



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO
DE INFRAESTRUTURA,
TECNOLOGIA E TERRITÓRIO
(ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS DE
BAIXO CUSTO**

VINÍCIUS CAMPOS DE NOVAIS

Foz do Iguaçu

2019

**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS DE BAIXO
CUSTO**

VINÍCIUS CAMPOS DE NOVAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Sousa Góes

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Grazielle de Oliveira Setti

Foz do Iguaçu

2019

VINÍCIUS CAMPOS DE NOVAIS

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS DE BAIXO
CUSTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Márcio Sousa Góes
UNILA

Prof. Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
UTFPR

Prof. Dr. Luís Moreira Gonçalves
USP

Foz do Iguaçu, 07 de dezembro de 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais Maria de Lurdes Pardino Campos dos Santos e Sergio Aparecido dos Santos, sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes, pelos quatro anos de trabalhos juntos, sempre com muita paciência, comprometimento e dedicação, e a Prof^a Dra. Grazielle de Oliveira Setti, sempre muito atenciosa e dedicada, seus ensinamentos foram essenciais para esse trabalho.

Aos professores que compõem a banca, Dr. Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi e Dr. Luís Moreira Gonçalves por aceitar o convite de fazer parte da banca avaliadora e pelas considerações e orientações para o enriquecimento deste trabalho.

Aos demais membros do grupo de pesquisa, Prof.^a Dr^a Janine Padilha Botton, Nathalie Danree Busti, Júlio Cesar de Melo e Jazmin Magali Decclesiis Godoy pela cooperação e discussões de trabalhos, amizade, companheirismo, jantas e conversas.

Ao Grupo de Pesquisa de Desenvolvimento em Bateras Industriais da Fundação Parque Tecnológico de Itaipu, Fábio Plut, Adalberto Tavares, Rodrigo Palmer, Matheus Müller, Rafael Cunha, Kenny Garcia e Francielle pela cooperação, incentivo e amizade. Em especial ao Adalberto, pelas diversas discussões que tivemos, muito obrigado.

Ao Núcleo de Pesquisa em Hidrogênio do Parque Tecnológico de Itaipu, ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), aos laboratórios de ensino de química e física ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da UNILA, por ceder o espaço e os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial a técnica Paula Santos e Wagner Ferreira, pela disponibilidade, treinamentos e apoio.

As agências de fomento a pesquisa Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Chamada Pública FA 09/2016/Edital PRPPG 42/2016. PBA. Edital PRPPG ° 109), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e também a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PRPPG) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

Á Mary Audeny Torres Paulino pelo amor, paciência e incentivo, estando ao meu lado todos esses anos.

Ao Cristian A. Godoy e Jacqueline H. Bernardi pelas conversas e cafés que tomamos juntos.

Á turma do ano de 2015 do curso de Engenharia Química, não poderia querer colegas melhores.

Á minha família, meus pais e minha irmã Gabriela Campos dos Santos, sou eternamente grato a todos vocês.

NOVAIS, Vinícius Campos de. **Fabricação e caracterização de sensores eletroquímicos de baixo custo**. 2019. 35. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

Sensores eletroquímicos tem se destacado recentemente para análises ambientais por apresentar características como baixo custo e facilidade de operação. Tendo isso em vista, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um sensor eletroquímico à base de papel, de baixo custo e confecção simples. Inicialmente foi desenvolvida uma pasta condutora à base de carbono e óleo mineral para construção dos eletrodos, utilizando a proporção 60:40 m/m. Então os eletrodos foram preparados pela técnica de serigrafia, utilizando papel cartão como substrato. Uma impressora de corte foi utilizada para fabricar as máscaras com os desenhos dos eletrodos. Para melhor controle da área do eletrodo de trabalho e impedir aspersão da solução por capilaridade, foi adicionado uma barreira hidrofóbica de parafina líquida no verso do dispositivo, que penetrou as fibras do papel. Então, o sensor foi caracterizado por voltametria cíclica, utilizando íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ como analito. Foi determinada a janela de potencial útil do eletrodo, sendo de aproximadamente 1,1 V, em um intervalo de -0,5 a 0,6 V. A repetibilidade dos sensores foi avaliada pela comparação de 6 dispositivos diferentes, apresentando um desvio padrão relativo no máximo de 6%, sendo semelhante a valores encontrados na literatura. A reversibilidade de processos redox nos eletrodos foi avaliada. Por meio da equação de Randles-Sevcik verificou-se que há uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que o sistema é reversível. Então, a área eletroativa do eletrodo foi obtida aplicando a mesma equação, sendo de 1,483 cm², o que corresponde a 2,7 vezes a área geométrica do eletrodo. Ao final, a resposta dos dispositivos foi avaliada para os íons Cu^{2+} e Hg^{2+} . Ambos os metais foram detectados pelo sensor. O íon Cu^{2+} apresentou resposta na faixa de 0,5 a 5,0 mmol L⁻¹ e o íon Hg^{2+} na faixa de 0,25 a 1,0 mmol L⁻¹.

Palavras-chave: Sensor eletroquímico à base de papel. Serigrafia. Pasta de grafite. Cobre. Mercúrio.

NOVAIS, Vinícius Campos de. **Development and characterization of low cost electrochemical sensors**. 2019. 35. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

Electrochemical sensors have recently stood out for environmental analysis due to features such as low cost and ease of operation. The present work aimed at the development of a low cost and simple fabrication paper-based electrochemical sensor. Initially, a carbon and mineral oil-based conductor paste was developed for the electrodes construction. The 60:40 w/w ratio was used. Then the electrodes were screen printed over a paper card. A home cutter printer was used to fabricate the electrode masks to the screen print process. In order to control the working electrode area and to prevent solution spreading by capillarity, a hydrophobic barrier was formed by adding melted paraffin to the verse of the device. The paraffin penetrated the paper fibers. After that, the sensor was characterized by cyclic voltammetry using $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ions as analyte. The potential range was determined to be approximately 1.1 V, from -0.5 to 0.6 V. The electrode preparation repeatability was evaluated by comparison of 6 devices, which presented a maximum relative standard deviation of approximately 6%, similar to values found in the literature. Thereby, the reversibility of the redox processes that occur on the electrode was verified using the Randles-Sevcik equation. It was verified that there is a linear relation between the current peak and the square root of the scan rate, suggesting the reversibility of the system. Afterwards, the active area of the working electrode was found to be 1.483 cm², which corresponds to 2.7 times the geometric area. At the end, the devices were applied to detection of Cu^{2+} and Hg^{2+} ions. Both metals were detected by the sensors. Cu^{2+} ions were detected from 0,5 to 5,0 mmol L⁻¹, and Hg^{2+} were detected from 0,25 to 1,0 mmol L⁻¹.

