

UFAL

CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS - PPGMATERIAIS

**APLICAÇÕES DE *QUANTUM DOTS* NA ELETROQUÍMICA: DESENVOLVIMENTO
DE SENSOR E MICRODISPOSITIVO**

CAIO CÉSAR LIMA DE FRANÇA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió - AL

CAIO CÉSAR LIMA DE FRANÇA

Aplicações de *quantum dots* na eletroquímica: desenvolvimento de sensor e microdispositivo

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração: Materiais Avançados.

Orientadora: Prof^a. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Coorientador: Prof^o. Dr. Diógenes Meneses dos Santos

Maceió

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

F814a França, Caio César Lima de.

Aplicações de *quantum dots* na eletroquímica : desenvolvimento de sensor e microdispositivo / Caio César Lima de França. – 2020.

105 f. : il.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Co-orientador: Diógenes Meneses dos Santos.

Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 97-104.

Apêndice: f. 105.

1. *Quantum dots*. 2. *Cadmium sulphuratum*. 3. 2-Hidroxipropil-beta-ciclodextrina. 4. Sensores eletroquímicos. I. Título.

CDU: 621.35

Caio César Lima de França

**APLICAÇÕES DE QUANTUM DOTS NA ELETROQUÍMICA:
DESENVOLVIMENTO DE SENSOR E MICRODISPOSITIVO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 10 de Março de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Prof^ª. Dr^ª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (Orientadora - PPGMateriais/UFAL)

Diogenes Meneses dos Santos

Prof. Dr. Diogenes Meneses dos Santos (Coorientador - PPGQB/UFAL)

Antonio Osimar S. Silva

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva (PPGMateriais/UFAL)

Phabyanno Rodrigues Lima

Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima (IFAL)

Felipe Thiago Caldeira de Souza

Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (IFAL)

“No dia em que eu clamei tu me atendestes e alentastes a força de minha alma”.
Salmos 138. 3.

Dedico este trabalho ao meu DEUS e aos meus pais João Bosco Nascimento de França e Gilcélia Alves Lima de França, pois eles foram e sempre serão o meu alicerce e meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo ao meu DEUS, criador dos céus e da terra, por ter me dado o fôlego de vida e por me dar forças para prosseguir nesta jornada. Agradeço aos meus pais, João Bosco e Gilcélia pelo amor incondicional, pelo incentivo e formação de meu caráter cristão, agradeço também a minha irmã Caroline pela parceria.

Agradeço à professora Dra. Fabiane Caxico, por ter aberto as portas para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, pois ela me acolheu como um filho, ensinou-me tudo do zero e teve uma enorme paciência para comigo mesmo sem me conhecer; me deu uma oportunidade e voto de confiança. Agradeço imensamente ao professor Dr. Diógenes Meneses pelos ensinamentos de microfluídica e pelas horas de reuniões e paciência mesmo quando estávamos a 1900 Km de distância, agradeço também ao professor Dr. Marcos Dias Vermelho e à professora Dra. Anielle Christinne por terem cedido a amostra de CdSe/CdS. Agradeço também ao professor Bruno Lucca da UFMS por ter aceitado a proposta de trabalho e por ter permitido a minha ida ao seu grupo de pesquisa.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Emanuelle Gomes, Sara Nascimento, Angladis Vieira, Tânia Voronkof e Adriana Carla pela parceria nesses anos de pesquisa. Agradeço ao meu amigo Elyson David por ter me ajudado quando muito eu precisei. Também gostaria de fazer uma menção honrosa aos meus camaradas Antenor Barbosa e José Flávio, se durante a minha vida acadêmica eu sempre encontrasse amigos como vocês seria muito mais prazeroso estudar físico-química.

Agradeço também ao meu amigo do peito que hoje se encontra na UFF Rafael Ferreira pelo incentivo e pelas palavras que alimentaram meus ânimos quando estive desanimado. Serei também eternamente grato ao meu amigo do ensino médio Jhones Steffânnny pois durante o 3º ano quando mais precisei de sua ajuda ele me estendeu a mão. Agradeço a Cristina Patriota por ter me dado suporte quando mais precisei.

Agradeço à UFAL e ao CTEC por manter o Programa de Pós Graduação em Materiais. Por fim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Nas análises eletroquímicas com a utilização de sensores, procura-se inovação para o desenvolvimento de camadas auto montadas, pois o objetivo de se modificar a superfície de um eletrodo é aumentar sua estabilidade físico-química, interação, seletividade e sensibilidade com um analito específico. O uso de *quantum dots* em eletroquímica tem aumentado consideravelmente, em vista às suas propriedades ópticas e eletrônicas. Os *quantum dots* são extensivamente estudados em suas propriedades ópticas, no entanto, suas propriedades elétricas são deficientes de literatura rebuscada quando comparado com o volume e qualidade da literatura existente sobre as propriedades ópticas. Com base nisto buscou-se dar uma aplicação eletroquímica com o desenvolvimento de sensor eletroquímico e microdispositivo de detecção eletroquímica, pois a busca por análises cada vez mais rápidas/práticas de serem realizadas tem aumentado nos últimos anos. Tais microdispositivos tem emergido como uma metodologia de análise potente e confiável pois apresentam várias vantagens claras como uma maior portabilidade, um custo reduzido, geração de menos resíduos, uma descartabilidade mais adequada. No presente estudo, desenvolveu-se um sensor eletroquímico utilizando o eletrodo de ouro modificado com β -ciclodextrina (β -CD) e o *quantum dot* de estrutura núcleo casca, seleneto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdSe/CdS). Esse sistema foi caracterizado frente às propriedades eletroquímicas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, fez-se as quantificações dos compostos frente as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Foi desenvolvido um sensor eletroquímico, com uma monocamada auto organizada sobre a superfície de um eletrodo de ouro, aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH chamado de sistema 1 e outro sensor com uma monocamada auto organizada sobre a superfície de um eletrodo de ouro, aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH chamado de sistema 2. O sistema 1 sempre apresentou correntes de picos maiores, sendo assim ele demonstrou ser mais adequado. Para a avaliação frente às suas propriedades ópticas, utilizou-se espectroscopia de UV-Vis. Conseguiu-se obter detecção eletroquímica de ácido úrico e dopamina pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Utilizando espectroscopia de UV-Vis houve um deslocamento das bandas de absorção. Para os experimentos eletroquímicos e espectroscópicos foi utilizado tampão fosfato em pH 6,96, as medidas eletroquímicas foram realizadas em velocidade de 50 mVs^{-1} , o eletrodo de referência foi Ag/AgCl. Posteriormente foi desenvolvido um microdispositivo fabricado em papel através de maneira simples e barata acoplado com eletrodos de carbono, os microdispositivos produzidos foram utilizados como

células eletroquímicas dos experimentos. O eletrodo de trabalho empregado nas análises foi feito de carbono modificado com o quantum dot de estrutura núcleo casca CdSe/CdS. A modificação do eletrodo de trabalho foi desenvolvida, caracterizada e otimizada. O CdSe/CdS depositado sobre o eletrodo de trabalho mostrou ótimo desempenho eletroquímico e analítico. O microdispositivo apresentou uma boa estabilidade, pois os valores obtidos de desvio padrão relativo para as correntes de pico anódico foi de 2,85% e para os potenciais de pico anódico foi de 2,46% para a repetibilidade; já para a reprodutibilidade as respostas eletroquímicas apresentaram variação do desvio padrão relativo de 9,03% para o pico anódico e 4,29% para os potenciais de pico anódicos.

Palavras chaves: *Quantum dot*. CdSe/CdS. β -ciclodextrina. Sensores. Microdispositivo.

ABCSTRAT

In electrochemical analyzes with the use of sensors, innovation is sought for the development of self-assembled layers, since the objective of modifying the surface of an electrode is to increase its physical-chemical stability, interaction, selectivity and sensitivity with a specific analyte. The use of quantum dots in electrochemistry has increased considerably, in view of its optical and electronic properties. Quantum dots are extensively studied for their optical properties, however, their electrical properties are deficient in elaborate literature when compared to the volume and quality of the existing literature on optical properties. Based on this, we sought to give an electrochemical application with the development of electrochemical sensor and electrochemical detection microdevice, since the search for increasingly faster/practical analyzes to be carried out has increased in recent years. Such microdevices have emerged as a powerful and reliable analysis methodology as they present several clear advantages such as greater portability, reduced cost, less waste generation, more suitable disposability. In the present study, an electrochemical sensor was developed using the gold electrode modified with β -cyclodextrin (β -CD) and the quantum dot of shell core structure, cadmium selenide/cadmium sulfide (CdSe/CdS). This system was characterized against the electrochemical properties using the cyclic voltammetry techniques, the composites were quantified against the cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry techniques. An electrochemical sensor was developed, with a self-organized monolayer on the surface of a gold electrode, aminothiols / 11-MUA / CdSe / CdS / β -CDSH called system 1 and another sensor with a self-organized monolayer on the surface of a gold electrode, aminothiols / CdSe / CdS / β -CDSH called system 2. System 1 always presented higher peak currents, so it proved to be more suitable. For the evaluation of its optical properties, UV-Vis spectroscopy was used. Electrochemical detection of uric acid and dopamine was achieved by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. Using UV-Vis spectroscopy, there was a shift in the absorption bands. For electrochemical and spectroscopic experiments, phosphate buffer at pH 6.96 was used, electrochemical measurements were performed at a speed of 50 mVs⁻¹, the reference electrode was Ag / AgCl. Subsequently, a microdevice made of paper was developed through a simple and inexpensive way coupled with carbon electrodes, the microdevices produced were used as electrochemical cells for the experiments. The working electrode used in the analyzes was made of carbon modified with the quantum dot of CdSe/CdS shell core structure. The modification of the working electrode was

developed, characterized and optimized. The CdSe/CdS deposited on the working electrode showed excellent electrochemical and analytical performance. The microdevice showed good stability, since the values obtained for the relative standard deviation for the anodic peak currents was 2.85% and for the anodic peak potentials it was 2.46% for repeatability; for reproducibility, the electrochemical responses showed a variation of the relative standard deviation of 9.03% for the anodic peak and 4.29% for the anodic peak potentials.

Keywords: Quantum dot. CdSe / CdS. β -cyclodextrin. Sensors. Microdevice.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Voltamograma cíclico para um sistema reversível de $K_3Fe(CN)_6$ a 6 mmolL^{-1} e KNO_3 a 1 mmol.L^{-1} , com destaque para os parâmetros mais importantes.....	20
Figura 2: Voltametria de pulso diferencial.....	22
Figura 3. CdSe/CdS.....	31
Figura 4. β -ciclodextrinas.....	33
Figura 5. Estrutura do ácido úrico.....	40
Figura 6. Estrutura da dopamina.....	41
Figura 7. Representação esquemática do processo de fabricação de microdispositivos eletroquímicos em papel: (I) microdispositivo com suas respectivas dimensões. (II) selagem de papel usando filme laminado e desenho manual de eletrodos de trabalho, referência e auxiliar integrados. (III) Representação do microdispositivo concluído.....	46
Figura 8. Sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH.....	49
Figura 9. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em eletrodo com modificação do sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}	50
Figura 10. Curva de calibração para a VC.....	51
Figura 11. Voltamogramas cíclicos de AU em várias velocidades de varredura.....	52
Figura 12. Gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$	53
Figura 13: Gráfico de $[AU]/I_{pa}$ vs $[AU]$	54
Figura 14: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em eletrodo de sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.....	55
Figura 15: Curva de calibração para VPD.....	56
Figura 16. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de dopamina em eletrodo de Sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}	57
Figura 17. Curva de calibração para a VC.....	58
Figura 18: Voltamogramas cíclicos de DO em várias velocidades de varredura.....	58
Figura 19: Gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$	59
Figura 20. Gráfico de $[DO]/I_{pa}$ vs. $[DO]$	60
Figura 21. Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de dopamina em sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96.....	61
Figura 22: Curva de calibração para a VPD.....	62
Figura 23: Sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH.....	63
Figura 24: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}	64
Figura 25: Curva de calibração VC.....	65
Figura 26: Voltamogramas cíclicos de AU em várias velocidades de varredura.....	66
Figura 27: Gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$	66
Figura 28: Gráfico de $[AU]/I_{pa}$ vs $[AU]$	67

