e respectivas curvas analíticas.....	82
Figura 40 –	Voltamogramas de pulso diferencial de paracetamol na presença de $500 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de cafeína e respectiva curva analítica.....	84
Figura 41 –	Voltamogramas de pulso diferencial de cafeína na presença de $100\mu\text{mol.L}^{-1}$ de paracetamol e respectiva curva analítica.....	86
Figura 42 –	a) Voltamogramas de pulso diferencial de paracetamol e cafeína utilizando eletrodo de ouro. Curvas analíticas de b) paracetamol e c) cafeína.	87
Figura 43 –	Voltamogramas da dopamina e do ácido úrico frente ao eletrodo FTO-100 e respectivas curvas analíticas.....	90
Figura 44 –	Voltamogramas das adições conjuntas de dopamina e ácido úrico, frente ao eletrodo FTO-100, e respectivas curvas analíticas.....	92

Figura 45 –	Mecanismos de oxidação a) da dopamina e b) do ácido úrico.....	92
Figura 46 –	Voltamogramas da dopamina com excesso de ácido úrico, frente ao eletrodo FTO-100, e respectiva curva analítica.....	93
Figura 47 –	Voltamogramas do ácido úrico com excesso de dopamina, frente ao eletrodo FTO-100, e respectiva curva analítica.....	94
Figura 48 –	Voltamogramas da dopamina utilizando os eletrodos de FTO e de ouro e respectivas curvas analíticas.....	96
Figura 49 –	Voltamogramas do ácido úrico utilizando os eletrodos de FTO e de ouro, e respectivas curvas analíticas.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Condições voltamétricas para eletrodeposição de ouro sobre <i>FTO</i>	42
Tabela 2	–	Parâmetros utilizados nas medidas voltamétricas de pulso diferencial.....	45
Tabela 3	–	Correlação entre o número de ciclos de eletrodeposição de ouro e a corrente de pico observada na oxidação da cafeína.....	48
Tabela 4	–	Tamanhos médios dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer.....	59
Tabela 5	–	Valores dos elementos do circuito elétrico simulado nos estudos de EIE.....	63
Tabela 6	–	Impedâncias globais, em PCA, obtidas para os eletrodos em estudo.....	64
Tabela 7	–	Valores obtidos para cada um dos elementos do circuito equivalente simulado.....	69
Tabela 8	–	Impedâncias globais obtidas em potencial de 1,1 V.....	72
Tabela 9	–	Limites de detecção e de quantificação de cafeína.....	78
Tabela 10	–	Limites de detecção e de quantificação de paracetamol.....	81
Tabela 11	–	Limites de detecção e quantificação de paracetamol e cafeína, simultaneamente.....	82
Tabela 12	–	Limites de detecção e quantificação de paracetamol na presença de cafeína.....	84
Tabela 13	–	Dados obtidos na determinação de cafeína com interferente paracetamol.....	86
Tabela 14	–	Limites de detecção e quantificação de paracetamol e cafeína, simultaneamente, utilizando eletrodo de ouro.....	88
Tabela 15	–	Eletrodos utilizados para detecção de paracetamol e cafeína descritos na literatura.....	89
Tabela 16	–	Dados analíticos obtidos para dopamina e ácido úrico.....	98

Tabela 17 – Dados analíticos obtidos com o eletrodo FTO-100 em diferentes condições.....	99
Tabela 18 – Determinações de dopamina e ácido úrico relatadas na literatura.....	99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	SENSORES QUÍMICOS	17
1.2	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	18
1.3	ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR	19
1.4	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	21
1.5	VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL	23
1.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	24
1.7	PARACETAMOL E CAFEÍNA	35
1.8	ÁCIDO ÚRICO E DOPAMINA.....	37
2	OBJETIVOS	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	41
3.2	PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	41
3.2.1	Procedimentos de limpeza dos eletrodos	41
3.2.2	Preparo da solução contendo íons Au³⁺	42
3.2.3	Modificação da superfície do FTO	42
3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	43
3.4	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	43
3.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	44
3.6	VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	46
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	49
4.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	52
4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	59
4.5	UTILIZAÇÃO DO FTO-100 COMO SENSOR ELETROQUÍMICO	75
4.5.1	Determinação de cafeína	76
4.5.2	Determinação de paracetamol	78
4.5.3	Determinação conjunta de paracetamol e cafeína	81
4.5.3.1	<i>Adições simultâneas de paracetamol e cafeína</i>	81
4.5.3.2	<i>Determinação de paracetamol na presença de cafeína como interferente</i> ...	83

4.5.3.3	<i>Determinação de cafeína na presença de paracetamol como interferente...</i>	85
4.5.4	Determinação de paracetamol e cafeína utilizando eletrodo de ouro....	86
4.5.5	Determinações de ácido úrico e dopamina independentemente	90
4.5.6	Determinação conjunta de ácido úrico e dopamina	91
4.5.7	Determinação de ácido úrico e dopamina utilizando FTO e ouro	95
5	CONCLUSÕES.....	101
	REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

O uso de técnicas eletroquímicas no desenvolvimento de métodos de preparação de novos materiais, caracterização e quantificação de espécies químicas tem sido frequentemente abordado na literatura especializada. A modificação de eletrodos com esse mesmo fim é um dos focos deste trabalho, em que o vidro recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (conhecido como *FTO*, do inglês *fluorine-doped tin-oxide*) é o material de partida. A modificação é feita por técnica de voltametria cíclica e a caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A possibilidade de uso do material produzido como sensor eletroquímico é testada utilizando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial.

Nas próximas sessões deste capítulo serão apresentados conceitos relevantes e uma revisão da literatura científica que incluam os materiais e técnicas em estudo neste trabalho.

1.1 SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos são aparatos utilizados para medidas diretas de uma determinada espécie em um meio de interesse; são dispositivos que geram dados e informações “*in situ*” e em tempo real.¹ É um dos grandes desafios o desenvolvimento de sensores que apresentem respostas contínuas e reversíveis frente a uma dada espécie química, sem perturbar a amostra. Sensores eletroquímicos são aqueles nos quais os transdutores de sinal medido (a concentração de uma espécie, por exemplo) são eletrodos. Atualmente, dispositivos eletroquímicos têm ocupado uma posição de destaque entre os diversos tipos de sensores disponíveis. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos apresenta vantagens, por serem as técnicas eletroquímicas mais rápidas, de baixo custo, tão sensíveis quanto outras técnicas analíticas (CLAE, por exemplo);² permitem medição

direta na amostra, em alguns casos, sem necessidade de pré-tratamentos da mesma como purificação, concentração, separação.³

1.2 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A modificação de eletrodos se dá quando espécies quimicamente ativas são imobilizadas em suas superfícies, tendo como objetivo estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. Essa modificação visa obter e controlar a reatividade e/ou seletividade do eletrodo quimicamente modificado (EQM),⁴ pois a obtenção da informação analítica depende da capacidade da superfície modificada em reconhecer seletivamente a espécie de interesse.

Além da seletividade, busca-se por EQMs que apresentem boa sensibilidade, estabilidade, precisão, portabilidade, facilidade de uso, possibilidade de automatização e miniaturização. Para que os sensores eletroquímicos atinjam o nível comercial, é essencial que sejam de baixo custo e robustos; eletrodos sólidos são os mais práticos para fins comerciais.⁵ Os sensores feitos a partir de EQMs devem apresentar características específicas para o método e espécies químicas que se quer identificar, seja na área da medicina clínica, das análises bioquímicas, da agricultura, ambiental e industrial ou nas áreas de eletrocatalise, eletrossíntese orgânica e inorgânica ou em estudos cinéticos de transferência de elétrons.⁶

Alguns dos eletrodos base usados e descritos na literatura são os de ouro, platina, pasta de carbono, carbono vítreo, óxido de estanho dopado com flúor (*FTO*) e outros, ilustrados na Figura 1.

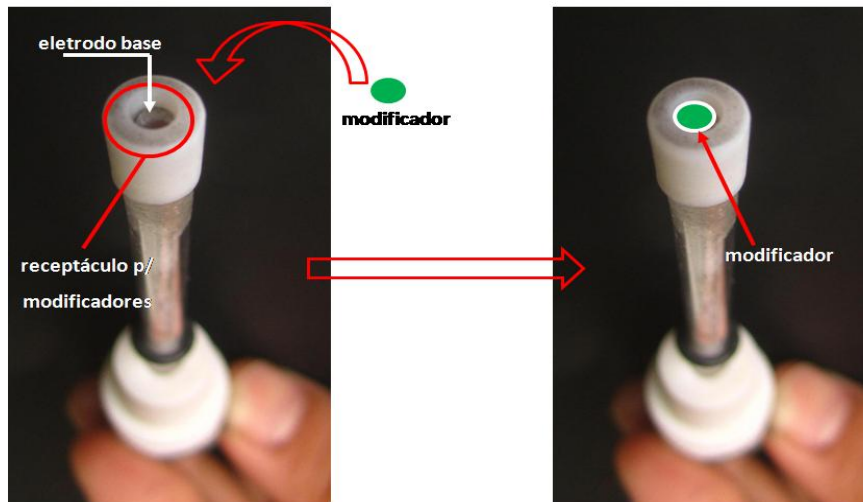
Figura 1 – Eletrodos de carbono vítreo, platina, ouro e *FTO*, respectivamente.



Fonte: Do autor.

A modificação dos eletrodos se dá na superfície exposta ao meio reacional de interesse. A Figura 2 ilustra a preparação de um eletrodo base com superfície modificada.

Figura 2 – Preparação de eletrodo quimicamente modificado.



Fonte: Do autor.

Neste trabalho, fez-se a modificação das superfícies de eletrodos de *FTO* por eletrodeposição de nanopartículas de ouro. Devido às propriedades físicas e químicas características dos materiais nanoparticulados, esses tem se mostrado de uso interessante na eletroanalítica. Eletrodos preparados com nanopartículas de metais nobres geralmente apresentam elevada atividade eletrocatalítica.^{7,8}

1.3 ÓXIDO DE ESTANHO DOPADO COM FLÚOR

Os óxidos condutores transparentes (OCT) como SnO_2 , In_2O_3 , CdSnO_4 , CdO e ZnO estão se tornando cada vez mais importantes em componentes essenciais para uma variada gama de filmes finos, utilizados em aplicações como janelas inteligentes, células solares, diodos emissores de luz (*LED*), telas sensíveis ao toque (*touch-screen*), sensores sólidos para detecção de gases, dentre outros. Isso é devido, principalmente, à coexistência da transparência à luz visível e à alta condutividade, comparável à dos metais.⁹

O semicondutor óxido de estanho, SnO_2 , tem um intervalo de energia de banda (*bandgap*, separação entre a banda de valência e a primeira banda desocupada) de 2,8 a 4,2 eV, com baixa resistividade ($\sim 10^{-3}$ ohm.cm) e alta transparência (~ 90 %) na região visível. As propriedades ópticas, elétricas e estruturais desse composto o tornaram muito interessante para diversos tipos de aplicações em dispositivos opto-eletrônicos, sensores de gás, coletores de energia solar, dentre outros. Além disso, os filmes de SnO_2 apresentam boa estabilidade química e mecânica.¹⁰ O uso deste óxido como sensor de gases é o mais importante. Porém, seu uso como eletrodo imerso em soluções aquosas para determinar, eletroquimicamente, compostos de interesse nutricional, biológico ou farmacêutico tem sido explorado. O material empregado como substrato eletródico para esses fins deve apresentar grande área superficial e boa condutividade elétrica, boas propriedades eletrocatalíticas, estabilidade mecânica, alta seletividade, disponibilidade, baixo custo, além de ser atóxico. O *FTO* tem sido estudado justamente por preencher praticamente todos esses requisitos.^{11,12}

O óxido de estanho é transparente e condutivo mesmo sem ser dopado. A condutividade é devida a uma não-estequiometria intrínseca, criada pelas vacâncias de oxigênio e pelo estanho intersticial na estrutura do óxido. Apesar disso, para melhorar a condutividade, os óxidos de estanho são geralmente dopados, seja com antimônio ou flúor como substitutos; o antimônio substitui o estanho e o flúor substitui o oxigênio. Devido às diferenças no estado de valência e na configuração do orbital híbrido, em ambos os casos um elétron é liberado se um dos dois átomos dopantes estiver presente. Ainda assim, o flúor é normalmente preferido porque, em altas concentrações, uma redução na mobilidade e diminuição na transparência tem sido observadas para filmes dopados com antimônio. Por essas razões o *FTO* é largamente utilizado; apresenta resistividade na ordem de $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$.

Quando comparado, por exemplo, ao óxido de estanho dopado com índio (ITO), o *FTO* apresenta vantagens como menor custo, maior resistência química e alta disponibilidade de matéria-prima. Além disso, os ITO apresentam queda da condutividade elétrica após o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio durante a fabricação de células solares; isso não ocorre com *FTO* e por isso parece ser mais viável economicamente, sendo assim um material com maior potencial para atuar como eletrodo base.¹³

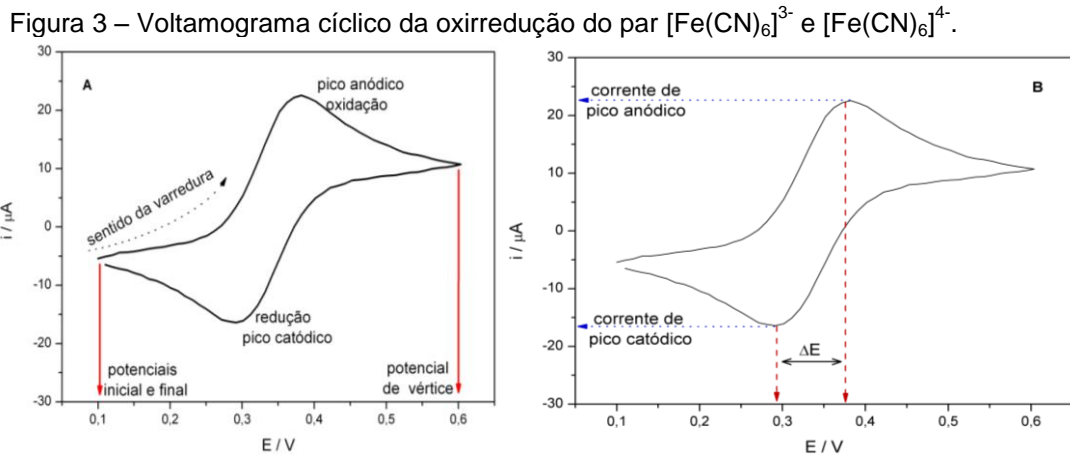
Além de todas essas características, os filmes de *FTO* se aderem fortemente ao vidro. As técnicas utilizadas para fabricação de eletrodos de *FTO* suportados sobre vidro são: revestimento por imersão (*dipcoating*), evaporação, pulverização reativa, deposição química de vapor e pirólise. Os filmes apresentam elevada área superficial, característica essencial no seu uso como sensores eletroquímicos.¹⁴ A área superficial é importante por vários motivos; um deles é que a rugosidade da superfície está diretamente relacionada à área e, conseqüentemente, à capacidade de adesão de uma superfície modificadora também. Isto é, superfícies com grande área apresentam maior rugosidade e um filme formado sobre essa superfície tem mais pontos onde pode se ligar, aderindo-se mais fortemente. Além disso, nas reações eletroquímicas com transferência de elétrons, quanto maior for a área superficial de um eletrodo, maior será o número de sítios eletroativos, aumentando a velocidade dos fenômenos redox.¹⁵

1.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) tem sido empregada como técnica eletroanalítica para detecção e quantificação de espécies de interesse: fármacos, contaminantes, metabólitos, dentre outras. Além dessa possibilidade, é também útil quando se deseja modificar a superfície de um eletrodo, fazendo a redução ou oxidação do mesmo ou ainda, promovendo a eletrodeposição de alguma espécie eletroativa em solução sobre o eletrodo de trabalho.¹⁶

O fundamento da técnica¹⁷ consiste em se escolher um intervalo de potenciais, aplicando uma rampa de potencial na forma de varreduras, isto é, aumentando ou diminuindo gradativamente o potencial, a uma taxa constante pré-determinada. A varredura de potencial é feita em ambos os sentidos, ditos anódico e catódico, do potencial inicial ao potencial de vértice e deste para o final. A corrente elétrica é constantemente medida, de onde surgem as curvas ciclovoltagemétricas ou voltamogramas, que mostram a variação da corrente (i , em Ampère) em função do potencial (E , em Volt). Um exemplo de voltamograma e algumas informações úteis que podem ser retiradas do mesmo é apresentado na Figura 3, em que foi feita a

voltametria cíclica de uma solução aquosa contendo íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, utilizando o *FTO* como eletrodo de trabalho. Os potenciais inicial e final escolhidos foram de 0,1 V e o potencial de vértice, 0,6 V. A velocidade de varredura foi de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e hexacianoferrato 1.10⁻³ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À medida que o potencial varia sobre o eletrodo de trabalho (em comparação a um eletrodo de referência), podem ocorrer reações de transferência de elétrons em sua superfície, gerando um aumento da densidade de corrente que, conseqüentemente, atingem um máximo ou formam um pico no voltamograma. Cabe ao analista interpretar, com base na escolha do intervalo de potenciais, se as reações ocorreram no sentido anódico ou catódico do ciclo, representando, respectivamente, reações de oxidação ou redução.

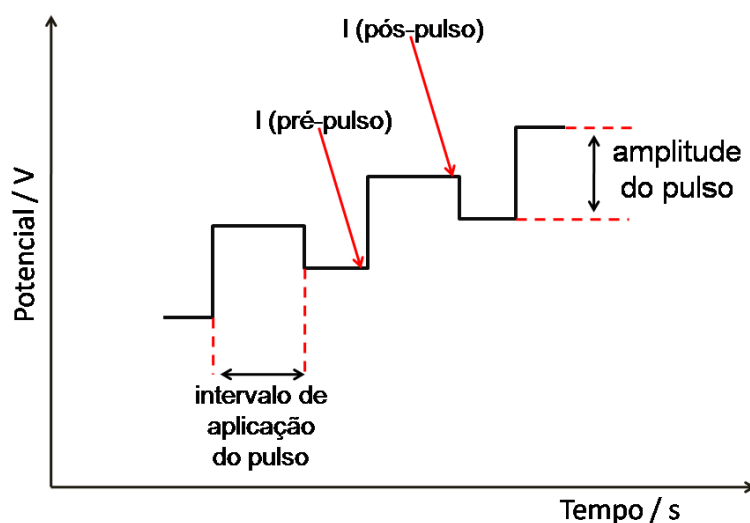
A velocidade de varredura influencia na forma final do voltamograma; de um modo geral, quanto maior a velocidade, maiores as correntes de pico. A separação entre os picos, ΔE , é um indicativo da reversibilidade da reação de oxirredução. Valores baixos de ΔE (< 59 mV por elétron) revelam que a transferência de elétrons no eletrodo é rápida o suficiente para manter o sistema em equilíbrio; o processo limitador da corrente medida é, nesse caso, a difusão das espécies eletroativas desde o seio da solução até o sítio de oxidação ou redução no eletrodo. Nem sempre são observados os dois picos em um voltamograma. Pode ocorrer um fenômeno irreversível, de tal forma que uma espécie após ter sido oxidada, não retorna à sua forma reduzida, ou *vice-versa*. Pode ainda ocorrer a formação de uma espécie não eletroativa ou ativa em outra faixa de potencial.

Neste trabalho, o interesse na voltametria cíclica se concentra na capacidade de eletrodeposição de ouro sobre eletrodos de *FTO*. A escolha por essa técnica está relacionada com sua reprodutibilidade, controle das condições experimentais, do número de ciclos de eletrodeposição e pelas características do varrimento de potencial, de forma que a superfície fica mais adequada para a deposição do ouro e a nucleação de partículas se dá uniformemente.¹⁸⁻²²

1.5 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Nas técnicas voltamétricas, de um modo geral, a transferência de elétrons ocorre quando a espécie eletroativa se aproxima suficientemente da superfície do eletrodo; nessa região forma-se um acúmulo de cargas tanto no eletrodo quanto com íons da solução, de maneira organizada, formando uma estrutura conhecida como dupla camada elétrica, DCE. A reação pode ocorrer tanto na região mais externa quanto na interna, dependendo da ocorrência ou não da adsorção da espécie na superfície do eletrodo.^{16,23} A corrente elétrica observada nas reações de oxirredução é denominada “faradaica” e é proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução; esta é graficamente observável na formação dos picos de oxidação e/ou redução (Figura 3). O acúmulo de cargas da própria dupla camada elétrica também gera uma corrente, chamada de capacitiva. Em muitos casos, a corrente capacitiva pode ser tão alta que chega a encobrir os picos de interesse de uma determinada espécie. Para minimizar esse problema foram desenvolvidas as técnicas voltamétricas pulsadas. Resumidamente, são aplicados pulsos de potencial de amplitude fixa e um degrau crescente de potenciais. A medição da corrente é obtida imediatamente antes da aplicação e ao final do pulso; a primeira corrente é predominantemente capacitiva e a segunda, faradaica, podendo conter “resíduos” da corrente capacitiva. Por fim, essas duas correntes são subtraídas, de forma que o resultado apresentado leva em consideração, majoritariamente, as correntes faradaicas geradas ao longo do processo.^{23,24} A Figura 4 ilustra a aplicação do pulso e as leituras de corrente.

Figura 4 – Representação dos pulsos de potencial e das correntes na VPD.



Fonte: Do autor.

Com a perturbação da dupla camada elétrica, após a aplicação do pulso, a corrente capacitiva diminui de forma bem mais rápida que a faradaica. Dessa forma, espera-se um intervalo de tempo apropriado para se fazer a segunda medida de corrente, para que a corrente capacitiva tenha chegado ao mínimo obtido por essa técnica, diminuindo as correntes de fundo. Com essa metodologia tem-se conseguido quantificar espécies em concentrações muito baixas, da ordem nanomolar (nmol.L^{-1}).²⁵⁻²⁷

Devido às suas características, neste trabalho a VPD foi utilizada para quantificação de paracetamol, cafeína, ácido úrico e dopamina, todos em meio aquoso.

1.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Algumas informações importantes a respeito das características condutivas de um dado material, como sua resistência, capacitância e ocorrência de processos difusionais em sua superfície, podem ser obtidas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica.^{28,29} A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é de grande utilidade no estudo das variações ocorridas em eletrodos modificados,

principalmente no que se refere às suas propriedades de interface. Tem sido mostrado que essa técnica é efetiva para se fazer um monitoramento das modificações sobre um eletrodo, permitindo o entendimento das transformações químicas e demais processos associados à superfície condutora.^{30,31}

Nas técnicas eletroquímicas em que há a imposição de um potencial (seja esse pulsado ou de varredura), o eletrodo é levado a uma condição fora do equilíbrio e a resposta observada é de um sinal transiente. Na espectroscopia de impedância de corrente alternada, a perturbação é causada por um sinal de magnitude baixa e a resposta do sistema é obtida em estado de equilíbrio; isso somente ocorre quando a magnitude da perturbação é inferior a 25 mV. Devido a essa condição, algumas vantagens são obtidas com essa técnica, destacando-se.³²

- a) capacidade de se fazer medidas de alta precisão, uma vez que a resposta se dá em equilíbrio e pode ser tratada estatisticamente;
- b) possibilidade de tratamento matemático das respostas de potencial e de corrente por linearização;
- c) realização de medidas em um amplo espectro de frequências, de $1 \cdot 10^{-3}$ Hz a $1 \cdot 10^6$ Hz (que pode ser entendido também como uma larga escala de tempo, de 1 μ s a 1000 s).

Devido à sua alta precisão, a técnica de impedância tem sido frequentemente utilizada na determinação de parâmetros de transferência de carga heterogênea e no estudo estrutural da dupla camada elétrica.

A EIE é, provavelmente, a técnica não destrutiva mais popular para a determinação da rugosidade de uma superfície. Essa medida pode ser obtida comparativamente, considerando-se as diferenças entre as capacitâncias da dupla camada elétrica de um eletrodo reconhecidamente liso e o eletrodo rugoso em questão.³³ A impedância de eletrodos quimicamente modificados depende do potencial das interfaces superficiais e das propriedades dielétricas e condutivas de cada uma de suas camadas. Uma larga faixa de frequências é utilizada na EIE, tendo como principal vantagem o estudo de processos diferentes que ocorram em janelas de tempo características.

Cada um dos processos passíveis de ocorrer, como a transferência de elétrons, adsorção, difusão, formação da dupla camada elétrica, dentre outros, contribuem, predominantemente, em domínios de frequências diferentes entre si.³⁴ A aplicação do potencial em uma variada gama de frequências permite reconhecer

cada um dos processos supracitados. Nas outras técnicas eletroquímicas, a resposta total é considerada a soma simultânea de todas as respostas obtidas em cada um desses fenômenos.²⁸

Fisicamente, a impedância é uma forma generalizada de resistência;²⁹ pode ser entendida como o impedimento à passagem de corrente elétrica através de um elemento qualquer de um circuito elétrico. Inclui-se nessa definição, a resistência pura de um resistor, que é representada por R e sua unidade padrão o Ohm, Ω . Os capacitores em circuitos de corrente alternada também apresentam impedância, cujo nome específico é reatância capacitiva, X_C , que é dada por:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad \text{Equação 1}$$

O termo ωC na equação 1 é o produto da frequência angular de oscilação do sinal da perturbação ($\omega = 2\pi.f$), pela capacitância, C .

Além da resistência e da reatância, a impedância também engloba a indutância, porém em sistemas eletroquímicos, essa só ocorre em frequências superiores a 1 MHz. A frequência máxima de oscilação conseguida tecnicamente com o potenciostato e o *software* utilizados neste estudo é justamente de 1 MHz e, devido às limitações instrumentais, as indutâncias não serão aqui tratadas.

O princípio da técnica de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial senoidal, de corrente alternada, e na leitura da corrente gerada pela perturbação aplicada em cada uma das frequências utilizadas.³⁵ Como mostrado adiante na equação 5, a relação entre o potencial e a corrente gera a impedância elétrica. A perturbação senoidal de potencial deve ser de pequena amplitude (entre 5 e 10 mV), evitando a modificação da superfície em estudo, podendo ser aplicada em sistemas em equilíbrio e, ainda, garantindo a linearidade das relações matemáticas envolvidas. O potencial senoidal é descrito pela equação 2:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 2}$$

em que E_0 é a amplitude máxima do potencial aplicado. Em resposta à perturbação surge uma corrente elétrica alternada, I , expressa na equação 3. A corrente gerada

pode estar atrasada em relação ao potencial justificando, então, a necessidade de um termo que represente essa defasagem, o ângulo de fase, ϕ , nessa equação:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Equação 3}$$

A lei de Ohm para circuitos de corrente contínua postula que a resistência elétrica é a relação entre o potencial e a corrente (Eq. 4):

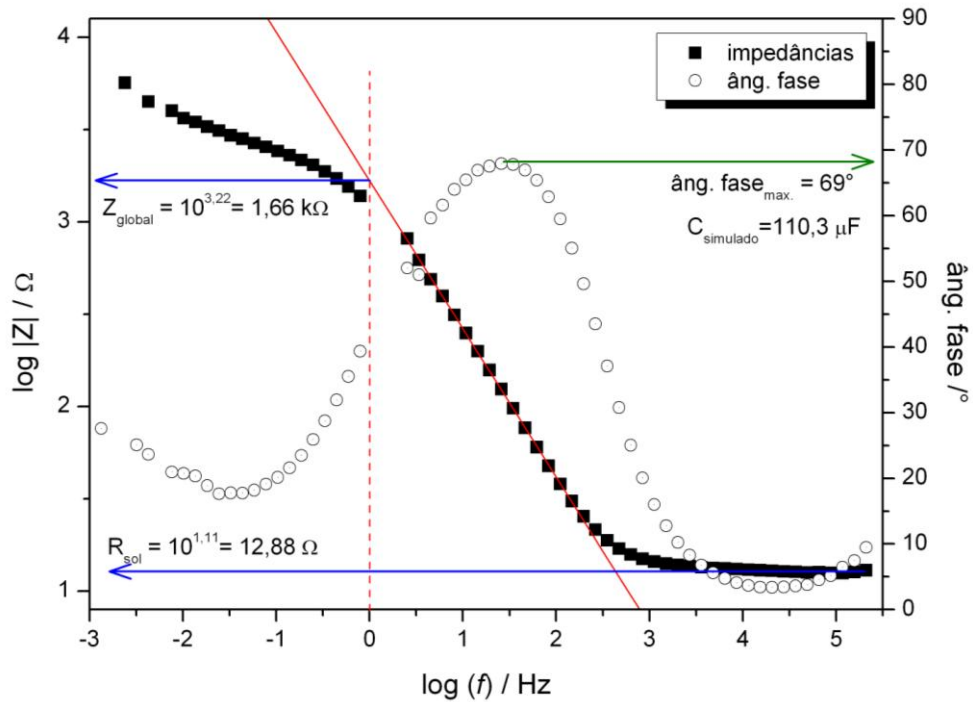
$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Equação 4}$$

Analogamente, para circuitos de corrente alternada, em que a soma de todas as resistências (resistiva, capacitiva e indutiva) é expressa pela impedância Z , e tanto o potencial quanto a corrente dependem da frequência angular de oscilação, pode-se escrever a lei de Ohm na forma da equação 5, que é a substituição de E e I na equação 4 pelas definições dadas nas equações 2 e 3:

$$Z = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad \text{Equação 5}$$

Uma das formas de apresentação dos resultados de EIE é através dos diagramas de Bode, em que um dos eixos ordenados contém valores dos módulos da impedância, $\log|Z|$, em *ohm* e, o outro, *ângulo de fase*, em graus, ambos em função do logaritmo da frequência de oscilação do potencial senoidal, " $\log(f)$ ". Através desses diagramas é possível reconhecer comportamentos capacitivos e/ou resistivos dos eletrodos, observando a forma global das curvas de defasagens. Também se pode determinar a resistência da solução, tomando-se em conta os valores iniciais dos módulos das impedâncias. A impedância global de um dado eletrodo é obtida pela interseção da reta de inclinação -1 com o eixo das abscissas (usualmente, $x = 0$, isto é, $\log(f) = 0$ e $f = 1$ Hz.). A Figura 5 ilustra alguns dos parâmetros obtidos com o diagrama de Bode.

Figura 5 – Diagrama de Bode para um eletrodo de FTO modificado.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte H_2SO_4 0,2 mol.L⁻¹.