Key words: Paper-based electrochemical sensor. Screen printing. Graphite paste. Copper. Mercury.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um sensor químico	15
Figura 2 – Curva característica de corrente potencial	18
Figura 3 – Distúrbio fisiológicos ocasionados pela exposição a metais pesados.....	20
Figura 4 – Esquema de preparo dos eletrodos.....	23
Figura 5 – Janela de potencial do eletrodo	25
Figura 6 – Análise de repetibilidade do preparo dos eletrodos.	26
Figura 7 – Influência da velocidade de varredura e concentração para resposta dos íons de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	28
Figura 8 – Relação entre picos de corrente anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura.....	28
Figura 9 – Influência da velocidade de varredura e concentração para íons Cu^{2+}	30
Figura 10 - Influencia da velocidade de varredura e concentração para íons Hg^{2+}	31

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Aparato experimental para medidas eletroquímicas.....	22
Fotografia 2 – Etapas de preparo dos eletrodos	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limite de lançamento de efluentes e potabilidade da água.	21
Tabela 2 – Valores de desvio padrão relativo (DPR)	26
Tabela 3 – Análise da reversibilidade dos eletrodos	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V	Velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$)
A	Área ativa do eletrodo (cm^2)
I_{pc}	Corrente de pico catódico (A)
I_{pa}	Corrente de pico anódico (A)
E_{pc}	Potencial de pico catódico (V)
E_{pa}	Potencial de pico anódico (V)
I_p	Corrente de pico (A)
Co	Concentração das espécies reduzidas ou oxidadas ($mol \cdot cm^{-3}$).
D	Coeficiente de difusão da espécie eletrolítica ($cm^2 \cdot s^{-1}$)
N	Número de elétrons envolvidos na reação redox
M	Concentração Molar ($mol \cdot L^{-1}$)
m	Mili (10^{-3})
VC	Voltametria cíclica
DPR	Desvio padrão relativo
WE	Eletrodo de trabalho (do inglês, <i>Working electrode</i>)
CE	Eletrodo auxiliar (do inglês, <i>Counter electrode</i>)
RE	Eletrodo de referência (do inglês, <i>Reference electrode</i>)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS	15
2.2 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS	16
2.2.1 Voltametria cíclica	17
2.3 TOXICIDADE DE METAIS	19
3 METODOLOGIA.....	21
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	22
3.2 PASTA DE GRAFITE	22
3.3 PREPARO DOS ELETRODOS	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE EM PAPEL.....	24
4.1.1 Intervalo útil de potenciais	24
4.1.2 Repetibilidade	26
4.1.3 Reversibilidade e área efetiva do eletrodo	27
4.2 DETECÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	30
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	32
5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS	33
6 REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores tem se destacado muito recentemente, principalmente devido aos novos desafios impostos por amostras de interesse industrial, clínico e ambiental, como meio de prover informações de processos físicos/químicos/biológicos em apoio ao monitoramento e controle dos mesmos, levando a uma crescente busca por métodos eletroanalíticos cada vez mais eficientes e, ao mesmo tempo, de menor custo (SCONTRI, 2015).

Em linhas gerais, o baixo custo e a facilidade de uso são determinantes no desenvolvimento de versões comercializáveis de sensores para o público em geral, por outro lado, a regeneração da superfície após o uso é o maior entrave para o desenvolvimento de eletrodos sólidos comerciais (NASCIMENTO; ANGNES, 1998).

Com isso, a tecnologia de “screen-printing”, tem sido empregada com grande sucesso na fabricação de eletrodos de sensores impressos, que são atualmente comercializados por empresas como a *DropSens* - Metrohm[®]. Essa tecnologia possibilita a produção em massa de eletrodos a um custo extremamente baixo, sendo apropriada para produção de eletrodos descartáveis permitindo a construção de dispositivos simples, portáteis e que possibilitam o monitoramento rápido de substâncias diretamente no campo e em tempo real (*in situ/in loco*) (CINCOTTO, 2016).

Atualmente existe um consenso a respeito da necessidade de monitorar continuamente o teor de contaminantes químicos nos cursos de águas naturais e nos inúmeros efluentes industriais descarregados nestes recursos hídricos (ROSATTO, *et al.*, 2001). Assim, a utilização de técnicas eletroanalíticas aparece como alternativa a métodos de análise considerados clássicos como a cromatografia, que apresentam algumas desvantagens, tais como a necessidade de várias etapas de pré-tratamento, elevado custo e grande geração de resíduos. Métodos eletroquímicos têm como vantagens de ser relativamente de menor custo por análise e, além disso, possuem alta sensibilidade e seletividade, facilidade de operação, potencialidade de miniaturização e automação. Por outro lado, também não apresentam a necessidade de utilização de elevados volumes de amostra para a realização das análises (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Desse modo, este trabalho objetivou no desenvolvimento de um sensor eletroquímico de confecção simples e menor custo, utilizando papel como substrato, para aplicação em sistemas de análise ambiental.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nas últimas décadas, as ciências analíticas têm experimentado um grande avanço relacionado a capacidade de obtenção de informações químicas de objetos e sistemas (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004). Assim, a eletroanalítica se apresenta como uma ferramenta muito importante na preservação do meio ambiente, em particular sensores eletroquímicos são muito interessantes para o monitoramento de sistemas e poluentes ambientais. Neste contexto, esses dispositivos têm adquirido grande importância devido à possibilidade de aplicação em sistemas para avaliação de processos sintéticos ou biológicos, bem como o entendimento destes processos (ZHANG, 2000).

Os sensores químicos são compostos por duas unidades básicas de funcionamento: um receptor e um transdutor. As suas aplicações variam desde o monitoramento ao controle ambiental, em agricultura, indústria de alimentos, farmacêutica e clínica, possibilitando análises com monitoramento contínuo e em tempo real (THÉVENOT *et al.*, 2001).

O objetivo final do desenvolvimento de sensores é obter um produto comercializável e para atingir esse objetivo, um sensor deve ser simples, robusto e fácil de usar. Para aplicações em campo, são necessários sensores portáteis, enquanto aplicações biomédicas muitas vezes exigem sensores implantáveis para monitoramento *in vivo* de espécies químicas de relevância fisiológica (BANICA, 2012).

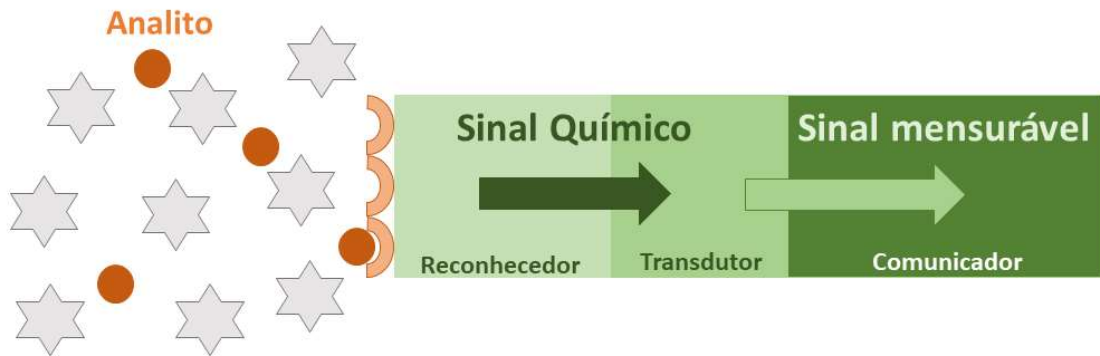
2.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Um sensor químico basicamente é um dispositivo capaz de fornecer informações em tempo real de uma amostra objeto de análise a partir de um estímulo. Idealmente, um sensor fornece um certo tipo de resposta diretamente relacionada a quantidade de uma espécie química específica. Todos os sensores químicos consistem em um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável na instrumentação moderna e em uma camada quimicamente seletiva, que isola a resposta do analito de seu ambiente imediato (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003).

Inicialmente, o analito interage de uma maneira mais ou menos seletiva com o elemento de reconhecimento (ou sensoriamento), que mostra afinidade pelo analito. O elemento sensor pode ser composto por unidades moleculares distintas, chamadas receptores de reconhecimento. Alternativamente, o elemento de reconhecimento pode ser um material que inclui em sua composição certos sítios de reconhecimento. Em um sensor químico, a função de

reconhecimento e transdução são integradas no mesmo dispositivo (BANICA, 2012). A Figura 1 ilustra os componentes e o funcionamento de um sensor químico.

Figura 1 – Esquema de funcionamento de um sensor químico.



Fonte. Autor, 2019.

Além disso, os sensores podem ser classificados de acordo com a propriedade a ser analisada como: sensores elétricos, ópticos, de massa ou térmicos. Em comparação com os sensores ópticos, de massa e térmicos, os sensores eletroquímicos são especialmente atraentes devido à sua notável capacidade de detecção, simplicidade experimental e baixo custo (JANATA, 2001).