Figura 29: Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de ácido úrico em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.	68
Figura 30: Curva de calibração VPD.	69
Figura 31: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de dopamina em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs ⁻¹	70
Figura 32. Curva de calibração VC.	71
Figura 33: Voltamogramas cíclicos de DO em várias velocidades de varredura.....	72
Figura 34: Gráfico de I _{pa} vs. v ^{1/2}	72
Figura 35: Gráfico de [DO]/I _{pa} vs [DO]......	73
Figura 36: Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de dopamina em Sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.	74
Figura 37: Curva de calibração VPD.....	75
Figura 38: Espectros de UV-Vis de ácido úrico na ausência de CdSe/CdS.....	77
Figura 39: Espectros de UV-Vis de ácido úrico na presença de CdSe/CdS.	78
Figura 40: Espectros de UV-Vis de dopamina na ausência de CdSe/CdS.	79
Figura 41: Espectros de UV-Vis de dopamina na presença de CdSe/CdS.....	80
Figura 42: Separação de dopamina e ácido úrico no sistema 1.....	81
Figura 43. Imagem A: imagem da superfície do eletrodo de trabalho sem modificação na ampliação de 1000. Imagem B: imagem da superfície do eletrodo de trabalho modificada com CdSe / CdS na ampliação de 1000.....	82
Figura 44. Voltamogramas dos eletrodos de carbono modificados com CdSe/CdS, analisados em função do par redox K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ . Branco (preto), 3 μ g (rosa), 6 μ g (laranja), 10 μ g (marrom), 12 μ g (cinza) e 15 μ g (azul).....	84
Figura 45. Gráficos da espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidas para o eletrodo de trabalho modificado com diferentes quantidades de CdSe/CdS. As medições foram realizadas na presença de 1 mM cada de K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ em solução de KCl 0,5 M.....	86
Figura 46. Perfil eletroquímico do eletrodo de trabalho modificado com 10 μ g de CdSe/CdS frente ao par redox K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₄ Fe(CN) ₆ em KCl 0,5 M.....	87
Figura 47. Imagem A: ciclos voltamétricos consecutivos obtidos com a voltametria cíclica. Imagem B: voltamogramas cíclicos registrados usando cinco sistemas independentes compostos pelo eletrodo de trabalho modificado com 10 μ g de CdSe/CdS. As medições foram registradas em um meio contendo 1 mM cada de K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₄ Fe(CN) ₆ em solução de KCl 0,5 M.....	89
Figura 48. Voltamogramas cíclicos de 10 μ M de tampão fosfato 0,05 M (pH = 7,0) registrados com o eletrodo de trabalho modificado com 10 μ g de CdSe/CdS em diferentes taxas de varredura. A inserção mostra os gráficos da corrente de pico versus a raiz quadrada da taxa de varredura para todos os picos voltamétricos observados.	91
Figura 49. Imagem A: Voltamogramas obtidos com a técnica de voltametria de pulso diferencial da dopamina em diferentes níveis de concentração. Imagem B: curvas analíticas de DOP.	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

K_F = constante de formação

λ = comprimento de onda

μ = micro

nm = nanômetro

β -CD = beta ciclodextrina

β -CDSH = beta ciclodextrina tiolada

A = ampere

CdSe/CdS = estrutura núcleo casca de seleneto de cádmio e sulfeto de cádmio

CdTe/CdSe = estrutura núcleo casca de telureto de cádmio e selenito da cádmio

CdSe/CdTe = estrutura núcleo casca de selenito da cádmio e telureto de cádmio

EQMs = eletrodo quimicamente modificado

HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*

AU = ácido úrico

DO = dopamina

MSQDs = magic small quantum dot

MUA = ácido 11-mercaptoundecanóico (HOOC(CH₂)₁₀SH)

PDMS = Polidimetilsiloxano

QD = *quantum dot*

TBAP = Tetrabutilamonio fosfato monobásico

UV-vis = ultraviolet na região do visível

USQDs = ultra small quantum dot

VC = voltametria cíclica

VPD = voltametria de pulso diferencial

K^o = constante heterogênea

Z_f = impedância do processo

h = constante de Planck

C_d = Capacitância

R_Ω = resistência da solução

R_{ct} = resistência da transferência de elétrons

E = potencial

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de pico de corrente para a voltametria cíclica.	76
Tabela 2. Valores de pico de corrente para a voltametria de pulso diferencial.	76
Tabela 3. Parametros calculados através dos dados obtidos com os experimentos eletroquímicos para os diferentes eletrodos modificados.	88
Tabela 4. Comparação entre o desempenho analítico do microdispositivo desenvolvido e alguns sensores eletroquímicos recentemente reportados para a determinação da dopamina.	93

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. ELETROQUÍMICA	18
1.1.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA	19
1.1.2. VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL	21
1.1.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	22
1.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)	23
1.3. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	25
1.4. CdSe/CdS	29
1.5. CICLODEXTRINA	32
1.6. MICRODISPOSITIVOS	34
1.7. ÁCIDO ÚRICO	39
1.8. DOPAMINA	40
2. OBJETIVOS	42
2.1. GERAIS	42
2.2. ESPECÍFICOS	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS SENSOR	43
3.1. SENSOR	43
3.1.1. Reagentes e soluções	43
3.1.2. Métodos eletroquímicos	43
3.1.3. Métodos espectroscópicos molecular de fluorescência e UV-Vis	44
3.2. MICRODISPOSITIVO	44
3.2.1. Reagentes e soluções	44
3.2.2. Desenvolvimento do microssistema	45
3.2.3. Modificação do eletrodo de carbono	46
3.2.4. Medidas eletroquímicas	46
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. SISTEMA 1	48
4.1.1. Ácido Úrico	49
4.1.2. Dopamina	56
4.2. SISTEMA 2	62
4.2.1. Ácido Úrico	63

4.2.2. Dopamina	69
4.3. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL	77
4.3.1. Ácido Úrico	77
4.3.2. Dopamina	79
4.4. DETECÇÃO SIMULTÂNEA	80
5. MICRODISPOSITIVO	82
5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	82
5.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS 83	
5.3. IMPEDÂNCIA	85
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO	86
5.5. ESTABILIDADE DO MICRODISPOSITIVO	88
5.6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA DOPAMINA.....	90
5.7. APLICAÇÃO ANALÍTICA.....	91
6. CONCLUSÕES	94
7. PERSPECTIVAS DE NOVOS TRABALHOS.....	96
8. REFERÊNCIAS.....	97
9. APÊNDICE.....	105

1. INTRODUÇÃO

Materiais com estruturas cristalinas na escala de nanômetros recebem a nomenclatura de nanomaterias. Ao trabalhar-se com este tipo de estrutura deseja-se obter propriedades físicas e químicas significativamente inovadoras quando comparado ao tamanho de macromoléculas. Os *Quantum Dots* estão entre os nanomateriais mais estudados e inovadores. São nanocristais semicondutores fluorescentes, nos materiais semicondutores, quando um elétron recebe energia suficiente para deixar a banda de valência e entrar na banda de condução, um par elétron-buraco é então gerado. Quando a força columbiana de atração do par elétron-buraco gerado é suficientemente fraca, um exciton é então gerado. Os éxcitons possuem uma distância de separação intrínseca que varia de acordo com o material, a essa distância média dar-se a nomenclatura de exciton de Bohr (MARTINS, TRINDADE 2012).

Quantum dots (QD) (do inglês, em livre tradução para o português pontos quânticos) são nanocristais semicondutores que por terem suas dimensões na ordem de nanômetros; passam a possuir propriedades da mecânica quântica exibindo propriedades ópticas e eletrônicas diferentes das tradicionais para os materiais em escala de tamanho macro, a depender do confinamento quântico da luz e de seus efeitos. Os espectros de absorção e emissão de qualquer QD, pode ser previamente projetado desde o azul até o vermelho no espectro eletromagnético, dependendo do seu tamanho e da sua forma. Isso os torna um material com possibilidade de aplicação em sensores químicos e biológicos, bem como carreadores de drogas e imagiologia celular, a memória óptico de alta densidade (MARTINS, TRINDADE 2012; AMELIA, LINCHENEAU, SILVI, CREDI, 2012).

Um eletrodo quimicamente modificado é um eletrodo convencional que recebe/passa por processos reacionais e de deposição de reagentes químicos específicos para melhorar/obter uma ou mais propriedades almejadas/desejáveis. Neste caso com intuito de realizar procedimentos eletroanalíticos, a alteração da composição molecular da superfície de um eletrodo é extremamente importante para melhorar a detecção de um analito (FERREIRA, 2009;).

A sociedade em vários aspectos demanda de uma vida mais rápida e dinâmica, em muitos fatores a tecnologia tem facilitado a vida da sociedade de uma forma em geral; tal fato foi possível pelos avanços advindos do eletromagnetismo, isso possibilitou o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos cada vez menores, neste contexto os avanços na miniaturização de sistemas eletrônicos impulsionou o desenvolvimento de novos sistemas de

análises, tais sistemas recebem a nomenclatura de microdispositivos. Sendo assim as pesquisas na área de química analítica se concentraram em alcançar sistemas menores e mais automatizados. Sendo assim os microdispositivos possibilitam oferecem benefícios como maior portabilidade, maior praticidade e menor tempo para obter-se os resultados de análise (PETRONI, LUCCA, JÚNIOR, ALVES, FERREIRA, 2017).

Desde de 2007 quando houve os primeiros relatos de microdispositivos baseado em papel houve um avanço neste tipo de pesquisa como uma opção barata e simples para aplicações analíticas. Pois demonstram uma operação relativamente simples, as análises são relativamente rápidas e utiliza-se volumes pequenos de reagentes (YANG et al. 2017).

Com base nessas dinâmicas de mudanças da sociedade é necessário estudar-se cada vez mais novos dispositivos para realizar tais análises, visando a rapidez, e otimização do tempo e conseqüentemente gerando uma maior praticidade/facilidade no cotidiano das pessoas. Em tal estudo teve-se como foco desenvolver dois sistemas de sensores eletroquímicos utilizando CdSe/CdS com β -ciclodextrina, utilizando uma monocamada auto organizada de β -ciclodextrina para a detecção de compostos bioativos. Analisou-se qual desses dois sistemas apresentou uma melhor resposta eletroquímica, para analisar a possibilidade desse sistema ser usado como plataforma de fluorescência/eletroquímica. Geralmente, tais sistemas são utilizados com análises em solução ou sistemas moleculares em sanduíche. No presente trabalho, foi desenvolvido um sensor com o QD imobilizado na superfície do eletrodo de ouro, analisou-se a resposta frente a alterações na monocamada auto organizada. Em seguida desenvolveu-se um microdispositivo baseado em papel utilizando o *quantum dot* CdSe/CdS depositado na superfície do eletrodo de trabalho, tal microdispositivo teve as suas condições otimizadas e padronizadas sendo posteriormente dada uma aplicação analítica ao mesmo.

1.1.ELETROQUÍMICA

A eletroquímica envolve fenômenos que provocam uma separação de cargas, isto ocasiona a transferência de cargas, que pode ser homogênea (solução) ou heterogênea (superfície de eletrodo). Para garantir a neutralidade ocorrem duas reações em sentidos opostos (BRETT, BRETT; 1996). As reações com eletrodos são heterogêneas pois, ocorrem na região interfacial entre o eletrodo e a solução; nesta região a distribuição de carga difere da fase no interior da solução. Sendo que o processo é governado pela estrutura desta região. Os

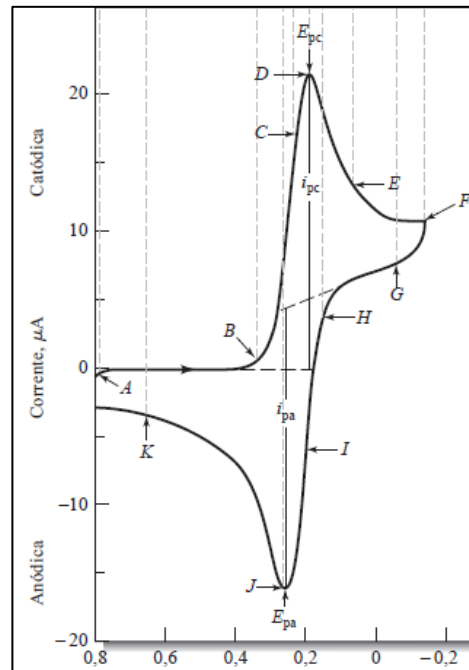
valores dos potenciais podem ser controlados externamente, logo; é possível controlar o sentido e a extensão do processo eletroquímico (BRETT, BRETT; 1996). As técnicas voltamétricas são as mais utilizadas para estudar os mecanismos e quantificação de compostos.

1.1.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica muito usada para obtenção de informações qualitativas e principalmente mecanísticas sobre os processos eletroquímicos, por causa de sua facilidade de aplicação e interpretação tornou-se uma das principais técnicas não espectrométricas mais empregadas, inclusive por não eletroquímicos, ela também quantifica compostos eletroativos porém, com uma sensibilidade menor se comparada a voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada (PACHECO, SEMAAN, ALMEIDA, RITTA, ; AUCÉLIO, 2013). Há uma aplicabilidade enorme no estudo de reações redox, na detecção de intermediários reativos e para a formação de produtos formados na superfície dos eletrodos.

A técnica de voltametria cíclica gera um gráfico de corrente (I) vs potencial (V), conforme figura 1, denominado voltamograma cíclico, no qual a intensidade da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução geralmente relaciona a quantidade/concentração do analito eletroativo presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica (PACHECO, SEMAAN, ALMEIDA, RITTA, ; AUCÉLIO, 2013).

Figura 1: Voltamograma cíclico para um sistema reversível de $K_3Fe(CN)_6$ a 6 mmol.L^{-1} e KNO_3 a 1 mmol.L^{-1} , com destaque para os parâmetros mais importantes.



Fonte: SKOOG, 2006

No ponto A tem início a varredura nenhuma corrente é observada até o ponto B pois não há espécie que possa ser oxidada ou reduzida nesta faixa, após o ponto B ocorre um rápido aumento de corrente nesta região atingindo o pico máximo no ponto D, após o ponto D a corrente começa a diminuir pois a camada de difusão se estende para as regiões mais e mais distantes da superfície do eletrodo; no ponto F ocorre a inversão de varredura, dando início ao processo análogo só que no sentido inverso (SKOOG 2006).

Existem basicamente dois tipos principais de reações que podem ocorrer no eletrodo, a transferência difusional de massa do analito para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo; pode ainda ocorrer reações químicas paralelamente a alguns destes processos, sendo assim os sistemas são classificados/denominados como: reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis (PACHECO, SEMAAN, ALMEIDA, RITTA, AUCÉLIO, 2013).