Para auxiliar no entendimento dos diagramas e sua interpretação, princípios básicos da teoria de circuitos elétricos são apresentados a seguir.

Aplicando lei de Ohm em circuitos simples, como o representado por um resistor,

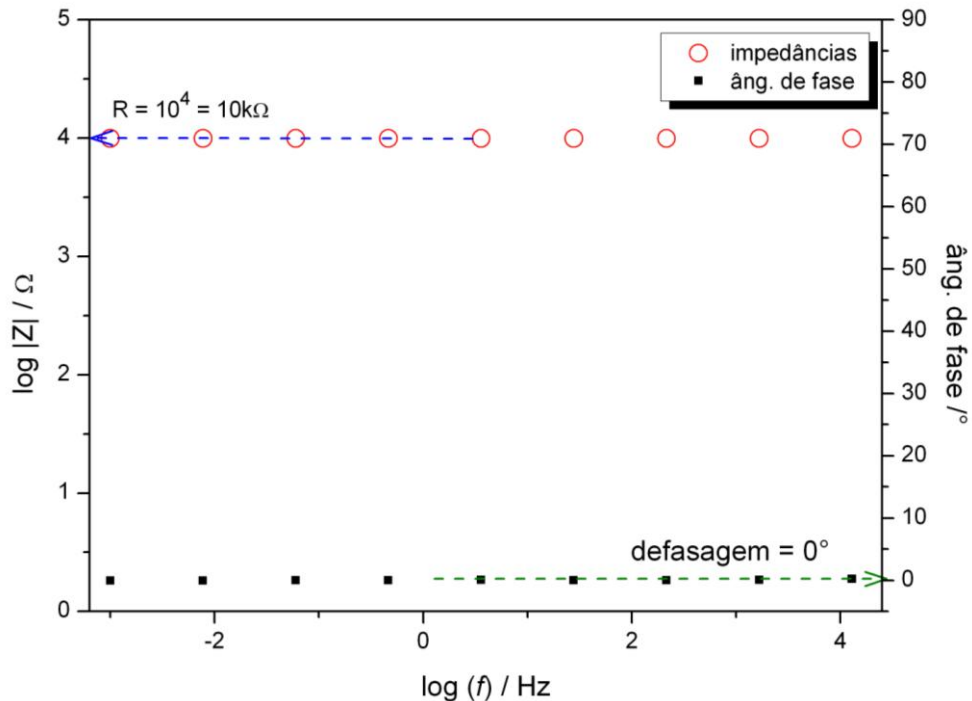
$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{R} \quad \text{Equação 6}$$

Nota-se que a corrente é proporcional ao potencial, de modo que não há defasagem, ou seja, $\phi = 0^\circ$, para qualquer valor de frequência (ω). Para se calcular a impedância nesse caso, aplica-se a equação 6 na equação 5, obtendo-se

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E}{E/R} = R \quad \text{Equação 7}$$

Ou seja, a impedância é numericamente igual à resistência, independentemente da frequência. O diagrama de Bode obtido para essa condição está representado na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de Bode para um resistor puro.



Fonte: Do autor.

Observando a Figura 6, para um sistema puramente resistivo, cuja resistência vale $10 \text{ k}\Omega$, nota-se que a impedância do sistema se mantém constante em $\log|Z| = 4$, isto é, $Z = 10^4 \Omega$, que é o mesmo valor de resistência utilizada. Pode-se inferir, então, que em uma condição tal que predomine a característica resistiva, a impedância tende a se manter constante no espectro de frequências. Além disso, nesse mesmo diagrama, nota-se que não há defasagem entre o potencial aplicada e a corrente medida.

Considerando agora um capacitor, a corrente que o percorre é descrita pela relação entre a capacitância e a variação do potencial no tempo (Eq. 8),

$$I = C \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Substituindo, na equação 8, a definição do potencial E e derivando em relação ao tempo, obtém-se:

$$I = C \left(\frac{d(E_0 \sin(\omega t))}{dt} \right) = C (E_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)) \quad \text{Equação 9}$$

Reagrupando os termos da equação 9 e aplicando a relação trigonométrica entre seno e cosseno,

$$I = \omega C \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) = \omega C \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad \text{Equação 10}$$

Lembrando-se que a reatância capacitiva é dada por $X_C = (1/\omega C)$, a relação entre a corrente e o potencial em um capacitor é, finalmente, descrita pela equação 11:

$$I = \frac{1}{X_C} E_0 \text{sen}(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad \text{Equação 11}$$

Fica explicitada, dessa forma, a defasagem de 90° ($\pi/2$) entre corrente e potencial em capacitores puros.

A fim de se simplificar os cálculos de impedância, costuma-se utilizar a notação no plano complexo.³⁶ Os componentes na abscissa são reais e no eixo ordenado, imaginários e, por isso, devem ser multiplicados por $j = \sqrt{-1}$. O termo “imaginário” reflete apenas as características do tratamento matemático que é feito; a “impedância imaginária” é real e pode ser medida; geralmente está associada à reatância capacitiva: $1/\omega C$. A impedância total é dada pela soma das partes real e imaginária:

$$Z = Z_{real} + jZ_{im} \quad \text{Equação 12}$$

Na análise de circuitos, convencionou-se colocar a representação da corrente, I , no eixo real e, assim, o potencial fica no eixo imaginário, sendo expresso como:

$$E = -jX_C I \quad \text{Equação 13}$$

Considerando um circuito do tipo RC em série, o potencial total é a soma dos potenciais no resistor e no capacitor, $E = E_R + E_C$, que pode ser reescrita:

$$E = IR + I(-jX_C)$$

$$E = I \cdot (R - jX_C)$$

$$E = I \cdot Z$$

Equação 14

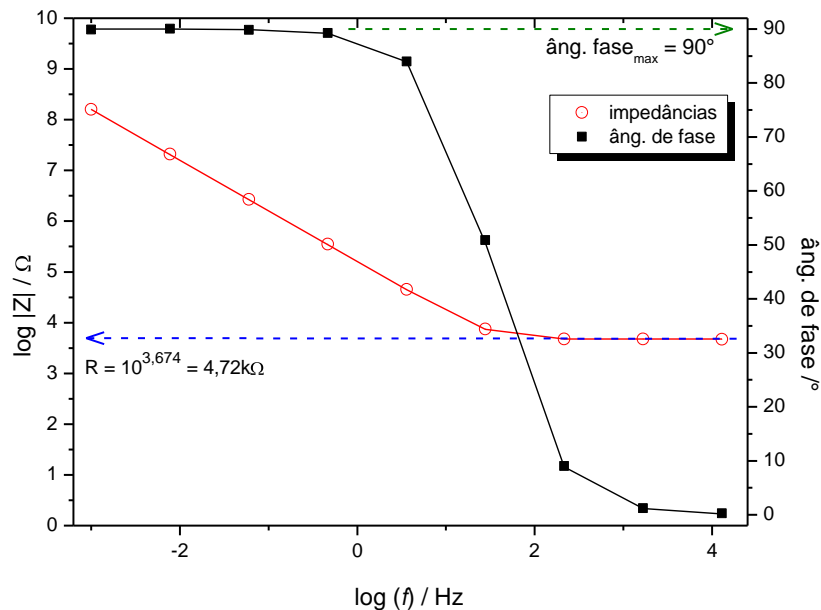
O módulo da impedância, nesse caso, é dado por:

$$|Z| = (R^2 + X_C^2)^{1/2}$$

Equação 15

Utilizando a célula *Dummy*, foi feito o diagrama de Bode para uma associação em série de resistor e capacitor, demonstrado na Figura 7. O circuito elétrico é do tipo $[R_1R_2C_1]$, cujos valores são: $R_1=100 \Omega$; $R_2=5 \text{ k}\Omega$ e $C_1=1 \mu\text{F}$; como demonstrado na equação 6, os resistores não provocam defasagem na corrente.

Figura 7 – Diagrama de Bode para um circuito RC em série.



Fonte: Do autor.

Quando em um sistema predomina a característica capacitiva, como esse (Figura 7), a impedância em altas frequências é equivalente à resistência associada em série ao capacitor. Em uma montagem eletroquímica, essa é a resistência própria da solução eletrolítica. Outro ponto em destaque nos sistemas capacitivos é a defasagem, que atinge 90° em médias frequências e se mantém até as mais baixas (lembrando que quando são feitas as medidas de impedância, o espectro é gerado a partir das frequências maiores em sentido às menores).

A impedância aumenta com a diminuição da frequência de oscilação do sinal aplicado; esse fato é também associado, em modelos eletroquímicos, à formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução; quanto mais bem formada for, maior será a reatância capacitiva produzida.

Quando resistor e capacitor estão associados em paralelo, a corrente total é a soma das correntes que passam por cada um dos elementos, de acordo com a lei de Kirchhoff. A corrente total pode ser matematicamente expressa pelo vetor I_T :

$$I_T = I_R + I_C = \frac{E_0}{R} \text{sen}(\omega t) + \frac{E_0}{X_C} \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad \text{Equação 17}$$

A soma vetorial das correntes resistivas e reativas fornece o módulo da corrente total e, a partir desse valor, obtém-se a magnitude da impedância total:

$$|I_T| = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} = E \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 18}$$

Da equação 18 e da lei de Ohm ($E = R.I$ ou analogamente, $E = Z.I$) tem-se que

$$|Z| = \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{-1/2} \quad \text{Equação 19}$$

Um outro tratamento matemático do vetor de corrente (Eq. 17), dividindo todos os termos da equação pelo potencial, leva à equação

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1+j\omega CR}{R} \quad \text{Equação 20}$$

Para se separarem as partes real e imaginária da equação 20, faz-se a multiplicação por $\frac{(1-j\omega CR)}{(1-j\omega CR)}$,

$$\frac{1}{Z} = \frac{1+j\omega CR}{R} \cdot \frac{(1-j\omega CR)}{(1-j\omega CR)} = \frac{1+(\omega CR)^2}{R(1-j\omega C)} \quad \text{Equação 21}$$

Rearranjando a equação 21,

$$Z = \frac{R(1-j\omega C)}{1+(\omega CR)^2} = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR}{1+(\omega CR)^2} \quad \text{Equação 22}$$

donde se destacam os termos

$$Z_{real} = \frac{R}{1+(\omega CR)^2} \quad \text{e} \quad Z_{im} = \frac{-\omega CR}{1+(\omega CR)^2}.$$

Uma das formas de interpretação dos resultados envolve a simulação de um circuito elétrico equivalente, composto por elementos comuns como capacitores e resistores. Os parâmetros elétricos são determinados a partir de ajustes das curvas simuladas nas medidas de impedância dependentes da frequência.^{37,38} O circuito equivalente descreve a distribuição do potencial em todo o sistema eletroquímico, devendo, portanto, haver uma correlação realística entre o modelo físico e o circuito proposto. A partir disso, valores numéricos obtidos para cada um dos elementos do circuito podem ser relacionados com propriedades físicas e/ou químicas das espécies em estudo.

Ao se fazer simulações de circuitos elétricos equivalentes, opta-se por utilizar em substituição ao capacitor, um elemento de fase constante (EFC) em que a falta de linearidade ou a representação de heterogeneidades (rugosidades ou defeitos) é feita pelo parâmetro α mostrado na equação 23, que expressa a impedância (Z) em função da frequência.^{37,39}

$$Z_{EFC} = K \cdot f^\alpha \quad \text{Equação 23}$$

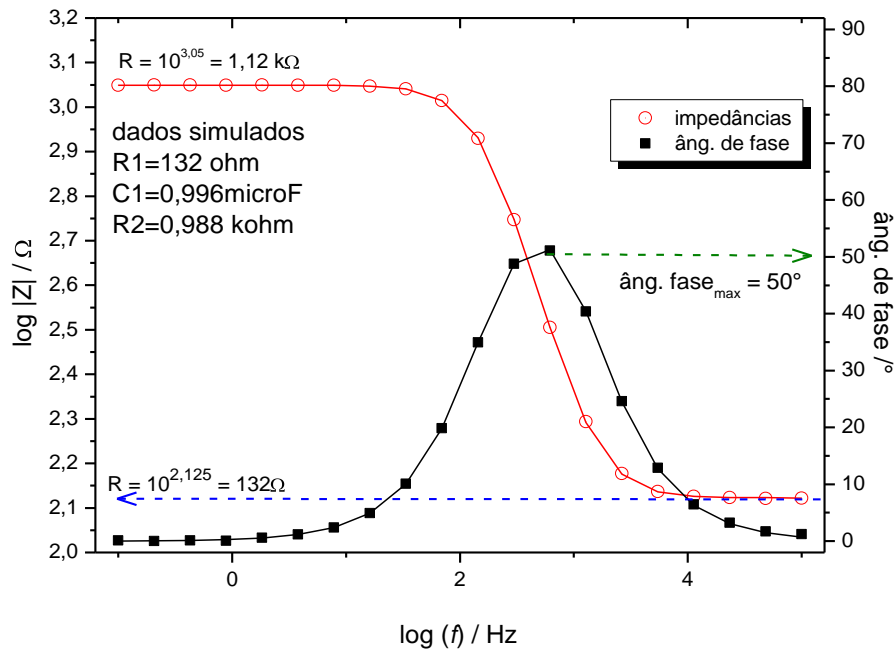
Para o caso puramente resistivo ideal, $\alpha = 0$ e $K = R$, de forma que $Z_{EFC} = R$. Para circuitos capacitivos ideais, $\alpha = 1$ e $K = 1/C$, de forma que:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{C} \cdot f \quad \text{Equação 24}$$

De acordo com a equação 24, a impedância para uma dada frequência é inversamente proporcional à capacitância.

Quando se associam paralelamente um capacitor e um resistor, o diagrama de Bode tem a forma tal qual apresentada na Figura 8, em que os pontos representam dados experimentais e as linhas cheias são proveniente de simulações de circuitos elétricos.

Figura 8 – Diagrama de Bode para um circuito RC paralelo associado em série à uma resistência.



Fonte: Do autor.

O circuito elétrico correspondente é do tipo $[R_1(R_2C_1)]$, em que o conjunto (R_2C_1) em paralelo está associado em série ao R_1 . Os valores são: $R_1=100 \Omega$; $R_2=1 \text{ k}\Omega$ e $C_1=1 \mu\text{F}$. Nota-se que em altas frequências a defasagem é zero ($\phi = 0^\circ$), demonstrando que o sistema se comporta como um resistor puro; o valor da impedância, nessa condição, é correspondente ao valor de R_1 , que simboliza a resistência da solução eletrolítica. Nas frequências mais baixas, o valor calculado para $|Z|$ indica o valor da resistência associada paralelamente ao capacitor; em um sistema químico, esse valor é o da resistência interna da dupla camada elétrica. Pela curva de defasagem, percebe-se o ângulo máximo em torno de 45° , indicando comportamento intermediário entre o que se considera puramente resistivo (0°) e puramente capacitivo (90°). Quimicamente, associa-se a ocorrência de processos difusionais das espécies eletroativas.

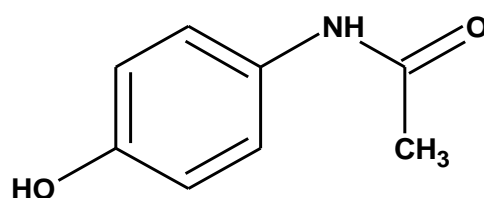
Além das observações destacadas, é importante sempre relacionar a ocorrência de qualquer dos processos (formação da dupla camada, difusão, cinética de transferência de elétrons) com o domínio temporal: fenômenos mais lentos, como os difusionais, ocorrem em faixas de frequências mais baixas; processos rápidos, como a transferência de elétrons, em domínios de frequências altas.

A intenção desse estudo de impedâncias e das outras técnicas utilizadas foi a de se caracterizar a superfície modificada dos eletrodos de *FTO*, uma vez que não foram encontrados, na literatura especializada, relatos de deposição direta sobre o material de partida, sem a utilização de matrizes poliméricas. Dessa forma, o trabalho aqui desenvolvido se mostra inovador.

1.7 PARACETAMOL E CAFEÍNA

Entre os analgésicos e antitérmicos de uso comum encontra-se o paracetamol, ou *N-acetil-p-aminofenol*, cuja estrutura química é mostrada na Figura 9. Esse medicamento tem sido utilizado no controle da febre, redução de dores de cabeça, dores musculares, entre outras dores, como alternativa para pacientes com sensibilidade à aspirina.^{20,40} É um dos medicamentos mais vendidos no mundo e seu uso terapêutico tem se ampliado, tornando-se cada vez mais necessária sua determinação e quantificação em formulações farmacêuticas.⁴¹

Figura 9 – Estrutura química do paracetamol.



Fonte: Do autor.

Na literatura científica, diversas formas de determinação do paracetamol tem sido descritas, como os métodos cromatográficos,⁴²⁻⁴⁴ espectrofométricos^{45,46} e eletroquímicos.⁴⁷⁻⁴⁹ As técnicas eletroquímicas têm sido utilizadas por se mostrarem vantajosas em alguns aspectos: alta sensibilidade (baixos limites de detecção),

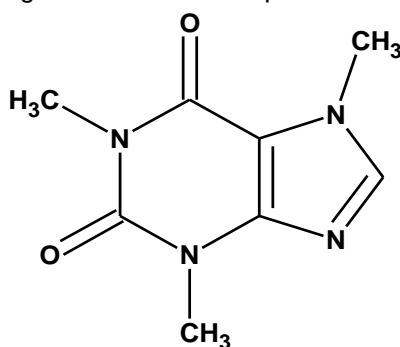
seletividade (possibilidade de se medir um analito de interesse mesmo na presença de interferentes), a não necessidade do preparo da amostra (pré-concentração, separação), rapidez e baixo custo.

Dentre os trabalhos que utilizam as técnicas voltamétricas para determinação de paracetamol, os eletrodos mais comumente empregados são os de carbono vítreo e os de diamante dopado com boro. Na maioria dos casos esses eletrodos são modificados, seguindo um procedimento comum entre eles que envolve o recobrimento da superfície ativa do eletrodo base com uma matriz polimérica e sobre essa matriz são incorporadas espécies modificadoras (nanopartículas de ouro, de prata, complexos de metais de transição, nanotubos de carbono, dentre outras).^{20,27,50-55}

O uso do *FTO* modificado também segue a metodologia da deposição de uma matriz polimérica para posterior adição de agentes transportadores de carga. Nesse trabalho foi feita a modificação direta da superfície do *FTO*, excluindo a adição da matriz e incorporando partículas metálicas de ouro por eletrodeposição. A determinação do paracetamol nesse trabalho é feita como uma forma de testar a capacidade do novo eletrodo produzido em detectá-lo, na presença ou ausência do interferente cafeína.

A cafeína ou *1,3,7-trimetil-xantina*, cuja estrutura está representada na Figura 10, é um alcalóide natural encontrado em diversos alimentos e bebidas, tais como chocolates, chás, café, refrigerantes e bebidas energéticas.⁵⁶ Em humanos, age como estimulante psicoativo, atuando no sistema nervoso central (SNC) de forma a manter o estado de alerta. É considerada a substância psicoativa de maior consumo mundial, de forma que sua quantificação em alimentos e em medicamentos se faz de grande importância. Também é diurética, estimulante cardíaco e aumenta a secreção gástrica.^{57,58}

Figura 10 – Estrutura química da cafeína.



Fonte: Do autor.

Além de ser encontrada em alimentos, a cafeína é adicionada nas formulações de alguns medicamentos analgésicos. A combinação de paracetamol e cafeína em medicamentos para tratamento de dores em geral é bastante comum, porém o consumo excessivo dessa associação pode causar vômitos, danos hepáticos, hipertensão, taquicardia, entre outros efeitos colaterais. Praticantes de esportes do tipo enduro de alto desempenho fazem uso da cafeína considerando que o estímulo causado ao SNC aumenta a disponibilidade de adrenalina e, conseqüentemente aumenta o uso de lipídeos como fonte de energia, economizando glicogênio muscular. Segundo a “Agência Mundial *Antidoping*” (*WADA*, do inglês *World AntiDopping Agency*), o limite máximo permitido de cafeína na urina de atletas é de 12 $\mu\text{g/mL}$ ($61,8 \mu\text{mol.L}^{-1}$).^{59,60}

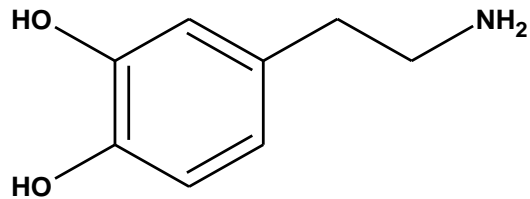
Tendo em vista o exacerbado uso de cafeína, seja em alimentos ou em medicamentos, evidencia-se ser necessário o desenvolvimento de métodos rápidos, sensíveis e confiáveis para o controle das quantidades contidas nas formulações farmacêuticas e monitoramento em fluidos corporais.^{51,61,62}

1.8 ÁCIDO ÚRICO E DOPAMINA

A dopamina, cuja estrutura é apresentada na Figura 11, é um hormônio e neurotransmissor que pertence à família das catecolaminas, presente no cérebro e SNC dos mamíferos. É um intermediário na biossíntese de dois outros neurotransmissores catecolamínicos, a epinefrina e norepinefrina.⁶³ Tem papel importante no metabolismo, na função motora, no aprendizado e na memória; além

disso, atua na transferência de informações entre o SNC e os sistemas renal, hormonal e cardiovascular⁶⁴⁻⁶⁷. Grandes quantidades de dopamina podem causar autismo e esquizofrenia; a diminuição dos níveis normais leva ao desenvolvimento da doença de Parkinson e déficit de atenção (DDA)⁶⁸.

Figura 11 – Estrutura química da dopamina.

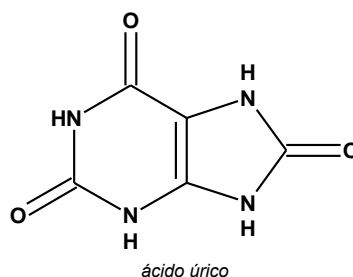


Fonte: Do autor.

A determinação de dopamina é de grande importância, tanto na investigação da função neurofisiológica como no entendimento e diagnóstico das doenças do SNC.^{69,70} O problema principal na determinação de dopamina é a interferência causada pelo ácido úrico em amostras biológicas.⁷¹

O ácido úrico é o principal produto final da cadeia oxidativa de nucleotídeos purínicos.⁷² As purinas excretadas como ácido úrico podem ser provenientes do catabolismo de ácidos nucleicos da dieta, mas a maior parte delas é formada na degradação endogênica de ácidos nucleicos. É uma importante biomolécula presente na urina e no sangue, apresentada na Figura 12. Em humanos, grandes concentrações levam ao aparecimento da doença de Lesch-Nyan, uma desordem cromossômica que resulta na ausência da enzima hipoxantina-guanosina fosforribosil-transferase (HGPRT). A gota ocorre quando se formam depósitos de cristais de uratos nas articulações, tecidos moles, bursa e tendões.⁷³ A hiperuricemia pode indicar outras condições como problemas renais, leucemia e pneumonia.^{69,72-77}

Figura 12 – Estrutura química do ácido úrico.



Fonte: Do autor.

Devido aos seus papéis relevantes no metabolismo e suas importâncias na saúde humana, dopamina e ácido úrico são compostos eletroativos de grande interesse biomédico. O desequilíbrio entre as quantidades dessas espécies leva ao surgimento de problemas na saúde,^{78–80} visto que são moléculas cruciais para os processos fisiológicos no metabolismo humano.^{81,82} Uma vez que essas espécies coexistem no fluido extracelular do sistema nervoso central e no soro do sangue humano, medir suas concentrações é uma forma de controlar ou prevenir doenças.

Os métodos clássicos utilizados para determinação de dopamina e ácido úrico são: espectroscópicos,⁸³ quimioluminescentes,^{84,85} colorimétricos,^{86–88} espectrometria de massas e eletroforéticos,^{89–91} cromatográficos,^{88–91} e enzimáticos (para ác. úrico).^{92,93} Apesar da alta sensibilidade, esses métodos apresentam desvantagens como o uso de grandes quantidades de solvente, etapas complicadas de pré-tratamento, custo elevado e longo tempo de análises.⁹⁴

Na tentativa de se obter métodos ainda mais seletivos e sensíveis, que não apresentem os problemas mencionados para os métodos clássicos, várias modificações de eletrodos e utilização de métodos eletroquímicos têm sido propostos.^{65,95,96,97–99} Essa busca por novos eletrodos se faz necessária porque os picos de oxidação da dopamina e do ácido úrico são pouco separados em eletrodos convencionais, o que dificulta a medida simultânea, devido a sobreposição dos sinais de corrente.^{98,100–102} Além disso, eletrodos convencionais podem apresentar queda na sensibilidade devido ao acúmulo de produtos oxidados em sua superfície.^{103,104} Entre as modificações de eletrodos destacam-se o uso de nanopartículas metálicas, filmes ou matrizes poliméricas, mediadores de oxirredução, grafeno e nanotubos de carbono.^{64,99,104–116}

2 OBJETIVOS

O desenvolvimento deste trabalho tem como principal objetivo a produção de um novo eletrodo de *FTO* modificado que apresente características físicas e químicas que possibilitem o desenvolvimento de um novo sensor eletroquímico.

Para isso, alguns objetivos específicos se destacam:

- a) estudar as formas possíveis de se depositar ouro sobre o *FTO*;
- b) realizar a deposição do ouro em diferentes condições;
- c) caracterizar a superfície modificada do *FTO* por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- d) caracterizar os eletrodepósitos por difração de raios X;
- e) reconhecer comportamentos das superfícies dos eletrodos produzidos por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica;
- f) definir, entre os eletrodos produzidos, o que apresenta as melhores características para uso como sensor eletroquímico;
- g) testar o eletrodo selecionado como sensor eletroquímico de paracetamol, cafeína, ácido úrico e dopamina.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os reagentes utilizados assim como os métodos empregados tanto na preparação dos eletrodos (limpeza e eletrodeposição por voltametria cíclica), quanto na caracterização por MEV, DRX e EIE, além de sua utilização como sensor para cafeína, paracetamol, ácido úrico e dopamina por VPD.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Acetona (C_3H_6O , $58,08 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 99,8\%$, Sigma-Aldrich); ácido cloro-áurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $393,83 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich); ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$, $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$, 96% , Vetec); ácido úrico ($C_5H_4N_4O_3$, $168,11 \text{ g.mol}^{-1}$, Sigma Aldrich, 99%); cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$, $194,19 \text{ g.mol}^{-1}$, Fluka Analytical); cloreto de potássio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl, $74,55 \text{ g.mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, $>99,0\%$); dopamina ($C_8H_{11}NO_2$, $153,18 \text{ g.mol}^{-1}$, Fluka Analytical); esmalte sintético incolor Risqué; etanol (C_2H_6O , $46,07 \text{ g mol}^{-1}$, $0,79 \text{ g cm}^{-3}$, $\geq 99,8\%$, Vetec); FTO (Sigma-Aldrich, $\sim 7\Omega^2$); paracetamol ($C_8H_9NO_2$, $151,17 \text{ g.mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 99%).

3.2 PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Previamente à eletrodeposição, foi feita a limpeza de todos os eletrodos de partida (vidros com FTO), assim como o preparo da solução aquosa de íons Au^{3+} e, então, procedeu-se com a eletrodeposição por voltametria cíclica.

3.2.1 Procedimentos de limpeza dos eletrodos

A placa de vidro com *FTO* foi cortada em pequenos pedaços de tamanho aproximado de 1 cm x 1,5 cm (L x A); cada um desses pedaços foi utilizado como eletrodo de trabalho. Foi feita a limpeza dos mesmos colocando-os em água e detergente, levados à lavadora ultrassônica por 15 minutos, à temperatura de 45 °C. Em seguida fez-se o enxágue com água destilada. O próximo passo foi lavá-los com etanol e, em seguida, com acetona, utilizando o mesmo tempo e temperatura na lavadora ultrassônica e o enxágue com água destilada.

Após a limpeza, os eletrodos secos tiveram sua superfície delimitada com base de esmalte sintético, de forma que a área exposta às atividades eletroquímicas fosse sempre de 1 cm².

3.2.2 Preparo da solução contendo íons Au³⁺

A solução de ácido cloro-áurico utilizada para modificação dos eletrodos foi preparada pela adição da massa necessária de H₂AuCl₄.3H₂O à solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ a fim de se obter a proporção de 0,05% (m/V) de H₂AuCl₄.

A solução de cloreto de potássio foi utilizada como eletrólito suporte, uma vez que a deposição de ouro sobre o eletrodo se deu em uma célula eletroquímica de três elementos – eletrodo de trabalho (*FTO*), eletrodo de referência (de calomelano saturado, ECS) e contra-eletrodo (fio de platina).

3.2.3 Modificação da superfície do *FTO*

Foi montada a célula eletroquímica descrita em 3.2.2. A eletrodeposição de ouro sobre a superfície do *FTO* foi feita por meio da técnica de voltametria cíclica, em que foram utilizados os seguintes parâmetros descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições voltamétricas para eletrodeposição de ouro sobre *FTO*.

E _{inicial}	E _{vértice}	E _{final}	Velocidade de varredura	Número de ciclos
-0,05 V	-0,75 V	-0,05 V	30 mV.s ⁻¹	variável

Fonte: Do autor.

Nota: E – potencial aplicado.

A quantidade de ciclos voltamétricos empregada influencia diretamente na quantidade de ouro que se deposita sobre o eletrodo. Foram preparados e estudados eletrodos com as seguintes quantidades de ciclos de eletrodeposição de ouro: 1, 5, 10, 30, 50, 75, 100, 125 e 150 ciclos. A nomenclatura dada aos eletrodos segue o padrão *FTO*-“*número de ciclos*”, dessa forma o eletrodo com 1 ciclo foi denominado *FTO-1*, com 5 ciclos, *FTO-5*, e assim sucessivamente.

Para a produção desses eletrodos foi utilizado o potenciostato ECO CHEMIE BV Autolab PGStat 128N acessado através do *software General Purpose Electrochemical System (GPES)*, versão 4.9.007.

Além dos eletrodos modificados também foram estudados pelas mesmas técnicas o eletrodo de *FTO* não modificado e o de ouro.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As microscopias foram obtidas a partir do microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP, do Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (DEMAR-EEL-USP). O potencial de aceleração utilizada foi de 20 kV. As ampliações variaram de 500 a 15.000 vezes e estão indicados em cada uma das imagens geradas. Por serem, os materiais em estudo, condutores de corrente elétrica, não foi necessária a deposição de ouro (pulverização catódica, *sputtering*) sobre os mesmos. A fixação das amostras no porta-amostras foi feita com fita adesiva de carbono (condutora de corrente elétrica).