Existem três tipos principais de sensores eletroquímicos: potenciométrico, amperométrico e condutométrico. Para sensores potenciométricos, é estabelecido um equilíbrio local na interface do sensor, onde o potencial do eletrodo ou da membrana é medido e informações sobre a composição de uma amostra são obtidas a partir da diferença de potencial entre dois eletrodos. Já os sensores amperométricos exploram o uso de um potencial aplicado entre uma referência e um eletrodo de trabalho, para causar a oxidação ou redução de uma espécie eletroativa; a corrente resultante é medida. Por outro lado, sensores condutométricos estão envolvidos na medição da condutividade em uma série de frequências (WANG, 1988).

2.2 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Os métodos eletroanalíticos envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como o potencial, corrente, resistência e quantidade de carga elétrica (SKOOG, 2012). O sensor eletroquímico geralmente requer um eletrodo de referência (RE, do inglês *reference electrode*), um eletrodo auxiliar (CE, do inglês *counter electrode*) e um eletrodo de trabalho (WE, do inglês *working electrode*). O RE é comumente feito de Ag/AgCl (3M, KCl), é mantido a uma distância

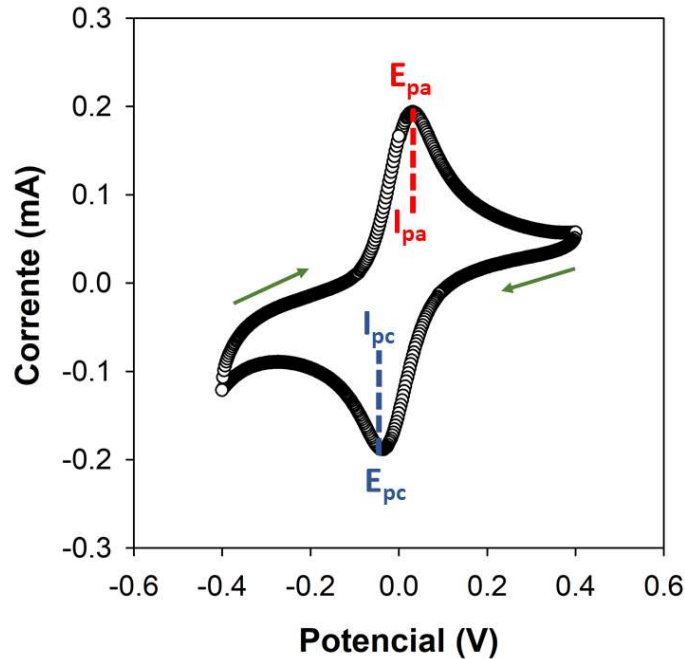
do local da reação, a fim de manter um potencial conhecido e estável. O WE serve como elemento de transdução na reação bioquímica, enquanto o contra auxiliar estabelece uma conexão com a solução eletrolítica para que uma corrente possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho. Esses eletrodos devem ser condutivos e quimicamente estáveis e podem ser constituídos de diferentes materiais como por exemplo, platina, ouro, carbono e silício, dependendo do analito (GRIESHABER *et al.*, 2008).

2.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica poderosa e a mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos oxidação e redução (reações redox), da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG, 2000).

Embora a VC não seja utilizada com frequência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. Na VC, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos (SKOOG, 2012). O gráfico plotado da corrente em função do potencial é denominado voltamograma cíclico como pode ser visto na Figura 2.

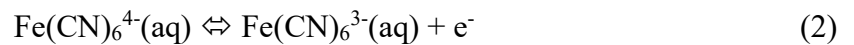
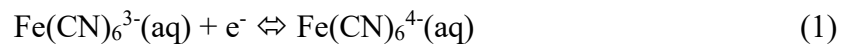
Figura 2 - Curva característica de corrente potencial.



Fonte. O autor, 2019.

Nota. Voltamograma cíclico para solução 1mM de K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] em 0,5 M de KCl. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹. Sendo (E_{pc}) e (E_{pa}) os potenciais de pico catódico e anódico; (I_{pc}) e (I_{pa}) as correntes de pico catódico e anódico respectivamente.

No voltamograma acima estão assinalados os parâmetros cinéticos que foram usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos. São eles: os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) e as correntes de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}). No pico catódico ocorre uma reação de redução dos íons de Fe(CN)₆³⁻ (Equação 1) e no pico anódico a reação de oxidação do Fe(CN)₆⁴⁻ (Equação 2).



Segundo a equação de Randles-Sevcik (OLDHAM, 1979; RANGLES, 1947; SEVICK, 1948), existe uma relação entre a corrente de pico e a área ativa do eletrodo em sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão. A área efetiva de um eletrodo de trabalho pode ser obtida a partir da equação de Randles-Sevcik desde que conhecidos o número de elétrons, coeficiente de difusão, concentração da espécie eletroativa, velocidade de varredura e corrente de pico a uma dada temperatura. A equação de Randles-Sevcik é apresentada abaixo:

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

Sendo, “A” a área efetiva do eletrodo (cm^2); “ I_p ” a corrente de pico (A); “v” a velocidade de varredura (V s^{-1}); “n” o número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional); “D” o coeficiente de difusão da espécie eletrolítica ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e “Co” a concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm^{-3}).