Teymourian, Salimi e Khezrian (2013) desenvolveram um sensor eletroquímico com nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 depositadas sobre folhas de grafeno, neste caso a voltametria cíclica teve o objetivo de gerar simultaneamente óxido de grafeno reduzido e as nanopartículas e geração de nanopartículas de Fe_3O_4 sendo que também foi possível analisar e

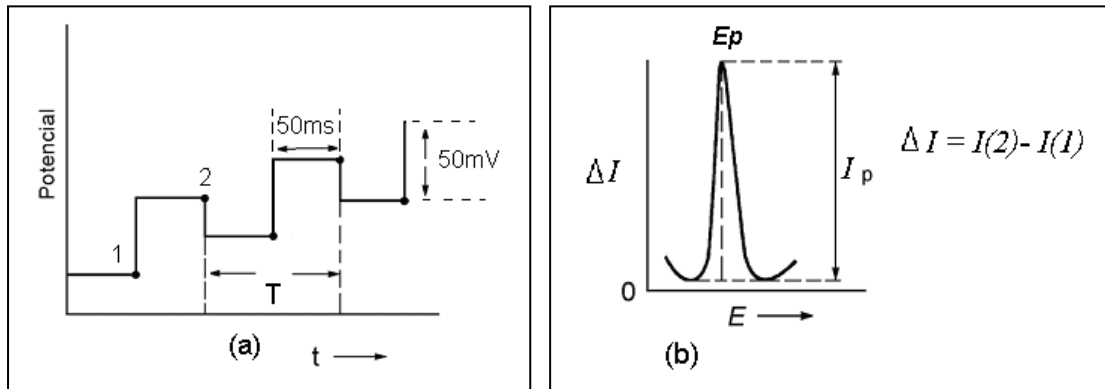
comparar o eletrodo de carbono vítreo sem a modificação das nanopartículas (TEYMOURIAN, SALIMI, KHEZRIAN 2013).

Borisova e colaboradores (2016) desenvolveram um biossensor com uma camada automontada; sendo que a montagem foi desenvolvida camada a camada, com utilização de nanomateriais híbridos para a posterior construção do biossensor enzimático. A superfície nanoestruturada do eletrodo de carbono vítreo foi utilizada como suporte para a imobilização covalente da enzima xantina oxidase, mediada por glutaraldeído. Sendo que em cada etapa deste desenvolvimento e e necessário utilizar a voltametria cíclica para estudar o mecanismo reacional (BORISOVA et al. 2016).

1.1.2. VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

A voltametria de pulso diferencial (VPD) é uma técnica eletroanalítica, mais sensível, e apresenta limites de detecção significativamente menores se comparado com a voltametria cíclica (PINWATTANA, WANG, LIN, WU, DU, LIN, 2010; MEDINA-SANCHEZ, MISERERE, MORALES-NARVÁEZ, MERKOÇI, 2014), devido a uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica na VPD. Na VPD escolhe-se uma faixa de valor de potencial onde normalmente não ocorre reação faradaica, e aplica-se no eletrodo. A partir dessa faixa de potencial, aplicam-se pequenos pulsos de amplitude crescentemente, sendo que o aumento de amplitude é rigorosamente constante, a corrente é medida no fim de cada pulso e o resultado final é o somatório dessas correntes (BRETT, BRETT, 1996; SKOOG, 2006).

Como pode ser observado através da figura 2, duas medidas de corrente são realizadas periodicamente – em 1 antes da aplicação do pulso, e outra em 2 após o final do pulso; a diferença de corrente por pulso Δi é registrada em função do aumento linear da voltagem; isso é feito com o objetivo de diminuir a interferência da corrente capacitiva. Certa feita, obtêm-se uma curva diferencial com um pico, como mostrado na figura 2, sendo assim, a altura do pico está diretamente proporcional à concentração do analito em questão. Após a realização da quantificação do analito pela técnica de voltametria cíclica realizou-se a quantificação pela técnica de voltametria de pulso diferencial em ordem crescente de concentração do analito (SKOOG, 2006).

Figura 2: Voltametria de pulso diferencial.

Fonte: SKOOG, 2006.

Teymourian, Salimi e Khezrian (2013) desenvolveram um sensor eletroquímico com nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Com o objetivo de fazer uma detecção eletroanalítica para investigar o comportamento de oxidação eletroquímica de: ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Fez-se uso da voltametria de pulso diferencial, e foi obtido bons resultados electrocatalíticos do eletrodo modificado e conseguiu-se fazer a detecção simultânea (TEYMOURIAN, SALIMI, KHEZRIAN 2013).

1.1.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode fornecer detalhadamente as características dos processos eletroquímicos de uma interface eletrodo/solução. Ou seja, é uma técnica de caracterização elétrica, que possibilita analisar o comportamento geral de um sistema, quando mais de um processo intercorrelacionados ocorre simultaneamente com diferentes cinéticas. É uma técnica já bem conceituada/estabelecida para caracterização eletroquímica de processos que não sofrem nenhuma alteração com o tempo (CAVALHO, ANDRADE, BUENO, 2006).

Nos métodos de EIE é gerado uma pequena aplicação de perturbação, sendo que a resposta obtida à esta perturbação gerada pode diferir em fase e amplitude e geralmente é sinusoidal. Geralmente compara-se a célula eletroquímica com o circuito elétrico equivalente

que contém as combinações de resistências e capacitâncias (BRETT, BRETT, 1996), sendo que tal circuito é desenvolvido com base nos dados obtidos das medidas de EIE.

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente que inclui a combinação de resistências e capacitâncias. O circuito deve conter componentes para representar:

- A dupla camada: um condensador de capacidade C_a
- A impedância do processo Z_f
- A resistência não compensada, R_Ω , que é a resistência da solução entre eletrodos de trabalho e de referência.

A EIE é um método eficaz para explorar as características da superfície de eletrodos modificados, o diâmetro do semicírculo em frequências mais altas corresponde à resistência de transferência de elétrons e a parte linear com menores frequências, corresponde para a resistência a difusão da solução (WANG, ZHANG, MAO, SONG, NIU, JIN, TIAN, 2012; MAZLOUM-ARDAKANI, AGHAEI, ABDOLLAHI-ALIBEIK, MOADDELI, 2015).

Borisova e colaboradores (2016) desenvolveram um biossensor com uma camada organizada automontada camada por camada, para a posterior construção do biossensor enzimático. Neste estudo a espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para analisar a influência eletrostática de cada camada sobre a superfície do eletrodo e posteriormente foi desenvolvido um circuito elétrico equivalente. Com tais dados foi possível explicar a transferência de elétrons em cada etapa do desenvolvimento do biossensor pois cada grupo químico diferente gera respostas eletroquímicas também diferentes, e entender com detalhes cada etapa destes processos é de suma importância (BORISOVA et al. 2016). De maneira análoga; Teymourian, Salimi e Khezrian (2013) resolveram estudar as propriedades de transferência de elétrons da interface de superfície de um eletrodo de carbono vítreo modificada com Fe_3O_4 utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica e conseguiu com êxito encontrar a resistência a transferência de carga para as diferentes etapas de modificações realizadas (TEYMOURIAN, SALIMI, KHEZRIAN 2013).

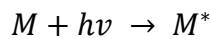
1.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)

Espectroscopia é o estudo da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética, ou seja, a energia radiante que apresenta tanto as propriedades dualidade da matéria

(SHRIVER, 2008), existem várias técnicas espectroscópicas; sendo que cada uma utiliza diferentes tipos de radiação eletromagnética (SKOOG, 2006). A radiação eletromagnética correspondente a luz ultravioleta e a luz visível possuem energia suficiente para excitar e gerar transições eletrônicas nos orbitais moleculares. Nessa técnica, utiliza-se radiação que abrange uma faixa de comprimentos de onda de 180 a 400 nm correspondente ao ultravioleta (UV), e de 400 a 800 nm correspondente ao visível (Vis) e obtêm-se informações sobre as ligações duplas (SHRIVER, 2008).

A absorção da radiação de UV-Vis em um composto é considerado um processo de duas etapas que envolve a excitação e relaxação.

Eq. (1)



Onde,

M = espécie

$h\nu$ = radiação eletromagnética

M^* = espécie excitada

O tempo de vida espécie excitada é breve, existem vários processos de relaxação como por exemplo a conversão da energia em calor ou fotoquímica, onde a espécie excitada forma novas espécies (HOLLER, 2009).

A espectroscopia de absorção no UV-Vis é largamente utilizada para a identificação de compostos inorgânicos, orgânicos e bioquímicos (SKOOG, 2006). Uma espécie química absorverá radiação eletromagnética no UV ou Vis dependendo da quantidade de energia necessária para que ocorra a transição eletrônica. Sendo assim a absorção está diretamente relacionada a variação de energia entre o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital desocupado de mais baixa energia, (LUMO) (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRIL, 1994; BRUICE, 2006; SHRIVER, 2008).

Ao analisar a equação 1 pode-se chegar a conclusão de que quanto menor o comprimento de onda maior será a energia necessária para gerar uma transição eletrônica. Sendo assim, a relação entre energia e comprimento de onda é inversamente proporcional, dessa forma, uma transição eletrônica que necessite de grande quantidade de energia se dará em um baixo comprimento de onda (no UV), enquanto que uma transição eletrônica que

necessite de pouca energia ocorrerá em um comprimento de onda mais alto (no Visível) (SILVERTEIN, BASSLER, MORRIL, 1994; BRUICE, 2006).

Eq (2)

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Onde,

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

λ = comprimento de onda

A absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível normalmente ocorre em duas ou mais bandas de absorção eletrônicas, cada banda se origina da transição de elétrons de um estado fundamental para muitos estados vibracionais e rotacionais excitados (SKOOG, 2006).

No presente estudo a espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para analisar o comportamento óptico do sistema eletroquímico/fluorescente, onde a cubeta era colocada no equipamento e sem ser retirada os compostos eram adicionados e o volume do analíto era colocado conforme a concentração final desejada.

1.3.ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

O reconhecimento específico de um analíto pode ser realizado modificando o eletrodo de trabalho usando diferentes tipos de nanomateriais. Devido às boas propriedades os eletrodos quimicamente modificados, são amplamente utilizados para detecção eletroquímica e podem melhorar drasticamente a eficiência. O tipo de material usado para modificar o eletrodo é um fator importante na produção de sensores eletroquímicos confiáveis e de alto desempenho. Assim, avanços nos novos materiais para modificar eletrodos têm um impacto positivo nos resultados obtidos com as técnicas eletroanalíticas. Além disso, o uso de combinações de diferentes tipos de materiais para modificar os eletrodos pode melhorar ainda mais o desempenho analítico dos eletrodos (ZHAO, WANG, LIU, 2017).

Os eletrodos quimicamente modificados possuem espécies ativas imobilizadas na sua superfície, neste caso é costumeiro utilizar a nomenclatura de sensor para tais eletrodos.

Quando se modifica a superfície de um eletrodo têm-se como principal finalidade potencializar a interação eletroquímica do sensor com um analito em específico. Então, procura-se aumentar a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas, ocasionando um sinal de corrente maior e aumentando a sensibilidade; gerando assim uma resposta melhor quando comparado aos eletrodos sem modificação (HUANG, ZHANG, HU, LI, WENG, CHEN, WANG, HE, ZHANG, BAO, 2014; FERREIRA, 2009; PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

Ou seja, resumidamente pode-se definir um eletrodo quimicamente modificado como um material condutor ou semicondutor que teve a sua superfície modificada para possuir propriedades desejáveis de modo a interagir melhor com o analito ao qual deseja-se identificar. Portanto, é possível projetar sensores para os mais variados fins e aplicações, como conversão e armazenamento de energia solar, síntese eletro-orgânica seletiva, eletrônica molecular, dispositivos de exibição eletrocromáticos, proteção contra corrosão e eletroanálise; desde que se tenha os reagentes e nanomateriais químicos adequados para as finalidades almejadas. Sendo assim, a possibilidade de manipular a interação molecular da superfície de um sensor criou uma vasta gama de novas perspectivas/possibilidades para a eletroanalítica (RADI, 2010).

As ciclodextrinas possuem uma boa estabilidade físico-química e uma cavidade muito bem definida que pode acomodar uma variedade de moléculas orgânicas além do mais possuem a vantagem de atuar através de interação do tipo hóspede-hospedeiro (BOUZITOUN, DRIDI, MLIKA, CHAABANE, OUADA, JABBALLAH, GAM, MAJDOUB, 2007; ZHAO, SU, MAO, JI 2012). FERREIRA e colaboradores (2009), desenvolveu um sensor com β -ciclodextrina imobilizada em sua superfície para melhorar a detecção de mangiferina; a problemática deste tipo de sensor é justamente conseguir ancorar as ciclodextrinas com organização na superfície de um eletrodo, para tal objetivo é mais indicado utilizar-se de um eletrodo de ouro, pois o ouro é capaz de formar ligações covalentes com grupos orgânicos; para isso modifica-se as ciclodextrinas com grupos organo-tiólicos (SH). Há na literatura estudos com aplicações de ciclodextrinas juntamente a grupos tiólicos para imobilizar a superfície do eletrodo de ouro para detecção para espécies orgânicas eletroativas como: dopamina, ácido úrico, ácido ascórbico, catecol; utilizando a voltametria cíclica e de pulso diferencial (AGUILERA-SIGALAT, PAIS, DOMENECH-CARBO, PISCHEL, GALIAN, PEREZ-PRIETO, 2013; MEDINA-SANCHEZ, MISERERE, MORALES-NARVÁEZ, MERKOÇI, 2014). Logo, o ideal é desenvolver monocamadas auto organizadas pois ao formar tais monocamadas procura-se organizá-las o máximo possível

visto que assim obtêm-se uma melhor resposta, para isso utilizá-se de grupamentos orgânicos como tióis e alcanotióis sobre a superfície do eletrodo de ouro, pelo fato de a ligação Au-SR é estável e gera uma estrutura extremamente ordenada (FERREIRA, 2009; FRANÇA, 2016).