3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As estruturas cristalinas das amostras foram estudadas por meio da técnica de difração de raios X. Foi utilizado um difratômetro *Panalytical*, modelo *Empyrean* com radiação de tubo de cobre $K\alpha$ (1,5406 Å), com tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. Após o estudo em ampla faixa de ângulos 2θ , determinou-se

fazer a varredura no intervalo angular (2θ) de 10° a 90° ; utilizou-se passo de $0,02^\circ/s$ e tempo de contagem (aquisição) de 15 s. Todas as medidas foram coletadas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e as fases foram identificadas utilizando o programa *Crystallographica Search Match (CSM)* e o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Excepcionalmente, o difratograma para o eletrodo *FTO-150* foi obtido no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, utilizando os mesmos parâmetros citados, em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para essas medidas utilizou-se, como eletrólito suporte, solução de H_2SO_4 $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; a faixa de frequências utilizada foi de 100 kHz a 20 mHz , dividida em um total de 70 pontos. A amplitude do sinal de perturbação do potencial foi de 5 mV . Para as medidas feitas em potencial de circuito aberto, o tempo de espera para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de 300 s . Para simulação dos circuitos elétricos equivalentes foram utilizados os softwares *Frequency Response Analyser (FRA)*, versão 4.9.007, e o *ZView 2*, versão 3.3e (*Scribner Associates, Inc.*); as iterações foram em número máximo de 100, no plano complexo.

As medidas foram feitas através do potenciostato *ECO CHEMIE BV Autolab PGStat 128N*, utilizando-se o módulo analisador de frequências de respostas, acessado através do software *Frequency Response Analyser (FRA)*, versão 4.9.007.

3.6 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Nas medidas voltamétricas de pulso diferencial para a determinação de paracetamol e cafeína a faixa de potencial utilizado foi de $0,50$ a $0,70\text{ V}$ no estudo isolado de paracetamol; de $0,85$ a $1,05\text{ V}$ no estudo da cafeína e de $0,40$ a $1,20\text{ V}$ quando se encontravam ambas as espécies em análise.

Na determinação de ácido úrico e dopamina a faixa de potencial utilizada foi de 0,00 a 0,40 V no estudo isolado de dopamina e de 0,00 a 0,70 V no estudo do ácido úrico e quando se encontravam ambas as espécies em análise.

Outros parâmetros utilizados no método VPD são as descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas medidas voltamétricas de pulso diferencial.

Tempo de modulação	Intervalo	Passo de potencial	Amplitude da modulação
0,4 s	0,9 s	0,01 V	0,1 V

Fonte: Do autor.

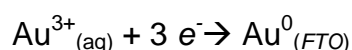
Outras condições referentes às soluções utilizadas nas medidas de VPD são descritas nos resultados, para facilitar a interpretação dos mesmos.

Os parâmetros foram escolhidos após consulta à literatura^{18–20,30,117–121} e testes no próprio laboratório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A célula eletroquímica de três eletrodos (de trabalho, de referência e contra-eletrodo) foi montada com uma solução que contém ouro em estado de oxidação elevado, Au^{3+} , ($\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$, 0,05% m/V) e a varredura de potencial foi feita a partir de -0,05 V até -0,75 V, no sentido de promover a redução dos íons Au^{3+} a ouro metálico na superfície do *FTO*.

Nessas condições foi possível observar visualmente a redução do ouro sobre a superfície do vidro recoberta com *FTO*:



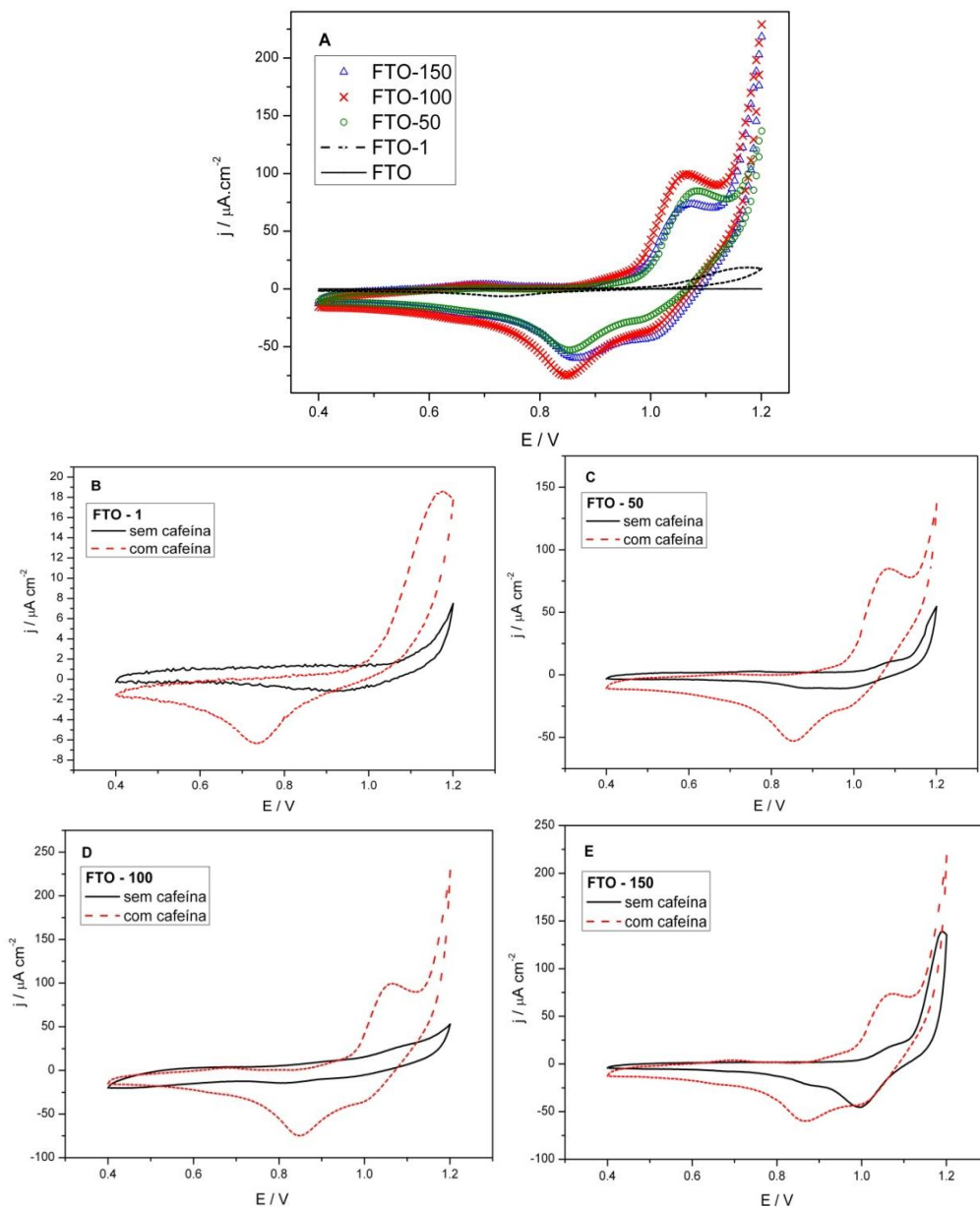
À medida que os ciclos voltamétricos foram realizados, mais ouro se depositava sobre o eletrodo, permitindo o controle sobre o número de camadas do metal no *FTO*. Durante a realização dos experimentos de produção dos eletrodos e de testes de suas capacidades eletrocatalíticas, foi notado que o aumento da camada de ouro sobre o *FTO* promoveu mudanças em suas características físico-químicas, tais como maiores intensidades de corrente de pico e diminuição do potencial de oxidação de alguns analitos testados (paracetamol e cafeína). Diversos eletrodos foram produzidos; foi feita a relação entre sua estrutura superficial e sua capacidade de detecção dos analitos.

4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Utilizando a VC foi possível escolher o melhor eletrodo para a detecção de uma dada espécie em solução, que é aquele em que a resistência total seja diminuída para que as transferências de elétrons possam ocorrer mais facilmente e que também apresente a maior área superficial para que um maior número das espécies de interesse atinja sua superfície e passe pelos processos de oxirredução. Frente à dúvida sobre qual o número ideal de ciclos de eletrodeposição de ouro que levaria ao material com essas qualidades, preparou-se uma solução de cafeína de

concentração $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e os eletrodos foram testados quanto à sua capacidade de detecção dessa espécie por meio do método de voltametria cíclica. Foi feita a varredura entre os potenciais de 0,4 V e 1,2 V, com velocidade de 30 mV.s^{-1} , em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos na presença da cafeína (a) e comparativos na presença e na ausência do analito (b-e).



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, adição de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de cafeína.

Comparando os resultados obtidos entre os voltamogramas com o analito e somente em eletrólito suporte, foi verificada a formação do pico de oxidação da

cafeína, em potencial de, aproximadamente, 1,06 V. Em alguns casos, como com os eletrodos de *FTO* sem ouro e *FTO-1*, não foram observados picos de corrente, indicando que esses eletrodos não apresentam características físico-químicas apropriadas para que moléculas de cafeína se adsorvam na superfície e ocorra transferência de elétrons. Além disso, para o eletrodo de *FTO* sem modificação a ordem de grandeza das correntes é tão baixa ($\sim 10^{-9}$ A) que a relação sinal/ruído impossibilita um estudo mais detalhado do mesmo.

A oxidação do ouro, nas condições dos experimentos realizados, ocorre em potencial de aproximadamente 1,2 V e a sua redução em torno de 0,95 a 1,00 V. A literatura relata que a oxidação da cafeína é irreversível frente a diversos eletrodos.^{25,26,40,57,62,122} Desta forma, os picos de redução em $\sim 0,85$ V podem ser respectivos a subproduto de oxidação da cafeína.

A Tabela 3 relaciona os valores das correntes de pico de oxidação da cafeína encontrados para todos os eletrodos produzidos, assim como para os eletrodos de ouro e de *FTO* não modificado.

Tabela 3 – Correlação entre o número de ciclos de eletrodeposição de ouro e a corrente de pico observada na oxidação da cafeína.

No. de ciclos	<i>FTO-0</i>	1	5	10	30	50	75	100	125	150	Ouro
$j^a / \mu\text{A cm}^{-2}$	0,03	6,65	22,3	53,2	64,4	71,2	78,7	99,4	98,4	73,0	51,3
$dp^b / 10^{-6}$	0,01	0,27	0,49	0,17	2,08	2,38	2,34	1,63	0,45	1,09	1,10

Fonte: Do autor.

Notas: a – densidade de corrente de pico; b – desvio-padrão da média.

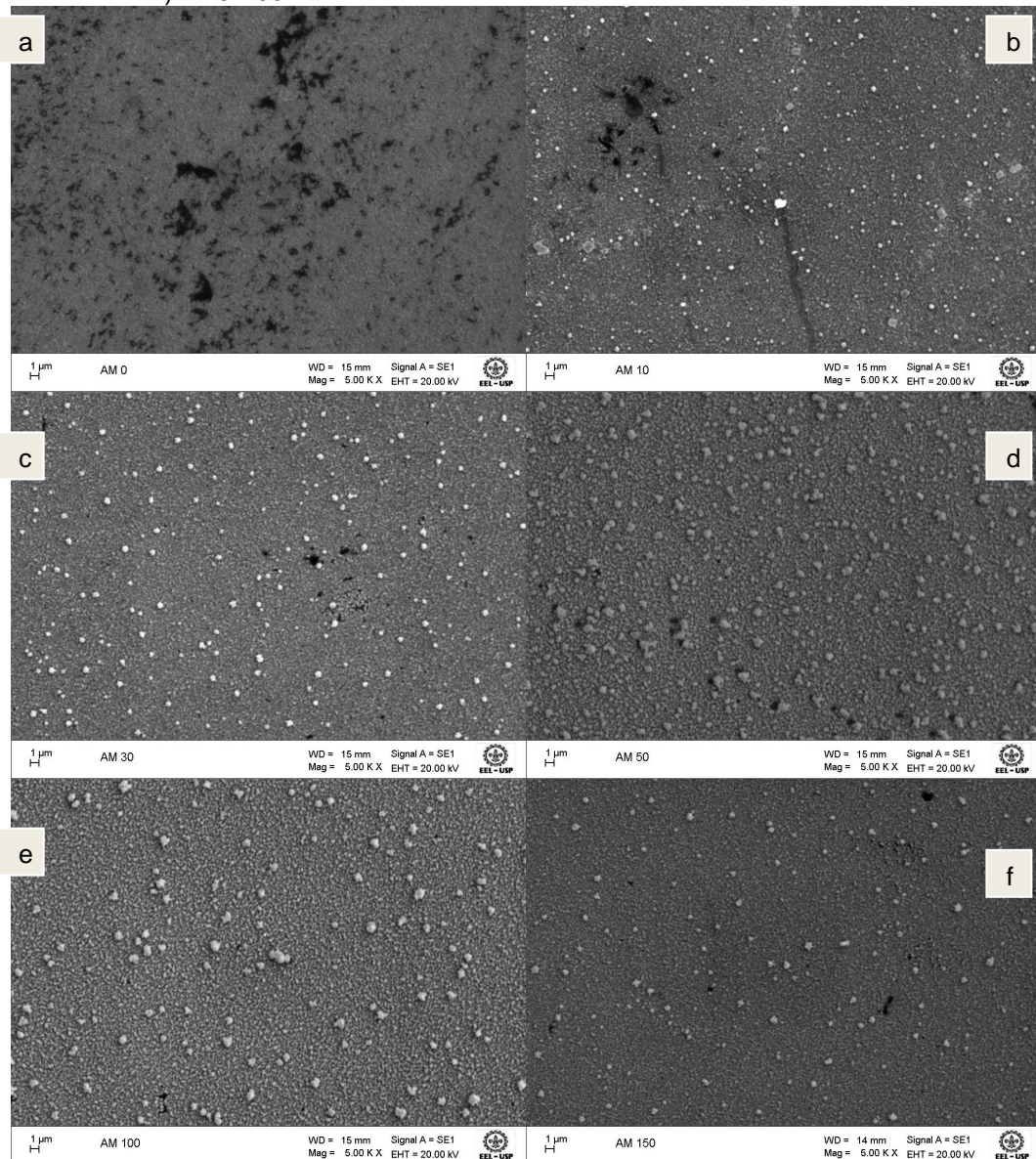
Apesar de não existir linearidade entre a densidade da corrente de pico e o número de ciclos voltamétricos, nota-se que a corrente aumenta com o aumento do número de ciclos de eletrodeposição de ouro, até 100 ciclos; desse ponto em diante a corrente diminui, sugerindo que a superfície eletrodepositada perde parte de sua capacidade eletroquímica por saturação dos sítios ativos ou por aumento do tamanho dos agregados de ouro, de forma que a área superficial também tenha sido reduzida. Essa afirmação acerca da área foi corroborada com estudos posteriores das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e das espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) de alguns dos eletrodos, apresentadas na Figura 14, é possível associar a intensidade das correntes observadas com a forma da superfície de ouro eletrodepositado.

Evidencia-se a falta de sítios ativos de ouro no *FTO* não modificado (Fig. 14a), motivo pelo qual esse não apresenta atividade eletrocatalítica frente à oxidação da cafeína. Nota-se também, nesse mesmo eletrodo, falhas estruturais na deposição do óxido de estanho dopado com flúor, isto é, há regiões não recobertas pelo óxido condutor ou regiões onde esse recobrimento é escasso. O eletrodo com 10 ciclos de eletrodeposição (Fig. 14b) apresenta pontos em contraste, que representam agregados de ouro nanoparticulados. Espera-se, desse tipo de material, elevada área superficial que lhe confira características catalíticas diferenciadas; comparando-se os valores das densidades de corrente, observa-se que o FTO-10 apresentou atividade semelhante ao eletrodo de ouro, ($53,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $51,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente). Apesar da baixa densidade de sítios de ouro no FTO-10, a presença de agregados nanométricos contribui para a atividade eletrocatalítica do mesmo.

Figura 14 – MEV dos eletrodos a) *FTO*; b) *FTO-10*; c) *FTO-30*; d) *FTO-50*; e) *FTO-100*; f) *FTO-150*.



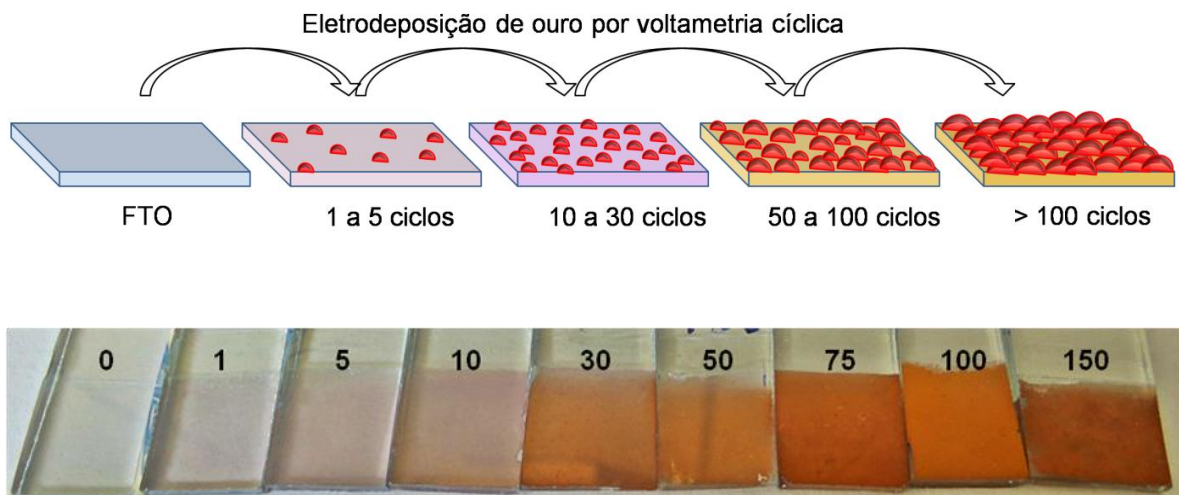
Fonte: Do autor.

Observando as imagens dos eletrodos com maior número de ciclos de eletrodeposição (Fig. 14 c, d, e – 30, 50, 100 ciclos, respectivamente), nota-se uma grande regularidade na distribuição de partículas de ouro ao longo das superfícies dos eletrodos.

A densidade de ouro eletrodepositado é, como esperado, maior em 100 ciclos que em 30, mas o tamanho médio das partículas parece ser muito próximo, o que indica que primeiramente a superfície do *FTO* é completamente recoberta com partículas de ouro de tamanhos próximos e, após, passa a ocorrer aglomeração sobre o ouro já eletrodepositado.

A homogeneidade aumenta com o aumento do número de ciclos, além do aumento da densidade de sítios de ouro sobre a primeira camada formada; esses fatos justificam o aumento da intensidade da corrente de oxidação da cafeína, visto que há um aumento da área superficial e uma aparente rugosidade da superfície, favorecendo a adsorção do analito. Uma representação gráfica da evolução da formação dos aglomerados com o número de ciclos de eletrodeposição, assim como uma fotografia dos eletrodos produzidos, é mostrada na Figura 15.

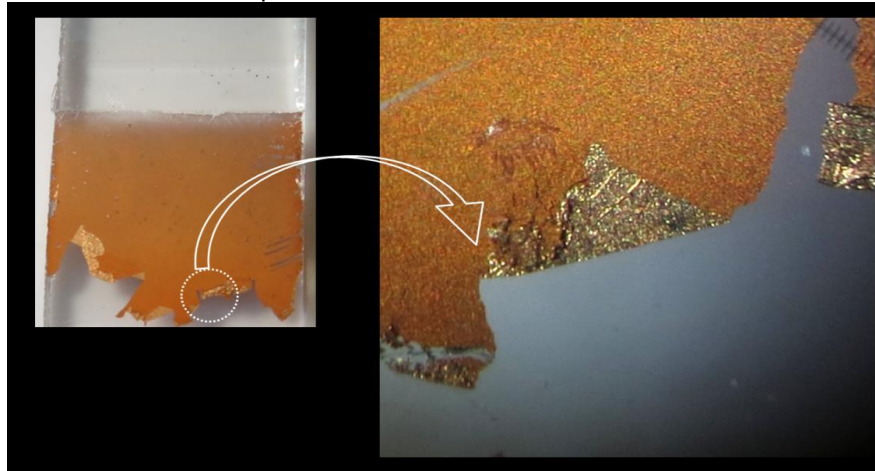
Figura 15 – Acima: representação esquemática da formação dos aglomerados de ouro sobre a superfície do *FTO*; abaixo: fotografia dos eletrodos produzidos.



Fonte: Do autor.

O eletrodo com 150 ciclos parece mostrar uma superfície mais densa e de menor rugosidade, motivo pelo qual se mostrou menos efetivo que o eletrodo de 100 ciclos nas eletroanálises por VPD. Além disso, os eletrodos com números de ciclos de eletrodeposição maiores que 100 se mostraram instáveis fisicamente; nesses a camada eletrodepositada por diversas vezes se desprendia da superfície do *FTO*, como mostrado na fotografia da Figura 16.

Figura 16 – Fotografia do eletrodo *FTO-150*; em destaque o desprendimento da camada de ouro.



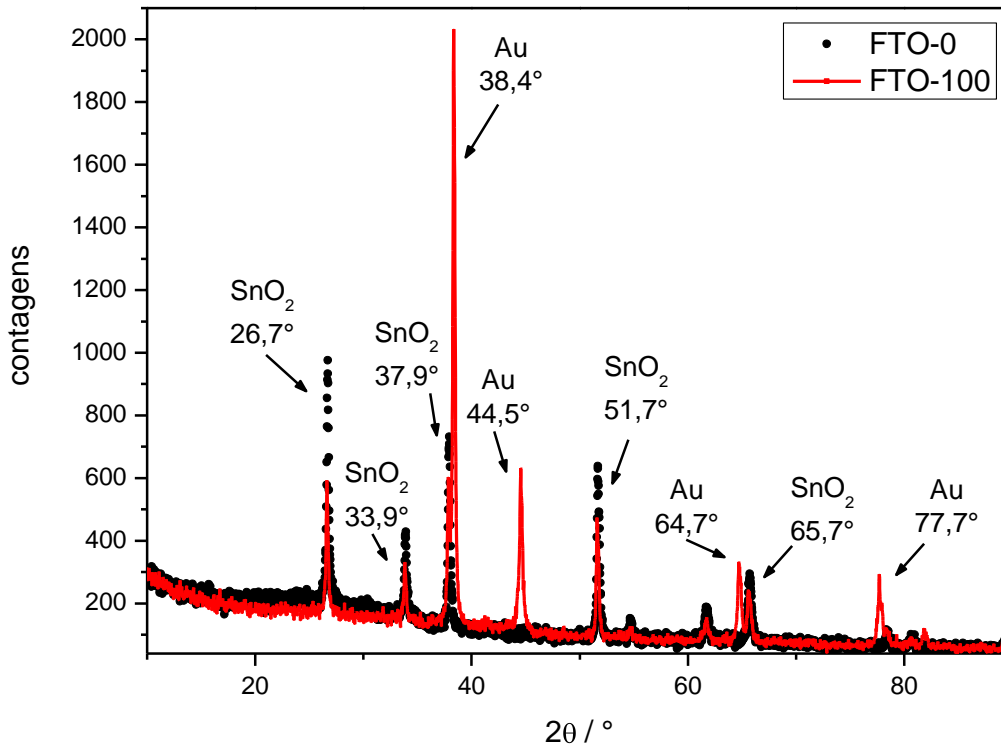
Fonte: Do autor.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As medidas de DRX foram realizadas com o objetivo de se identificar as fases presentes nos eletrodos e também buscou-se observar se há cristalinidade do ouro eletrodepositado e associá-la à quantidade de ciclos de eletrodeposição.

A Figura 17 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para as amostras de *FTO* e *FTO-100*. Observa-se a presença de picos de difração não coincidentes entre as duas amostras, sendo esses destacados, atribuídos ao ouro eletrodepositado.

Figura 17 – Difratogramas de *FTO* e *FTO-100*.

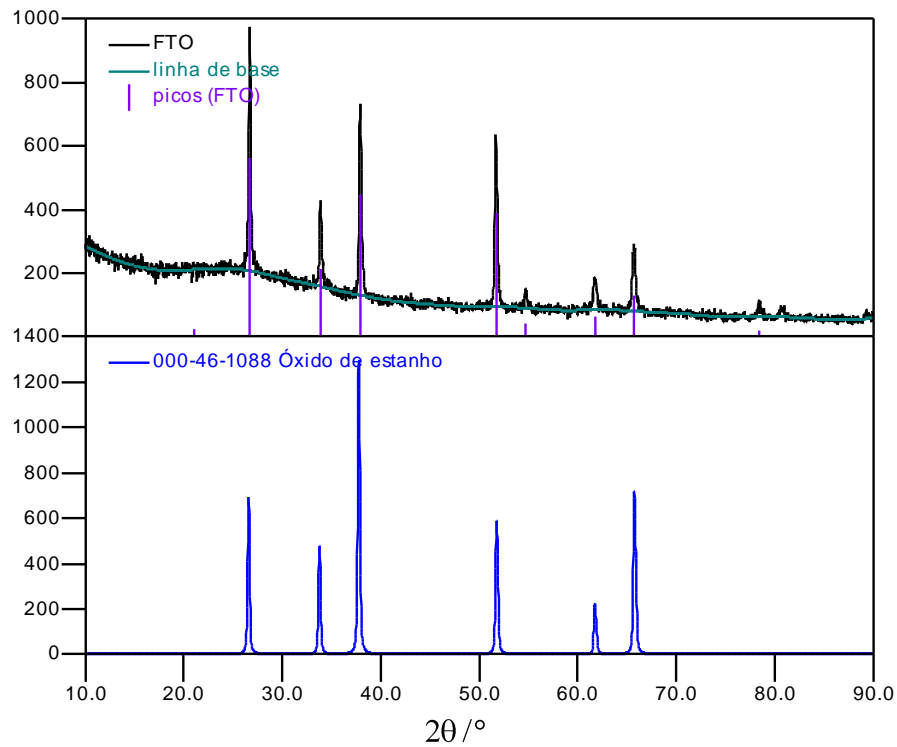


Fonte: Do autor.

Nota-se nesses difratogramas que tanto a amostra de *FTO* quanto a de *FTO-100* apresentam elevada cristalinidade, tendo em vista a resolução dos picos (intensidades relativas altas e pequenas larguras à meia altura). Também é nítida a presença de alguns picos somente na amostra que contém ouro (em $2\theta = 38,4^\circ$; $44,5^\circ$; $64,7^\circ$ e $77,7^\circ$). Ainda nessa amostra continuam presentes os picos do *FTO*, indicando que o recobrimento por ouro não criou uma blindagem para os raios X utilizados.

Utilizando o programa *CSM* foi possível reconhecer as fases presentes em todos os eletrodos investigados. O difratograma obtido para a amostra *FTO* e a identificação das fases por correspondência de padrões de difração (via JCPDS) são apresentados na Figura 18, em que observa-se a presença dos picos característicos de SnO₂.

Figura 18 – Difratoograma para o eletrodo *FTO*.



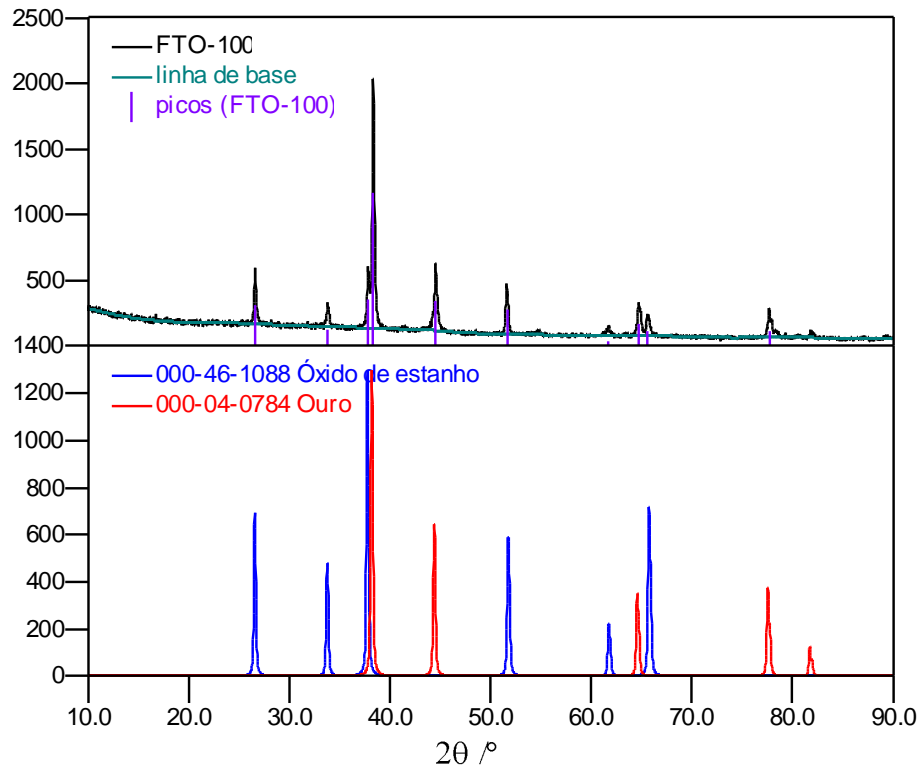
Fonte: Acima, do autor. Abaixo, CSM.

Nota: Acima o difratograma obtido e abaixo o padrão para SnO₂ depositado no JCPDS.

Analisando o difratograma do *FTO*, conclui-se que contém óxido de estanho, SnO₂, em estrutura tetragonal, cujo padrão de difração está em concordância com o depósito [000-46-1088] do banco de dados JCPDS.^{123,124}

A Figura 19 apresenta o difratograma obtido para *FTO-100* e a respectiva identificação. Observa-se presença tanto dos picos de SnO₂ quanto dos picos de Au.

Figura 19 – Difratoograma para o eletrodo *FTO-100*.