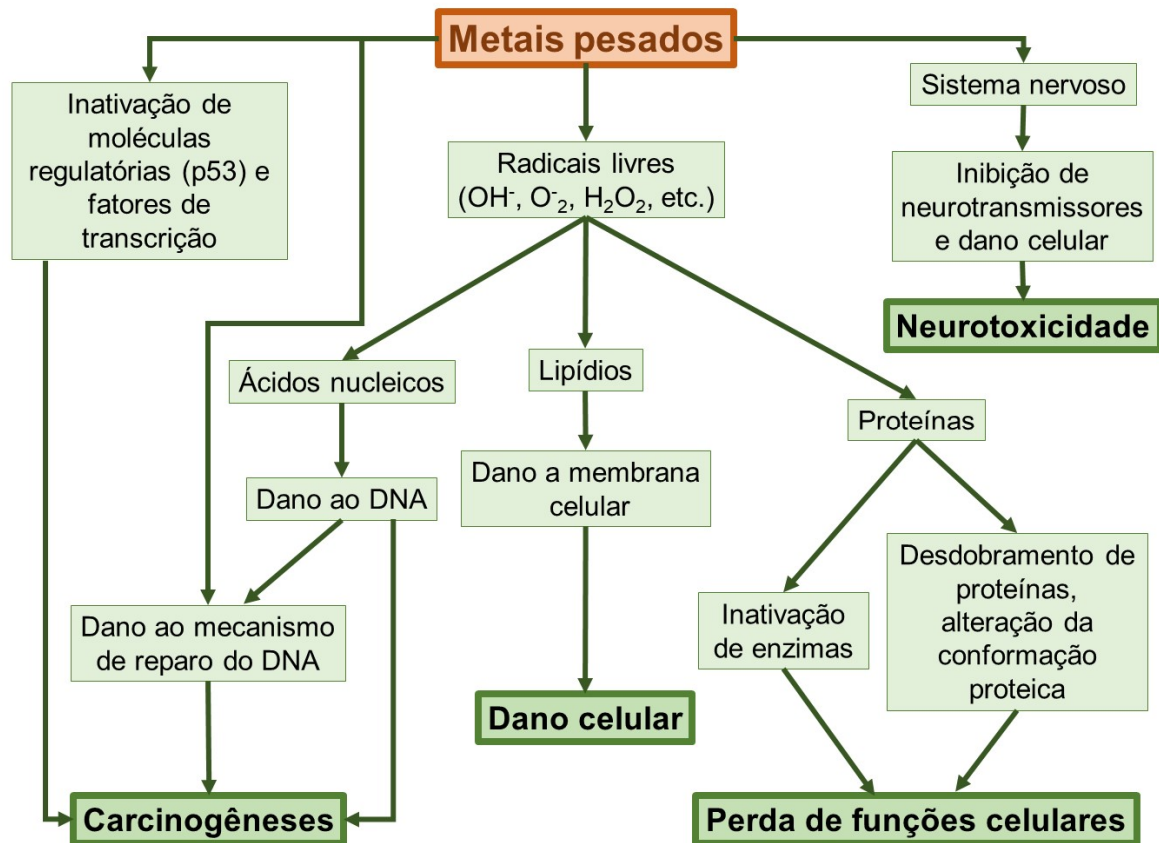
2.3 TOXICIDADE DE METAIS

Os metais são encontrados em toda crosta terrestre, incluindo corpos d'água e podem se acumular em organismos biológicos como plantas e animais. Entre os 35 metais existentes na natureza, 23 possuem alta densidade específica, acima de 5 g cm^{-3} com peso atômico maior que $40,04 \text{ g mol}^{-1}$, sendo geralmente denominados metais pesados (ENGWA *et al.*, 2019).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são eliminados na maioria dos tratamentos de efluentes convencionais. Dessa forma, caso haja a presença desses metais em efluentes, não pode haver descarte dos mesmos na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Os problemas de toxicidade também resultam do acúmulo de metais no meio ambiente, os metais se ligam fortemente aos ligantes contendo enxofre e podem, portanto, se ligar e interferir acentuadamente em rotas metabólicas de organismos e ecossistemas (SPIRO, 2008). Na Figura 3 são apresentados distúrbios fisiológicos decorrentes da exposição de seres humanos a metais pesados.

Figura 3 – Distúrbio fisiológicos ocasionados pela exposição a metais pesados.



Fonte. Adaptado de ENGWA, *et al.* (2019).

Dessa forma, metais como o mercúrio são considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações, podendo causar doenças degenerativas como de Alzheimer e Parkinson em adultos. A contaminação por metais pesados em humanos normalmente ocorre após a ingestão de água contaminada ou de alimentos como peixes e mariscos expostos a esse tipo de ambiente (ASHRAFI *et al.*, 2018).

A toxicidade do mercúrio é complicada por causa da sua tendência a formar compostos orgânicos e inorgânicos. Pelo fato de o mercúrio inorgânico ser relativamente insolúvel nos tecidos e fluidos corporais, ele é expelido do corpo cerca de dez vezes mais rapidamente que o mercúrio orgânico. O mercúrio orgânico, geralmente na forma de compostos alquílicos, como o metilmercúrio, é mais solúvel em tecidos gordurosos como o fígado (SPIRO, 2008).

Outro metal de bastante relevância é o cobre que é encontrado em diversas partes dos ecossistemas, sendo um poluente de importância significativa. O mecanismo de contaminação em humanos é bastante semelhante ao que ocorre com mercúrio, sendo a principal fonte por ingestão de água ou alimentos contaminados (TEISSEIRE; COUDERCHET; VERNET, 1998).

O metabolismo do cobre pode ser considerado como um fator de risco, no trabalho de Waggoner *et al.* (1999), é relatado a associação do cobre com doenças neurodegenerativas como

aceruloplasminemia e doença de Alzheimer.

Na Tabela 1 são apresentados os limites estabelecidos pela legislação brasileira para o descarte de efluentes e de potabilidade de água para consumo humano. Apesar dos efeitos tóxicos diferirem em relação às espécies de um metal, a legislação faz menção apenas à concentração total de cada metal.

Tabela 1 – Limite de lançamento de metais em efluentes e potabilidade da água

Metal	Concentração (mg L ⁻¹) para:	
	Lançamento de efluente ¹	Potabilidade de água ²
Bário	5	0,7
Cadmio	0,2	0,005
Chumbo	0,5	0,01
Cobre	1	2
Cromo	0,5	0,05
Estanho	4	-
Ferro	15	0,3
Manganês	1	0,1
Mercúrio	0,01	0,001
Níquel	2	0,07
Prata	0,1	-
Sódio	-	200
Zinco	5	5

Fonte. ⁽¹⁾Ministério do meio ambiente, 2005; ⁽²⁾ Ministério da Saúde, 2017.

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os procedimentos utilizados na preparação dos dispositivos sensores e o aparato experimental utilizado nas medidas eletroquímicas.

Os seguintes reagentes foram utilizados: Ferricianeto de potássio (Synth[®], 99%), Ferrocianeto de potássio (Synth[®], 99%), Cloreto de Potássio (Sigma-Aldrich[®], 99%), grafite em pó (Vonder[®]), Óleo mineral (Needs[®]), Sulfato de mercúrio (Synth, 99%), Sulfato de Cobre (Synth[®], 99%), detergente para vidrarias (Extran[®]). Todos reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

Antes das medidas eletroquímicas o oxigênio das soluções foi removido pelo borbulhamento de gás nitrogênio (99,999%) por 5 minutos. Todas as vidrarias utilizadas nos experimentos eletroquímicos foram previamente lavadas com água destilada e deixados por 24 horas em uma solução aquosa de Extran[®] 20% (v/v) e então lavados com água destilada antes do uso.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

O aparato experimental utilizado para as medidas eletroquímicas é apresentado na Fotografia 1. Foi utilizado um potenciostato Metrohm-Autolab® (PGSTAT128N). As medidas ocorreram dentro de uma gaiola de Faraday, os sensores eletroquímicos foram mergulhados em um béquer de 25 mL, contendo 20 mL do eletrólito analisado. Foi selecionado como eletrólito suporte para ser utilizado no trabalho a solução 0,5 molar (M, mol L⁻³) de cloreto de potássio.

Fotografia 1 – Aparato experimental para medidas eletroquímicas.



Fonte. O autor, 2019.

Os eletrodos do sensor foram impressos por técnica de serigrafia (do inglês *screen-printing*). Uma impressora de corte Silhouette CAMEO-3 foi utilizada para recortar as máscaras adesivas utilizadas na serigrafia dos eletrodos. O *layout* dos eletrodos foi feito utilizando o *software* Silhouette Studio®.

3.2 PASTA DE GRAFITE

Segundo dados da literatura, eletrodos de pasta de grafite são preparados usualmente por uma mistura de pó de grafite com algum solvente inerte e com baixa solubilidade no eletrólito usado (MCCREERY; CLINE, 1996). Dessa forma, a composição da tinta de grafite dos eletrodos tem influência direta no funcionamento do mesmo, assim, para o desenvolvimento da tinta, foi necessário a otimização de dois parâmetros: a natureza do solvente e a sua quantidade.

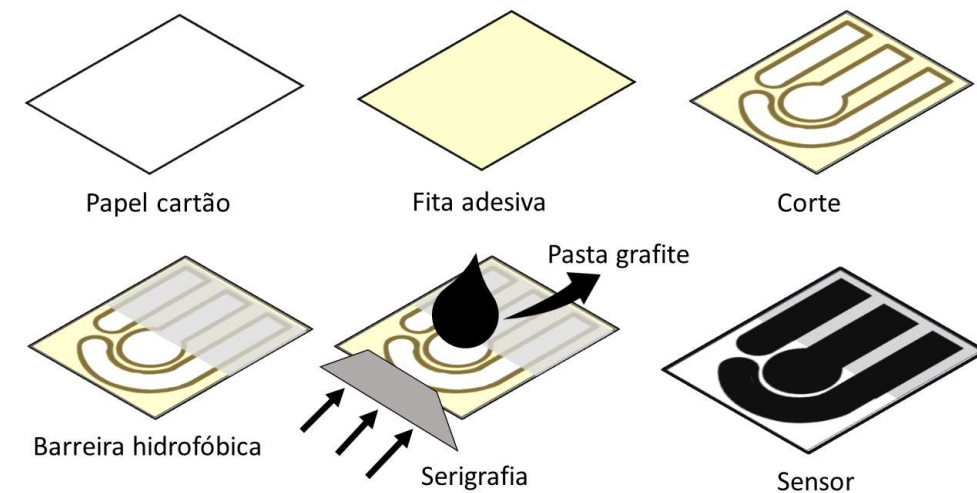
Para isso, tintas à base de grafite foram preparadas com diferentes solventes e em diferentes proporções dos mesmos. Os solventes avaliados foram acetona, resina acrílica (base de esmalte), álcool isopropílico e óleo mineral.