LI e CHEN (1998) utilizaram uma modificação em eletrodo de ouro com 4-Hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina para separar e detectar ácido ascórbico juntamente com dopamina. Monocamadas auto organizadas funcionalizadas com grupamentos terminais de: CH₃, OH, COOH e NH₂ podem alterar o domínio de ligação e de especificidade (DING, CHANG, WU, LAI, CHANG, 2005). DING e colaboradores (2005) estudaram a passagem de corrente elétrica utilizando alcanotióis terminados em carboxilo, incluindo: ácido 4,4-ditiodibutírico ([-S(CH₂)₃COOH]₂, 4-DTBA), ácido 11-mercaptoundecanóico (HS(CH₂)₁₀COOH, 11-MUA), e ácido 16- mercaptohexadecanoico (HS(CH₂)₁₅COOH, 16-MHA).

A utilização de nanomateriais inorgânicos para modificar a superfície de eletrodos têm emergido como uma nova alternativa, novos materiais como os *Metal Organic Framework* (MOFs) tem ganhado cada vez mais aplicações. Os MOFs são atraentes para utilização como sensores na superfície de eletrodos por poderem combinar estruturas altamente porosas com uma variedade de grupos quimicamente funcionais. Esses nanomateriais inorgânicos têm demonstrado excelentes propriedades de detecção para uma série de poluentes orgânicos e inorgânicos, neste contexto a detecção eletroquímica desses eletrodos modificados com MOFs oferece várias vantagens, como limites de detecção excepcionalmente baixos, alta seletividade e determinação simultânea de vários analitos (POURNARA, TARLAS, PAPAEFSTATHIOU, MANOS, 2019). Sendo assim aliar a detecção eletroquímica com nanomateriais inorgânicos apresenta uma ampla gama de novas aplicações.

Grafeno é um nanomaterial com uma estrutura 2D que consiste em uma única camada de átomos de carbono, é diversificadamente utilizado para modificar diferentes tipos de superfícies de eletrodos para análises eletroquímicas; devido às suas características de alta resistência mecânica e condutividade elétrica (ZHAO, WANG, LIU, 2017). O grafeno pode ser utilizado como um eletrodo diferenciado devido à sua ampla janela de potencial, possui um comportamento inerte e é relativamente barato. O grafeno tem um enorme potencial na área de análise eletroquímica devido à sua ótima transferência e mobilidade eletrônica, é térmica e mecanicamente estável; o que o torna um material apto para o desenvolvimento de sensores. A modificação das superfícies do eletrodo com grafeno tem por finalidade alcançar

a quantificação de compostos em níveis de traço dos analitos e com uma melhor reprodutibilidade (BAIG, SALEH 2018).

Devido às suas ótimas propriedades os nanotubos de carbono, é considerado um nanomaterial plausível de ser utilizado na eletroquímica e na modificação de eletrodos, pois apresentam uma baixa adsorção de eletrodos, alta taxa de transferência de elétrons, uma grande área eletroativa e alta atividade eletrocatalítica (ZHAO, WANG, LIU, 2017). O desenvolvimento de um método eletroanalítico sensível utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono para quantificação de feniramina em produtos farmacêuticos foi desenvolvido com sucesso (JAINN, SHARMA; 2012). A utilização de nanotubos de carbono funcionalizados com nanopartículas de ouro para a detecção de resíduos de antibióticos em leite também foi relatada com eficiências (MUHAMMAD, HAJIAN, YUSOF, SHAMS, ABDULLAH, WOID, GARMESTANI, 2018), isso demonstra a grande possibilidade de aplicações de tais nanomateriais na eletroquímica.

Quantum Dots são nanomateriais inorgânicos com perspectivas inovadoras em função do efeito quântico e dimensões nanométricas (AMELIA, LINCHENEAU, SILVI, CREDI, 2012). Sistemas que utilizam *quantum dots* estão sendo constantemente estudados para ser aplicado em pesquisas relacionadas a biologia, bioquímica e áreas afins da saúde, devido a fotoluminescência altamente definida e boa estabilidade físico química. CdSe *quantum dots* sempre foi objeto de estudo por causa de suas propriedades luminescentes e um custo relativamente baixo (WANG, ZHANG, MAO, SONG, NIU, JIN, TIAN, 2012).

Exatamente por apresentarem ótimas propriedades ópticas e eletrônicas; e ainda sendo que uma síntese realizada com esmero gera uma boa estabilidade físico química (SILVA, NETO, SILVA, MORAIS, DANTAS., 2013; SILVA, SILVA, SILVA, LUZ, SILVA, DEUS, DANTAS, 2014), sensores utilizando *quantum dots* apresentam um nível considerável de sofisticação e são promissores para aplicações em análises com matrizes reais, apesar de a maioria dos sistemas pesquisados dependerem da transdução óptica (DROZDOV, KOCHNEV, DOBROVOLSKY, POPELO, RUMYANTSEVA, 2013; DRADRACH, BARTKIEWICZ, MINIEWICZ, 2014; CHEN, JIN, WU, TUNG, TANG, 2014; ZHAO, TANG, XIANG, JI, YUAN, ZHAO, YU, TAI, SONG, 2014), alguns estudos com base em sinais eletroquímicos também são relatados (DU, DING, TAO, LI, 2008; PINWATTANA, WANG, LIN, WU, DU, LIN, 2010; HUANG, ZHANG, HU, LI, WENG, CHEN, WANG, HE, ZHANG, BAO, 2013). Grupamentos amino (-NH₂) e tióis (-SH) tem afinidade química

pela superfície de quantum dots podendo assim ser funcionalizados ou ancorados através de tais grupos (VASUDEVAN, GADDAM, TRINCHI, COLE, 2015).

França e colaboradores (2016) desenvolveram um sensor eletroquímico para a detecção de manguiferina utilizando CdSe/CdS, em tal trabalho é mostrado todas as etapas no desenvolvimento do referido sistema eletroquímico. Neste caso houve um ganho de sensibilidade na detecção do referido analito; com continuação destes estudos o presente trabalho teve por finalidade variar os compostos utilizados para analisar a resposta eletroquímica obtida. Utilizou-se as moléculas modelos de ácido úrico e dopamina.

1.4. CdSe/CdS

Materiais com estruturas cristalinas que variam desde de moléculas individuais a estruturas com aproximadamente 100 nanômetros recebem a nomenclatura de nanomateriais. Aos trabalhar-se com este tipo de estrutura deseja-se obter propriedades físicas e químicas significativamente inovadoras quando comparado ao tamanho de macromoléculas (SHRIVER, D. F.; ATKINS P. 2008; FERREIRA, RANGEL 2009).

Os *Quantum Dots* estão entre os nanomateriais estudados atualmente, pelo fato de atenderem às necessidades para possivelmente receber novas aplicações das aplicações atuais como por exemplo: sensores, lasers, diodos emissores de luz etc. São nanocristais semicondutores fluorescentes. Nos materiais semicondutores, quando um elétron recebe energia suficiente para deixar a banda de valência e entrar na banda de condução, um par elétron-buraco é então gerado. Quando a força columbiana de atração do par elétron-buraco gerado é suficientemente fraca, um exciton é então gerado. Os éxcitons possuem uma distância de separação intrínseca que varia de acordo com o material, a essa distância média dar-se a nomenclatura de exciton de Bohr. Nas dimensões em escala macro os materiais semicondutores são muito maiores que o raio de Bohr e os níveis de energia são contínuos (VASUDEVAN et al. 2015).

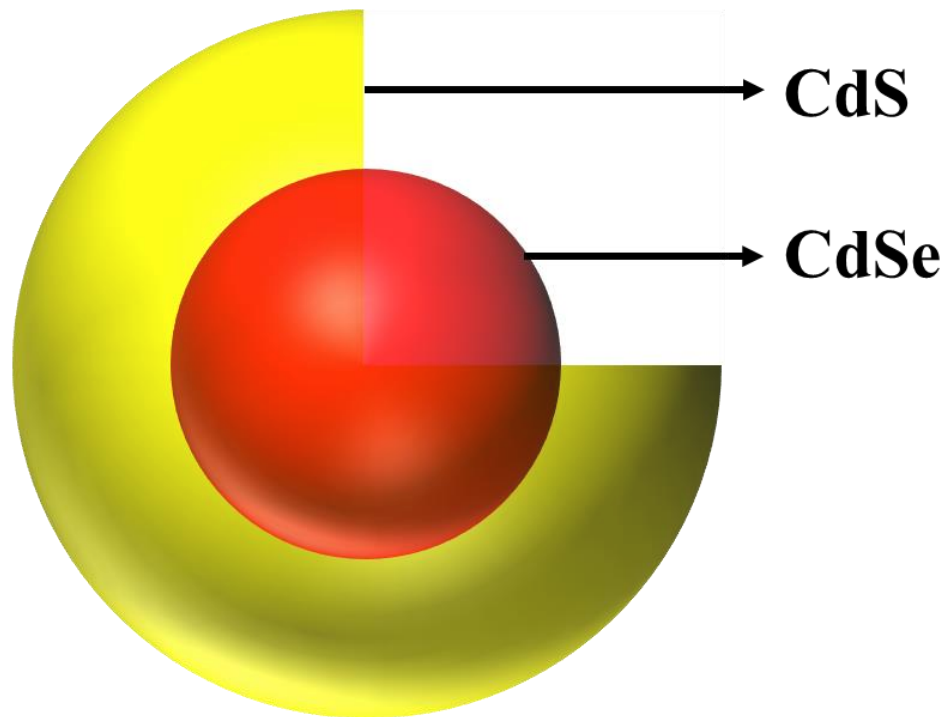
Quantum Dots são nanocristais semicondutores que exibem propriedades da mecânica quântica. Eles possuem propriedades ópticas e eletrônicas únicas; tais propriedades são determinadas por seus efeitos de confinamento quântico, são objetos de pesquisas e aplicações em diferentes áreas da ciência e da tecnologia nas últimas duas décadas (AMELIA et al. 2012; FRANÇA, 2016). Os estudos mais rotineiros são os que utilizam especificamente

os QDs funcionalizados com ligantes químicos, e são utilizados como ferramentas analíticas em diversos ramos da ciência por melhorar ou desenvolver a funcionalidade desejada na superfície (PALANIAPPAN et al. 2006). A eficiência quântica deve-se ao aumento do confinamento do elétron e do gap do par elétron-buraco na superfície dos QDs. Observa-se que, após aumentando do diâmetro há uma mudança significativa para a região do vermelho do espectro eletromagnético na energia de excitação (VASUDEVAN et al. 2015).

Por apresentarem uma vasta literatura de metodologias sintéticas há possibilidade de realizar um efetivo controle de composição química, tamanho, forma, e as propriedades da superfície. A superfície de QDs pode ser modificada com espécies moleculares, permitindo a construção de moléculas conjugadas com nanocristais. Estas nano estruturas automontadas funcionalidades diversificadas extremamente valiosas, podendo resultar em uma integração das propriedades dos componentes moleculares e dos nanocristais. Tais funcionalidades estão relacionadas com a troca de elétrons, seja ela no interior da nanoestrutura ou na espécie externa (AMELIA, LINCHENEAU, SILVI, CREDI, 2012).

Visto que as propriedades ópticas dos QDs podem ser ajustados para serem deslocados desde o vermelho até o azul controlando a espessura da casca e exibem grande potencial para uso em aplicações diagnósticas e terapêuticas. O uso de partículas que emitam fótons na na região do infravermelho é uma abordagem promissora para imagens biomédicas em tecidos vivos. Os QDs têm um grande potencial de aplicações na área de materiais eletrônicos, possibilitando o desenvolvimento de materiais híbridos de polímeros e cerâmicas dopads com QDs (VASUDEVAN et al 2015).

No presente estudo, foi utilizado um *quantum dot* de estrutura de núcleo-casca CdSe/CdS, conforme figura 4, sintetizado conforme o procedimento descrito por SILVA e colaboradores (2013). Tal composto foi gentilmente cedido pelo laboratório de biofotônica do instituto de física da Universidade Federal de Alagoas. Para caracterizar o QD, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de UV-vis, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e difração de raios X. Sendo que também existem modelos matemáticos bem definidos que correlacionam o resultado dessas técnicas com o tamanho dos nanocristais (SILVA et al. 2013; SILVA et al. 2014). O CdSe/CdS possui 1,6 nm de diâmetro de CdSe recoberto com uma casca de 0,8 nm de CdS (SILVA et al. 2013; SILVA et al. 2014).

Figura 3. CdSe/CdS

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Tal estrutura núcleo/casca é considerado uma estrutura do do tipo I, caracterizada por ter o núcleo é encapsulado com uma casca de maior *band gap*. Sendo possível passivar locais de recombinação não radiativa da superfície, o objdtivo disso é promover uma melhoria no no rendimento quântico da fotoluminescência, otimizando assim as suas propriedades ópticoeletrônicas (VASUDEVAN et al. 2015).