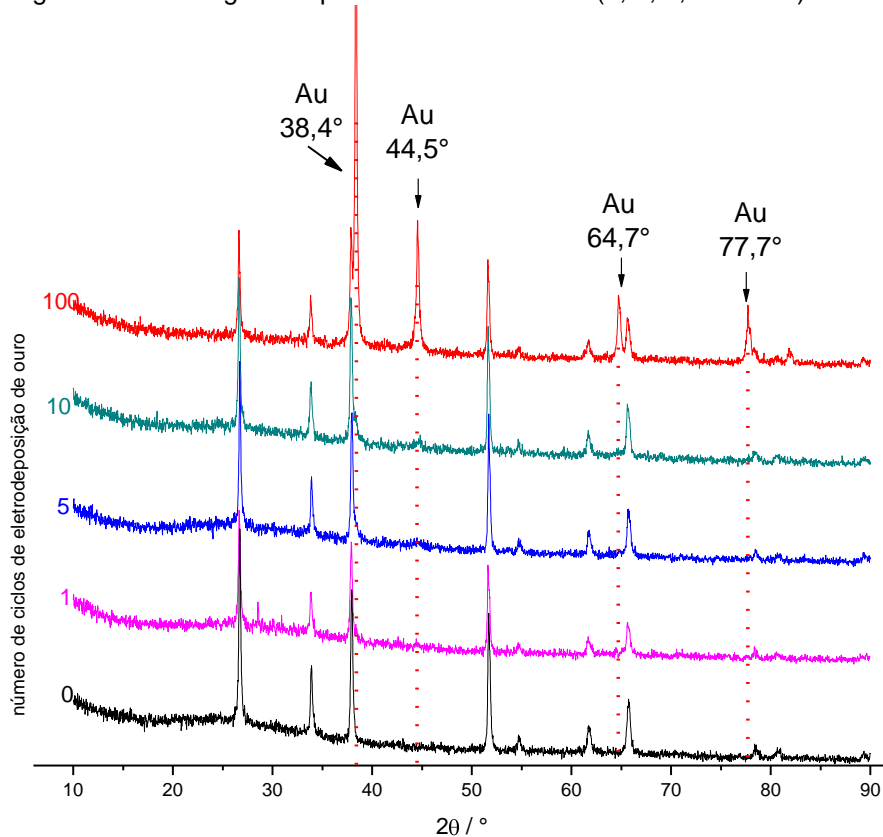
Fonte: Acima, do autor. Abaixo, CSM.

Nota: Acima o difratograma para a amostra e abaixo os padrões depositados no JCPDS.

Da análise do difratograma da amostra *FTO-100* conclui-se que a mesma contém óxido de estanho em estrutura tetragonal (JCPDS [000-46-1088]), assim como no eletrodo *FTO*, e ouro em sistema cúbico, cujo padrão de difração está em concordância com o depósito [000-04-0748] do banco de dados JCPDS.¹²⁵⁻¹²⁷

Através das MEVs observou-se que até 10 ciclos de eletrodeposição não havia formação de uma superfície de ouro sobre o eletrodo, apenas agregados nanométricos dispersos sobre a mesma. Os difratogramas desses eletrodos foram realizados a fim de se avaliar essa hipótese e são mostrados na Figura 20, em comparação com o *FTO-100*.

Figura 20 –Difratogramas para os eletrodos *FTO*-(0, 1, 5, 10 e 100).

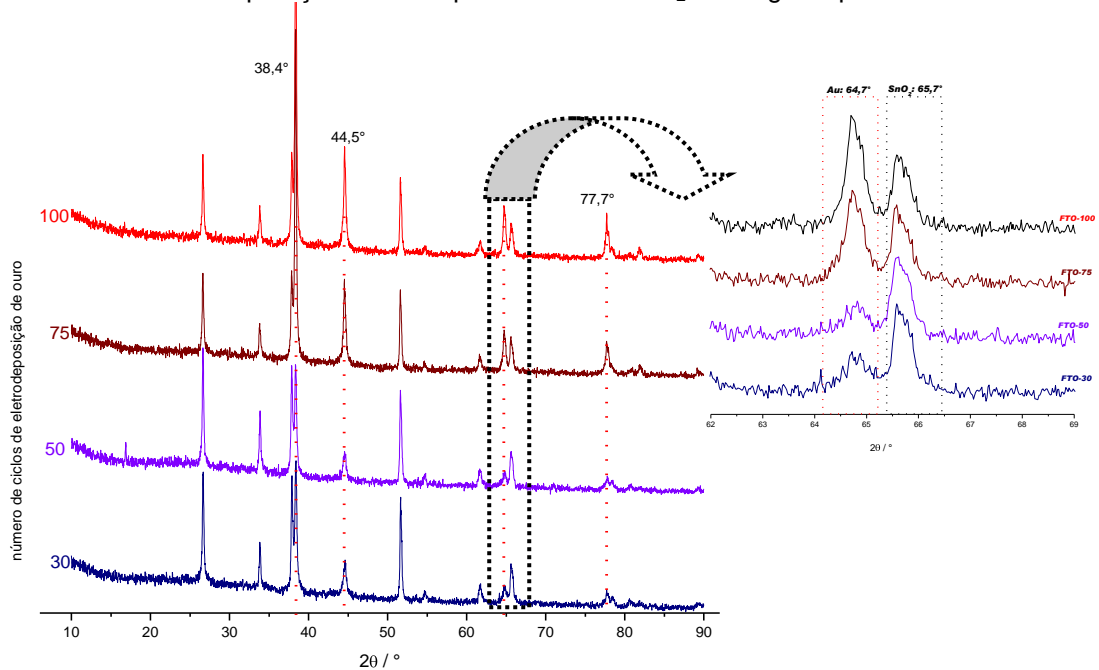


Fonte: do autor.

Comparando-se os difratogramas para os eletrodos de *FTO* com 0, 1, 5, 10 e 100 ciclos de eletrodeposição de ouro é possível observar que até 10 ciclos a quantidade de ouro depositada é insuficiente para provocar difrações típicas desse metal, sendo observados apenas os picos característicos do SnO_2 . Assim, conclui-se não haver a formação de planos contínuos de átomos de ouro, corroborando o que já foi descrito nos estudos de MEV. Quando o número de ciclos de eletrodeposição é baixo (até 10) não há formação de camadas de ouro, apenas aglomerados nanométricos dispersos na superfície do eletrodo.

A Figura 21 apresenta os difratogramas para comparação entre os eletrodos com 30, 50, 75 e 100 ciclos de eletrodeposição de ouro.

Figura 21 – Difratomogramas para os eletrodos *FTO*-(30, 50, 75 e 100). Destaque: comparação entre os picos de Au e SnO₂ em ângulos próximos.



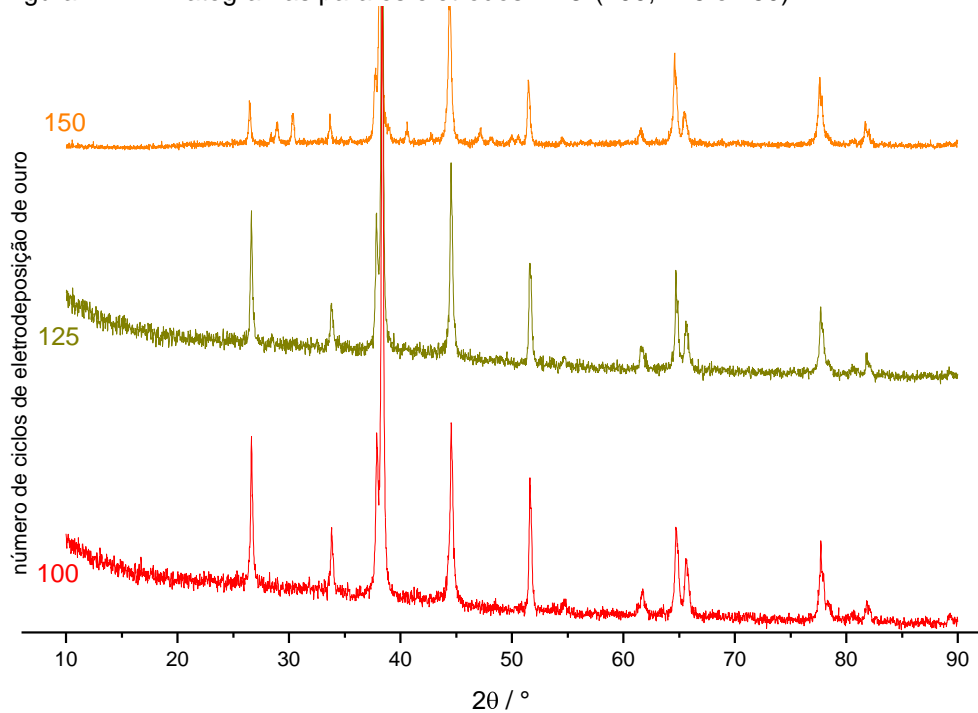
Fonte: Do autor.

Por meio da Figura 21 é possível notar que os picos de difração característicos do ouro estão presentes em eletrodos com número de ciclos de eletrodeposição 30 ou maiores. Como nesses eletrodos há camadas de ouro sobrepostas, os átomos se dispõem em arranjos cristalinos bem organizados, tendo em vista a relação entre intensidade e largura dos picos. Como esperado, observa-se que a relação entre as contagens dos picos do óxido de estanho e os picos de ouro diminua com o aumento do número de camadas de ouro. Quanto mais recoberto é o eletrodo, menos exposta fica a camada de óxido de estanho e, conseqüentemente, menor quantidade de radiação atinge essa superfície e difrata atingindo o sensor. Também é possível observar, por meio do destaque na Figura 21, que a intensidade relativa dos picos de ouro aumenta com a quantidade desse metal depositada, indicando que uma maior cristalinidade é obtida em eletrodepósitos subsequentes.

A partir do *FTO*-100 a relação entre os picos de ouro tende a se manter constante, como pode ser visto na Figura 22. Nessa figura uma comparação mais precisa entre os difratogramas não é possível tendo em vista que os experimentos

para o *FTO-100* e *FTO-125* foram realizados em condições diferentes daquelas para o *FTO-150* (feito no difratômetro da UNIFAL-MG).

Figura 22 – Difratomogramas para os eletrodos *FTO*-(100, 125 e 150).



Fonte: Do autor.

Além disso é também possível observar a diminuição nas intensidades relativas dos picos de SnO₂, indicando maior recobrimento por ouro.

A atividade eletroquímica dos eletrodos depende, em parte, do tamanho dos grãos que formam a superfície rugosa. Para se estimar o tamanho médio dos cristalitos (τ) de ouro em cada um dos eletrodos foi utilizada a equação de Scherrer,^{128–130}

$$\tau = k \lambda / B \cos\theta$$

em que k é uma constante relacionada à forma dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (Cu; K _{α}), B é a largura à meia altura do pico de maior intensidade (já subtraído o alargamento instrumental) e θ o ângulo de máximo desse pico. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 4. Para os eletrodos

FTO-1 e *FTO-5* não foi possível fazer o cálculo por não apresentarem pico de difração de ouro.

Tabela 4 – Tamanhos médios dos cristalitos obtidos pela equação de Scherrer.

Elétrodo	<i>FTO-10</i>	<i>FTO-30</i>	<i>FTO-50</i>	<i>FTO-75</i>	<i>FTO-100</i>	<i>FTO-125</i>	<i>FTO-150</i>
Tam. médio / nm	24,53	29,06	31,21	35,07	36,66	35,95	38,24

Fonte: Do autor.

Considerando o método de Scherrer, pode-se notar que o tamanho médio dos cristalitos aumenta com o aumento do número de ciclos de eletrodeposição, variando de 25 a 38 nanômetros.

Como pode ser visto nos difratogramas apresentados, os padrões de difração tanto do ouro quanto do óxido de estanho revelam amostras com grande pureza e muito bem cristalizadas (picos bem resolvidos). Isso indica, mais uma vez, que a robustez, seletividade e reprodutibilidade da técnica de voltametria cíclica utilizada na preparação do material a tornam um método válido para obtenção desses eletrodos modificados.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A fim de se obter informações elétricas adicionais sobre os eletrodos em estudo, foram realizadas as espectroscopias de impedância eletroquímica. Essa técnica fornece um grande número de informações a respeito da superfície do eletrodo, assim como da interface eletrodo/solução. Os resultados obtidos possibilitam a sugestão e simulação de um circuito elétrico equivalente, do qual fazem-se associações entre os elementos do circuito simulado e os elementos da célula eletroquímica (resistência da solução entre os eletrodos de referência e de trabalho, resistência de polarização do eletrodo, capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução, impedância difusional de Warburg, dentre outros).

Para garantir que os resultados encontrados com o analito não fossem confundidos com resultados da própria solução do eletrólito suporte, todos os

experimentos foram realizados, nas mesmas condições eletroquímicas, na presença e na ausência do analito.

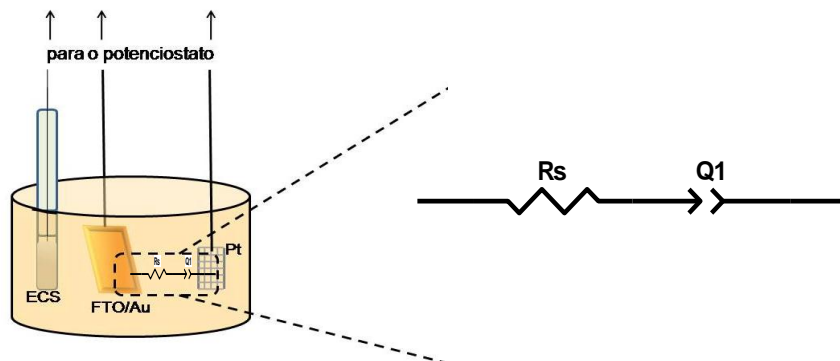
Os resultados encontrados foram dispostos na forma de diagramas de Bode, que são apresentados na forma de “gráficos com duplo y”, em que um dos eixos ordenados contém valores de $\log|Z|$, em *ohm* e, o outro, *ângulo de fase*, em graus. Para melhor visualização, alguns diagramas de Bode foram decompostos em dois gráficos isoladamente, um com os logaritmos dos módulos da impedância e outro com os ângulos de fase.

Utilizando os diagramas de Bode é possível reconhecer comportamentos capacitivos e/ou resistivos dos eletrodos, observando a forma global das curvas de defasagens. Também se pode determinar a resistência da solução, tomando-se em conta os valores iniciais dos módulos das impedâncias. A impedância global de um dado eletrodo é obtida pela interseção da reta de inclinação negativa com o eixo das abscissas (usualmente, $x = 0$, isto é, $\log(f) = 0$ e $f = 1\text{Hz.}$).

Após a obtenção dos diagramas foi feita a simulação de um circuito elétrico equivalente, através dos softwares *Frequency Response Analyser (FRA)*, versão 4.9.007 e *ZView 2*, versão 3.3e (*Scribner Associates, Inc.*).

Uma das condições escolhidas para o estudo dos eletrodos produzidos foi fazer-se a espectroscopia de impedância eletroquímica em potencial de circuito aberto, ou seja, sem provocar perturbações ao sistema. A montagem da célula e o circuito elétrico simulado são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Circuito elétrico simulado em potencial de circuito aberto.



Fonte: Do autor.

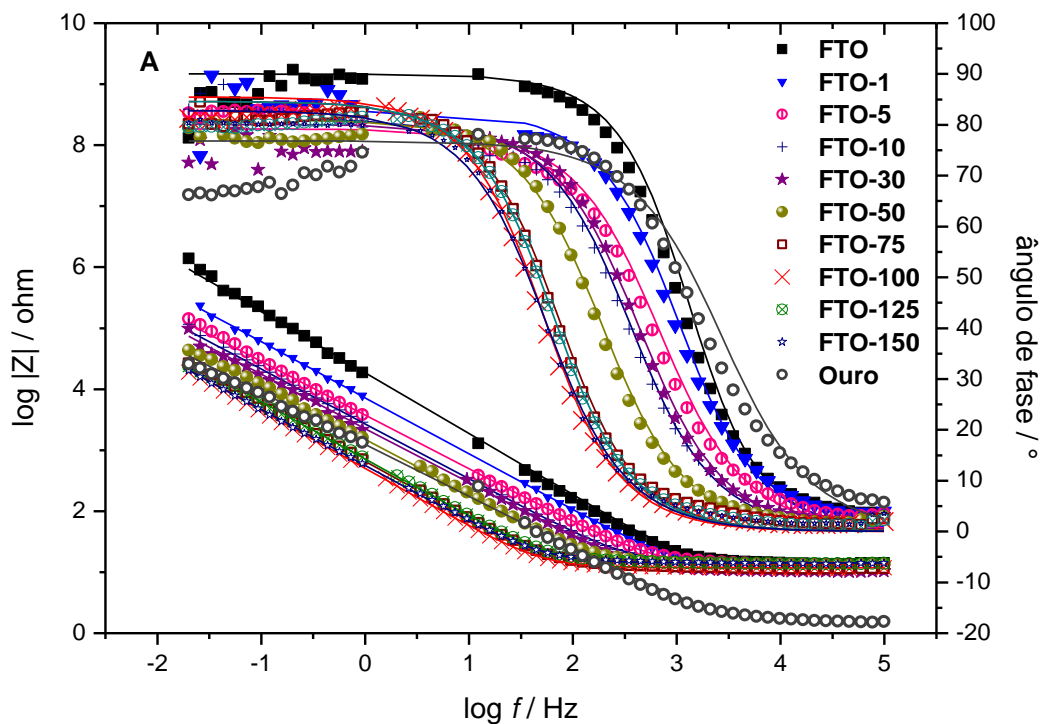
Nota: Eletrólito suporte H_2SO_4 , 0,2 mol/L.

O modelo escolhido propõe a existência de elementos comuns a esse tipo de célula eletroquímica: a resistência da solução (R_s), que é própria do eletrólito

suporte, associada em série a um elemento de fase constante, (Q_1), que representa a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução. A proposição desse circuito foi feita de forma que pudesse representar todos os eletrodos em estudo, desde o FTO sem modificação até o eletrodo de ouro não nanoestruturado (eletrodo de ouro metálico).

A Figura 24 apresenta os diagramas de Bode obtidos nas condições de potencial de circuito aberto, em solução do eletrólito suporte. Como se pode observar, os diagramas de todos os eletrodos testados mostram perfis semelhantes.

Figura 24 – Diagramas de Bode obtidos para cada um dos eletrodos em estudo.



Fonte: Do autor.

Nota: As linhas cheias representam as simulações. Eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, potencial de circuito aberto.

Como visto na breve revisão sobre circuitos elétricos de corrente alternada, quando se trata de elementos que sejam puramente resistivos a curva das defasagens apresenta uma reta constante em zero grau; no caso de capacitores ideais, essa reta aparece em 90° . Efeitos causados pela difusão das espécies têm ângulo de fase intermediário, 45° . Assim sendo e observando-se a Figura 24, atribuiu-se um comportamento de maior característica capacitiva que difusional, uma vez

que os ângulos de fase tendem a valores superiores a 75° . Isso demonstra a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução, em que a superfície do eletrodo carregada atua como uma das placas de um capacitor e a camada organizada de contra-íons da solução, a outra.

Pelas curvas dos módulos da impedância nota-se que para todos os eletrodos de *FTO*, modificados ou não, a resistência da solução tende a valores muito próximos entre si, tendo sido encontrado o valor médio de $(13 \pm 1) \Omega$. Esse fato mostra que as soluções de eletrólito suporte apresentavam as mesmas concentrações de íons e que as montagens da célula eletroquímica foram sempre feitas da mesma forma, mantendo-se constante a distância entre os eletrodos de trabalho e de referência. Contudo, essa observação não é válida para o eletrodo de ouro, em que o valor da resistência da solução é cerca de oito vezes menor, em torno de $1,58 \Omega$. O valor encontrado reflete as condições da célula eletroquímica, pois o formato geométrico desse eletrodo não permitiu uma montagem cujas distâncias fossem as mesmas que nos estudos com *FTO*.

Os valores obtidos para cada um dos elementos do circuito simulado, assim como os valores de potencial de circuito aberto (PCA) são apresentados na Tabela 5. A representação desse circuito é: $[R_sQ]$.

Tabela 5 – Valores dos elementos do circuito elétrico simulado nos estudos de EIE.

Eletrodo	PCA ^a	R ₁ /Ω	Q ₁ /μF	n ^b	χ ²
Ouro	0,38	1,46	166,46	0,854	1,3887
FTO	0,28	14,37	85,05	1,020	0,8051
FTO-1	0,37	12,15	25,55	0,925	0,1451
FTO-5	0,33	13,32	52,69	0,884	0,3651
FTO-10	0,34	13,41	71,16	0,901	0,1358
FTO-30	0,36	10,08	86,08	0,889	0,4145
FTO-50	0,38	13,25	127,20	0,904	0,1855
FTO-75	0,39	11,83	270,01	0,939	0,1801
FTO-100	0,36	11,82	348,16	0,947	0,1077
FTO-125	0,38	14,09	247,69	0,938	0,2487
FTO-150	0,38	14,15	328,27	0,918	0,0860

Fonte: Do autor.

Nota: a – potencial de circuito aberto, em Volts; b – expoente na expressão do elemento de fase constante.

Na Tabela 5 é possível observar que os erros obtidos nas simulações são relativamente baixos; nota-se também que a capacitância de Q₁ aumenta com o aumento do número de camadas de ouro eletrodepositadas sobre o eletrodo, desde FTO-1 a FTO-100; eletrodos com mais de 100 ciclos apresentaram queda nos valores de Q₁. Esses dados se correlacionam diretamente com a capacidade de detecção descrita na Figura 13 (das voltametrias cíclicas), em que o eletrodo FTO-100 se mostrou o mais eficaz. O maior valor de capacitância desse eletrodo pode estar relacionado à menor distância entre as duas camadas elétricas (a superfície carregada do eletrodo e o plano de íons da solução), facilitando assim a ocorrência dos processos redox em sua superfície.

Outra informação relevante retirada da Figura 24 é a impedância global de cada um dos eletrodos. Os cálculos foram feitos por meio da regressão linear da região de inclinação negativa de cada curva e o valor de $\log|Z|$ obtido na interseção da reta simulada com a reta $\log(f) = 0$. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Impedâncias globais, em PCA, obtidas para os eletrodos em estudo.

Eletrodo	$ Z / k\Omega$	r^a
<i>FTO</i>	18,793	0,9997
<i>FTO-1</i>	7,379	0,9999
<i>FTO-5</i>	3,999	0,9995
<i>FTO-10</i>	2,844	0,9996
<i>FTO-30</i>	2,234	0,9997
<i>FTO-50</i>	1,517	0,9998
<i>FTO-75</i>	0,701	0,9996
<i>FTO-100</i>	0,512	0,9999
<i>FTO-125</i>	0,718	0,9999
<i>FTO-150</i>	0,578	0,9999
Ouro	1,570	0,9992

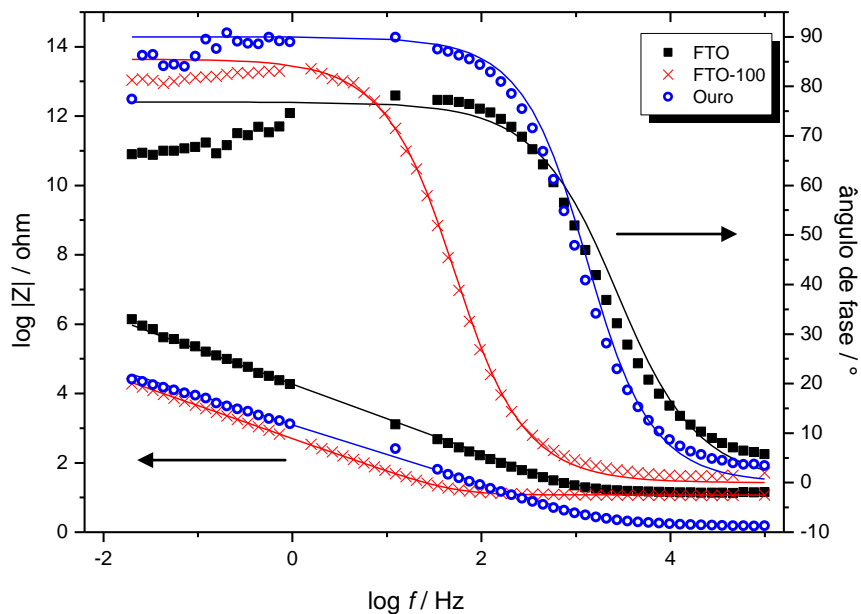
Fonte: Do autor.

Nota: a – Coeficiente de correlação da regressão linear.

Nota-se que a impedância global diminui quando se comparam os eletrodos de *FTO* com 0, 1, 5, 10, 30, 50, 75 e 100 ciclos de eletrodeposição de ouro. Esse valor volta a aumentar para os eletrodos de 125 e 150 ciclos, indicando, entre os eletrodos produzidos, ser o de 100 ciclos o de características eletroquímicas mais adequadas para o objetivo deste trabalho. Qualitativamente é possível associar que a impedância global dos eletrodos de *FTO* modificados diminui com o aumento da camada de ouro eletrodepositada, até o limite de 100 ciclos de eletrodeposição. Como foi observada a diminuição da impedância, infere-se que as transferências de elétrons ocorram mais facilmente (menor resistência elétrica) e/ou que houve aumento da rugosidade da superfície e, por conseguinte, aumento da sua capacidade de adsorção de espécies eletroativas.

Para melhor visualização e comparação entre diferentes conjuntos de eletrodos, as figuras 25 e 26 apresentam os resultados das EIE em PCA para, respectivamente, os conjuntos de eletrodos “*FTO*, *FTO-100* e *ouro*” e “*FTO modificados*”.

Figura 25 – Diagramas de Bode para os eletrodos *FTO*, *FTO-100* e de ouro.

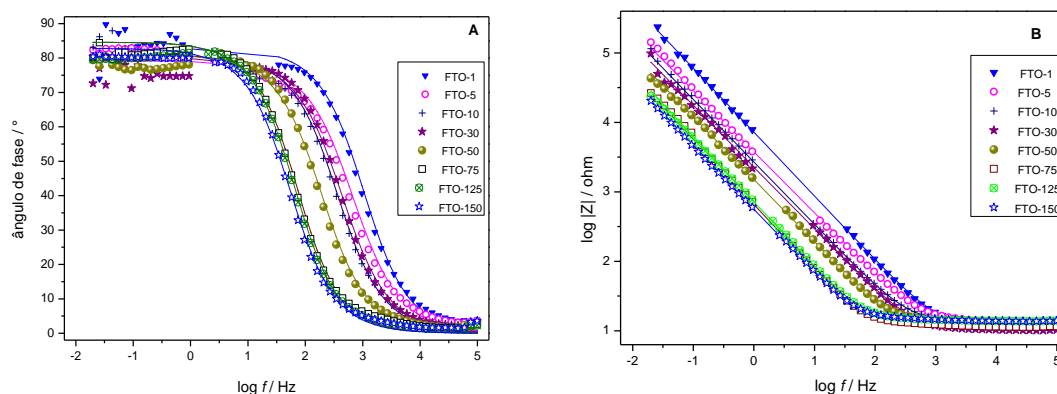


Fonte: Do autor.

Nota: Simulação (linhas cheias) a partir do circuito proposto, $[R_sQ]$.
Potencial de circuito aberto; solução de eletrólito suporte H_2SO_4
 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

A observação da Figura 25 leva à interpretação que, em termos de comportamento capacitivo global, o eletrodo *FTO-100* atinge ângulo de fase máximo de 86° e assemelha-se mais ao eletrodo de ouro metálico (90°) que ao eletrodo de *FTO* não modificado (77°). O ângulo de fase de 45° (em que predomina o comportamento difusional) é atingido em frequências mais baixas, com constantes de tempo mais próximas daquelas dos processos difusionais, para o eletrodo *FTO-100*. Isso é um indício de que esse eletrodo permita maior aproximação das espécies difundidas no seio da solução, facilitando a passagem da espécie ativa pela dupla camada elétrica. Em outras palavras, a barreira da dupla camada elétrica se apresenta, nos eletrodos de *FTO* e de ouro, em escalas de tempo anteriores à ocorrência dos processos de difusão; de certa forma, há um bloqueio ou dificuldade dos processos cinéticos nesses eletrodos.

Figura 26 – Diagramas de Bode para os eletrodos de *FTO* modificados.



Fonte: Do autor.

Nota: Dados simulados (linhas cheias) a partir do circuito proposto. Potencial de circuito aberto; solução de eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Observando-se a Figura 26 (A e B) nota-se a semelhança entre seus perfis de evolução ao longo do intervalo de frequências utilizado. A escala de tempo necessária para que a corrente medida esteja com defasagem de 45° em relação ao potencial aplicado aumenta do eletrodo *FTO-1* (860 Hz) ao eletrodo *FTO-100* (48 Hz). Em termos das frequências, o valor encontrado para *FTO-100* é o limite inferior, uma vez que para os eletrodos *FTO-125* e *FTO-150* os valores aumentam: 49 Hz e 60 Hz, respectivamente.

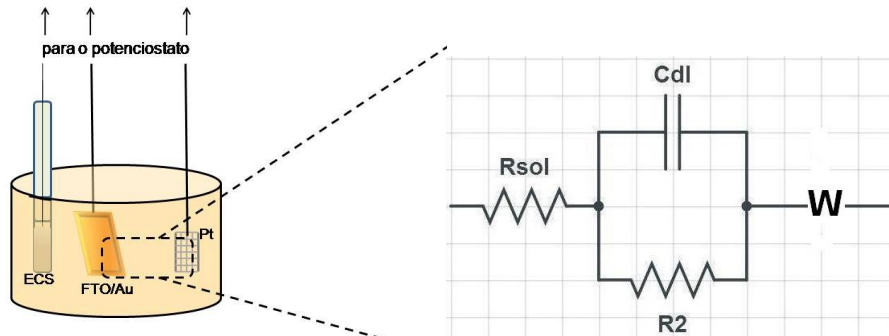
Qualitativamente é possível inferir, tendo-se em conta a Figura 26B, que a impedância global dos eletrodos de *FTO* modificados diminui com o aumento da camada de ouro eletrodepositada sobre o mesmo, até o limite de 100 ciclos de eletrodeposição. Essa informação pode ser comprovada através dos cálculos de impedâncias globais já mostrados na Tabela 3, em que o valor encontrado para *FTO-1* é de 7379 ohm, diminuindo até 512 ohm para *FTO-100* e aumentando para os eletrodos com 125 e 150 ciclos de eletrodeposição.

Considerando resultados eletroanalíticos prévios, em que os eletrodos se mostraram capazes de detectar concentrações baixas de cafeína, foram feitas as espectroscopias de impedância aplicando o potencial de 1,1 V, suficiente para a oxidação dessa espécie, em solução de eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, com adição de $0,75 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ de cafeína.