Foram avaliadas as proporções 40, 50 e 60 % de solvente (m/m) em relação a massa de pó de grafite. Essa mistura foi homogeneizada com auxílio de uma espátula durante 10 minutos e, então, foi disposta com ajuda da espátula, sobre um substrato, inicialmente papel sulfite. Após secagem, a condutividade das mesmas foi avaliada com auxílio de um multímetro. A facilidade em dispersar a tinta sobre o molde também foi considerada. Dessa forma, a combinação 40:60 (m/m, óleo mineral/grafite) apresentou melhor combinação de parâmetros, sendo escolhida para a construção dos dispositivos utilizados nesse trabalho.

3.3 PREPARO DOS ELETRODOS

Na Figura 4 é apresentado um esquema das etapas de fabricação dos dispositivos eletroquímicos.

Figura 4 – Esquema de preparo dos eletrodos

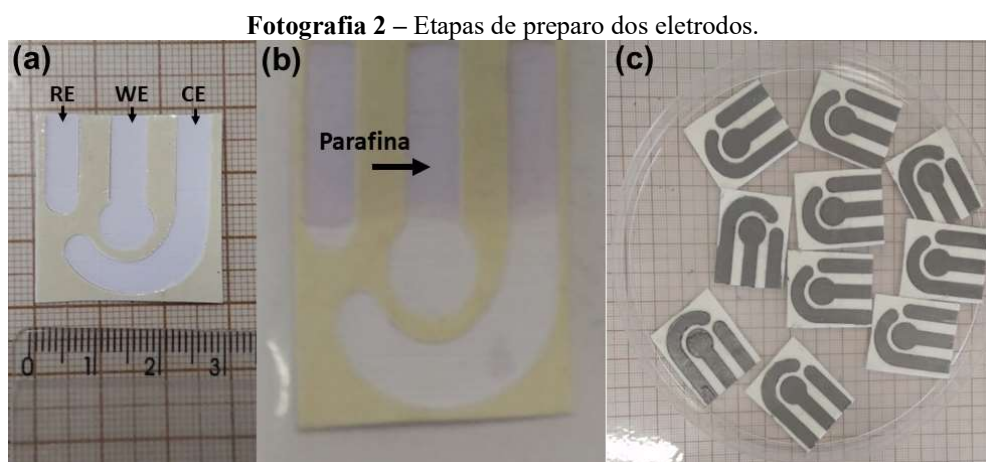


Fonte. Autor, 2019.

Os eletrodos foram fabricados utilizando o processo de *screen-printing*. Para isso, os eletrodos foram desenhados utilizando o Silhouette Studio[®]. Sobre uma folha de papel cartão foi colada uma máscara de transferência de baixo tac e duas camadas de fita crepe. O sistema foi fixado na base d corte da Silhouette Cameo-3 e os eletrodos foram recortados. A parte interna dos eletrodos foram retirados após o recorte, formando uma máscara negativa.

Com a máscara e o substrato preparado foi adicionado uma camada de parafina derretida

no verso do sensor, para funcionar como uma “barreira” hidrofóbica e limitar a área do eletrodo de trabalho (WE) exposta à solução, impedindo que a mesma penetrasse o papel pela ação capilar. Após a secagem da parafina, feita à temperatura ambiente, a pasta condutora à base de carbono foi serigrafada sobre o papel com o auxílio de uma espátula e a máscara foi retirada do dispositivo. A fotografia 2 apresenta as etapas intermediárias do preparo dos eletrodos.



Fonte. O autor, 2019.

Nota: (a) máscara e substrato utilizados, sendo “WE” referente ao eletrodo de trabalho, “CE” o eletrodo auxiliar e “RE” o eletrodo de referência (b) a barreira hidrofóbica de parafina e (c) os eletrodos finalizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE EM PAPEL

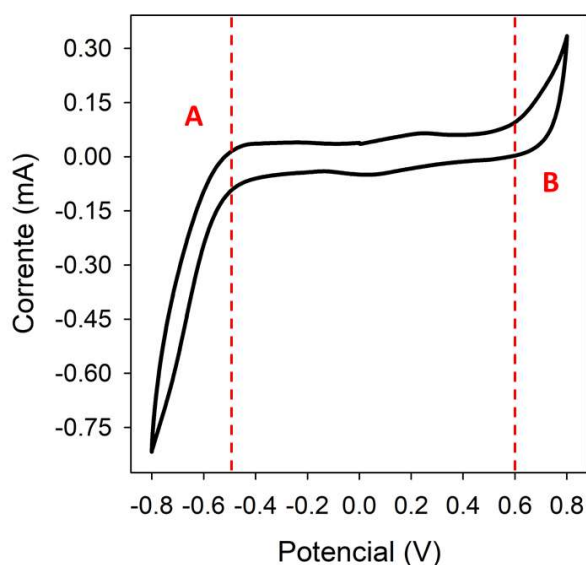
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização dos eletrodos de pasta de grafite depositados em papel. Os parâmetros avaliados foram: a faixa de potencial de trabalho do eletrodo e sua área efetiva, além da análise da repetibilidade e reversibilidade do mesmo. Para isso foi escolhido como analito o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que apresenta um comportamento reversível bem conhecido, sendo amplamente utilizado em estudos eletroquímicos (BRETT, C; BRETT, A, 1993).

4.1.1 Intervalo útil de potenciais

A faixa de trabalho do eletrodo, ou seja, a janela de potencial foi estudada por voltametria cíclica, com 20 mL de solução KCl 0,5 M como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de $-0,8$ a $+0,8$ V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} .

É possível verificar na Figura, 5, uma faixa de trabalho do eletrodo no intervalo entre $-0,5$ V e $0,6$ V, apresentando uma janela de potencial de aproximadamente $1,1$ V. Isso significa que o eletrodo permite a detecção de substâncias que possuem potenciais nesta faixa, sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Esse resultado é semelhante ao apresentado por Baio, Ramos e Cavaleiro (2014), utilizando eletrodos de grafite e carbono vítreo frente diferentes eletrólitos suporte.

Figura 5 – Janela de potencial do eletrodo.



Fonte. O autor, 2019.

Nota: Voltamograma cíclico obtido em solução $0,5$ M de KCl. Velocidade de varredura: 10 mV/s. Região A ocorre redução da molécula de água e região B a oxidação da mesma, seguindo equações (4) e (5)

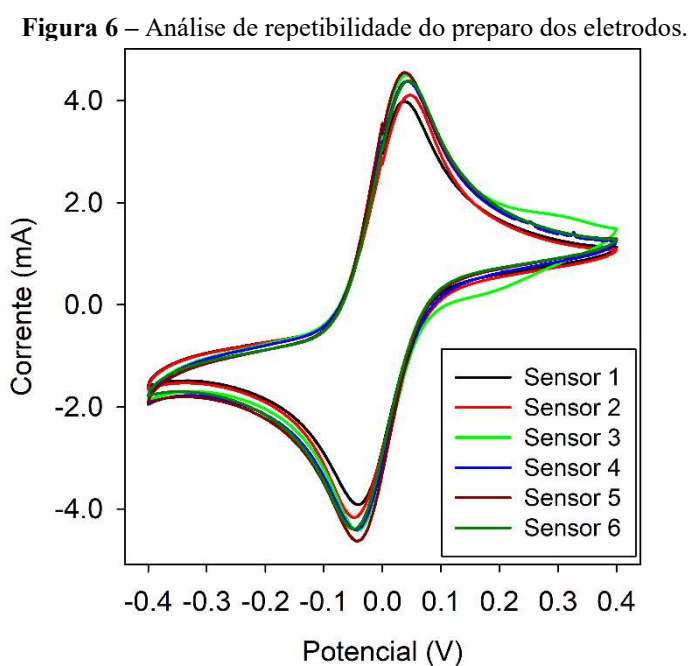
Além disso, é possível observar as regiões A e B onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água representados, respectivamente, pelas equações 4 e 5, como relatado por Ferreira et al. (2016).