Uma escolha bem elaborada e fundamentada da estrutura do núcleo e da casca permite controlar a faixa de emissão/aborção do comprimento de onda desses nanomateriais no espectro eletromagnético. Como resultado o par elétron-buraco fica fortemente confinado na região do núcleo, ocasionando um nanomaterial com rendimentos quânticos elevados e maior estabilidade. Isso acontece pelo fato de o semiconductor da casca separar fisicamente a superfície ativa do núcleo do meio reacional, forçando uma diminuição dos defeitos de superfície que interfeririam na qualidade das propriedades ópticoeletrônicas do nanomaterial (SILVA et al. 2010).

Droz dov e colaboradores (2016) incorporou QD em uma matriz porosa para avaliar a fotocondutividade, onde foi conseguido aumentar a sensibilização e eficiência com o uso de um QD com estrutura núcleo casca. a matriz porosa de SnO₂ obteve uma incorporação de CdSe/CdS e isso melhorado com o aumento do número de camadas do CdSe/CdS. Também foi relatado um estudo que demonstra a variação das propriedades eletrônicas de sistemas líquido-cristalinos dopados com CdSe. As nanopartículas exibiram efeitos fotorrefrativo associada com fotocondutividade. Também foi possível desenvolver um modelo matemático, o que explica a relação entre a fotocondutividade da camada dopada com QDs (DRADRACH et al. 2014).

Alshalfouh e colaboradores (2019) desenvolveram um microeletrodo de platina para estudar a reatividade eletroquímica de CdSe/CdS usando espectroscopia de fluorescência. Os resultados demonstraram que QDs são irreversivelmente oxidados em solução aquosa.

Os *quantum dots* também encontram aplicações na área médica, Oh e colaboradores (2011) relatam a utilização de nanopartículas de óxido de tântalo como nanopartículas adequadas para o uso de imagiologia de tomografia computadorizada de raios X. As nanopartículas demonstraram ótimos desempenhos quando foram utilizadas para realizar a angiografia por tomografia computadorizada por raios X *in vivo*. Foi realizado também a avaliação sobre a toxicidade das nanopartículas, ficando comprovado que não houve dano ao funcionamento normal dos órgãos (Oh et al. 2011).

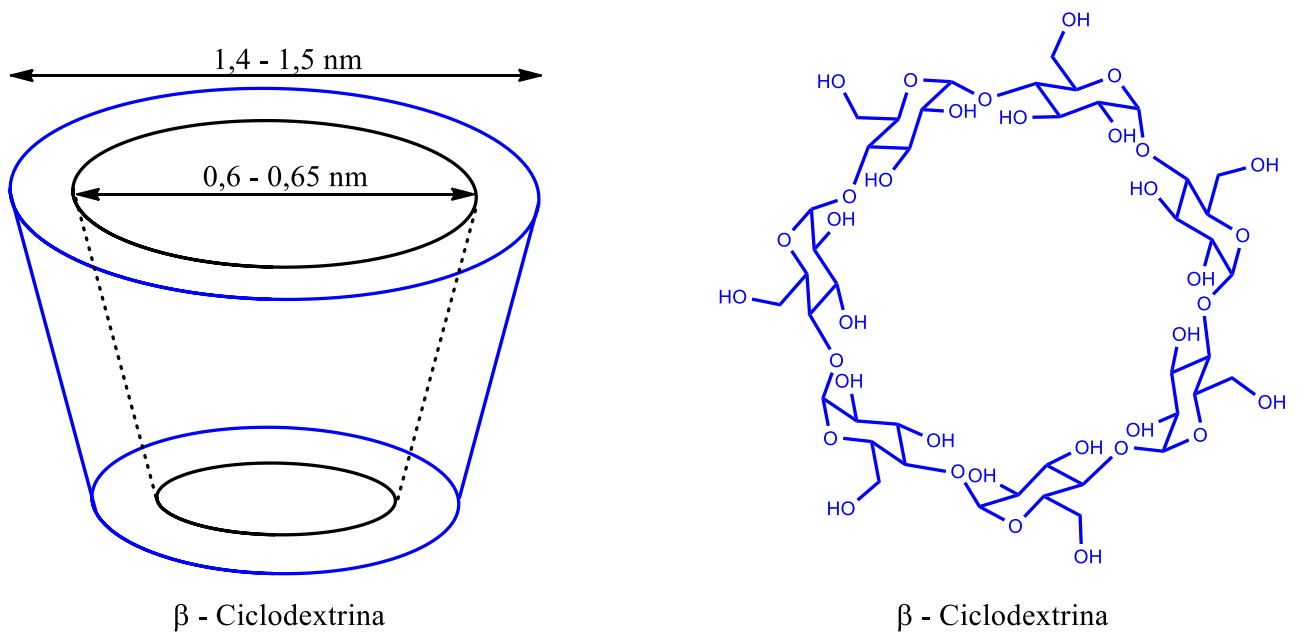
CdTe foram utilizados como sondas carreadoras de próton para a determinação do fármaco tiopronina, a quantificação foi realizada por espectroscopia de fluorescência e obteve-se correlação com a metodologia padrão (WANG et al. 2008). De maneira semelhante Wu e Chen (2012) avaliaram um estudo cinético da reação da hidrólise do butirato de glicidil catalisada pela lipase pancreática porcina, sendo os ZnS utilizados como sonda uma sonda de pH (WU, CHEN 2012).

1.5.CICLODEXTRINA

Ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos compostos de seis a oito unidades de glicose através de ligações α -1,4-glicosídica. O grande diferencial destas estruturas químicas é o fato de que as ciclodextrinas possuem uma cavidade central, conforme figura 4, lipofílica e a sua superfície externa é hidrofílica; exatamente por ter estas propriedades podem

ser utilizadas para melhorar a solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos através de interações não covalentes para formar complexos de interação do tipo hospedeiro-hóspede. Sendo assim, um dos grandes objetivos de utilizar as ciclodextrinas é o fato de poder aumentar a permeabilidade/mobilidade das moléculas hidrofóbicas sem causar alterações físico-químicas. Uma grande vertente de estudos tende a aplicá-las como carreadores de fármacos (ZHAO, SU, MAO, JI 2012).

Figura 4. β -ciclodextrinas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Zhang e colaboradores (2016) utilizaram ciclodextrina tiolada para recobrir/funcionalizar quantum dots de CdTe para posterior quantificação de isômeros de nitrofenol, para isso foi utilizado as técnicas de UV-Vis e fotoluminescência visto que os *quantum dots* tem propriedades ópticoeletrônicas e interagem com grupamento tiol (-SH) (ZHANG et al. 2015).

Yang, Wang e Wang (2015) também conseguiram desenvolver uma metodologia para funcionalizar *quantum dots* de CdTe com beta-ciclodextrina tiolada para detectar benzo(a)pireno por fotoluminescência e eletroluminescência isto também foi possível por que os quantum dots apresentam propriedades ópticas e interagem com grupamentos tio (-SH)

(YANG, WANG, WANG 2015). De maneira análoga Shen e colaboradores (2014) utilizaram ciclodextrina para funcionalizar CdTe para analisar a interação com DNA por métodos espectroscópicos (SHEN et al. 2014).

Já Zhao e colaboradores (2012) funcionalizaram CdSe e CdSe/CdS com beta-ciclodextrinas através de grupamento amino para avaliar a biocompatibilidade e citotoxicidade (ZHAO, SU, MAO, JI 2012). Já Ferreira (2009) desenvolveu um sensor eletroquímico com beta-ciclodextrina tioladaimobilizada sobre a superfície de um eletrodo de ouro para detectar mangiferina (FERREIRA 2009).

1.6. MICRODISPOSITIVOS

A busca por análises cada vez mais rápidas e fáceis de serem realizadas tem aumentado nos últimos anos, uma prova disso é que hoje já existem laboratórios que realizam somente estes tipos de análises, aqui no Brasil são chamados de teste rápidos. Tais microdispositivos tem emergido como uma metodologia de análise potente e confiável pois apresentam vantagens como uma maior portabilidade, um custo reduzido, geração de menos resíduos, uma descartabilidade mais adequada e o uso *in loco* mais acessível (COLTRO, SILVA, CARRILHO; 2011).

Os microdispositivos são microssistemas que realizam a manipulação e análise de fluídos e suspensões em plataformas na escala de dimensão micro, nano ou até picométricas. Em plataformas de microdispositivos as reduções de volume, dimensões e economia de energia destes sistemas ocasionam o aumento de portabilidade, baixo custo de fabricação, menor consumo de reagentes e amostras e redução no tempo de análise (SEGATO, 2011).

Avanços na área de tecnologia de sistemas micro-eleto-mecânicos ocasionaram no desenvolvimento de novos microdispositivos para aplicações diversificadas como: a seleção específica e contagem de células, controle de poluentes ambientais, análise de íons em águas e outras mais. Uma série de estudos foram relatados que utilizaram microchips miniaturizados com eletrodos planares para detecção eletroquímica de bioamostras (CHIANG, LIN, 2014).

Medina-Sanchez e colaboradores (2014) desenvolveram um microchip magnético que opera em fluxo para detectar apoliproteína E, que é um biomarcador da doença de Alzheimer. Em tal microchip, os reagentes e o analito passavam pelos canais e as moléculas iam se ligando, o que é chamado de aglomerado sanduíche. Tal aglomerado era marcado com

CdSe/Zn e depois os íons de Cd^{+2} são detectados e as moléculas de apoliproteína são quantificadas.

Liu e colaboradores (2015) desenvolveram um microdispositivo microfluidico fabricado em PDMS com a técnica de litografia. O microdispositivo continha 3 microcanais que posteriormente se interligavam fazendo uma funcionalização do alginato, onde havia uma incorporação dos quantum dots formando microesferas funcionalizadas (LIU et al. 2015).

Nie e colaboradores (2014) desenvolveram um dispositivo microfluidico de detecção tátil para a medição tridimensional da força de contato utilizando para detecção a capacitância interfacial. Os sensores microfluidicos tinham a superfície topológica microtexturizada sendo capazes de medir forças mecânicas e também forças tangentes. A variação da capacitância interfacial pode ser detectada em cada unidade sensora, a partir da qual a direção e a magnitude da carga original podem ser analisadas (NIE et al. 2014).

A aplicabilidade desses microdispositivos é particularmente indicada solucionar problemas que exigem análises rápidas, baixo custo, operação simples e análises in loco. Isso ocasiona o direcionamento e crescimento do campo para aplicações dos dispositivos analíticos portáteis para diagnóstico clínico, controle ambiental e garantia de segurança alimentar, e padronização dos processos de produção (GABRIEL et al. 2018; XIANG et al. 2015).

Os dispositivos microfluídicos fabricados em papel foram desenvolvidos como plataformas simples, para a realização de testes analíticos de baixo custo. Em 2007 ocorreu os primeiros relatos de microdispositivos analíticos fabricados a base de papel e isto possibilitou o surgimento de novas áreas de estudo e aplicações para tais microdispositivos; desde então, esses tais microdispositivos têm sido usados como uma opção barata e simples para aplicações analíticas em diversos ramos da ciência. A inovação na metodologia de fabricação tem por finalidade diminuir os gastos por dispositivo, escalonar a produtividade e também adicionar novas ou funcionalidades. Vários estudos tem emergido com a finalidade de melhorar as tecnologias/processos de fabricação. Essas melhorias são: aumento de compatibilidade com os solventes, novas barreiras, controle de fluxo, novas arquiteturas de designs, utilização de novos materiais porosos, novos materiais condutores etc (YANG et al. 2017).

Cera é o material predominantemente utilizado para a disposição de barreiras de solução pelo fato de poder ser facilmente feito com a metodologia de impressão usando impressoras disponíveis comercialmente, sendo que a cera é impressa diretamente em uma folha de papel, a cera reveste as fibras de celulose, criando uma barreira. A utilização da cera

através do derretimento e deposição sobre a superfície de papel também é relatada em outros trabalhos. Neste contexto desenvolver microdispositivos em papel com materiais de barreira alternativos pode fornecer um amplo espectro de novas possibilidades (PETRONI et al. 2017; YANG et al. 2017).

Majoritariamente utiliza-se a detecção colorimétrica em microdispositivos de papel pelo fato de utilizar-se uma leitura das reações químicas pela variação de coloração, ou seja, os sinais químicos gerados ocasionam uma mudança de coloração, possibilitando a análise sem a utilização de instrumentos, os resultados advindos das reações colorimétricos podem ser: qualitativos, semiquantitativos ou quantitativos. Os resultados qualitativos são obtidos sem a utilização de instrumentação externa, pois eles fornecem resultados do tipo positivo/negativo ou ausência/presença que podem ser facilmente definidos pelo olho humano. Os resultados semiquantitativos geralmente utilizam o uso de uma tabela de variação cores para estimar a quantidade relativa do analito com base em uma curva de calibração pré definida anteriormente. Já as análises quantitativas que visam obter níveis precisos do analito, geralmente são quantificadas empregando-se instrumentos e softwares de processamento de imagens para quantificar através da variação da intensidade óptica do sinal químico gerado (YANG et al. 2017).

Xiang e colaboradores (2015) relataram o desenvolvimento de um dispositivo analítico baseado em papel com detecção colorimétrica, sendo que o objetivo foi detectar ácidos fenólicos pelo reconhecimento de Fe^{+3} a intensidade da cor é medida em um software específico e posteriormente contruiu-se uma curva de calibração (XIANG et al. 2015).