Notou-se uma variação nas curvas dos diagramas de Bode. Foi necessária a modelagem de um novo circuito elétrico, apresentado na Figura 27, que conseguisse satisfazer as condições experimentais. Nesse caso, fez-se a substituição do

elemento de fase constante por um capacitor representativo da formação da DCE em paralelo com a resistência de polarização e também foi inserida a impedância de Warburg (W), que se relaciona à resistência difusional do analito através das rugosidades do eletrodo. A representação desse circuito é dada por $[R_s(R_2C_{DCE}W)]$.

Figura 27 – Circuito elétrico simulado para as condições de oxidação da cafeína.

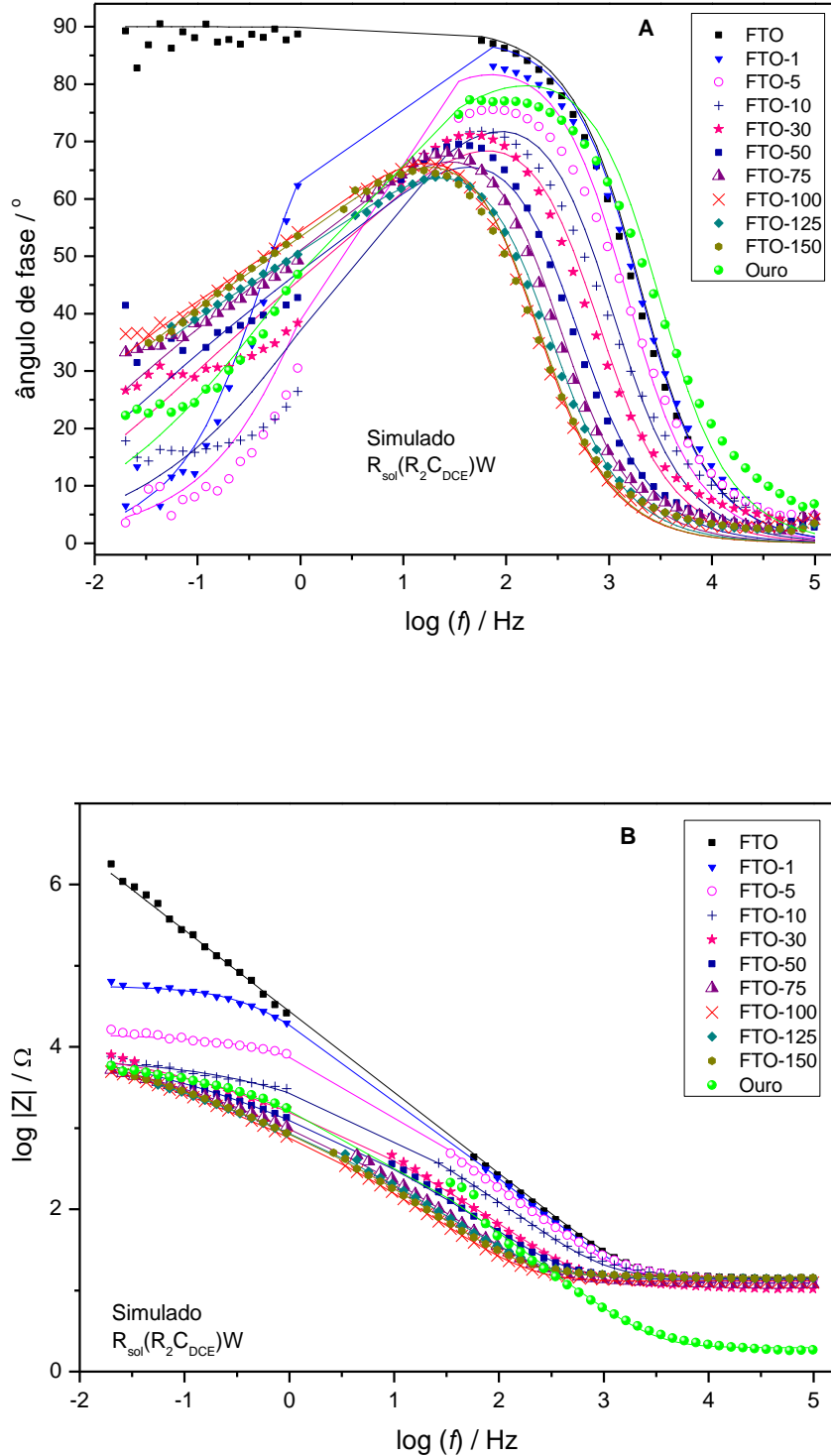


Fonte: Do autor.

Nota: O elemento W representa a impedância de Warburg.

As principais mudanças ocorridas nos espectros de impedância em potencial de 1,1 V comparados aos casos de circuito aberto foram relacionadas à diminuição do comportamento capacitivo dos eletrodos modificados, como pode ser visto na Figura 28A.

Figura 28 – Diagramas de Bode: (A) ângulos de fase e (B) impedâncias.



Fonte: Do autor.

Nota: Simulação (linhas cheias) a partir do circuito $[R_s(R_2C_{DCE})W]$.
 Condições experimentais: $E=1,1V$, eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2$ $mol.L^{-1}$ e $0,75 \mu mol.L^{-1}$ de cafeína.

A partir das simulações foram obtidos os valores de cada um dos elementos do circuito, mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores obtidos para cada um dos elementos do circuito equivalente simulado.

Elet.\Elem.	R_s/Ω	$R/k\Omega$	$C_{dce}/\mu F$	$W/\mu\Omega$	χ^2
<i>FTO</i> ^a	14,37	-	$Q=85,05$	$n=1,00$	0,805
<i>FTO-1</i>	11,43	50,50	7,54	3,23	0,011
<i>FTO-5</i>	12,07	11,91	10,39	15,83	0,030
<i>FTO-10</i>	12,08	4,42	19,16	13,94	0,048
<i>FTO-30</i>	9,14	3,15	46,00	18,31	0,012
<i>FTO-50</i>	11,19	2,86	81,90	17,29	0,013
<i>FTO-75</i>	9,83	3,19	164,70	19,85	0,022
<i>FTO-100</i>	10,60	3,40	260,30	24,21	0,020
<i>FTO-125</i>	11,74	2,62	193,20	18,98	0,023
<i>FTO-150</i>	11,95	3,25	220,10	20,57	0,015
Ouro	10,62	25,42	6,80	7,05	0,061

Fonte: Do autor.

Nota: a - Para o *FTO* foi utilizado o circuito $[R_sQ]$. Condições do experimento: $E=1,1$ V, eletrólito H_2SO_4 $0,2$ mol.L⁻¹ e $0,75$ μ mol.L⁻¹ de cafeína.

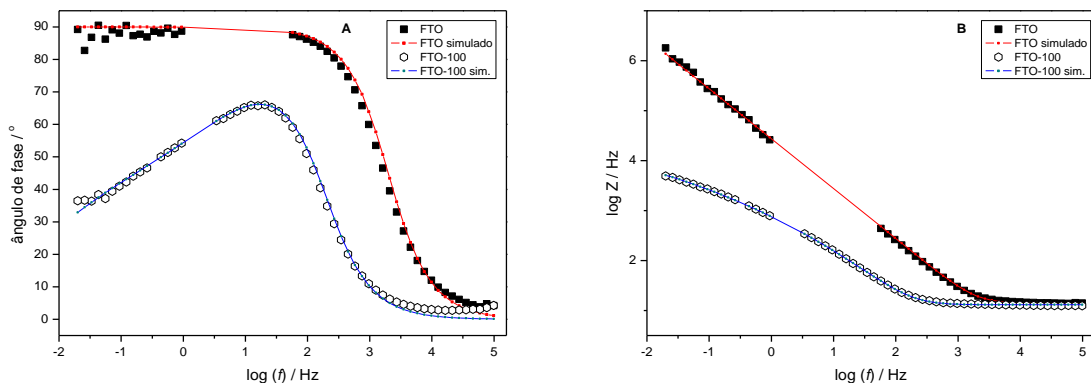
Observando os valores obtidos para cada um dos elementos do circuito elétrico proposto, podem-se destacar:

- a) a resistência da solução é $(11 \pm 1) \Omega$, valor com desvio-padrão da média consideravelmente baixo, uma vez que ao se fazer a troca de eletrodos não há como garantir que os eletrodos de trabalho e de referência fiquem exatamente sempre à mesma distância. Quando consideram-se os desvios-padrões das médias, esse valor é estatisticamente igual ao encontrado no caso sem o analito $(12 \pm 1) \Omega$; a adição do analito muito diluído ($0,75 \mu$ mol.L⁻¹) praticamente não altera a resistência da solução eletrolítica;
- b) a capacitância da dupla camada elétrica aumenta com o aumento do número de ciclos de eletrodeposição de ouro, desde $7,54 \mu F$ para o eletrodo *FTO-1* até $260,30 \mu F$ para o eletrodo *FTO-100*. Para os eletrodos com número de ciclos maiores que 100 a capacitância da dupla camada elétrica diminui. Diante desses valores, é possível afirmar que o eletrodo *FTO-100* é o que tem maior capacidade de acumular cargas e, consecutivamente, é capaz de atrair para suas proximidades maior número de contra-íons e, proporcionalmente, maior número moléculas carregadas do analito;

c) a impedância de Warburg é maior para o eletrodo *FTO-100*. A interpretação dessa impedância está associada à maior rugosidade da superfície. Considerando que a impedância é uma resistência à passagem de corrente elétrica, esse eletrodo deveria ser o de menor atividade eletroquímica. Porém o *FTO-100* apresenta rugosidades que fazem a área superficial ativa ser maior que nos demais eletrodos e, conseqüentemente, o número de moléculas que se adsorvem e passam pelo processo de oxirredução é aumentado.

O eletrodo de *FTO* apresenta claramente o comportamento capacitivo, cujo ângulo de fase atinge 90° ($\pi/2$) em frequências inferiores a 100 Hz e assim tende a se manter; em contrapartida, o eletrodo com 100 ciclos de eletrodeposição de ouro não apresenta esse comportamento puramente capacitivo, atingindo ângulo máximo em torno de 65° , indicando comportamento misto entre capacitivo e difusional, justificando o acréscimo da impedância de Warburg à simulação do circuito equivalente. Esses argumentos são mais bem observados na Figura 29.

Figura 29 – Curvas dos ângulos de fase (A) e das impedâncias (B) para os eletrodos de *FTO* e *FTO-100*.



Fonte: Do autor.

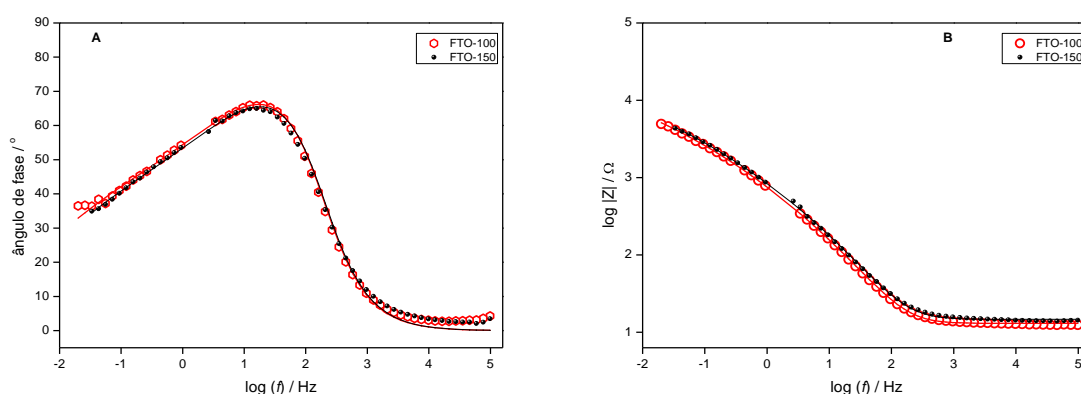
Notas: Linhas cheias para os dados simulados e símbolos para os experimentais.
Condições do experimento: potencial de 1,1 V em eletrólito H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,75 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de cafeína.

A Figura 29B mostra que a magnitude da impedância global ($\log |Z|$) é menor para o eletrodo *FTO-100*. Esse experimento corrobora o fato do recobrimento com ouro favorecer as reações na superfície do eletrodo produzido.

Os valores de ângulos de fase e de módulos de impedância para eletrodos com 100 ou maior número de ciclos são praticamente iguais, como pode ser visto na

Figura 30. Isso leva à conclusão que após o centésimo ciclo há uma saturação da superfície do eletrodo e eletrodeposições subsequentes não melhoram as propriedades eletroquímicas da mesma, isto é, não levam ao aumento da área superficial ou à diminuição da impedância global.

Figura 30 – Diagramas de Bode (fase – A e magnitude – B) para os eletrodos *FTO-100* e *FTO-150*

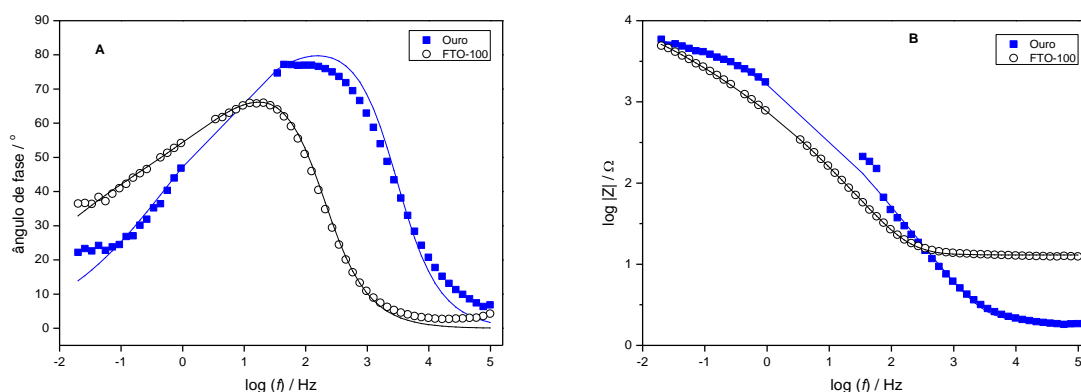


Fonte: Do autor.

Nota: Linhas cheias para os dados simulados. Condições do experimento: potencial de 1,1 V, em eletrólito suporte H_2SO_4 0,2 mol.L⁻¹ e na presença de 0,75 μmol.L⁻¹ de cafeína.

A Figura 31 apresenta a comparação entre os resultados obtidos para os eletrodos de ouro e *FTO-100*. Quando comparado ao eletrodo de ouro, percebe-se que a componente difusional (impedância de Warburg) é maior para o eletrodo *FTO-100* e o comportamento mais capacitivo do eletrodo de ouro é justificado pelos ângulos de fase máximos, atingindo 78° contra 66° do *FTO-100*.

Figura 31 – Diagramas de Bode (fase – A e magnitude – B) para os eletrodos de ouro e FTO-100.



Fonte: Do autor.

Nota: Linhas cheias para os dados simulados. Condições do experimento: potencial de 1,1 V, em eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e na presença de $0,75 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de cafeína.

Os valores das impedâncias globais de cada um dos eletrodos, obtidas por meio da regressão linear da região de inclinação negativa das curvas $\log|Z|$ vs. $\log(f)$ são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Impedâncias globais obtidas em potencial de 1,1 V.

Eletrodo	$ Z / \text{k}\Omega$	r^a
FTO	27,606	0,999
FTO-1	17,989	0,999
FTO-5	8,414	0,999
FTO-10	3,614	0,997
FTO-30	2,249	0,996
FTO-50	1,510	0,994
FTO-75	1,146	0,997
FTO-100	0,622	0,996
FTO-125	0,750	0,995
FTO-150	0,752	0,997
Ouro	1,991	0,990

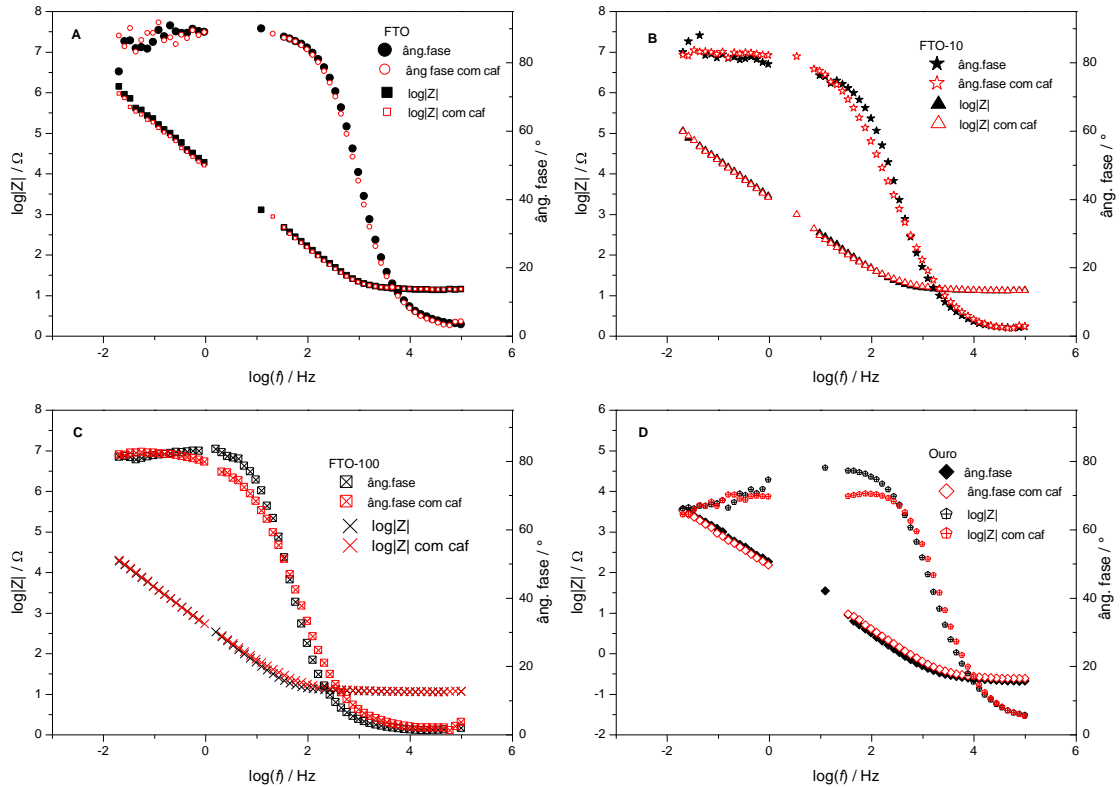
Fonte: Do autor.

Nota: a – Coeficiente de correlação da regressão linear.

Como pode ser observado nos cálculos das impedâncias globais para todos os eletrodos mostrados na Tabela 8, novamente o eletrodo FTO-100 é o que apresenta o menor valor.

Com o intuito de se reconhecer as modificações na superfície dos eletrodos causada pela presença da cafeína na solução, foram feitas as EIE, tanto em potencial de circuito aberto (Figura 32) quanto em potencial de 1,1 V (Figura 33).

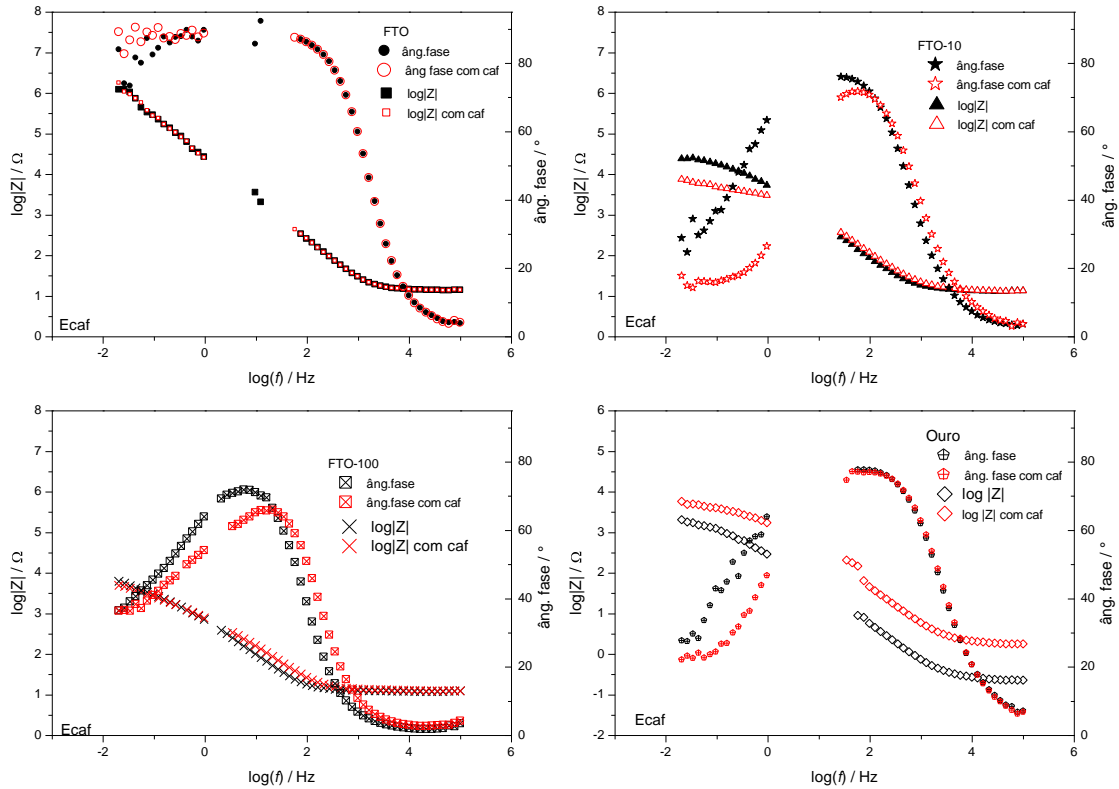
Figura 32 – Comparações nas condições de PCA para alguns eletrodos, na presença e na ausência de cafeína.



Fonte: Do autor.

É possível perceber que, em potencial de circuito aberto, praticamente não há variação nos diagramas de Bode (Figura 32), ou quando ocorrem, são de pequena escala. Isso se deve, provavelmente, à pequena quantidade de cafeína que é adicionada ao eletrólito suporte (o equivalente a $0,75 \mu\text{mol.L}^{-1}$); a adição dessa quantidade de cafeína causa pequenas variações na atividade iônica total da solução. Como não há aplicação de potencial, a cafeína apenas se difunde pela solução, sem ocorrência de reações redox.

Figura 33 – Comparações entre alguns eletrodos, na presença e ausência de cafeína, no potencial de 1,1 V.

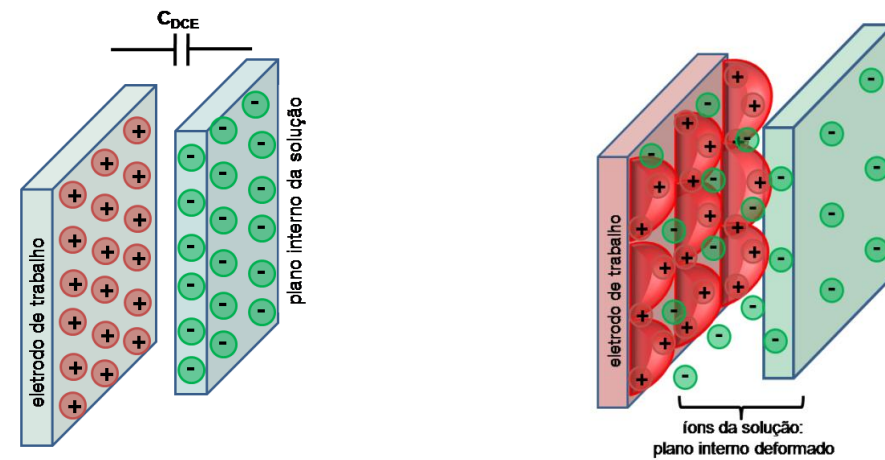


Fonte: Do autor.

Com aplicação do potencial de 1,1 V, as variações causadas pela adição da cafeína ficam mais nítidas para os eletrodos de *FTO* modificados (Figura 33). Observam-se diminuição do ângulo de fase máximo e ocorrência desse ângulo em frequências mais altas. A presença de moléculas de cafeína na interface eletrodo/solução promove desorganização de parte da dupla camada elétrica constituída pelo eletrólito suporte; assim a capacidade de retenção de carga diminui, justificando a diminuição do comportamento capacitivo.

Esse fato não ocorre com os eletrodos de *FTO* e nem com o de ouro. Suas superfícies são de menor rugosidade que a dos eletrodos modificados. Assim sendo, o plano constituído pelos íons da solução que fazem parte da dupla camada elétrica apresentam maior rigidez estrutural, como apresentado na Figura 34, e são pouco afetados pela presença de moléculas da cafeína.

Figura 34 – Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica entre íons da solução e eletrodo de trabalho: a) sem rugosidades e b) modificado, com rugosidades.



Fonte: Do autor.

4.5 UTILIZAÇÃO DO FTO-100 COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

Considerando os resultados obtidos através das microscopias eletrônicas, das difratometrias, das espectroscopias de impedância eletroquímica e de análises prévias de voltametrias utilizando os eletrodos produzidos, foi escolhido o eletrodo com 100 ciclos de eletrodeposição (FTO-100) para se determinar sua capacidade de promover a oxidação das seguintes substâncias: cafeína, paracetamol, ácido úrico e dopamina. Para esses testes, foi escolhida a voltametria de pulso diferencial, em que são aplicados pulsos de amplitude fixa e um degrau crescente de potenciais; a medição da corrente é obtida imediatamente antes da aplicação e ao final do pulso; por fim, essas duas correntes são subtraídas, de forma que o resultado apresentado leva em consideração, majoritariamente, as correntes faradaicas geradas ao longo do processo.

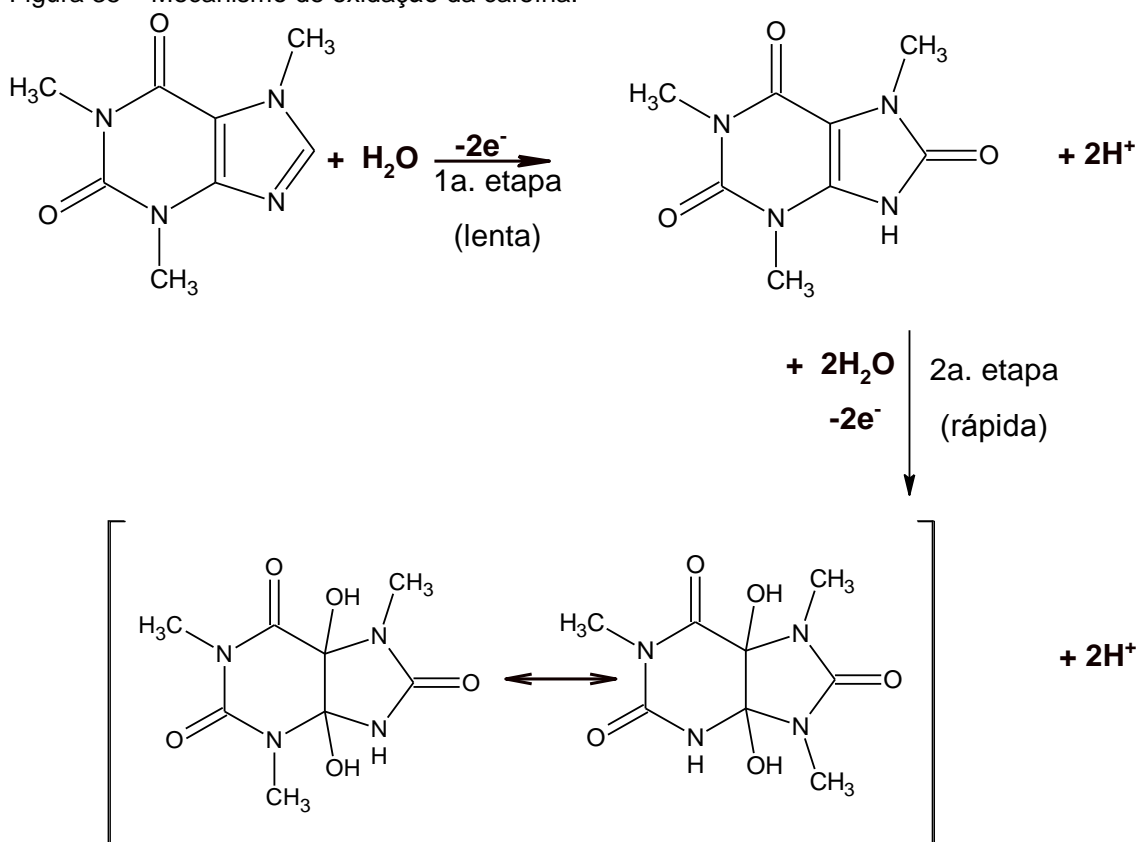
Para as determinações de paracetamol e cafeína, fez-se um estudo sobre o eletrólito suporte seguindo alguns relatos da literatura, utilizando solução de ácido sulfúrico, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$; para ácido úrico e dopamina não foi necessário acidificar o meio e utilizou-se solução de cloreto de potássio, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.5.1 Determinação de cafeína

Foi preparada uma solução padrão de cafeína no dia de sua utilização, a fim de se evitar possíveis oxidações químicas previamente ao uso eletroquímico. Foram feitas adições consecutivas de volumes pré-fixados da solução de cafeína ($V_{\text{alíquotas}} = 10 \mu\text{L}$), seguidas por agitação magnética (30 s) e, então, a aplicação da voltametria de pulso diferencial. Todas as medidas foram feitas em triplicata, tendo sido preparadas novas soluções para cada uma das replicatas.