Os sinais de corrente gerados a partir das reações 4 e 5 podem mascarar o sinal de corrente gerado por qualquer analito que apresente potenciais de oxidação e redução nessas regiões, limitando, deste modo, as possibilidades de detecção do analito.

4.1.2 Repetibilidade

Para análise da repetibilidade da resposta dos eletrodos foram realizadas medidas de voltametria cíclica de seis dispositivos diferentes, nas mesmas condições de medida e os resultados foram avaliados pelo desvio padrão relativo (DPR). Os voltamogramas são apresentados na Figura 6.



Fonte. O autor, 2019.

Nota: Voltamograma cíclico obtido para 6 eletrodos diferentes. Em $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 2.5 mM. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

A partir dos dados mostrados na Figura 6, foi calculado o desvio padrão relativo (DPR) ($n = 6$) para a corrente dos picos anódico e catódico e os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de média e desvio padrão relativo (DPR).

Velocidade de varredura (mV s^{-1})	Média I_{pa} (mA)	DPR (%)	Média I_{pc} (mA)	DPR (%)
50	0,752	5,87	-0,751	6,07
10	0,312	4,81	-0,303	4,36
5	0,216	4,27	-0,216	4,33

Fonte. O autor, 2019.

Nota. Dados calculados a partir das informações da Figura 6.

De modo geral, a resposta dos eletrodos foi mais repetitiva para menores velocidades de varredura pois apresentam um menor DPR, que expressa a extensão da variabilidade em relação à média do conjunto de dados. Isso pode estar relacionado a composição do eletrodo, pois reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em superfícies de carbono que em eletrodos metálicos, sendo que a cinética de transferência de elétrons depende da estrutura e característica superficial dos eletrodos como relatado por McCreery e Cline (1996). Ainda segundo esses autores, mesmo para os eletrodos mais repetitivos de pasta de carbono, ainda há uma variação de aproximadamente 5% de sua área, o que pode explicar as diferenças encontradas pois a área dos eletrodos influencia diretamente na corrente gerada.

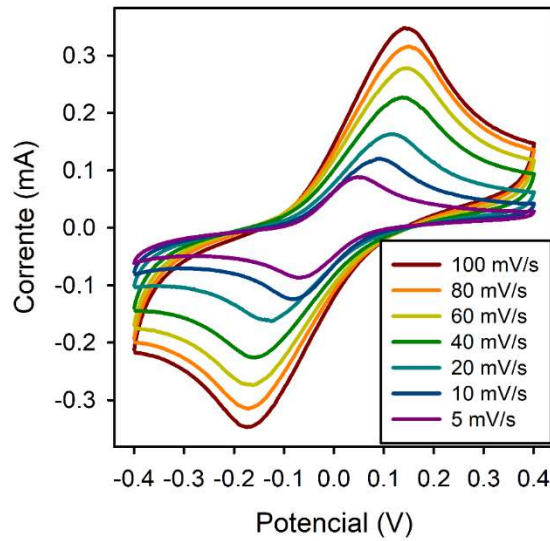
É possível verificar proximidade dos valores encontrados para o DPR com dados relatados na literatura, como por exemplo o trabalho de Silva (2017), que apresentou valores próximos a 4% de DPR para as correntes de pico anódico e catódico em eletrodos de papel pirolisado e de Oliveira *et al.* (2019), com DPR de 8% para eletrodos impressos com tinta condutora comercial à base de grafite. Assim, com base nesse trabalho e em outros trabalhos reportados na literatura, com dispositivos similares, pode-se inferir que os valores de DPR máximos em torno de 6,0 % demonstram boa repetibilidade de resposta dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho.

4.1.3 Reversibilidade e área efetiva do eletrodo

Como apresentado na revisão da literatura, os picos de corrente para um sistema reversível obedecem a equação de Randles-Sevcik (Eq. 3). Então, como forma de analisar a reversibilidade da reação de oxirredução nos eletrodos, foi verificado se a relação apresentada na Equação 3 é respeitada.

Na Figura 7 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em (a) diferentes velocidades de varredura usando $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 1mM como analito modelo e de KCl 0,5 M como eletrólito suporte e (b) utilizando diferentes concentrações do analito a uma velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} .

Figura 7 – Influência da velocidade de varredura e concentração para resposta dos íons de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

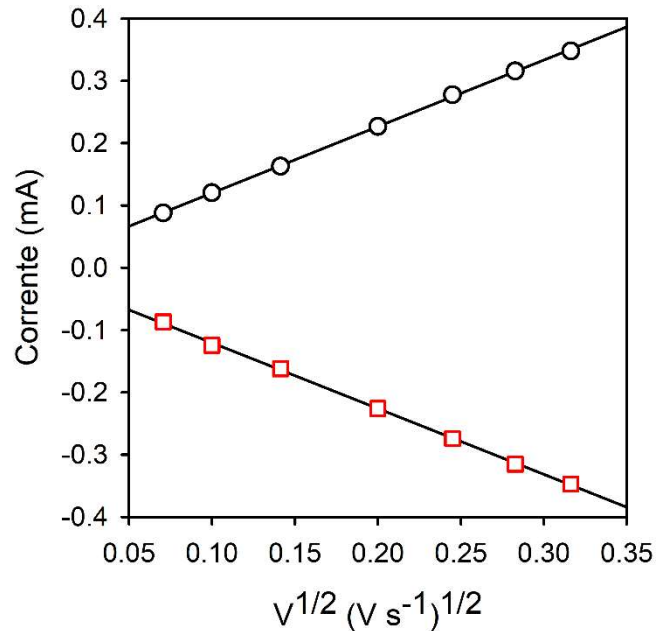


Fonte. O autor, 2019.

Nota: Voltamograma cíclico de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ em 0,5 mM de KCl com 1 mM de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em diferentes velocidades de varredura.

A relação existente entre a corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura é apresentada na Figura 8. Foi realizada uma regressão linear com objetivo de obter a equação de uma reta que explique os pontos experimentais.

Figura 8 – Relação entre picos de corrente anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura



Fonte. O autor, 2019.

Nota. Resultados obtidos a partir da figura 6.

A regressão realizada para o pico anódico obteve um R^2 de 0,9997, ou seja, 99,97% dos pontos são explicados pela reta (equação 6). Para o pico catódico o R^2 obtido foi de 0,9994 (Equação 7). As equações obtidas são apresentadas a seguir:

$$I_{pa} = -0.0124 + (936.976 * V^{1/2}) \quad (6)$$

$$I_{pc} = -0.0138 - (946.106 * V^{1/2}) \quad (7)$$

Para que um sistema redox apresente comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente de pico, I_p é relacionada com a velocidade de varredura ($V s^{-1}$) (WANG, 2000). Os resultados apresentados na Fig. 8 demonstram que as observações feitas acima para a equação 3 são obedecidas devido a relação linear entre os dois parâmetros.

Além disso, para sistemas reversíveis é esperado que a diferença entre E_{pa} e E_{pc} seja inferior a 59 mV e a razão entre I_{pa} e I_{pc} seja próxima a 1. A Tabela 3 apresenta os valores para esses parâmetros, com base nas medidas apresentadas na análise de repetibilidade (Figura 6).