Feng et al (2015) desenvolveram um dispositivo eletroquímico integrado com papel, onde o eletrodo de carbono era suportado sobre uma placa de vidro com ITO, posteriormente houve uma modificação do carbono com nanotubos de carbono. Obteve-se uma boa seletividade para a detecção de dopamina juntamente com o ácido ascórbico atuando como um interferente (FENG et al 2015).

Rungsawang e colaboradores (2016) relatam o desenvolvimento de um dispositivo eletroanalítico à base de papel com os eletrodos de carbono impressos e posteriormente imobilizou glicose oxidase no eletrodo de trabalho para a detecção eletroquímica de glicose, o dispositivo desenvolvido foi aplicado/utilizado em amostras reais (RUNGSAWANG et al. 2016).

Cate e colaboradores (2015) relatam o desenvolvimento de uma metodologia técnica para quantificar Ni, Cu e Fe em dispositivos analíticos a base de papel, onde foram desenvolvidos sensores autônomos que necessitavam apenas de uma gota de amostra para realizar a detecção. A grande vantagem do estudo foi o fato de não haver necessidade da dependência de instrumentação óptica. O analito foi quantificado visualmente com base na distância da reação colorimétrica; ou seja, de maneira um pouco análoga a leitura de temperatura de um termômetro. Os dispositivos foram testados em amostras de resíduos de solda certificados e comparados com a metodologia oficial de análise (CATE et al. 2015).

Zhang e colaboradores (2015) relataram o desenvolvimento de um biossensor colorimétrico a base de papel para realização de análise no ponto de coleta (*POC point-of-care*). O biossensor teve enzimas imobilizadas em microporos poliméricos, a utilidade do biossensor foi demonstrada com análises de glicose e lactato individuais a vida de prateleira do dispositivo foi garantida por até 6 meses (ZHANG et al. 2015).

Também é relatado na literatura aplicações clínicas de dispositivos a base de papel; Robinson e colaboradores desenvolveram um microdispositivo de análise tipo *point-of-care* a base de papel para a detecção de fenilalanina em pacientes com fenilcetonúria (*PKU* da sigla em inglês, *phenylketonuria*), a amostra de análise foi plasma sanguíneo (ROBINSON et al. 2016). Nosrati e colaboradores (2016) desenvolveram um dispositivo microfluidico em papel capaz de analisar a fertilidade masculina, tal dispositivo analisa os três fatores importantes para a detecção da fertilidade masculina: a concentração, a vitalidade, e a mobilidade dos espermatozoides. Isso foi possível através da análise de biomarcadores presentes no esperma masculino (NOSRATI et al. 2016). Kannan e colaboradores (2015) relatam o desenvolvimento um biossensor para análise em *point-of-care* para a detecção de lactato desidrogenase. O biossensor foi desenvolvido com um polissacarídeo gelificante não poroso à base de pululano. O pululano foi impresso juntamente os demais reagentes formando assim uma imobilização de alta estabilidade, o dispositivo foi validado com o teste de análise padrão (KANNAN et al. 2015). Shafiee e colaboradores desenvolveram com êxito um dispositivo a base de papel com o objetivo de detectar contaminação por HIV-1, *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) (SHAFIEE et al. 2015).

Uma dificuldade dos microdispositivos em papel com detecção colorimétrica é obter baixos limites de detecção juntamente com uma alta sensibilidade e seletividade. Os dispositivos analíticos eletroquímicos em papel, beneficiando-se das vantagens intrínsecas de fornecer sinais mais estáveis e quantificáveis, tornaram-se um dos motivos de detecção mais

amplamente investigados. Nesse contexto as técnicas de detecção eletroquímica: amperometria, voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica começaram a ser utilizadas para as medidas analíticas. A incorporação de estruturas funcionais, como eletrodos, e detectores foram adicionadas aos microdispositivos em papel e ocasionaram uma ampla novidade de aplicações nas análises químicas. A disposição com três eletrodos é frequentemente usada nos microdispositivos de papel sendo que os eletrodos sempre estão integrados ao dispositivo de papel. Materiais de carbono são muitas das vezes modificados com nanomateriais tais como: nanotubos de carbono, grafeno e nanopartículas antes da utilização dos eletrodos (FENG et al. 2015; RUNGSAWANG et al. 2016; YANG et al. 2017; PETRONI et al. 2017; YANG et al. 2017).

Zhao, Tuo e Liu (2013) desenvolveram um dispositivo fabricado em papel para ser utilizado como uma plataforma eletroanalítica, onde é relatado conjunto de biossensores eletroquímicos para detecção múltipla de biomarcadores metabólicos fisiologicamente relevantes, através de uma série de oito sensores eletroquímicos fazendo uso de um potenciostato para a leitura de sinais. Sendo que a plataforma de biossensores pode detectar vários analitos em uma solução de amostra e produzir várias medições para cada analito a partir de uma única análise. Foi demonstrado a detecção simultânea de glicose, lactato e ácido úrico na urina (ZHAO, TUO, LIU; 2013).

Channon e colaboradores (2018) foi capaz de desenvolver um microdispositivo eletroanalítico baseado em papel para detectar partículas virais em condições clínicas. O eletrodo de trabalho foi fabricado com microfios de ouro funcionalizado com anticorpos. A análise ocorria em fluxo onde o eletrodo com anticorpos capturava os vírus alterando assim a impedância. É relatado que quando comparado a um dispositivo de papel estático, houve uma melhora no limite detecção devido ao transporte de massa sofisticado (CHANNON et al. 2018). Também é relatado na literatura o desenvolvimento de um microdispositivo a base de papel com detecção eletroquímica, e tendo o eletrodo de trabalho modificado com nanotubos de carbono e biotina, com o objetivo de detectar avidina (LEI 2015).

No âmbito de desenvolvimento de novos materiais é relatado uma nova caneta esferográfica pressurizada capaz de fazer eletrodos gerando assim dispositivos eletroquímicos baseados em papel. A metodologia foi capaz de fabricar eletrodos em papel com uma boa condutividade elétrica e bom desempenho eletroquímico, foi possível fabricar microdispositivos em diversas matrizes, eletrodos de diversos formatos, em superfícies não

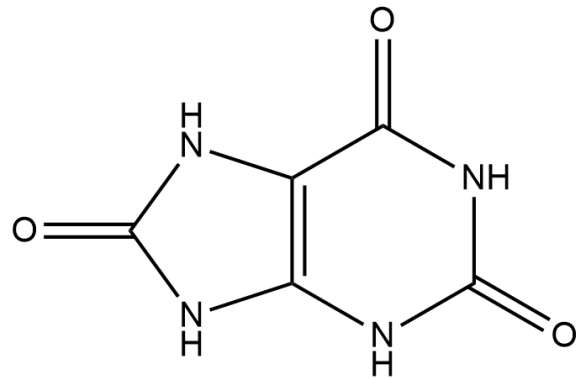
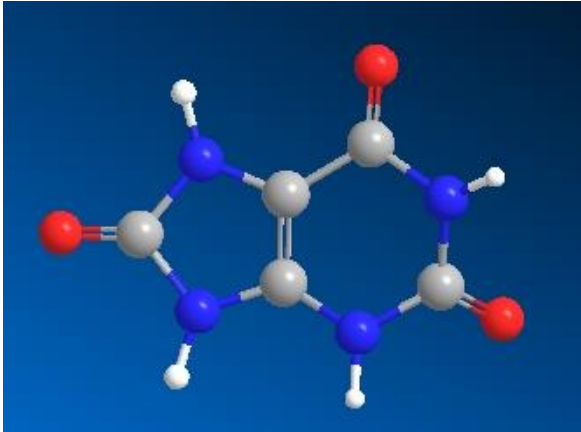
planas como por exemplo um copo de papel e matrizes com múltiplos eletrodos. Onde foi possível detectar melamina e glucose (LI 2015).

Microdispositivos a base de papel com detecção eletroquímica também aplicam-se a detecção de poluentes ambientais, é relatado o desenvolvimento de uma matriz a base de papel e filme plástico com eletrodo de trabalho de carbono e polianilina para a quantificação simultânea de Zn(II), Cd(II), Pb(II) (RUECHA 2015).

Luo, Li e Crooks relatam o desenvolvimento de um microdispositivo baseado em papel com detecção fluorescentes capaz e realizar separações de proteínas; o dispositivo foi fabricado com multicamadas e suporte para eletroforese. A amostra analisada foi proteínas do soro bovino (LUO, LI, CROOKS 2014). Também há relatos de um microdispositivo de papel capaz de separar compostos gasosos voláteis e não voláteis (PHANSI et al. 2016).

1.7. ÁCIDO ÚRICO

O ácido úrico (AU), conforme figura 5, é um produto sintetizado pelo metabolismo humano, onde os níveis padrões de normalidade variam de uma concentração de 3,6–8,3 mg/dL no plasma sanguíneo. Uma certa quantidade de AU age no organismo humano como um antioxidante fisiologicamente importante e eliminador de radicais; a quantidade de AU que não reage é expelido através do sistema urinário (WEI, 2017). As propriedades elétricas do AU já são conhecidas pois os grupos funcionais C=O e C=N são determinados como sítios redox efetivos. AU tem até sido estudado para gerar estabilização no desenvolvimento de baterias de Íons-Sódio (MA, ZHAO, HARRIS, LIU, WANG, CHEN, 2017).

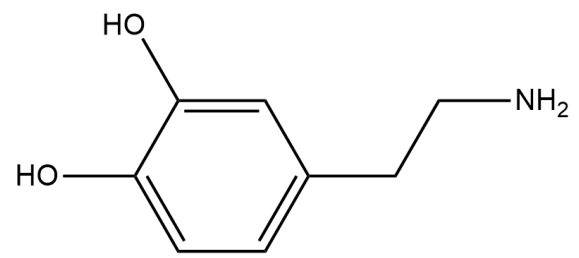
Figura 5. Estrutura do ácido úrico

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

1.8. DOPAMINA

A dopamina (DO), conforme figura 6, é uma catecolamina biogênica, é um neurotransmissor dos sistemas nervoso central e periférico. É produzida pela hipófise no cérebro, os níveis padrões de dopamina no cérebro permite uma boa coordenação motora e o excesso gera sensações de prazer e algumas vezes chega-se até a gerar euforia. Já a deficiência de dopamina pode causar e distúrbios do sistema nervoso central, como por exemplo a doença de Parkinson e esquizofrenia; desde os anos 70, métodos eletroquímicos estão sendo desenvolvidos e aprimorados para detectar substâncias químicas advindas do cérebro (SUN et al 2011; FENG, GUO, LI, WANG, CHEN, WANG, 2013).

Figura 6. Estrutura da dopamina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

Desenvolver um sistema eletroquímico/óptico para aplicações em compostos encapsulantes em ciclodextrinas e analisar a viabilidade do uso desse sistema como sensor eletroquímico em micro sistemas eletroforéticos.

2.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar o quantum dot como sensor eletroquímico para: ácido úrico e dopamina.
- Fazer o estudo de caracterização do sensor e do sistema por: voltametria cíclica (VC).
- Fazer o estudo dos compostos por método espectroscópico de UV-Vis.
- Quantificar os analitos por: voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial (VPD) e por espectroscopia de UV-Vis.
- Determinar a constante de complexação por método eletroquímico.
- Miniaturizar o sensor desenvolvido para aplicação em microdispositivo de análise.

3. MATERIAIS E MÉTODOS SENSOR

3.1. SENSOR

3.1.1. Reagentes e soluções

β -ciclodextrina (β -CD), ácido úrico (AU) e dopamina (DO) são reagentes comerciais, sendo adquiridas da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A solução tampão fosfato foi preparada utilizando reagentes de grau analítico e água purificada em um sistema Milli-Q da Millipore (condutividade $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$). O CdSe/CdS foi sintetizado de acordo com a referência (SILVA, NETO, SILVA, MORAIS, DANTAS., 2013; SILVA, SILVA, SILVA, LUZ, SILVA, DEUS, DANTAS, 2014). e gentilmente cedido pelo grupo de fotônica do instituto de física da Universidade Federal de Alagoas. Per-7-tio- β -ciclodextrina (β -CDSH) foi sintetizado em duas fases a partir de β -ciclodextrina (Aldrich) de acordo com o procedimento descrito na literatura (CHOI, JANGA, KANG, LEE, KIM, 2005). Outros reagentes utilizados durante as análises foram:

- Hidróxido de potássio (KOH) (vetec química fina 99%)
- Tampão fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) (cromato produtos químicos 98 %)
- Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (exôdo científica 98,5%)
- Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (exôdo científica 98,5%)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (exôdo científica 98%)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (vetec química fina 99%)
- Tetrabutilamonio perclorato (TBAP, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{ClO}_4)$) (dinâmica química contemporânea 99%)
- Etanol P.A. (neon comercial 99,8%)
- Propanona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (dinâmica química contemporânea 99,5%)

3.1.2. Métodos eletroquímicos

Voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial foram realizadas utilizando um Autolab PGSTAT-30 potenciostato de Echo Chemie (Utrecht, Holanda) interfaceado a um computador com software NOVA 1.10 com três eletrodos convencionais na célula. Os eletrodos de trabalho eram de carbono vítreo ou ouro, ambos com ($d = 3 \text{ mm}$) adquiridos da Bioanalytical Sistema (BAS). O contra eletrodo era um fio de platina, e o eletrodo de

referência de prata em cloreto de prata saturado (Ag/AgCl), todos contidas em uma cela eletroquímica de um compartimento, com uma capacidade volumétrica de 10 mL. O eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina de 0,3 e 0,05 μm de alumina sobre uma lixa de polimento de veludo (kit de polimento BAS) e lavou-se com água deionizada. Após a limpeza mecânica, o pré-tratamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo envolveu uma sequência de 10 varreduras cíclicas potenciais de -1,2 a +1,4 V em uma solução a 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Foram desenvolvidos 2 sistemas na superfície do eletrodo de ouro o sistema 1 aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH e o sistema 2 foi aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH tais sistemas foram formados colocando o eletrodo de ouro foi imerso em uma solução de 1mg/mL de aminotiol em etanol PA, depois fio imerso em uma solução de 1 mg/mL de 11-MUA, depois depositou-se 1 μL de CdSe/CdS na superfície do eletrodo e novamente ele foi imerso em uma solução de 1mg/mL de β -CDSH em etanol PA. De maneira análoga fez-se para o sistema 2. Após a formação dos sistemas na superfície do eletrodo de ouro uma cela eletroquímica foi montada com eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, onde foi-se adicionando as concentrações dos compostos em ordem crescente, o meio foi tampão fosfato pH 6,96.