O processo de oxidação da cafeína é conhecido em outros substratos^{51,58} e ocorre em duas etapas. O pico de oxidação nos voltamogramas corresponde à oxidação total, na saída de $4e^-$ e 4 prótons. A primeira etapa da oxidação leva à formação da 8-oxi-cafeína que, por sua vez, se oxida rapidamente, conforme mostrado na Figura 35.⁵⁶

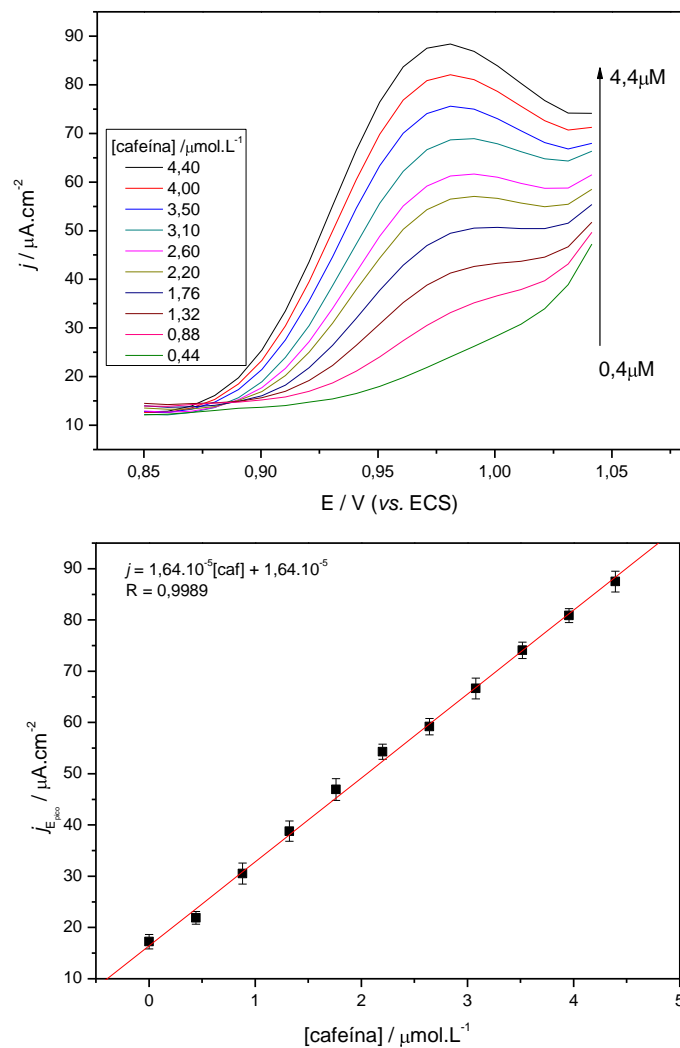
Figura 35 – Mecanismo de oxidação da cafeína.



Fonte: Svorc, 2012.⁵⁶

Por ser um processo irreversível, fez-se apenas a varredura no sentido anódico, através da qual surgiu um pico de corrente com perfil alargado, indicando que o processo é bastante influenciado pela difusão do analito. O potencial de pico de oxidação da cafeína determinado foi de 0,97V (vs ECS), como pode ser observado na Figura 36.

Figura 36 – Voltamogramas de pulso diferencial da cafeína frente ao eletrodo FTO-100 e respectiva curva analítica.



Fonte: Do autor.

Os valores obtidos na faixa linear de 0,4 a 4,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentaram coeficiente de correlação 0,999 e a equação da reta é:

$$j_{\text{pico}} = 1,64 \cdot 10^{-5}[\text{caf}] + 1,64 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Equação 25})$$

Para se determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) frente ao eletrodo *FTO-100*, foram feitas 10 medidas da corrente no potencial de oxidação da cafeína. A partir do desvio-padrão da média (*dp*), é possível calcular os limites através das equações:

$$LD = \frac{3(dp)}{B} \quad (\text{Equação 26})$$

$$LQ = \frac{10(dp)}{B} \quad (\text{Equação 27})$$

em que *B* é a inclinação da reta obtida na curva analítica. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Limites de detecção e de quantificação de cafeína.

<i>E</i> / V	<i>j</i> _{médio} /A.cm ⁻²	<i>dp</i>	incl. (<i>B</i>)	LD /μmol/L	LQ /μmol/L
0,97	8,9E-06	2,8E-07	1,64E-05	5,2E-02	1,7E-01

Fonte: Do autor.

Como pode ser visto, o eletrodo se mostrou bastante eficiente na faixa de concentração referida, apresentando limite de detecção de 52 nmol.L⁻¹ de cafeína.

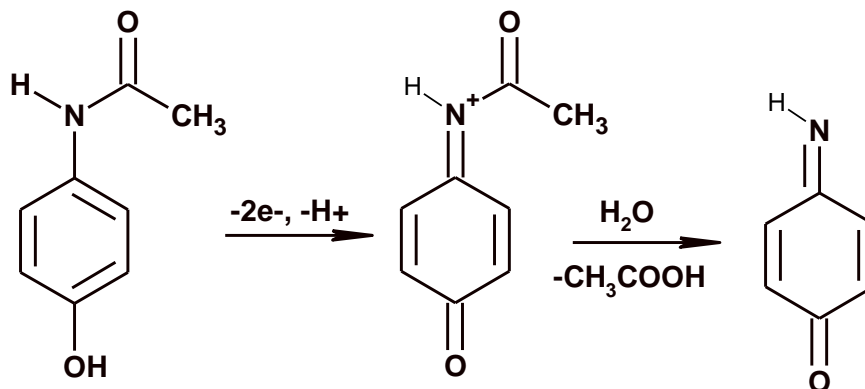
4.5.2 Determinação de paracetamol

Com o objetivo de se medir a concentração de cafeína em medicamentos que a contenham, como alguns analgésicos à base de paracetamol, foi também utilizado o eletrodo *FTO-100* para determinação da concentração de paracetamol por voltametria de pulso diferencial. Os resultados mostraram que essa medida é possível de ser feita com o eletrodo produzido nesse trabalho. Foi preparada uma solução estoque de paracetamol no dia de sua utilização, a fim de se evitar possíveis oxidações químicas previamente ao uso eletroquímico. Foram feitas adições consecutivas de volumes pré-fixados da solução estoque de paracetamol,

seguidas por agitação magnética (30s) e, então, a aplicação da voltametria de pulso diferencial. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

O processo de oxidação do paracetamol também é conhecido e relatado na literatura;²⁷ é um processo que ocorre em duas etapas, envolvendo a transferência de 2 elétrons e um próton, conforme mecanismo mostrado na Figura 37.

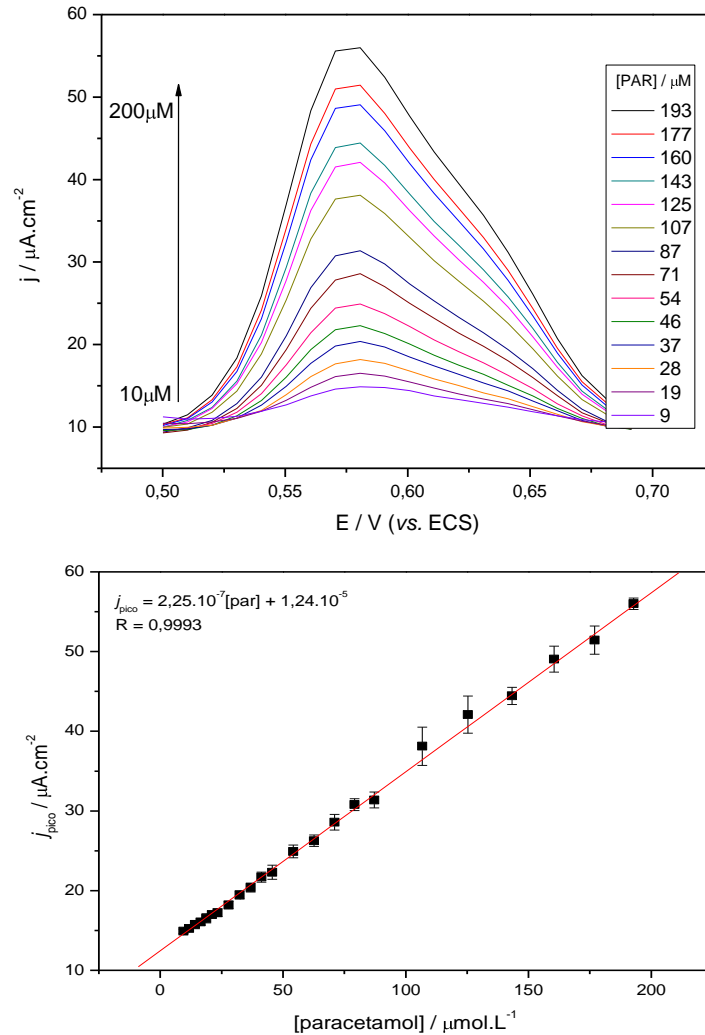
Figura 37 – Mecanismo de oxidação do paracetamol.



Fonte: Bahramipur, 2012.²⁷

O processo de oxidação do paracetamol é influenciado em grande escala pela difusão do analito, tendo em vista o perfil alargado dos picos voltamétricos. O potencial de pico de oxidação do paracetamol determinado foi de 0,581 V (vs. ECS). Nota-se, por meio da Figura 38, a presença de um “ombro” nos VPD de paracetamol, que pode ter sido causado pela presença da espécie intermediária na oxidação do mesmo.

Figura 38 – Voltamogramas de pulso diferencial do paracetamol frente ao eletrodo *FTO-100* e respectiva curva analítica.



Fonte: Do autor.

Através da curva analítica foi determinada a relação entre a corrente de pico de oxidação e a concentração de paracetamol. Os valores obtidos na faixa linear de 9 a 190 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ apresentaram coeficiente de correlação 0,999 e a equação da reta é:

$$j_{\text{pico}} = 2,25 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{par}] + 1,24 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Equação 27})$$

Para se determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de paracetamol frente ao eletrodo *FTO-100*, foram feitas 10 medidas da corrente no

potencial de oxidação do analito. Os valores foram calculados através das equações 26 e 27 (seção 4.4.1), e os resultados encontrados estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de detecção e de quantificação de paracetamol.

E / V	$j_{\text{média}}/A.cm^{-2}$	dp	incl. (B)	LD / $\mu\text{mol/L}$	LQ / $\mu\text{mol/L}$
0,58	1,4E-06	6,1E-08	2,25E-07	0,82	2,73

Como pode ser visto, o eletrodo se mostrou também eficiente na faixa de concentração referida, apresentando limite de detecção de 820 nmol.L⁻¹ de paracetamol.

4.5.3 Determinação conjunta de paracetamol e cafeína

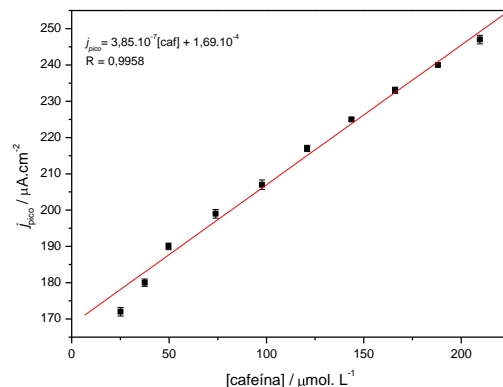
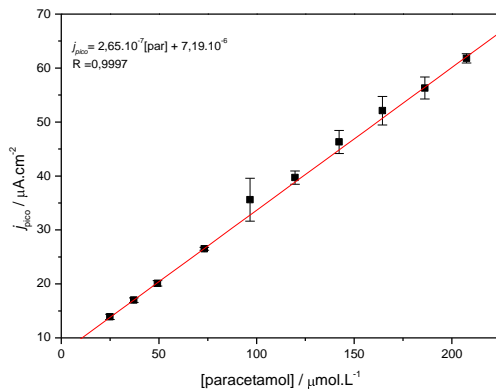
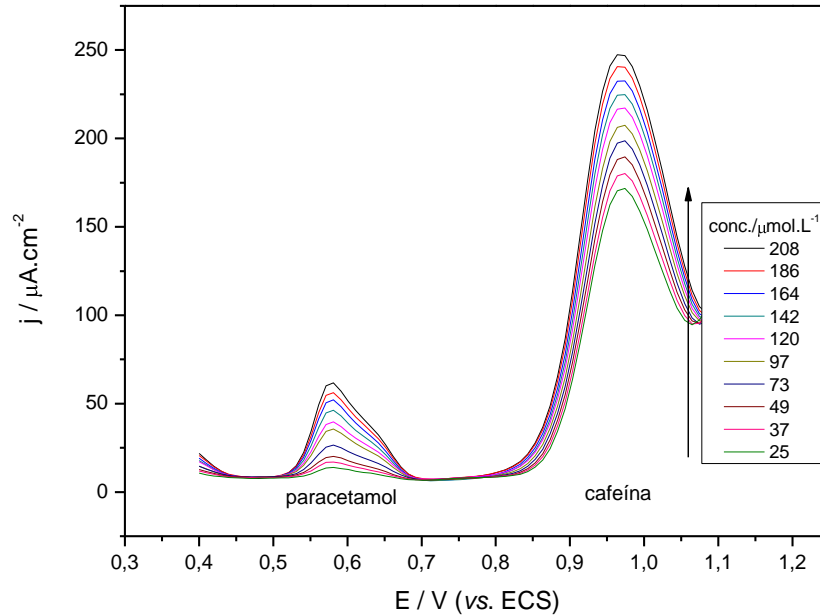
Considerando a capacidade do eletrodo *FTO*-100 em detectar tanto a cafeína quanto o paracetamol, o mesmo foi testado quanto à possibilidade de detecção simultânea de ambos os analitos em estudo. Foram feitas medidas de voltametria de pulso diferencial em três condições diferentes: uma em que se variam conjuntamente as concentrações dos dois analitos (Figura 39), outra em que a concentração de cafeína é mantida constante e se varia a do paracetamol (Figura 40) e uma terceira condição, em que a concentração do paracetamol é mantida constante e se varia a cafeína (Figura 41).

4.5.3.1 Adições simultâneas de paracetamol e cafeína

Quando se fez a utilização do eletrodo para determinação das concentrações simultâneas de paracetamol e cafeína, ambos os analitos foram adicionados e a solução agitada por 30s; as concentrações de ambos foram mantidas iguais entre si.

Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 39, assim como as curvas analíticas para determinação da linearidade das relações entre as correntes dos picos de oxidação de cada um dos analitos e sua respectiva concentração.

Figura 39 – Voltamogramas de pulso diferencial para adições conjuntas de paracetamol e cafeína e respectivas curvas analíticas.



Fonte: Do autor.

Os valores obtidos na faixa linear de 25 a 210 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Limites de detecção e quantificação de paracetamol e cafeína, simultaneamente.

Analito	Equação da reta	inclin. ^a	Coef.correl.	dp ₁₀ ^b	LD ^c	LQ ^c
Paracetamol	$j_p = 2,65\text{E-}7[\text{par}] + 7,19\text{E-}6$	2,65E-07	0,999	1,18E-07	1,33	4,44
Cafeína	$j_p = 3,85\text{E-}7[\text{caff}] + 1,69\text{E-}4$	3,85E-07	0,996	4,60E-07	3,58	11,95

Fonte: Do autor.

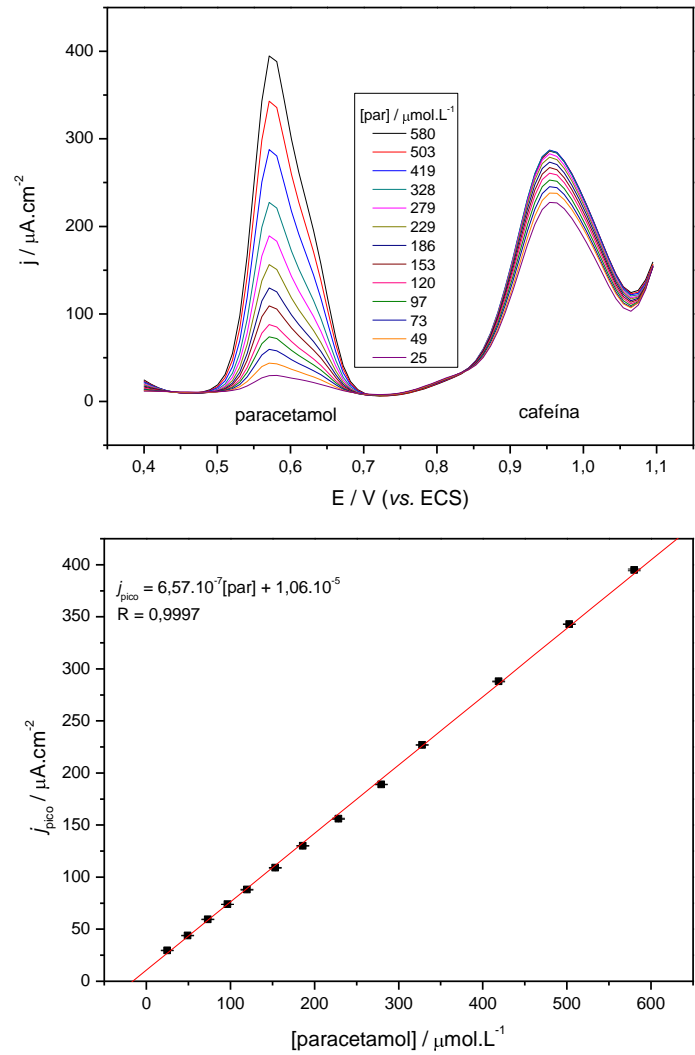
Nota: a – $\mu\text{A.cm}^{-2}/\mu\text{mol.L}^{-1}$; b – $\mu\text{A.cm}^{-2}$; c – $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Observando os voltamogramas com paracetamol e cafeína simultaneamente, nota-se que, embora ocorra em potencial mais anódico, a oxidação da cafeína gera valores de correntes cerca de 8 vezes maiores, para os mesmos valores de concentração, refletindo a maior quantidade de elétrons envolvidos em sua oxidação ($4 e^-$) que na do paracetamol, $2 e^-$.

4.5.3.2 Determinação de paracetamol na presença de cafeína como interferente

Considerando a presença da cafeína como um possível interferente, foi feita a determinação da concentração de paracetamol na presença desse. Foi mantida constante a concentração de cafeína e era 20 vezes maior que a concentração inicial de paracetamol. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 40. Nota-se que há uma diminuição da densidade de corrente de pico da cafeína, porém, quando comparada à variação no paracetamol, é de pequena escala. Sugere-se que essa diminuição ocorra, provavelmente, devido à saturação dos sítios ativos por paracetamol, diminuindo a probabilidade das moléculas de cafeína chegarem até a superfície do eletrodo.

Figura 40 – Voltamogramas de pulso diferencial de paracetamol na presença de 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de cafeína e respectiva curva analítica.



Fonte: Do autor.

Através da curva analítica determinou-se a linearidade das relações entre as correntes dos picos de oxidação do paracetamol na presença de cafeína. Os valores obtidos na faixa linear de 25 a 580 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Limites de detecção e quantificação de paracetamol na presença de cafeína.

Analito	Equação da reta	inclin. ^a	Coef.correl.	dp_{10}^b	LD^c	LQ^c
Paracetamol	$j_p = 6,57E-7[\text{par}] + 1,06E-5$	6,57E-07	0,999	1,96E-07	0,90	2,98

Fonte: Do autor.

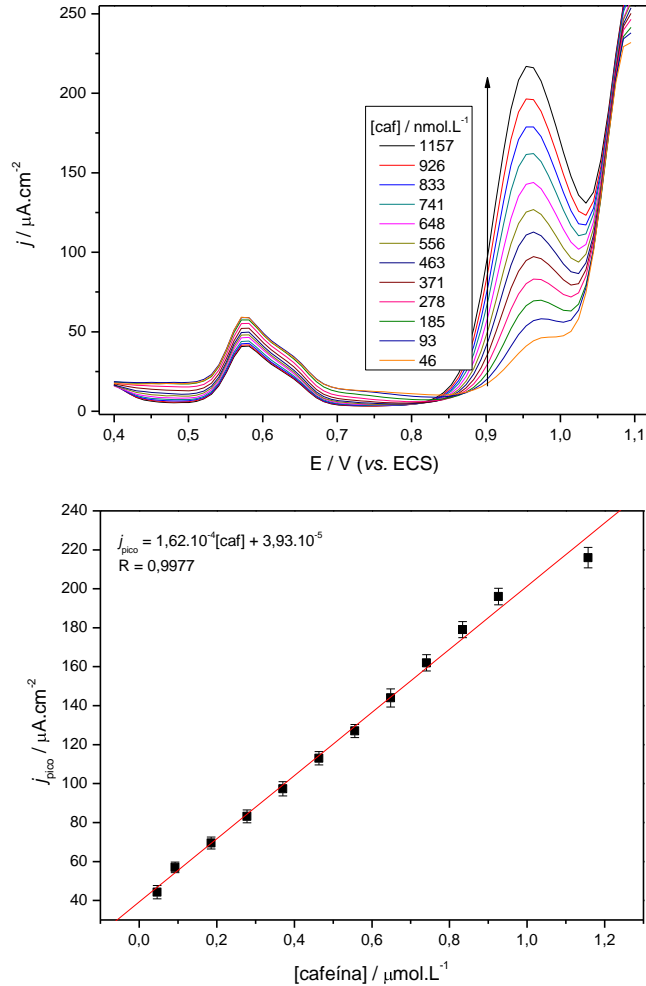
Nota: a – $\mu\text{A.cm}^{-2}/\mu\text{mol.L}^{-1}$; b – $\mu\text{A.cm}^{-2}$; c – $\mu\text{mol.L}^{-1}$

4.5.3.3 *Determinação de cafeína na presença de paracetamol como interferente*

Também foram feitas medidas de voltametria de pulso diferencial para teste do eletrodo produzido (FTO-100) na determinação da concentração de cafeína na presença de paracetamol como interferente (Figura 41). Foi mantida constante a concentração de paracetamol e era em torno de 2000 vezes maior que a concentração inicial de cafeína.

Observa-se que, comparativamente, a variação nas densidades de corrente medidas para o paracetamol é muito baixa frente àquela ocorrida com a cafeína. A explicação para esse ocorrido reside nos mesmos fatos que o caso anterior: alterações no volume da solução a cada adição de nova alíquota da cafeína, alterações na dupla camada elétrica e na resistência da solução.

Figura 41 – Voltamogramas de pulso diferencial de cafeína na presença de 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de paracetamol e respectiva curva analítica.



Fonte: Do autor.

A equação da reta e os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos na faixa linear de 40 a 1200 nmol.L⁻¹ estão na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados obtidos na determinação de cafeína com interferente paracetamol.

Analito	Equação da reta	inclin. ^a	Coef.correl.	dp ₁₀ ^b	LD ^c	LQ ^c
Cafeína	$j_p = 1,62\text{E}-4[\text{caf}] + 3,93\text{E}-5$	1,62E-04	0,998	3,38E-07	0,01	0,02

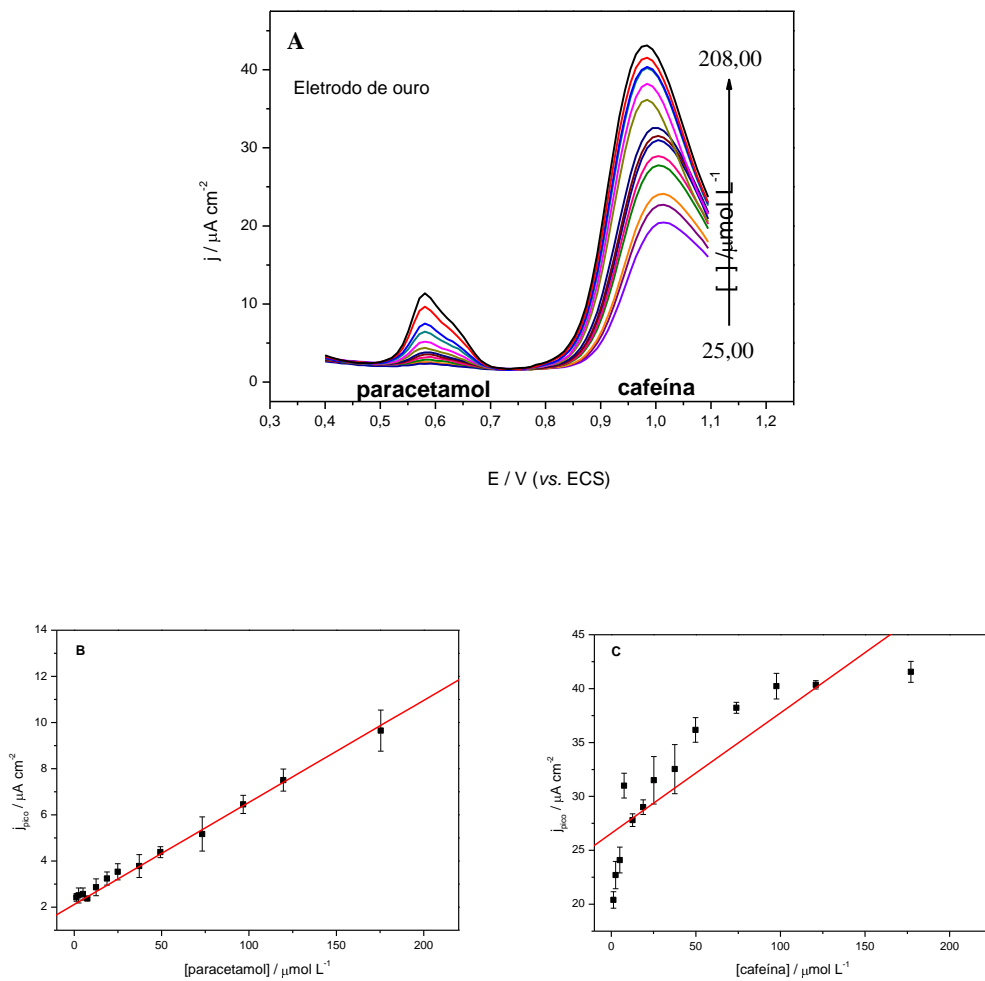
Fonte: Do autor.

Notas: a – $\mu\text{A.cm}^{-2}/\mu\text{mol.L}^{-1}$; b – $\mu\text{A.cm}^{-2}$; c – $\mu\text{mol.L}^{-1}$

4.5.4 Determinação de paracetamol e cafeína utilizando eletrodo de ouro

Com a finalidade de se comparar o efeito do ouro nanoparticulado, no eletrodo FTO-100, com eletrodo de ouro não nanoestruturado, foram feitos voltamogramas de pulso diferencial nas mesmas condições, utilizando-se um eletrodo de ouro comercial. Os resultados, assim como as curvas analíticas são apresentados na Figura 42.

Figura 42 – a) Voltamogramas de pulso diferencial de paracetamol e cafeína utilizando eletrodo de ouro. Curvas analíticas de b) paracetamol e c) cafeína.



Fonte: Do autor.

Observa-se na Figura 42 que o eletrodo de ouro não é eficiente na determinação da cafeína; não há uma relação linear entre a densidade de corrente e a concentração desse analito. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 14. Esses experimentos mostraram que os eletrodos nanoparticulados preparados

apresentam melhores características eletroquímicas para a detecção da cafeína e paracetamol.

Tabela 14 – Limites de detecção e quantificação de paracetamol e cafeína, simultaneamente, utilizando eletrodo de ouro.

Analito	Equação da reta	Coef.correl.	dp_{10}^b	LD ^c	LQ ^c
Paracetamol	$j_p = 4,42E-8[\text{par}] + 2,12E-6$	0,989	0,84	5,70	19,01
Cafeína	$j_p = 1,12E-7[\text{caf}] + 2,66E-5$	0,899	4,54	12,19	40,63

Fonte: Do autor.

Notas: a – $\mu\text{Acm}^{-2}/\mu\text{molL}^{-1}$; b – $1 \cdot 10^{-7} \mu\text{Acm}^{-2}$; c – μmolL^{-1} .

Nota-se que os limites de detecção (LD) de paracetamol e cafeína simultaneamente são cerca de 4 vezes superiores para o eletrodo de ouro quando comparados aos valores encontrados para o FTO-100. Tendo em vista os resultados promissores obtidos, fez-se uma comparação com valores encontrados na literatura (Tabela 15). Além de ter se mostrado mais eficiente que o eletrodo de ouro não nanoestruturado, o eletrodo produzido nesse trabalho apresenta como vantagens a não necessidade de tratamentos prévios à eletrodeposição, dispensa incorporação de matrizes poliméricas, potenciais de oxidação do paracetamol (0,58V vs. ECS) abaixo da maioria dos trabalhos consultados, e no caso da cafeína, o menor potencial descrito (0,97V vs. ECS). Os limites de detecção são também comparáveis (de mesma ordem de grandeza) àqueles obtidos em trabalhos de outros pesquisadores.

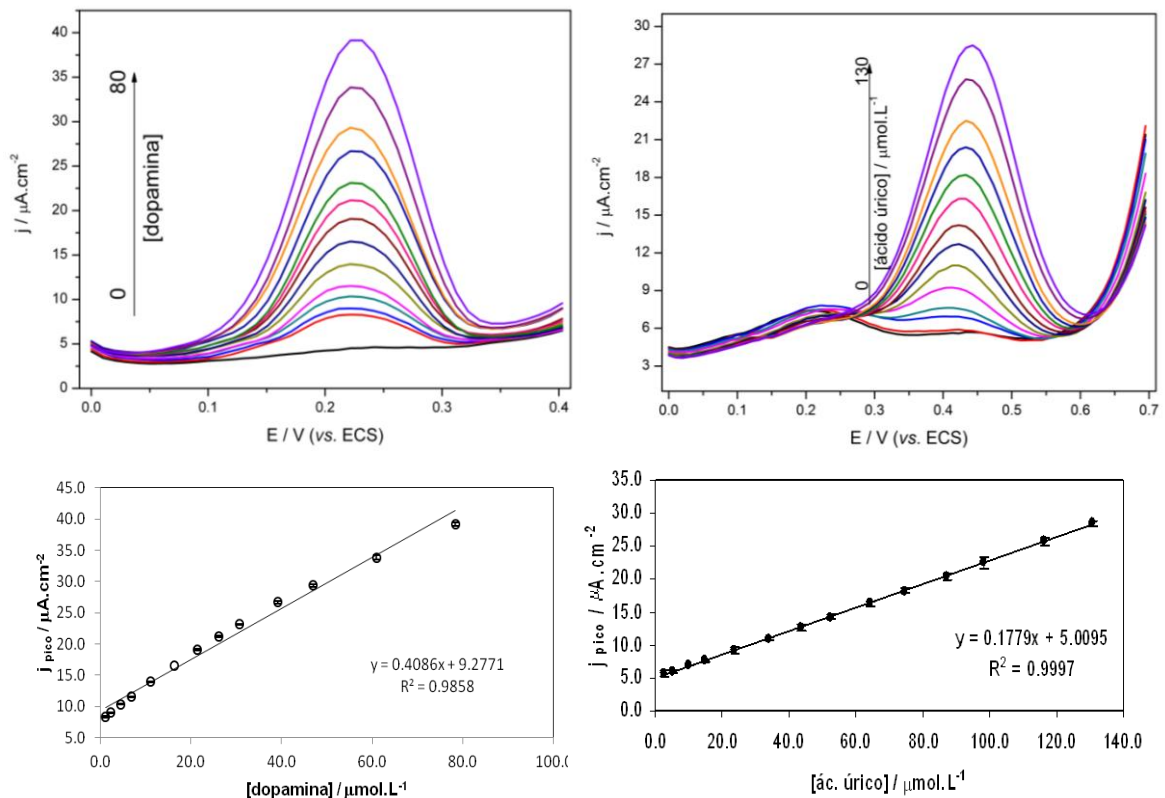
Tabela 15 – Eletrodos utilizados para detecção de paracetamol e cafeína descritos na literatura.