Tabela 3 – Análise da reversibilidade dos eletrodos

Sensor	E_{pa} (mV)	I_{pa} (mA)	E_{pc} (mV)	I_{pc} (mA)	I_{pa}/I_{pc}	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)
1	42	0.199	-42	-0.196	1.015	83
2	46	0.206	-49	-0.208	0.986	95
3	44	0.225	-42	-0.221	1.018	85
4	44	0.219	-46	-0.221	0.994	90
5	39	0.228	-42	-0.232	0.985	81
6	46	0.220	-49	-0.220	0.998	95

Fonte. O autor, 2019.

Nota. Dados obtidos a partir da medida apresentada na Figura 5.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3 é possível verificar que o valor para diferença entre E_{pa} e E_{pc} é superior ao relatado para sistemas reversíveis. Esse comportamento é semelhante ao que foi relatado por Oliveira, et al. (2019), de forma que os autores relacionam esses resultados com a elevada resistência da tinta de carbono e resistência elétrica das fibras de papel dos dispositivos. Apesar disso, os valores para razão entre I_{pa} e I_{pc} se mostram bastante próximos de 1, indicando a reação redox no eletrodo é reversível, aliado ao fato das correntes de pico responderem a relação proposta pela equação de Randles-Sevcik. Dessa forma, é possível calcular a área ativa do eletrodo utilizando essa equação.

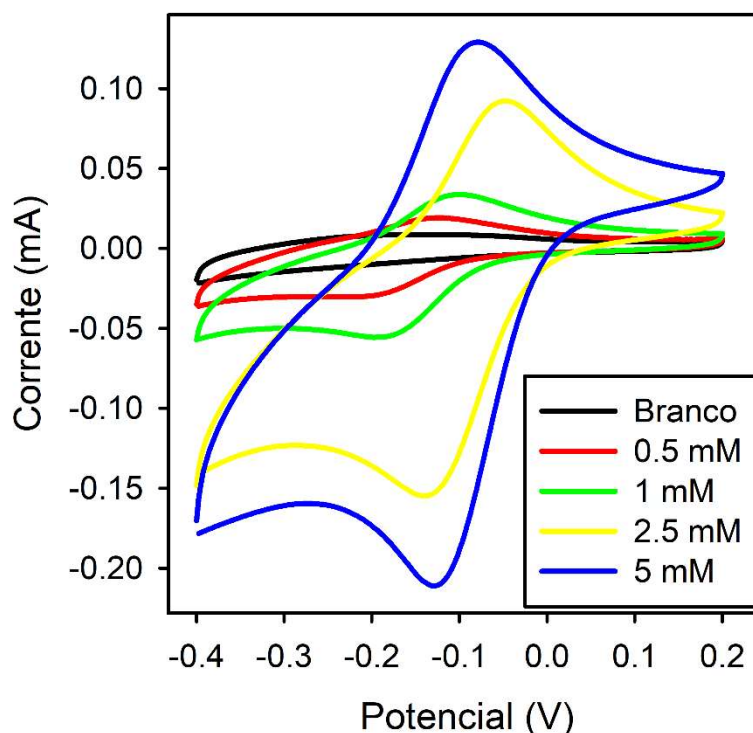
Para o sistema $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ em 0,5 M de KCl o número de elétrons

envolvidos no processo oxi/redox (n) é 1, a concentração 1×10^{-6} (mol cm^{-3}) e o coeficiente de difusão que é igual a $0,763 \times 10^{-5}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) (ZOSKI, p. 845, 2007). A partir desses valores e utilizando a Equação 3, a área eletroativa do eletrodo foi calculada e o valor obtido foi de $1,483 \text{ cm}^2$. Esse valor é superior a área geométrica do eletrodo, $0,5548 \text{ cm}^2$, ou seja, a área eletroativa corresponde a aproximadamente 2,7 vezes a área geométrica do eletrodo, provavelmente devido a elevada rugosidade na superfície dos eletrodos.

4.2 DETECÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Após a caracterização dos sensores, foi avaliada a resposta do mesmo para os íons Cu^{2+} e Hg^{2+} . A partir da voltametria cíclica, foram obtidos os potenciais de oxidação e redução de cada analito, utilizando o eletrólito suporte $0,5 \text{ M}$ de KCl . Na Figura 9 são apresentadas respostas para diferentes velocidades de varredura e concentrações dos íons Cu^{2+} .

Figura 9 – Influência da concentração para íons Cu^{2+} .



Fonte. O autor, 2019.

Nota: Voltamograma cíclico de CuSO_4 em $0,5 \text{ mM}$ de KCl em diferentes concentrações de CuSO_4 com velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}

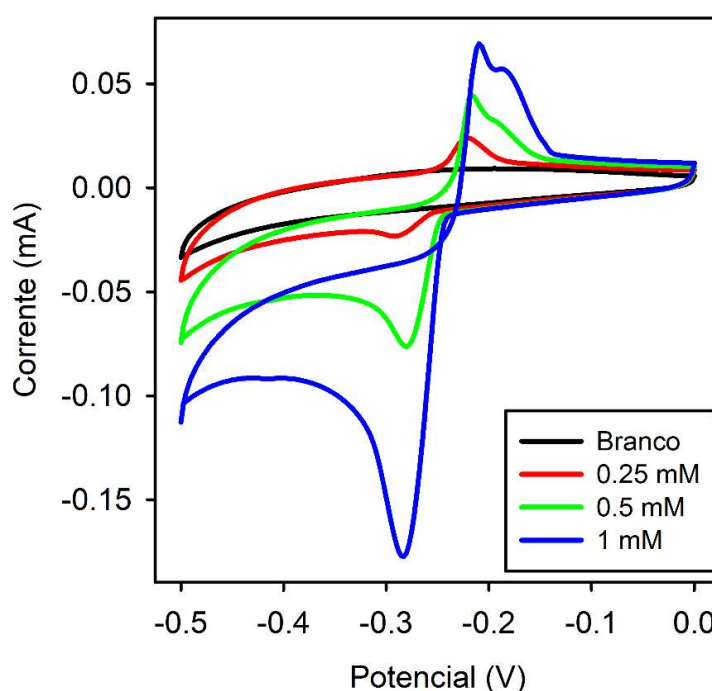
Como pode ser observado, na presença de íons Cu^{2+} , são observados picos característicos de reações de oxirredução, apresentando uma relação entre o aumento da corrente com a concentração do analito. Isso indica que o dispositivo obteve uma boa resposta

para esse tipo de reação, envolvendo os íons Cu^{2+} nas condições apresentadas, dentro da janela útil de potenciais dos eletrodos.

Apesar disso, é possível observar que o pico catódico dos voltamogramas é maior que o pico anódico, indicando que estão ocorrendo mais reações de redução que de oxidação, característica de sistemas não reversíveis.

A Figura 10 apresenta os voltamogramas obtidos com as medidas de íons Hg^{2+} em diferentes velocidades de varredura e concentrações.

Figura 10 – Influencia da concentração para íons Hg^{2+} .



Fonte. O autor, 2019.

Nota: Voltamograma cíclico de HgSO_4 em 0,5 mM de KCl em diferentes concentrações de HgSO_4 com velocidade de varredura de 5 mVs^{-1}

Assim como discutido anteriormente, a Figura 10 apresenta picos bastante definidos de reações de oxirredução, na presença de íons Hg^{2+} , apresentando uma relação entre o aumento da corrente com a concentração do analito. Não foram medidas concentrações superiores a 1 mM devido esse ser o limite de solubilidade do HgSO_4 em água.

É possível observar que o pico catódico dos voltamogramas é maior que o pico anódico, indicando que estão ocorrendo mais reações de redução que de oxidação, característica de sistemas não reversíveis.