3.1.3. Métodos espectroscópicos molecular de fluorescência e UV-Vis

Foi utilizado espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu) para medir e analisar a inclusão dos analitos em CdSe/CdS / β -CDSH na cavidade da ciclodextrina. Uma solução aquosa dos analitos 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi preparado em etanol, a mistura foi agitada a 170 rpm durante 1 h a 25 °C. As análises foram realizadas em tampão fosfato pH 6,96 a 5% (v/v) de etanol. A cubeta foi colocada no equipamento e aos poucos foi-se adicionando cada composto sem tirar a cubeta do lugar, de modo que o volume era determinado conforme a concentração final que era desejada para o analito. Os valores de absorvância foram medidas na faixa de comprimento de onda de 240 - 368 nm.

3.2. MICRODISPOSITIVO

3.2.1. Reagentes e soluções

Papel vegetal, película para laminação, tinta de carbono condutora, e laminador foram adquiridos em lojas locais. Dopamina e cloreto de potássio foram comprados da Sigma-

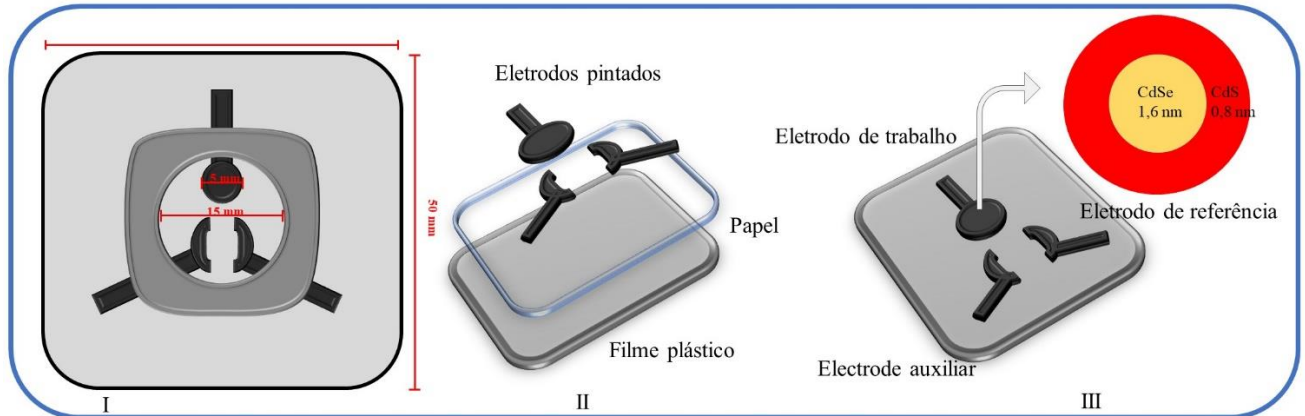
Aldrich. Ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio, foram comprados da Vetec. Sódio monobásico fosfato, fosfato de sódio dibásico e hidróxido de sódio foram comprados da Merck. Todas as soluções usadas durante os experimentos foram preparadas com água ultrapura (0,06) produzido através da osmose reversa do sistema purificador de água da Gehaka.

- Dopamina (Sigma-Aldrich 99,9%)
- KCl (Sigma-Aldrich 99,9%)
- Tampão fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) (cromato produtos químicos 98 %)
- Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (vetec química fina 99%)
- Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (vetec química fina 99%)
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Merck 99%)

3.2.2. Desenvolvimento do microssistema

A célula eletroquímica à base de papel foi desenvolvida com três eletrodos integrados figura 5 (trabalho, referência e auxiliar). Primeiramente, um dos lados da folha de papel foi selado/laminado com uma película de plástico através do auxílio de um laminador. Logo após, os eletrodos foram desenhados manualmente com tinta de carbono comercial, no lado não selado/laminado da folha de papel. Feito isso, uma fita previamente cortada em formato circular foi plotada por cima dos eletrodos para delimitar a área de trabalho onde foi inserida a solução. Cada microssistema tinha 50 mm de largura 50 mm de comprimento e continha uma área de detecção circular com um diâmetro de 5 mm que foi usada para as medições eletroquímicas e analíticas. Até 20 microssistemas podem ser desenvolvidos com uma única folha de papel. O custo de cada microssistema desenvolvido foi estimado em R\$ 2,00.

Figura 7. Representação esquemática do processo de fabricação de microdispositivos eletroquímicos em papel: (I) microdispositivo com suas respectivas dimensões. (II) selagem de papel usando filme laminado e desenho manual de eletrodos de trabalho, referência e auxiliar integrados. (III) Representação do microdispositivo concluído.



3.2.3. Modificação do eletrodo de carbono

A modificação do eletrodo de trabalho com carbono foi realizada através da deposição sobre a superfície; primeiramente foi preparada uma solução de 1 mg.mL^{-1} de CdSe/CdS, tal solução foi homogeneizada através de ultrassom, logo em sequência foram depositadas alíquotas adequadas da solução aquosa sobre a superfície do eletrodo de trabalho deixando a secagem à temperatura ambiente por 1 hora e posteriormente o eletrodo de trabalho era coberto e somente usado após um prazo de 12 horas de descanso.

3.2.4. Medidas eletroquímicas

Nas medidas eletroquímicas foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica com um equipamento de potenciostato/galvanostato modelo Autolab PGSTAT128N equipado com módulo FRA2.X (Ecochemie, Utrecht, Holanda). Todas as medidas foram realizadas utilizando os microssistemas fabricados na configuração de três eletrodos: os eletrodos de referência e auxiliar de carbono e o eletrodo de trabalho de carbono modificado com CdSe/CdS, todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente. Como eletrólitos de suporte utilizou-se KCl à $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e tampão fosfato à $0,05 \text{ molL}^{-1}$ em pH 7,0 tal valor de pH já é previamente reportado na literatura (KHAN, BROWNSON, RANDVIIR, SMITH, CRAIG, BANKS, 2016). Os volumes de eletrólito usados para as medições dos

microssistemas foram definidos como sendo de 200 μL . Para realizar as medições do EIS com potencial fixo, um potencial de circuito aberto (OCP) de cerca de 0,172 V (em média) com uma potencial perturbação de 10 mV dentro de uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz foi aplicado na presença do par $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1 mmolL^{-1} , que foram utilizados como sondas redox (SIARA, LIMA, CARDOSO, ARRUDA 2015).

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície do eletrodo de trabalho modificada com o *quantum dot* CdSe/Cds foi investigada/analizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), um instrumento JSM-6380LV (Jeol, Tóquio, Japão) foi utilizado para obter imagens em diferentes ampliações.

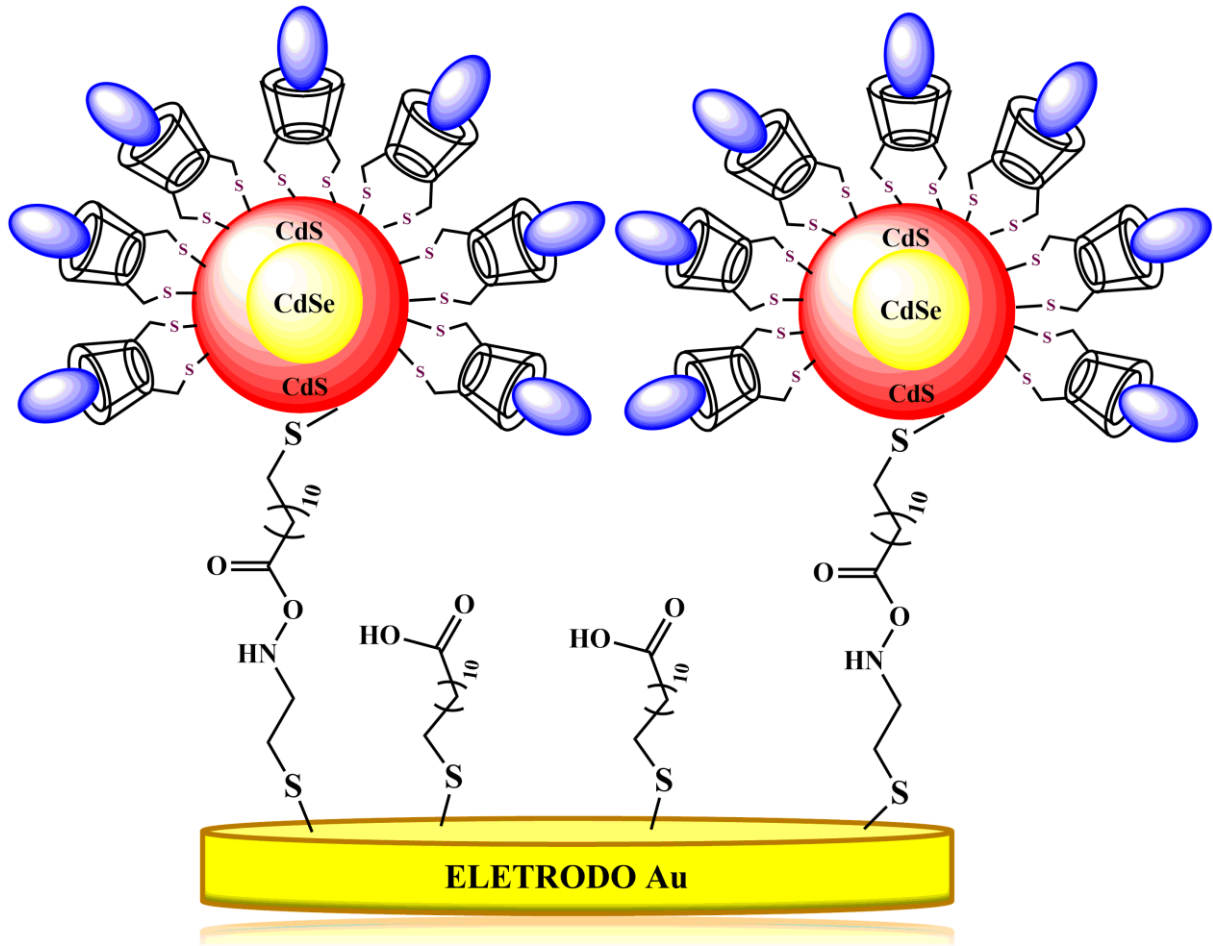
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram satisfatórios para o estudo previamente proposto e realizou-se a construção dos gráficos com o software Origin®. Tanto as análises eletroquímicas como de espectroscopia de UV-Vis foram obtidas com êxito; posteriormente prosseguiu-se para o desenvolvimento do microdispositivo de análise com detecção eletroquímica.

4.1. SISTEMA 1

Os grupamentos orgânicos de funcionalização/ancoragem reativos à superfície dos *quantum dots* mais utilizados e estudados para tais nanocristais são os tiois (-SH) (ZHAO, SU, MAO, JI, 2012). Os grupamentos de ácidos carboxílicos demonstraram probabilidade de reagir com a superfície dos *quantum dots*, podendo ocasionar solubilidade em água e alta luminescência (ZHAO, SU, MAO, JI, 2012). Com o intuito de detectar mangiferina nosso grupo desenvolveu um sensor eletroquímico, conforme figura 8, com uma monocamada auto organizada sobre a superfície de um eletrodo de ouro, aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH, tal sensor foi caracterizado por espectroscopia de impedância e voltametria cíclica, onde foi estudado cada etapa no desenvolvimento da monocamada auto organizada (FRANÇA et al. 2016). O sensor foi testado para analisar e quantificar ácido úrico, e dopamina. O que caracteriza a formação dessa monocamada é a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica que foi realizada e demonstrada com detalhes no referido trabalho, fazendo ainda uma correlação com os resultados obtidos em voltametria cíclica. A vantagem de se utilizar o referido sensor é que se economiza o QD quando compara-se com as análises em solução, também é possível utilizar o mesmo sensor por várias vezes.