Eletrodo	Modificador	Análito	E vs Ag/AgCl	E vs SCE	Eletrólito	Método	Faixa linear / μM	LD/ μM	Ref.
EPC	grafeno	PAR		0,32	T. amônio	VOQ	2,5 a 143	0,6	27
ITO	nanopart.Au	PAR	0,85		T. fosfato	VPD	0,2 a 1500	0,18	20
Grafite	-	PAR	0,75		TBR	VDP	6,61 a 66,1	2,12	52
DDB	-	PAR	0,85		H ₂ SO ₄ 0,1M	VPD	20 a 400	7,1	50
EGPBP	-	CAF	1,34		T. fosfato	VOQ	0,02 a 100	0,008	57
ECV	Nafion + NTC	CAF	1,45		TBR	VPD-AS	2,945 a 37,7	0,513	131
DDB	-	CAF	1,55		HClO ₄ 0,4M	VPD	0,4 a 25	0,15	56
DDB	Nafion	CAF	1,43		H ₂ SO ₄ 0,2M	VPD	0,2 a 12	0,1	58
ECV	Nafion + óxido de grafeno	CAF	1,45		H ₂ SO ₄ 0,1M	VPD	0,4 a 80	0,2	26
ECV	Nafion	CAF		1,32	T. fosfato	VPD	até 7000	0,04	25
EPC	NTC + surfactante Triton X100	PAR	0,30		T. fosfato	VPD-AS	0,112 a 69,4	0,021	51
ECV	Amin-ftalocianina-Cu ²⁺	CAF	1,27				0,282 a 66,1	0,083	
ECV	NTC	PAR		0,71	T. fosfato	VPD	5 a 1400	0,03	61
DDB	-	PAR	0,75		H ₂ SO ₄ 0,1M	VPD	0,08 a 200	0,05	62
FTO	ouroeletrodep.	CAF	1,35	1,38	T. acetato	VPD	0,41 a 300	0,29	
		PAR					0,6 a 83	0,46	40
		CAF					0,3 a 91	0,14	
		PAR		0,58	H ₂ SO ₄ 0,2M	VPD	9,5 a 190	0,82	Este trabalho
		CAF		0,97			0,4 a 4,40	0,052	

4.5.5 Determinações de ácido úrico e dopamina independentemente

Inicialmente foi feita a determinação de dopamina e de ácido úrico independentemente; foram preparadas soluções das espécies de interesse em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ (a mesma do eletrólito suporte) no dia de sua utilização, a fim de se evitar possíveis oxidações químicas previamente ao uso eletroquímico. Para as medidas de VPD, acrescentaram-se consecutivos volumes pré-fixados da solução do analito, seguidas por agitação magnética (por 30s) e, então, a aplicação da VPD. Todas as medidas foram feitas em triplicata e os voltamogramas médios obtidos para as várias concentrações de dopamina e ácido úrico estão representados na Figura 43, assim como as curvas analíticas representativas da correlação entre a densidade da corrente de pico (j_{pico}) e concentração da espécie. Os potenciais de pico de oxidação determinados foram, respectivamente, 0,22 V e 0,47 V (vs. ECS) para dopamina e ácido úrico.

Figura 43 – Voltamogramas da dopamina e ácido úrico frente ao eletrodo FTO-100 e respectivas curvas analíticas.



Fonte: Do autor.

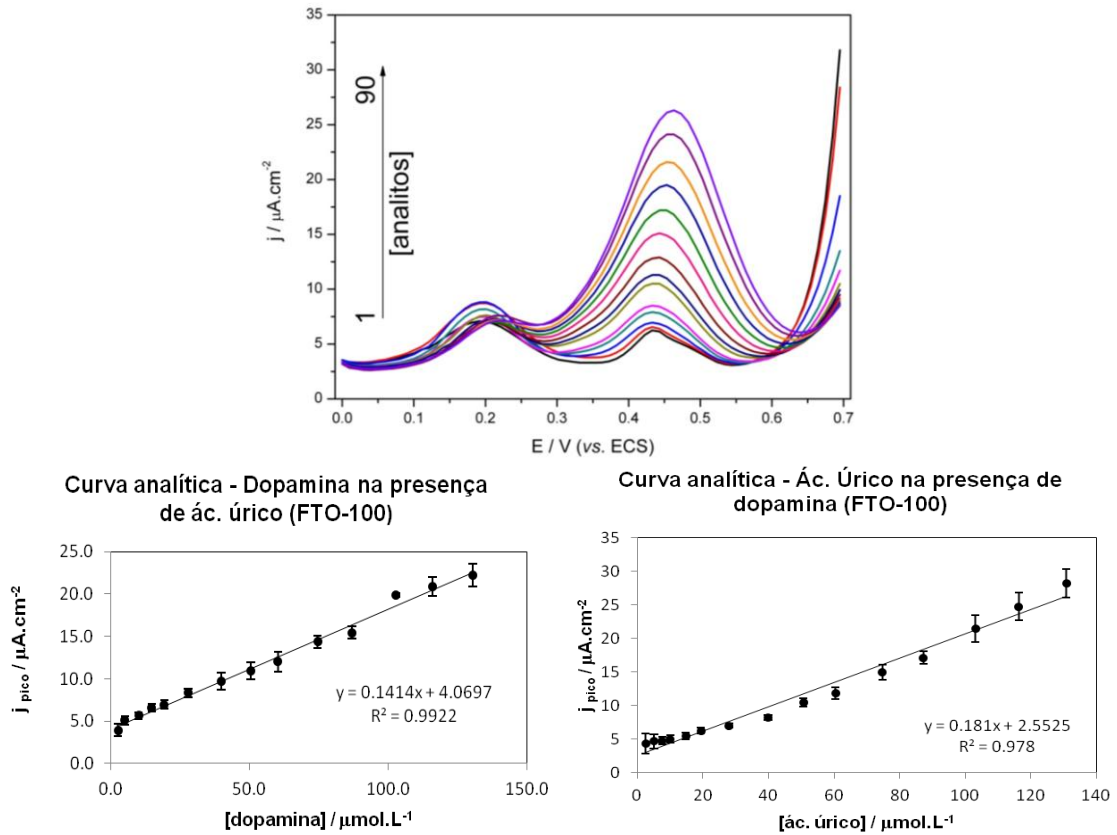
Observa-se, tanto para a dopamina quanto para o ácido úrico, a formação de seus respectivos picos de corrente de oxidação em 0,22 V e 0,47 V (vs. ECS). Ambos os picos são largos e bem definidos, indicando uma contribuição significativa do processo difusional dos analitos até a superfície do eletrodo. Quando comparados os valores de densidades de corrente, verifica-se também que o FTO-100 é mais sensível para a dopamina que para o ácido úrico; este fato pode ser explicado tendo em vista a estrutura química da dopamina, que permite uma conjugação em torno do anel fenólico, tornando-a uma base de Pearson mais macia, facilitando a interação com o ouro da superfície do eletrodo.

4.5.6 Determinação conjunta de ácido úrico e dopamina

Considerando a capacidade do eletrodo *FTO-100* em detectar tanto a dopamina quanto o ácido úrico separadamente, procedeu-se um teste para a detecção simultânea de ambos os analitos. Foram feitas medidas de VPD em três condições diferentes: uma em que se variam conjuntamente as concentrações dos dois analitos, outra em que a concentração de dopamina é colocada em excesso com adições da solução de ácido úrico e uma terceira condição, em que a concentração do ácido úrico está inicialmente em excesso, adicionando-se alíquotas de solução de dopamina.

No caso em que foram feitas as determinações simultâneas, ambos foram adicionados e suas concentrações foram mantidas iguais entre si. Os voltamogramas e as curvas analíticas obtidos estão apresentados na Figura 44.

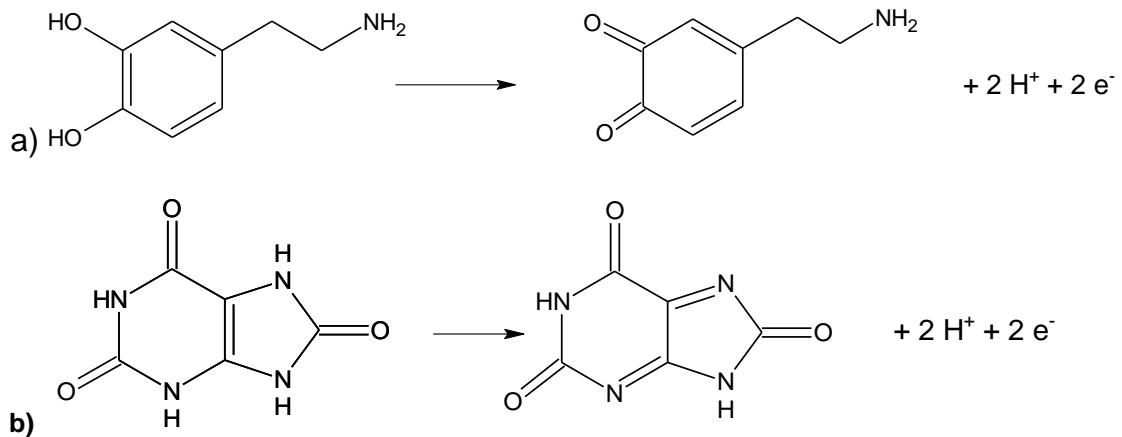
Figura 44 – Voltamogramas das adições conjuntas de dopamina e ácido úrico, frente ao eletrodo FTO-100, e respectivas curvas analíticas.



Fonte: Do autor.

Os processos eletro-oxidativos da dopamina e do ácido úrico são conhecidos. Como exemplos, os mecanismos propostos por Kamyabi¹³³ envolvem a saída de 2 elétrons em uma única etapa, para ambas as espécies, como apresentado na Figura 45.

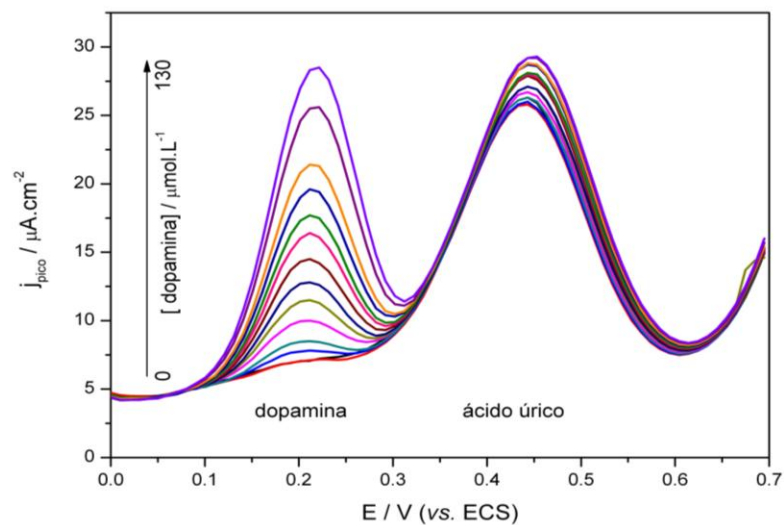
Figura 45 – Mecanismos de oxidação a) da dopamina e b) do ácido úrico.



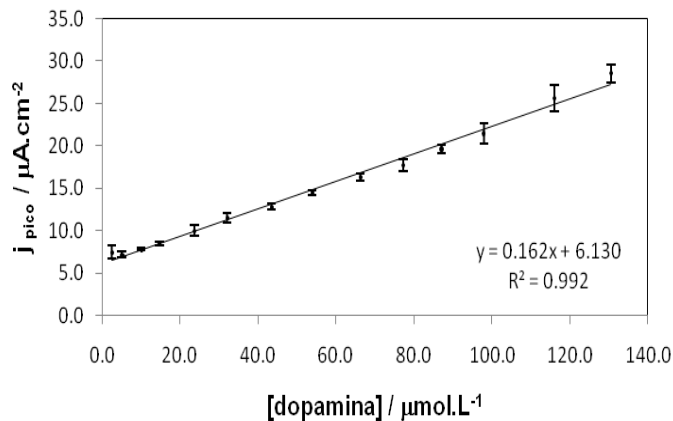
Fonte: Do autor.

Quando a concentração inicial de uma das espécies é consideravelmente maior que a outra, esta atua como um possível interferente. Neste trabalho, a concentração inicial de interferente foi 100 vezes maior que a da espécie de interesse. A Figura 46 apresenta os resultados obtidos na detecção de dopamina, tendo o ácido úrico como interferente.

Figura 46 – Voltamogramas da dopamina com excesso de ácido úrico, frente ao eletrodo FTO-100, e respectiva curva analítica.



Curva analítica - Dopamina com excesso de ácido úrico (FTO-100)



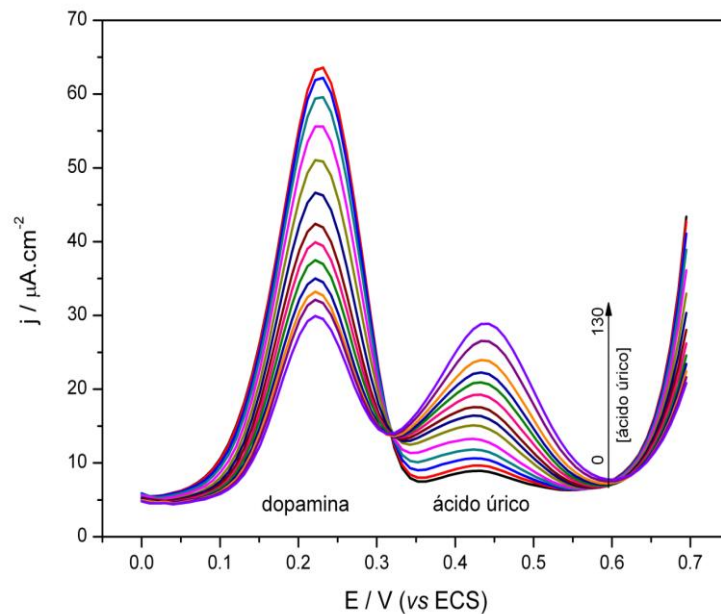
Fonte: Do autor.

Observa-se que, na presença do interferente, a sensibilidade na determinação da dopamina diminui, porém continua apresentando relação linear entre a densidade

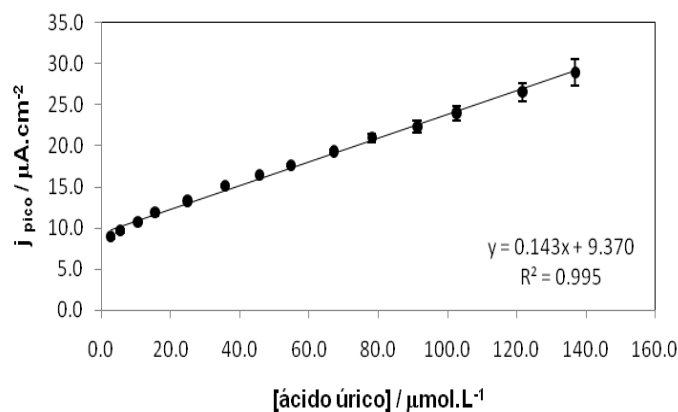
de corrente de pico e a concentração da espécie; o limite de detecção calculado foi de $1,54 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Os resultados obtidos na determinação de ácido úrico com a dopamina como interferente são apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Voltamogramas do ácido úrico com excesso de dopamina, frente ao eletrodo FTO-100, e respectiva curva analítica.



Curva analítica - Ác. úrico com excesso de dopamina (FTO-100)



Fonte: Do autor.

Nota-se que foi possível quantificar o ácido úrico mesmo na presença de excesso de dopamina; apesar de a sensibilidade ter diminuído (de $0,178$ para $0,143 \mu\text{A.cm}^{-2}/\mu\text{mol.L}^{-1}$), a relação entre densidade de corrente e concentração também se

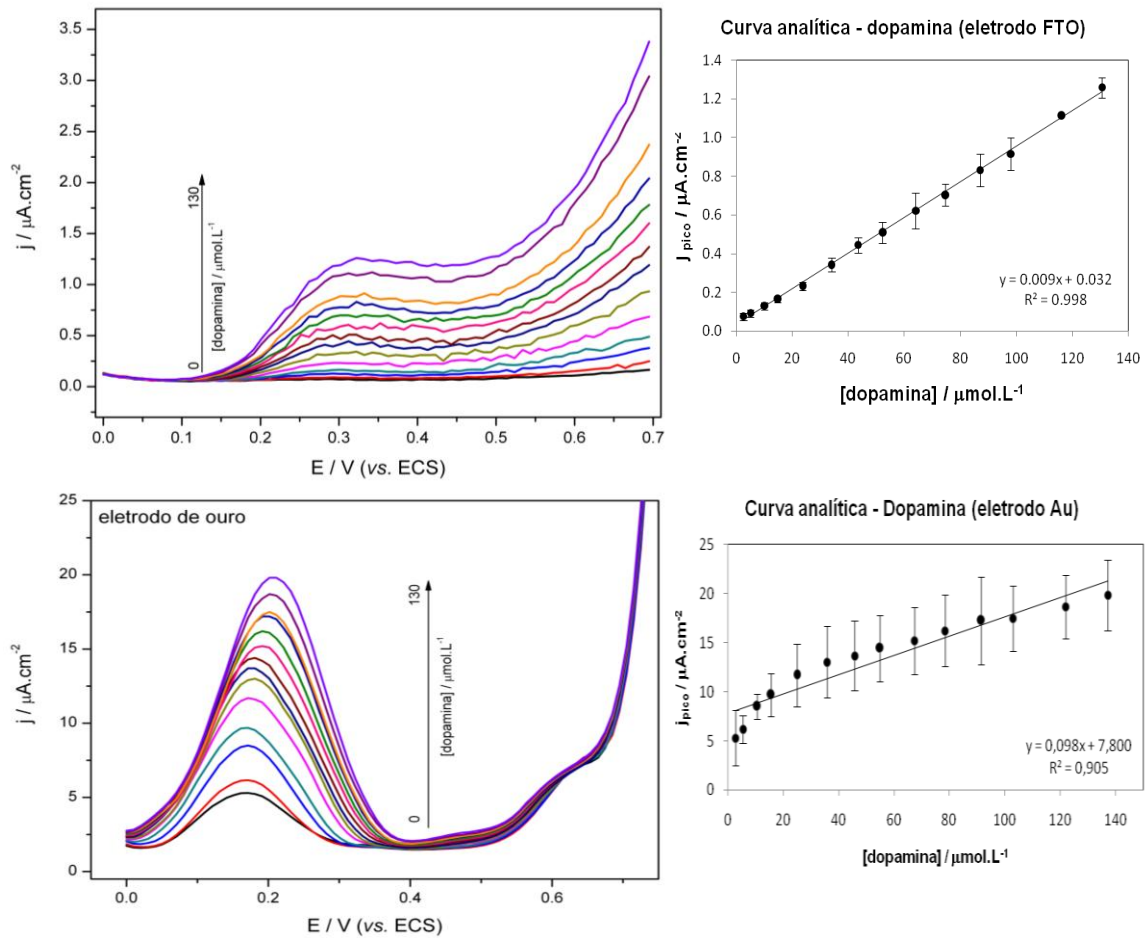
manteve linear. Os voltamogramas da Figura 47 mostram que a concentração medida de dopamina diminui com o aumento da concentração de ácido úrico. Uma possível explicação para essa diminuição pode ser dada com base no mecanismo apresentado na Figura 45: a saída de prótons durante a oxidação do ácido úrico pode promover a protonação do grupamento amino da dopamina, fazendo com que a densidade de corrente de pico desta seja diminuída em etapas subsequentes. Outra explicação está baseada na facilidade de polimerização da dopamina, que pode ocorrer durante as medidas, diminuindo a concentração da espécie ativa.

4.5.7 Determinação de ácido úrico e dopamina utilizando FTO e ouro

Com a finalidade de se comparar o efeito do ouro nanoparticulado sobre o FTO (eletrodo FTO-100) com eletrodo de ouro não nanoestruturado e o eletrodo de FTO não modificado, foram feitos voltamogramas de pulso diferencial nas mesmas condições. Os resultados, assim como as curvas analíticas encontrados para a dopamina são apresentados na Figura 48 e para o ácido úrico, na Figura 49.

É nítida a diferença dos voltamogramas da dopamina frente ao FTO e ao eletrodo de ouro. Utilizando o FTO se observa a formação de um pico não muito definido, indicando que o processo que ocorre em sua superfície é lento; a interação entre moléculas da dopamina e o FTO não é tão favorecida quando comparada ao eletrodo de ouro, o potencial de pico apresenta um deslocamento para valores de potenciais maiores.

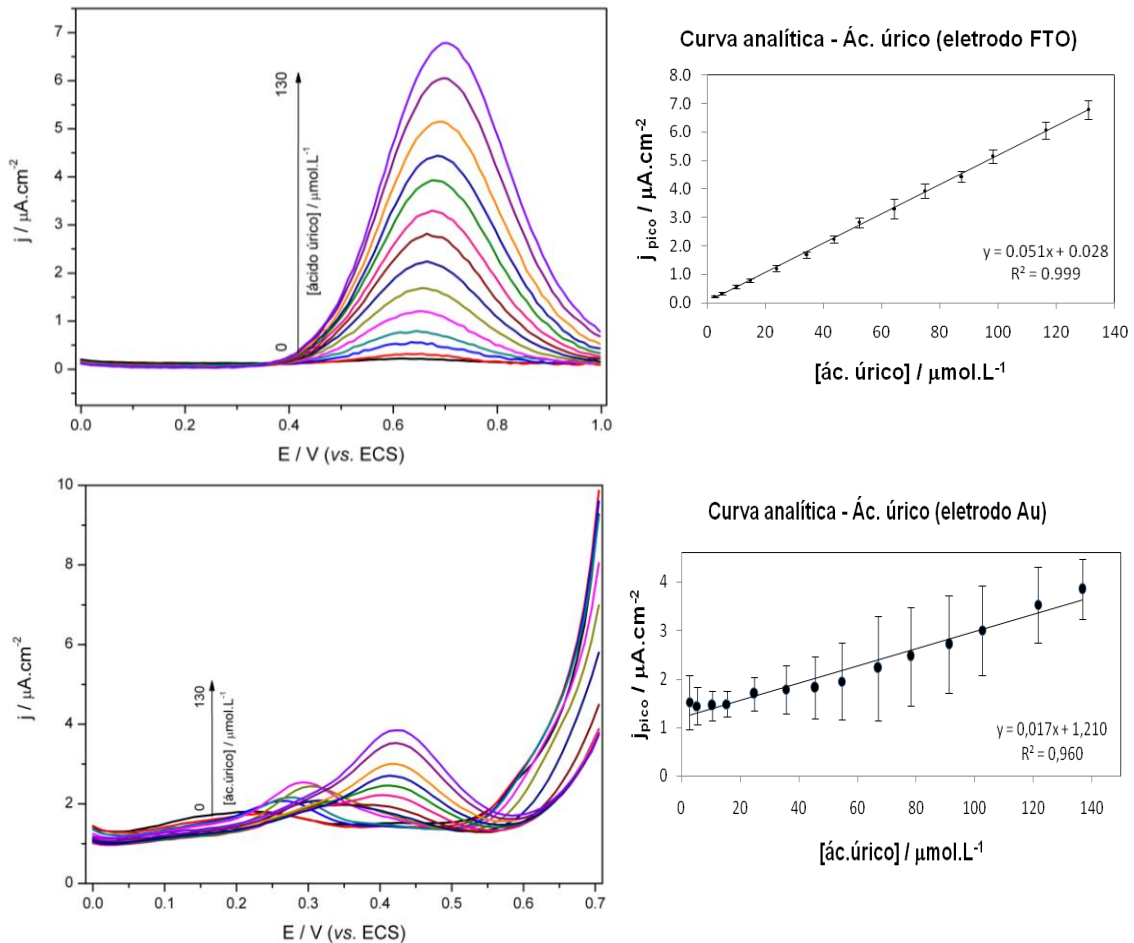
Figura 48 – Voltamogramas da dopamina utilizando os eletrodos de FTO e de ouro e respectivas curvas analíticas.



Fonte: Do autor.

Esse experimento mostra que a deposição de ouro sobre o FTO é essencial para uma boa determinação da dopamina. Quando as medidas são realizadas utilizando um eletrodo convencional de ouro verifica-se que o processo de eletrooxidação da dopamina ocorre, mas não apresenta um relação linear entre as densidades de corrente e as concentrações de dopamina e ocorre um deslocamento do potencial de pico de corrente quando são adicionadas concentrações maiores que $35 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 49 – Voltamogramas do ácido úrico utilizando os eletrodos de FTO e de ouro, e respectivas curvas analíticas.



Fonte: Do autor.

Comparando os voltamogramas obtidos para o processo de eletrooxidação do ácido úrico na superfície dos eletrodos de FTO e do ouro, observa-se que o processo ocorre em ambos. No FTO o processo ocorre em potencial bem mais anódico e no caso do ouro o processo não apresenta regularidade em relação ao potencial de pico de corrente e nem em relação a densidade de corrente. Esses resultados apresentam densidades de correntes bem menores quando comparadas com as curvas obtidas para o eletrodo FTO-100. Estas observações indicam que realmente a superfície modificada do FTO com ouro eletrodepositado apresenta características que favorecem o processo de adsorção e conseqüentemente a transferência de elétrons no processo de oxidação do ácido úrico.

O cálculo dos limites de detecção (LD) foram feitos da mesma forma que nos casos da cafeína ou paracetamol: a partir de 10 medidas da corrente no potencial de oxidação de cada um dos analitos, em solução de eletrólito suporte apenas (KCl 0,1

mol.L⁻¹), determinou-se o desvio-padrão da média das 10 medidas (dp_{10}) e a sensibilidade do eletrodo (B).

Os resultados encontrados nesses cálculos e outros parâmetros relevantes como os potenciais de oxidação das espécies, as sensibilidades e coeficientes de correlação linear são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados analíticos obtidos para dopamina e ácido úrico

Analito	Eletrodo	E / V	Eq. reta	r^2 ^a	Sensibilidade ^b	LD ^c
Dopamina	FTO	0,32	$j_p = 0,009[\text{dop}] + 0,032$	0,998	0,009	1,46
	FTO-100	0,22	$j_p = 0,4086[\text{dop}] + 9,277$	0,986	0,409	0,27
	Ouro	0,21	$j_p = 0,098[\text{dop}] + 7,800$	0,905	0,098	3,19
Ác. úrico	FTO	0,71	$j_p = 0,051[\text{uri}] + 0,028$	0,999	0,051	0,23
	FTO-100	0,47	$j_p = 0,1779[\text{uri}] + 5,009$	0,999	0,178	1,01
	Ouro	0,42	$j_p = 0,017[\text{uri}] + 1,210$	0,960	0,017	25,23

Fonte: Do autor.

Notas: a – coeficiente de correlação linear; b – $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c – $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como pode ser observado, o eletrodo de FTO limpo apresenta capacidade de detecção dos analitos em estudo e a correlação entre as densidades de correntes de pico e a concentração das espécies é linear com coeficiente alto ($r^2 = 0,998$ para dopamina e $r^2 = 0,999$ para ác. úrico). Porém, a sensibilidade do mesmo é baixa quando comparada ao eletrodo FTO-100, cujas inclinações das curvas analíticas são cerca de 45 vezes maior para a dopamina e 3,5 vezes maior para o ácido úrico. O limite de detecção de ácido úrico para o FTO limpo é mais baixo que o FTO-100, porém as curvas apresentaram baixa relação sinal/ruído. Isso ocorre porque a faixa de correntes em que o FTO opera é de ordem muito baixa, de 10^{-8} a 10^{-9} Ampères, sendo sensível a qualquer flutuação.

Observa-se que o eletrodo de ouro, apesar de promover a oxidação dos analitos em estudo em potenciais mais baixos que o FTO-100, não é eficiente nas determinações citadas; apresenta um elevado desvio-padrão entre as medidas, tanto de dopamina quanto de ácido úrico, além de baixa sensibilidade e baixa correlação linear entre a densidade de corrente e a concentração das espécies analisadas. Esses experimentos mostraram que os eletrodos nanoparticulados preparados apresentam melhores características eletroquímicas para a detecção de dopamina e ácido úrico.

Quando medidos simultaneamente, pode-se observar que o eletrodo FTO-100 continua sendo eficiente nas determinações. Os resultados analíticos encontrados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados analíticos obtidos com o eletrodo FTO-100 em diferentes condições

Analito	Condição	E / V	Eq. reta	r^2 ^a	Sensibilidade ^b	LD ^c
FTO-100	Dopamina	somente DOP	$j_p = 0,409[\text{dop}] + 9,277$	0,986	0,409	0,27
		URI simultâneo	$j_p = 0,141[\text{dop}] + 4,070$	0,992	0,141	0,96
		URI excesso	$j_p = 0,162[\text{dop}] + 7,80$	0,992	0,162	1,54
	Ác. úrico	somente URI	$j_p = 0,178[\text{uri}] + 5,009$	0,999	0,178	1,01
		DOP simultâneo	$j_p = 0,181[\text{uri}] + 2,553$	0,978	0,181	0,68
		DOP excesso	$j_p = 0,143[\text{uri}] + 9,370$	0,995	0,143	1,13

Fonte: Do autor.

Notas: a – coeficiente de correlação linear; b – $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c – $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tendo em vista os resultados satisfatórios, fez-se uma comparação com determinações dessas espécies relatadas na literatura (Tabela 18).

Tabela 18 – Determinações de dopamina e ácido úrico relatadas na literatura.