Além disso, o cruzamento entre as linhas do voltamograma representa um laço de nucleação o que evidencia a formação de depósitos sobre a superfície do eletrodo (NECKEL, 2009).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a análise de diferentes solventes para a pasta de grafite, a combinação com 60:40 (m/m) de pó de grafite/óleo mineral apresentou melhores resultados, sendo adequada para aplicação da técnica de serigrafia e tendo uma razoável resistência elétrica. Além disso, a impressora de corte foi bastante eficiente no preparo da máscara dos eletrodos, apresentando grande precisão no corte e elevada velocidade de produção, sendo uma alternativa relativamente barata para o preparo desse tipo de eletrodos.

Devido a porosidade do papel utilizado como substrato, tornou-se imprescindível a utilização da barreira hidrofóbica de parafina para controlar a área do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito, possibilitando a realização de medidas por mais de 3 horas sem que a solução atravessasse a mesma.

Em relação a caracterização dos eletrodos, a janela útil de potencial foi determinada tendo 1,1 V, indicando a faixa de operação do eletrodo de -0,5 a 0,6 V. Com isso foram realizadas as medidas de repetibilidade, avaliando a resposta de 6 dispositivos diferentes medidos nas mesmas condições. Os resultados apresentaram um desvio padrão relativo máximo de 6,0 %, valores bastantes próximos aos da literatura, indicando que os eletrodos apresentaram boa repetibilidade.

A reversibilidade da reação de oxirredução nos eletrodos foi avaliada utilizando a equação de Randles-Sevcik. Foi identificada uma relação linear entre a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme esperado para sistemas reversíveis.

Ao final, a resposta do sensor frente aos íons Cu^{2+} e Hg^{2+} foi avaliada, encontrando picos característicos de processos de oxirredução para os dois analitos. Isso sugere uma potencial aplicação do eletrodo visto a importância da detecção e monitoramento desses metais no meio ambiente, devido sua potencial toxicidade aos seres vivos.

Assim, o sensor desenvolvido neste trabalho foi construído a partir de materiais de baixo custo utilizando uma metodologia relativamente simples. A utilização de papel como substrato se mostrou viável, sendo bastante interessante comercialmente por ser um material flexível e barato. A resposta do sensor aos íons supracitados sugere uma possível aplicação do dispositivo para análise de efluentes, sendo ainda necessários quantificar os limites de detecção do sensor e analisar a resposta dos eletrodos na presença de interferentes presentes em amostras reais.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para trabalhos futuros, sugere-se avaliar a resposta do eletrodo frente diferentes eletrólitos suporte, buscando aumentar a janela de potencial útil; quantificar os valores mínimos de detecção dos íons estudados e avaliar a resposta do eletrodo para outros íons, explorando outras técnicas eletroanalíticas como a Espectroscopia de Impedância e voltametria de onda quadrada.

6 REFERÊNCIAS

AGUIAR, Mônica R. M. P.; NOVAES, Amanda C.; GUARINO, Alcides W. S. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p.1145-1154, maio 2002.

ASHRAFI, Amir M.; KOUDELKOVA, Zuzana; KOUDELKOVA, Eliska; RICHTERA, Lukas. Review—Electrochemical Sensors and Biosensors for Determination of Mercury Ions. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 16, p.824-834, 2018. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0381816jes>.

BAIO, José A. F.; RAMOS, Luiz A.; CAVALHEIRO, Éder T. G. Construction of a graphite electrode removed from common batteries: didactic applications. **Química Nova**, p.1-11, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140151>.

BANICA, Florinel gabriel. **Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications**. Trondheim: British Library., 2012. 569 p.

BARD, A. J. et al. **Encyclopedia of Electrochemistry**, Volume 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry. Wiley New York, 2003.

BRETT, C.; BRETT, A. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. II ed. New York: Oxford University, 1993.

CINCOTTO, Fernando Henrique. **Detecção de interferentes estradiol e estriol em amostras ambientais e clínicas empregando eletrodos modificados com grafeno, nanopartículas metálicas e quantum dots**. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

DAMOS, Flavio Santos; MENDES, Renata Kelly; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, Campinas, v. 27, n. 6, p.670-679, jun. 2004.

ENGWA, Godwill Azeh; FERDINAND, Paschaline U.; NWALO, Friday N.; UNACHUKWU, Marian N. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. **Poisoning In The Modern World - New Tricks For An Old Dog?** P.1-13, 19 jun. 2019. IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.82511>.

FERREIRA, Robson Dantas et al. Estudo do processo adsorptivo do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo de diamante dopado com boro. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.1-11, 30 abr. 2016. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo. <http://dx.doi.org/10.17563/rbav.v35i1.1021>.

GRIESHABER, Dorothee et al. **Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures**. **Sensors**, v. 8, n. 3, p.1400-1458, 7 mar. 2008. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s8031400>.

JANATA, Jiří. Peer Reviewed: Centennial Retrospective on Chemical Sensors. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 73, n. 5, p.150-153, mar. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac012402a>.

LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p.1318-1325, jun. 2006.

MCCREERY, Richard L.; CLINE, Kristin K. Carbon electrodes. In: KISSINGER, Peter T.; HEINEMAN, William R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. 2. ed. Si: Crc Press, 1996. p. 293-333.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº. 5: Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº. 430: Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências. Brasília, mai. 2011

NASCIMENTO, Valberes B.; ANGNES, Lúcio. Eletrodos fabricados por "silkscreen". **Química Nova**, São Paulo, v. 5, n. 21, p.614-629, jun. 1998.

NECKEL, Itamar Tomio. **Crescimento e morfologia de ligas de coxfe100-x electrodepositadas sobre si(111) tipo-n**. 2009. 108 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

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

OLIVEIRA, Tássia R.; FONSECA, Wilson T.; SETTI, Grazielle O. Fast and flexible strategy to produce electrochemical paper-based analytical devices using a craft cutter printer to create wax barrier and screen-printed electrodes. **Talanta**, v. 195, p.480-489, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.047>.

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

ROSATTO, Simone S.; FREIRE, Renato S.; DURAN, Nelson; KUBOTA, Lauro T. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 24, 20 n. 1, p.77-86, fev. 2001.

SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SCONTRI, Mateus. **Sensores eletroquímicos à base de nanomateriais carbonáceos e catalisadores biomiméticos para determinação de tetraciclina em diversos tipos de amostras.** 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015

SPIRO, T.G.; Stigliani, W.M. **Química Ambiental**, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2008, 2ª ed., 334p.

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

SILVA, Luiz André Juvêncio. **Desenvolvimento de métodos eletroquímicos de análise empregando papel pirolisado como eletrodo de trabalho.** 2017. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

STRADIOTTO, Nelson R.; YAMANAKA, Hideko; ZANONI, Maria Valnice B.. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.159-173, abr. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532003000200003>.

TEISSEIRE, H., COUDERCHET, M. & VERNET, G., 1998, Toxic responses and catalase activity of Lemna minor L. exposed to folpet, copper, and their combination. **Ecotox. Environ. Safety.**, 40: 194-200

THEVENOT, Daniel R., TOTH, Klara, DURST, Richard A.; WILSON, George S. (1999) Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification – (Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 71, 2333–2348.

WAGGONER, D. J.; BARTNIKAS, T. B.; GITLIN, J. D. The role of copper in neurodegenerative disease. **Neurobiology of Disease**, Washington, v. 6, p. 221- 230, Apr. 1999.

WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WANG, Joseph. **Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine.** John Wiley & Sons, 1988. 188 p.

ZHANG, S. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. **Biosensors And Bioelectronics**, [s.l.], v. 15, n. 5-6, p.273-282, ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663\(00\)00076-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-5663(00)00076-2).

ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry.** Elsevier, 2007.