Eletrodo	Analito	solução	LD ^a	Faixa linear ^a	Técnica	Ref.
PIL/PPy/GO ^b	DOP	PBS	73,3	4-18	DPV	106
G/AuNP/GCE ^c	DOP	PBS	1,86	5–1000	DPV	132
GNS/PEI/AuNP/GCE ^d	DOP	PBS	0,2	2–48	DPV	107
HAu-G/GCE ^e	DOP	PBS	0,05	0,08–600	DPV	108
GME/GCE ^f	DOP	PBS	2,64	4–100	DPV	109
rGO/MWCNT/AuNP/GCE ^g	DOP	PBS	0,067	0,2–70	DPV	110
f-RGO/GCE ^h	DOP	PBS	3	5–70	DPV	111
Nafion/GCE/uricase	URI	PBS	0,23	0,5-600	DPV	112
Au-SWNCT ⁱ	URI	NaAc	0,05	0,1-25	LV	99
SiO ₂ -CPE ^j	URI	NaAc	0,08	0,25-20	SWV	113
Fc-OMC ^k	URI	PBS	1,8	60-390	Amp	114
GCE ativado	URI	PBS	0,02	0,1-15	VC	104
FTO-100	DOP	KCl	0,27	0-80	DPV	Este
FTO-100	URI	KCl	1,01	0-130	DPV	trabalho

Fonte: Do autor.

Notas: a - $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - poli-líquido iônico/polipirrol/óxido de grafeno; c - ECV com grafeno e nanopartículas de ouro; d - ECV com grafeno, polietilenoimina e nanopartículas de ouro; e - ECV com grafeno e ouro altamente dispersos; f - ECV com grafeno modificado; g - ECV com grafeno reduzido, NTC e nanopartículas de ouro; h - ECV com grafeno em formato de flor; i - NTC de paredes simples com ouro; j - EPC com sílica; k - carbono mesoporoso ordenado, funcionalizado com ácido ferroceno-carboxílico.

Além de ter se mostrado mais eficiente que os eletrodos de ouro não nanoestruturado e o de FTO sem modificação, o eletrodo produzido nesse trabalho apresenta como vantagens a não necessidade de tratamentos prévios à eletrodeposição, dispensa incorporação de matrizes poliméricas, potenciais de oxidação da dopamina (0,22V vs. ECS) abaixo da maioria dos trabalhos consultados e 0,47 V (vs. ECS) para o ácido úrico. Os limites de detecção são também comparáveis (de mesma ordem de grandeza) àqueles obtidos em trabalhos de outros pesquisadores. Os analitos foram determinados em eletrólito suporte cloreto de potássio; para uso em amostras biológicas torna-se necessário o uso de soluções-tampão ou de controle de pH do meio.

5 CONCLUSÕES

Através da técnica eletroquímica de voltametria cíclica foram modificados eletrodos de *FTO* por eletrodeposição direta de ouro. Foi observado que o número de ciclos de eletrodeposição está relacionado com as características eletroquímicas da superfície. De um modo geral, como comprovado nos estudos por voltametria cíclica, o aumento do número de camadas de ouro eletrodepositado aumenta a sensibilidade do eletrodo frente à oxidação da cafeína. Porém há um limite, a partir do qual ocorre saturação da superfície; esse limite foi determinado como sendo 100 ciclos de eletrodeposição. Além dessa quantidade, as propriedades eletroquímicas em destaque se mantêm ou diminuem.

Quando o número de ciclos de eletrodeposição é baixo, p.ex., 1 ou 5, o recobrimento feito pelo ouro deixa grande parte do *FTO* ainda exposta. Aumentando para 10, 30 ou 50 ciclos, aumenta-se a densidade de ouro, até o ponto em que novas eletrodeposições passem a ocorrer sobre átomos de ouro já eletrodepositados. Isso faz com que a superfície ativa seja maior, pois gera uma estrutura cuja rugosidade aumenta. Ao chegar aos 100 ciclos, a densidade de recobrimento da superfície é tal que, acima desse número, novas eletrodeposições recobrem as deformidades, deixando a superfície com características mais homogêneas e planas, ou, de outra forma, mais semelhantes à superfície do eletrodo de ouro metálico. Essa interpretação foi comprovada através das microscopias eletrônicas de varredura, da difração de raios X e das espectroscopias de impedância eletroquímica.

A capacidade de detecção de paracetamol, cafeína, dopamina e ácido úrico, tanto individualmente quanto em conjunto e, ainda, tendo uma dessas espécies como interferente na determinação da outra, foi demonstrada. Os valores dos limites de detecção e de quantificação foram calculados para todos os casos, encontrando valores comparáveis ou até mais baixos que os descritos na literatura, na ordem de grandeza entre concentrações nano e micromolares.

O eletrodo *FTO*-100 foi produzido de maneira mais simples que a maioria das modificações de eletrodos que envolvem a incorporação de partículas metálicas, descritas na literatura. Nessas, utilizam-se filmes ou matrizes poliméricas para a posterior agregação das partículas metálicas, seja por meio físico (adsorção,

evaporação de solvente), químico (reação entre grupos funcionais e átomos metálicos, reações de coordenação), ou eletroquímico (eletrodeposição).

A eletrodeposição de ouro diretamente sobre a superfície do *FTO* se mostrou reproduzível; foram produzidos e testados cerca de 300 eletrodos. Notou-se que por meio da voltametria cíclica há um grande controle das condições experimentais e, conseqüentemente, uniformidade entre os recobrimentos de ouro. Além disso, os eletrodepósitos de ouro apresentaram padrões de difração de raios X em que a relação entre o número de contagens e a largura dos picos indica a formação de estruturas cristalinas e bem organizadas.

REFERÊNCIAS

- 1 LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.
- 2 WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 2001.
- 3 RIBEIRO, W. F. *et al.* Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. *Analytical Methods*, v. 3, n. 5, p. 1202, 2011.
- 4 ELLIOTT, C. M.; MURRAY, R. W. Chemically modified carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 48, n. 8, p. 1247–1254, 1976.
- 5 NASCIMENTO, V. B. . L. A. Eletrodos fabricados por “Silk-Screen”. *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 614–629, 1998.
- 6 SOUSA, M. *et al.* Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 114, n. 34, p. 10939–10953, 2010.
- 7 GHANBARI, K.; HAJHEIDARI, N. ZnO–CuxO/polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Analytical Biochemistry*, v. 473, p. 53–62, 2015.
- 8 ZHENG, X. *et al.* Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using poly(l-leucine)/DNA composite film modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 213, p. 188–194, 2015.
- 9 ARCA, E.; FLEISCHER, K.; SHVETS, I. V. An alternative fluorine precursor for the synthesis of SnO 2:F by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 6, p. 1856–1861, 2012.
- 10 IKHMAYIES, S. J.; AHMAD-BITAR, R. N. Effect of the substrate temperature on the electrical and structural properties of spray-deposited SnO₂:F thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 12, n. 3, p. 122–125, 2009.

- 11 MIRANDA, M. P. *et al.* Use of fluorine-doped tin oxide electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 668, p. 1–6, 2012.

- 12 JABENA, B. N.; MOHAN, R.; RAVICHANDRAN, K. Effect of solvent volume on the physical properties of aluminium doped nanocrystalline zinc oxide thin films deposited using a simplified spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*, v. 53, n. 1, p. 89–98, 2013.

- 13 PURWANTO, A.; WIDIYANDARI, H.; JUMARI, A. Fabrication of high-performance fluorine doped-tin oxide film using flame-assisted spray deposition. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 6, p. 2092–2095, 2012.

- 14 MORRIS, G. C.; MCELNEA, A. E. Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions. *Applied Surface Science*, v. 92, p. 167–170, 1996.

- 15 KIM, H.; AUYEUNG, R. C. Y.; PIQUÉ, A. Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 15, p. 5052–5056, 2008.

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

- 17 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. New York: Oxford University Press, 1993.

- 18 PRAIG, V. G. *et al.* Seed-mediated electrochemical growth of gold nanostructures on indium tin oxide thin films. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 27, p. 7838–7844, 2008.

- 19 CHATCHAI, P. *et al.* Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO₃/BiVO₄ electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 3, p. 592–596, 2010.

- 20 GOYAL, R. *et al.* Differential pulse voltammetric determination of paracetamol at nanogold modified indium tin oxide electrode. *Electrochemistry Communications*, v. 7, n. 8, p.803-807, 2005.

- 21 YANG, Y. *et al.* Electrodeposition of gold nanoparticles onto an etched stainless steel wire followed by a self-assembled monolayer of octanedithiol as a fiber coating for selective solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1372, p. 25–33, 2014.
- 22 ZHANG, J. *et al.* Properties and electrochemical behaviors of AuPt alloys prepared by direct-current electrodeposition for lithium air batteries. *Electrochimica Acta*, v. 151, p. 415–422, 2015.
- 23 DE SOUZA, D. *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 790–797, 2004.
- 24 ABO EL-MAALI, N. Voltammetric analysis of drugs. *Bioelectrochemistry*, v. 64, p. 99–107, 2004.
- 25 TORRES, A. C.; BARSAN, M. M.; BRETT, C. M. Simple electrochemical sensor for caffeine based on carbon and Nafion-modified carbon electrodes. *Food Chemistry*, v. 149, p. 215–220, 2014.
- 26 ZHAO, F. *et al.* Voltammetric sensor for caffeine based on a glassy carbon electrode modified with Nafion and graphene oxide. *Microchimica Acta*, v. 174, n. 3-4, p. 383–390, 2011.
- 27 BAHRAMIPUR, H. Sensitive determination of paracetamol using a graphene-modified carbon-paste electrode. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 6, n. 17, p. 1298–1305, 2012.
- 28 CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos Dimensionalmente Estáveis. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- 29 CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 207–229, 2010.
- 30 WANG, G. *et al.* Application of gold nanoparticles/TiO₂ modified electrode for the electrooxidative determination of catechol in tea samples. *Food Chemistry*, v. 135, n. 2, p. 446–451, 2012.
- 31 QUINTANA, C. *et al.* Development and characterization of fluorine tin oxide

- electrodes modified with high area porous thin films containing gold nanoparticles. *Thin Solid Films*, v. 519, n. 1, p. 487–493, 2010.
- 32 LORD, H. L.; ZHAN, W.; PAWLISZYN, J. Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices. *Analytica Chimica Acta*, v. 677, n. 1, p. 3-18, 2010.
- 33 SHERVEDANI, R. K.; LASIA, A. Evaluation of the surface roughness of microporous Ni ± Zn ± P electrodes by in situ methods. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, n. Cv, p. 979–986, 1999.
- 34 RIEGER, P. *Electrochemistry*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1994.
- 35 LUCHO, A. M. S. *Síntese, análise e caracterização do filme polimérico da eletrorredução do furfural sobre platina*. 2003. 132f. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- 36 LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. *Modern Aspects of Electrochemistry*, v. 32, p. 143–248, 1999.
- 37 HILLEBRANDT, H. *et al.* High Electric Resistance Polymer / Lipid Composite Films on Indium - Tin - Oxide Electrodes. *Langmuir*, v. 15, p. 8451–8459, 1999.
- 38 APODACA, D. C. *et al.* Electropolymerized molecularly imprinted polymer film: EIS sensing of bisphenol A. *Macromolecules*, v. 44, n. 17, p. 6669–6682, 2011.
- 39 TREMBLAY, M.-L. *et al.* Determination of the real surface area of powdered materials in cavity microelectrodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 21, p. 6283–6291, 2010.
- 40 LOURENÇÃO, B. C. *et al.* Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine in pharmaceutical formulations using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 748–752, 2009.
- 41 BOSCH, M. E. *et al.* Determination of paracetamol: Historical evolution. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 42, n. 3, p. 291–321, 2006.
- 42 YIN, O. Q. P.; LAM, S. S. L.; CHOW, M. S. S. Simultaneous determination of paracetamol and dextropropoxyphene in human plasma by liquid chromatography/tandem mass spectrometry: application to clinical

- bioequivalence studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 19, n. 6, p. 767–774, 2005.
- 43 MONSER, L.; DARGHOUTH, F. Simultaneous LC determination of paracetamol and related compounds in pharmaceutical formulations using a carbon-based column. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 27, p. 851–860, 2002.
- 44 KORANY, M. A. *et al.* High performance liquid chromatographic determination of some guaiphenesin-containing cough-cold preparations. *Journal of Advanced Research*, v. 2, n. 2, p. 121–130, 2011.
- 45 SIRAJUDDIN *et al.* Simpler spectrophotometric assay of paracetamol in tablets and urine samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 68, n. 3, p. 747–751, 2007.
- 46 FILIK, H. *et al.* Spectrophotometric determination of paracetamol in urine with tetrahydroxycalix[4]arene as a coupling reagent and preconcentration with triton X-114 using cloud point extraction. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, v. 54, n. 6, p. 891–6, 2006.
- 47 PRABAKAR, S.; NARAYANAN, S. Amperometric determination of paracetamol by a surface modified cobalt hexacyanoferrate graphite wax composite electrode. *Talanta*, v. 72, n. 5, p. 1818–1827, 2007.
- 48 WANG, C. *et al.* Covalent Modification of Glassy Carbon Electrode with L-Cysteine for the Determination of Acetaminophen. *Microchimica Acta*, v. 155, n. 3-4, p. 365–371, 2006.
- 49 UMASANKAR, Y. *et al.* Effective Determination of Acetaminophen Present in Pharmaceutical Drug Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube Film. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 1, p. 484–498, 2012.
- 50 LIMA, A. B. *et al.* Simultaneous Determination of Paracetamol and Ibuprofen in Pharmaceutical Samples by Differential Pulse Voltammetry Using a Boron-Doped Diamond Electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 3, p. 478–483, 2014.
- 51 SANGHAVI, B. J.; SRIVASTAVA, A. K. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, aspirin and caffeine using an in situ surfactant-modified multiwalled carbon nanotube paste electrode. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 28,

p. 8638–8648, 2010.

- 52 BARANOWSKA, I. *et al.* Determination of selected drugs in human urine by differential pulse voltammetry technique. *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)*, v. 73, n. 1, p. 5–10, 2008.
- 53 LIN, Y. J.; LIU, B. Y.; CHIN, Y. M. Effects of (NH₄)₂Sx treatment on the electrical and optical properties of indium tin oxide/conducting polymer electrodes. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 18, p. 5508–5511, 2009.
- 54 XIAO, S. *et al.* Polyelectrolyte Multilayer-Assisted Immobilization of Zero-Valent Iron Nanoparticles onto Polymer Nanofibers for Potential Environmental Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 1, n. 12, p. 2848–2855, 2009.
- 55 LUONG, N. D.; LEE, Y.; NAM, J.-D. Highly-loaded silver nanoparticles in ultrafine cellulose acetate nanofibrillar aerogel. *European Polymer Journal*, v. 44, n. 10, p. 3116–3121, 2008.
- 56 ŠVORC, L. *et al.* Voltammetric determination of caffeine in beverage samples on bare boron-doped diamond electrode. *Food Chemistry*, v. 135, n. 3, p. 1198–1204, 2012.
- 57 GOYAL, R. N.; BISHNOI, S.; AGRAWAL, B. Electrochemical sensor for the simultaneous determination of caffeine and aspirin in human urine samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 655, n. 2, p. 97–102, 2011.
- 58 MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* Fabrication and application of Nafion®-modified boron-doped diamond electrode as sensor for detecting caffeine. *Diamond and Related Materials*, v. 19, n. 10, p. 1188–1193, 2010.
- 59 VAN THUYNE, W.; DELBEKE, F. T. Distribution of caffeine levels in urine in different sports in relation to doping control before and after the removal of caffeine from the WADA doping list. *International Journal of Sports Medicine*, v. 27, n. 9, p. 745–750, 2006.
- 60 DEL COSO, J.; MUÑOZ, G.; MUÑOZ-GUERRA, J. Prevalence of caffeine use in elite athletes following its removal from the World Anti-Doping Agency list of banned substances. *Applied physiology, nutrition, and metabolism*, v. 36, n. 4, p. 555–561, 2011.

- 61 JEEVAGAN, A. J.; JOHN, S. A. Electrochemical determination of caffeine in the presence of paracetamol using a self-assembled monolayer of non-peripheral amine substituted copper(II) phthalocyanine. *Electrochimica Acta*, v. 77, p. 137–142, 2012.
- 62 HABIBI, B.; JAHANBAKHSI, M.; ABAZARI, M. A modified single-walled carbon nanotubes/carbon-ceramic electrode for simultaneous voltammetric determination of paracetamol and caffeine. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 11, n. 2, p. 511–521, 2014.
- 63 ANDERSON, K. *et al.* Synthesis and pharmacological evaluation of sulfonium analogues of dopamine: nonclassical dopamine agonists. *Journal of medicinal chemistry*, v. 24, p. 683–687, 1981.
- 64 WU, L. *et al.* Electrochemical detection of dopamine using porphyrin-functionalized graphene. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 34, n. 1, p. 57–62, 2012.
- 65 LIU, Y. *et al.* Electrochemical determination of dopamine in the presence of uric acid using palladium-loaded mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Measurement*, v. 60, p. 1–5, 2015.
- 66 ROBINSON, D. L. *et al.* Detecting Subsecond Dopamine Release with Fast-Scan Cyclic Voltammetry in Vivo. *Clinical chemistry*, v. 49, n. 10, p. 1–11, 2003.
- 67 DAMIER, P. *et al.* The substantia nigra of the human brain: II. Patterns of loss of dopamine-containing neurons in Parkinson's disease. *Brain*, v. 122, n. October 2015, p. 1437–1448, 1999.
- 68 FENG, J. *et al.* Single Molecular Functionalized Gold Nanoparticles for Hydrogen-Bonding Recognition and Colorimetric Detection of Dopamine with High Sensitivity and Selectivity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, p. 6–11, 2013.
- 69 WIGHTMAN, M.; MAY, L. J.; MICHAEL, A. C. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Analytical Chemistry*, v. 60, n. 13, p. 769–779, 1988.
- 70 MO, J.-W.; OGOREVC, B. Simultaneous measurement of dopamine and ascorbate at their physiological levels using voltammetric microprobe based on overoxidized poly(1,2-phenylenediamine)-coated carbon fiber. *Analytical Chemistry*, v. 73, n. 6, p. 1196–1202, 2001.

- 71 GHOREISHI, S. M.; BEHPOUR, M.; FARD, M. H. M. Electrochemical methods for simultaneous determination of trace amounts of dopamine and uric acid using a carbon paste electrode incorporated with multi-wall carbon nanotubes and modified with alpha-cyclodextrine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, n. 1, p. 179–189, 2012.
- 72 FANJUL-BOLADO, P. *et al.* Uric Acid Determination by Adsorptive Stripping Voltammetry on Multiwall Carbon Nanotubes Based Screen-Printed Electrodes. *Electroanalysis*, v. 27, n. 5, p. 1276–1281, 2015.
- 73 VISSER, J. E.; BÄR, P. R.; JINNAH, H. A. Lesch-Nyhan disease and the basal ganglia. *Brain Research Reviews*, v. 32, n. 2-3, p. 449–475, 2000.
- 74 WU, X. W. *et al.* Two independent mutational events in the loss of urate oxidase during hominoid evolution. *Journal of molecular evolution*, v. 34, n. 1, p. 78–84, 1992.
- 75 ODA, M. *et al.* Loss of urate oxidase activity in hominoids and its evolutionary implications. *Molecular biology and evolution*, v. 19, n. 5, p. 640–653, 2002.
- 76 ZEN, J.-M.; CHEN, P.-J. A Selective Voltammetric Method for Uric Acid and Dopamine Detection Using Clay-Modified Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 69, n. 24, p. 5087–5093, 1997.
- 77 GARCÍA PUIG, J.; MATEOS, F. A. Clinical and biochemical aspects of uric acid overproduction. *Pharmacy world & science : PWS*, v. 16, n. 2, p. 40–54, 1994.
- 78 HEIEN, M. L. A V *et al.* Real-time measurement of dopamine fluctuations after cocaine in the brain of behaving rats. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 102, n. 29, p. 10023–10028, 2005.
- 79 ARRIGONI, O.; DE TULLIO, M. C. Ascorbic acid: Much more than just an antioxidant. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, v. 1569, n. 1-3, p. 1–9, 2002.
- 80 DUTT, V. V; MOTTOLA, H. A. Determination of uric acid at the microgram level by a kinetic procedure based on a “pseudo-induction” period. *Analytical chemistry*, v. 46, n. 12, p. 1777–1781, 1974.
- 81 SUN, Y. *et al.* Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid at poly

- (neutral red) modified electrodes. v. 363, p. 75–80, 1998.
- 82 ZHANG, W. *et al.* A simple strategy based on lanthanum–multiwalled carbon nanotube nanocomposites for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 166-167, n. 2, p. 601–607, 2012.
- 83 LEE, H.-C. *et al.* Novel core etching technique of gold nanoparticles for colorimetric dopamine detection. *Analyst*, v. 137, p. 5352–5357, 2012.
- 84 WABAI DUR, S. M. *et al.* Flow injection–chemiluminescence determination of dopamine using potassium permanganate and formaldehyde system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 96, p. 221–225, 2012.
- 85 TAO, Y. *et al.* Simultaneous determination of cysteine, ascorbic acid and uric acid by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 674, p. 65–70, 2012.
- 86 AMJADI, M.; RAHIMPOUR, E. Silver nanoparticles plasmon resonance-based method for the determination of uric acid in human plasma and urine samples. *Microchimica Acta*, v. 178, n. 3-4, p. 373–379, 2012.
- 87 CHEN, X. *et al.* Determination of glucose and uric acid with bienzyme colorimetry on microfluidic paper-based analysis devices. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 35, n. 1, p. 363–368, 2012.
- 88 MOGHADAM, M. R. *et al.* Chemometric-assisted kinetic-spectrophotometric method for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid, and dopamine. *Analytical Biochemistry*, v. 410, n. 2, p. 289–295, 2011.
- 89 GUAN, Y.; WU, T.; YE, J. Determination of uric acid and p-aminohippuric acid in human saliva and urine using capillary electrophoresis with electrochemical detection Potential application in fast diagnosis of renal disease. *Journal of Chromatography B*, v. 821, n. 2, p. 229–234, 2005.
- 90 LEE, H. Microchip capillary electrophoresis with electrochemical detector for precolumn enzymatic analysis of glucose, creatinine, uric acid and ascorbic acid in urine and serum. *Talanta*, v. 64, n. 3, p. 750–757, 2004.
- 91 ZHAO, Y. *et al.* Quantum dot-enhanced chemiluminescence detection for

simultaneous determination of dopamine and epinephrine by capillary electrophoresis. *Talanta*, v. 85, n. 5, p. 2650–2654, 2011.

- 92 GILMARTIN, M. A. T.; HART, J. P. Novel, reagentless, amperometric biosensor for uric acid based on a chemically modified screen-printed carbon electrode coated with cellulose acetate and uricase. *Analyst*, v. 119, n. 5, p. 833–840, 1994.
- 93 ZHAO, Y. *et al.* Uricase based methods for determination of uric acid in serum. *Microchimica Acta*, v. 164, n. 1-2, p. 1–6, 2008.
- 94 LIU, S. *et al.* Layer-by-layer assembled multilayer films of reduced graphene oxide/gold nanoparticles for the electrochemical detection of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 672, p. 40–44, 2012.
- 95 DE MORAIS, A. *et al.* Gold nanoparticles on a thiol-functionalized silica network for ascorbic acid electrochemical detection in presence of dopamine and uric acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, n. 9, p. 2957–2966, 2012.
- 96 LIAN, Q. *et al.* Au nanoparticles on tryptophan-functionalized graphene for sensitive detection of dopamine. *Applied Surface Science*, v. 349, p. 184–189, 2015.
- 97 LIU, X.; XIE, L.; LI, H. Electrochemical biosensor based on reduced graphene oxide and Au nanoparticles entrapped in chitosan/silica sol–gel hybrid membranes for determination of dopamine and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 682, p. 158–163, 2012.
- 98 LAN, D.; ZHANG, L. Electrochemical synthesis of a novel purine-based polymer and its use for the simultaneous determination of dopamine, uric acid, xanthine and hypoxanthine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 757, p. 107–115, 2015.
- 99 WEI, S.; ZHAO, F.; ZENG, B. Electrochemical behavior and determination of uric acid at single-walled carbon nanotube modified gold electrodes. *Microchimica Acta*, v. 150, n. 3-4, p. 219–224, 2005.
- 100 LI, Y.; LIN, X. Simultaneous electroanalysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid by poly (vinyl alcohol) covalently modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 115, p. 134–139, 2006.

- 101 LIU, A. *et al.* Biosensing Properties of TitanateNanotube Films: Selective Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbate and Uric Acid. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n. 3, p. 371–376, 2006.
- 102 ZHANG, R. *et al.* Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using poly(acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 138, n. 1, p. 174–181, 2009.
- 103 WANG, P. *et al.* Fabrication of layer-by-layer modified multilayer films containing choline and gold nanoparticles and its sensing application for electrochemical determination of dopamine and uric acid. *Talanta*, v. 73, n. 3, p. 431–7, 2007.
- 104 HUANG, D. *et al.* The determination of uric acid in human body fluid samples using glassy carbon electrode activated by a simple electrochemical method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 19, n. 2, p. 435–443, 2014.
- 105 FILIK, H. *et al.* Simultaneous Electrochemical Preconcentration and Determination of Dopamine and Uric acid by Square-Wave Adsorptive Stripping Voltammetry using a Poly. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 9, n. 9, p. 2775–2789, 2014.
- 106 MAO, H. *et al.* Poly(ionic liquids) functionalized polypyrrole/graphene oxide nanosheets for electrochemical sensor to detect dopamine in the presence of ascorbic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 70, p. 289–298, 2015.
- 107 PONNUSAMY, V. K. *et al.* Rapid microwave assisted synthesis of graphene nanosheets/polyethyleneimine/gold nanoparticle composite and its application to the selective electrochemical determination of dopamine. *Talanta*, v. 120, p. 148–57, 2014.
- 108 ZHU, W. *et al.* Highly sensitive and selective detection of dopamine based on hollow gold nanoparticles-graphene nanocomposite modified electrode. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, v. 111, p. 321–6, 2013.
- 109 KIM, Y.-R. *et al.* Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes. *Biosensors & bioelectronics*, v. 25, n. 10, p. 2366–2369, 2010.
- 110 YUAN, D. *et al.* An ECL sensor for dopamine using reduced graphene oxide/multiwall carbon nanotubes/gold nanoparticles. *Sensors and Actuators, B:*

Chemical, v. 191, p. 415–420, 2014.

- 111 WANG, H. *et al.* Macroporous flower-like graphene-nanosheet clusters used for electrochemical determination of dopamine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 448, n. 0, p. 181–185, 2014.
- 112 GHOSH, T.; SARKAR, P.; TURNER, A. P. F. A novel third generation uric acid biosensor using uricase electro-activated with ferrocene on a Nafion coated glassy carbon electrode. *Bioelectrochemistry*, v. 102, p. 1–9, 2015.
- 113 ZENG, Y.; XU, J.; WU, K. Electrochemical determination of uric acid using a mesoporous SiO₂-modified electrode. *Microchimica Acta*, v. 161, p. 249–253, 2008.
- 114 NDAMANISHA, J. C.; GUO, L. Electrochemical determination of uric acid at ordered mesoporous carbon functionalized with ferrocenecarboxylic acid-modified electrode. *Biosensors & bioelectronics*, v. 23, n. 11, p. 1680–5, 2008.
- 115 OUKIL, D. *et al.* Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped by ferrocyanide ions onto iron substrate: Application in the electroanalytical determination of uric acid. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 204, p. 203–210, 2014.
- 116 LI, B. *et al.* Highly selective and sensitive determination of dopamine by the novel molecularly imprinted poly(nicotinamide)/CuO nanoparticles modified electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 67, p. 121–128, 2015.
- 117 ZI, L. J. *et al.* High sensitive determination of theophylline based on gold nanoparticles/L-cysteine/Graphene/Nafion modified electrode. *Electrochimica Acta*, v. 78, p. 434–439, 2012.
- 118 BUSBEE, B. D.; OBARE, S. O.; MURPHY, C. J. An Improved Synthesis of High Aspect Ratio Gold Nanorods. *Advanced Materials*, v. 15, n. 5, p. 414–416, 2003.
- 119 ZHANG, J.; KAMBAYASHI, M.; OYAMA, M. A novel electrode surface fabricated by directly attaching gold nanospheres and nanorods onto indium tin oxide substrate with a seed mediated growth process. *Electrochemistry Communications*, v. 6, p. 683–688, 2004.

- 120 SADALE, S. B.; PATIL, P. S. Nucleation and growth of bismuth thin films onto fluorine-doped tin oxide-coated conducting glass substrates from nitrate solutions. *Solid State Ionics*, v. 167, n. 3-4, p. 273–283, 2004.
- 121 WANG, Y. *et al.* Electrodeposition of large size gold nanoparticles on indium tin oxide glass and application as refractive index sensor. *Electrochemistry Communications*, v. 11, n. 5, p. 1034–1037, 2009.
- 122 RAMESHKUMAR, P.; RAMARAJ, R. Electrodeposited gold nanostructures at Nafion–poly(o-phenylenediamine) modified electrode and its electrocatalytic application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 741, p. 64–70, 2015.
- 123 MCMURDIE, B. H. F. *et al.* Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffraction*, v. 1, n. 2, p. 64–77, 1986.
- 124 JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25, v. 18, p. 1953, Washington, 1981.
- 125 WONG-NG, W. *et al.* JCPDS-ICDD Research Associateship (cooperative program with NBS/NIST). *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 106, n. 6, p. 1013, 2011.
- 126 JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25, v. 17, p. 1023, Washington, 1981.
- 127 MEDINA-RAMÍREZ, I.; GONZÁLEZ-GARCÍA, M.; LIU, J. L. Nanostructure characterization of polymer-stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 23, p. 6325–6332, 2009.
- 128 GONÇALVES, M. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1723–1726, 2009.
- 129 DE LAZARO, S. *et al.* Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 920–923, 2012.
- 130 CAI, J. *et al.* Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support.

Biomacromolecules, v. 10, n. 1, p. 87–94, 2009

- 131 ZHANG, J. *et al.* Sensitive Differential Pulse Stripping Voltammetry of Caffeine in Medicines and Cola Using a Sensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nafion. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, n. 4, p. 997–1006, 2011.
- 132 LI, J. *et al.* Graphene–Au nanoparticles nanocomposite film for selective electrochemical determination of dopamine. *Analytical Methods*, v. 4, n. 6, p. 1725-1728, 2012.
- 133 KAMYABI, M. A.; SHAFIEE, M. A. Electrocatalytic Oxidation of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly-2,6-Diaminopyridine on the Surface of Carbon Nanotubes/GC Electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 4, p. 593-601, 2012.