Figura 8. Sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

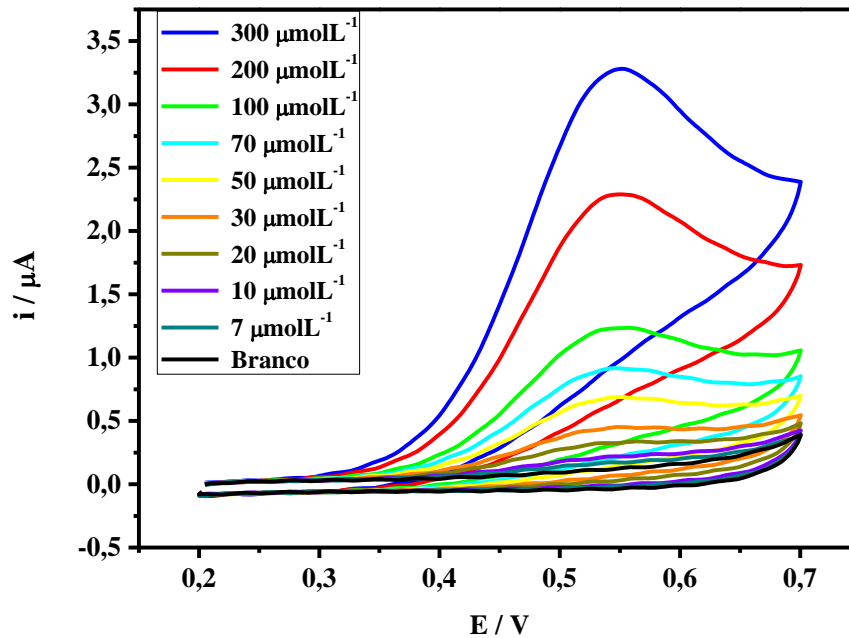
4.1.1. Ácido Úrico

4.1.1.1. Voltametria Cíclica

Foi realizado o estudo para o ácido úrico, o estudo mecanístico de encapsulamento do ácido úrico frente a voltametria cíclica, a varredura inicial foi feita de 0,0 V até 0,8V; então obteve-se um perfil de pico voltamétrico e estabeleceu-se a faixa de trabalho como sendo de 0,2V até 0,7V. Fazendo o gráfico de I_{pa} vs E obteve-se picos crescentes e lineares conforme a figura 9. O pico de corrente foi de 2,28 μA em um potencial de +0,55 V para uma concentração de 200 μmolL^{-1} . O comportamento do ácido úrico em eletrodo de ouro sem modificação não apresenta sinal significativo e ocorre no potencial de +0,57V; dando

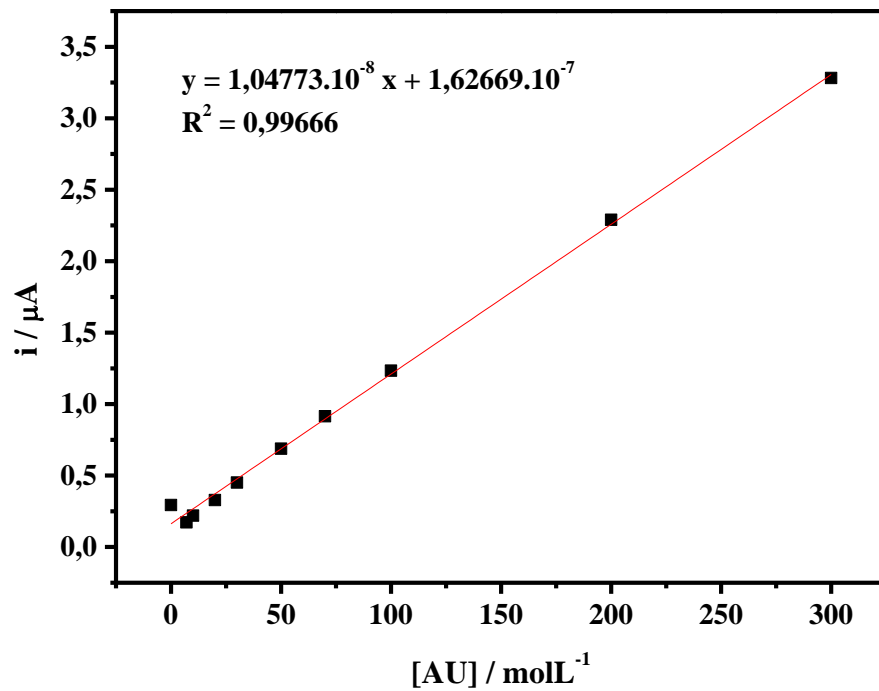
indícios/sugestão de uma cinética eletroquímica relativamente lenta de transferência de elétrons, fato este que sugere uma adsorção na superfície do eletrodo (WANG, 2011).

Figura 9. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em eletrodo com modificação do sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

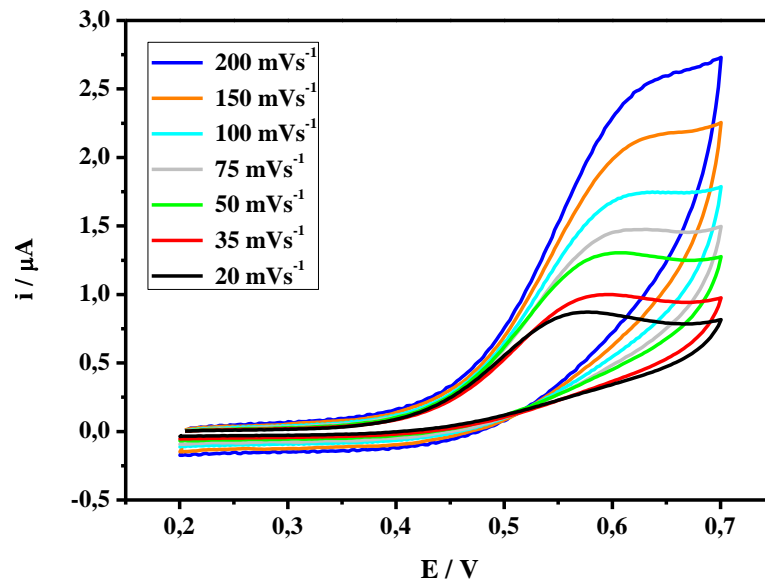
Para analisar a correlação entre a corrente de pico e a concentração de ácido úrico foi feito o gráfico I_{pa} vs $[AU]$. Pode-se analisar no gráfico e afirmar que o aumento da corrente de pico é linear pois, a função $F(x)$ obtida tem um coeficiente de correlação de R^2 igual a 0,99666 o que deixa claro que o sistema foi eficiente na faixa de concentração trabalhada, conforme figura 10.

Figura 10. Curva de calibração para a VC.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

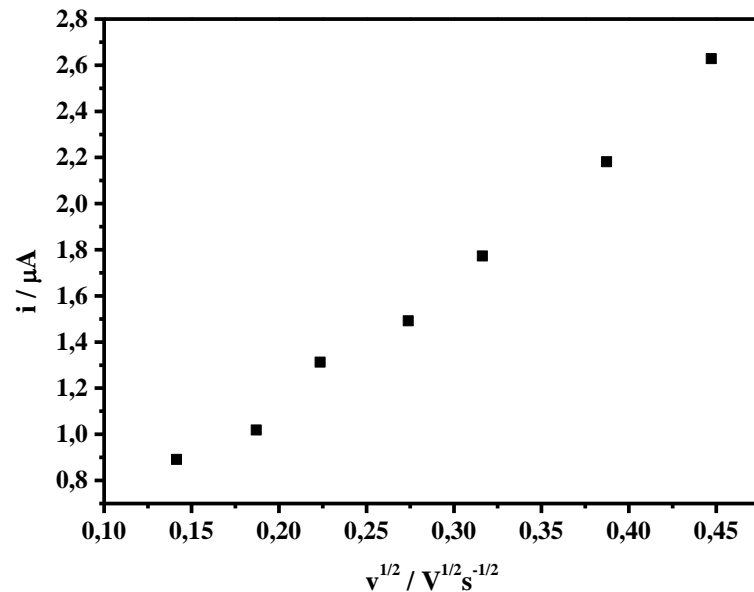
Foi realizado o estudo do perfil dos voltamogramas com a variação da velocidade conforme a figura 11, sendo assim obteve-se o gráfico de I_{pa} vs E variando a velocidade com uma concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$. Tal gráfico é importante para obtermos dados para construção de um gráfico de I_{pa} vs V , pois o gráfico pode dizer como o sistema interage na superfície do eletrodo.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos de AU em várias velocidades de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Analisando a distribuição dos pontos no gráfico de I_{pa} vs v pode-se chegar à conclusão de que o processo envolvido na interação do sistema montado na superfície do eletrodo com o ácido úrico é difusional, daí o fato de as relações matemáticas de F(x) anteriormente discutidas serem bastante lineares conforme a figura 12. O deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos paralelamente ao aumento da velocidade de varredura é indicativo de irreversibilidade do sistema (FERREIRA, 2009).

Figura 12. Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.1.1.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de AU na monocamada auto organizada de Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH

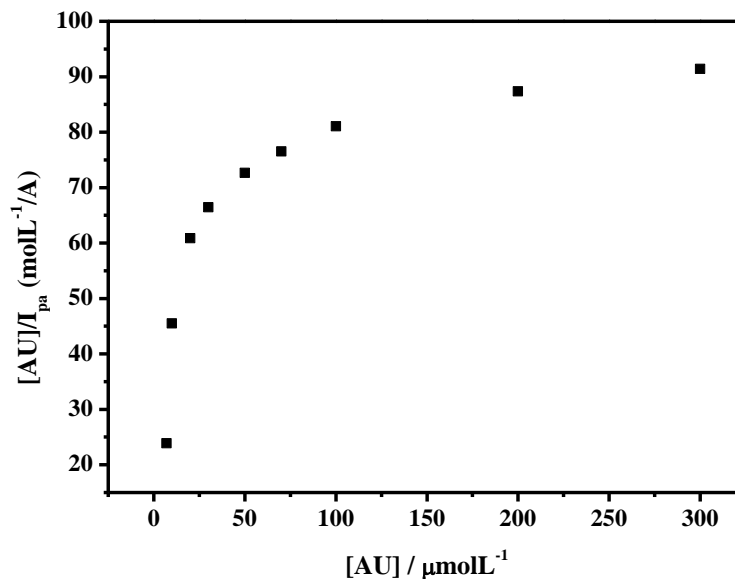
Foi possível construir uma curva para o complexo AU: β -CDSH na monocamada auto organizada de aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de concentração entre $7 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de AU; uma vez que no aumento da concentração de ácido úrico paralelamente ocorre um aumento linear para a corrente de pico, como já foi relatado, tal fato leva-nos a conclusão de que não houve adsorção do analito na superfície do eletrodo, em concentrações acima de $300 \mu\text{molL}^{-1}$, observa-se uma diminuição da corrente de pico significando que toda a β -CDSH da monocamada auto organizada na superfície do eletrodo foi quase que totalmente encapsulada com ácido úrico. Quando a corrente de pico começa a saturar é possível determinar a constante de formação (K_F) do ácido ascórbico na monocamada auto organizada, utilizando uma derivada da isoterma de Langmuir (MAEDA, FUKUDA, YAMAMOTO, KITANO, 1997; FERREIRA, 2009) cujo os cálculos são realizados mediante a Equação 3:

Eq (3).

$$\frac{[H\acute{o}s\text{pede}]_0}{I} = \frac{1}{K_{H\acute{o}s\text{pede}} I_{m\acute{a}x}} + \frac{[H\acute{o}s\text{pede}]_0}{I_{m\acute{a}x}}$$

onde em [Hóspede] ocorre a concentração da espécie eletroativa, que na presente análise é o ácido ascórbico, I é a intensidade da corrente de pico medida para cada uma das concentrações do ácido ascórbico que neste caso em específico é a molécula hóspede, $I_{m\acute{a}x}$ é a corrente de pico máxima, e $K_{H\acute{o}s\text{pede}}$ é a constante de formação da molécula hospedeira com β -CDSH imobilizada na superfície do eletrodo de ouro (MAEDA, FUKUDA, YAMAMOTO, KITANO, 1997; FERREIRA, 2009). O gráfico de $[H\acute{o}s\text{pede}] / I_{pa}$ vs. $[H\acute{o}s\text{pede}]$ para o ácido úrico obedece à derivada da isoterma de Langmuir, tal fato pode ser observado na figura 13. O valor da constante de formação (K_F) foi de $4,14 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, mostrando que o referido sistema tem alta interação pelo analito em questão.

Figura 13: Gráfico de $[AU]/I_{pa}$ vs $[AU]$.



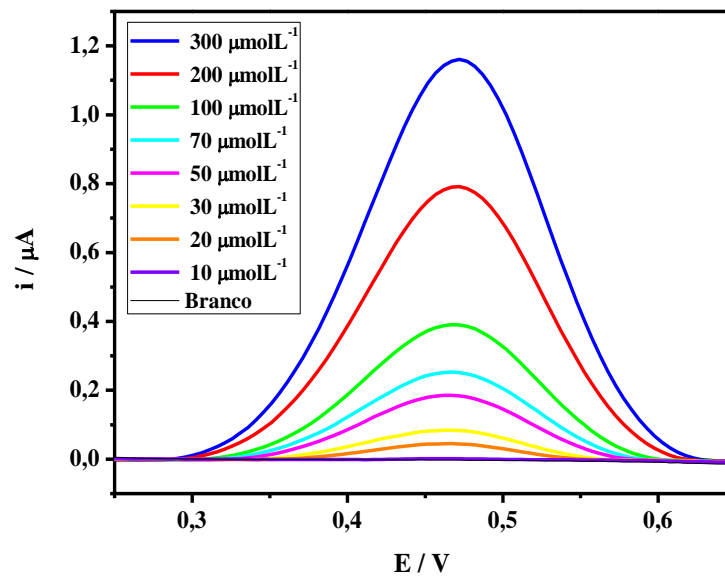
Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.1.1.3. Voltametria de Pulso Diferencial

Terminado o estudo eletroquímico mecanístico, foi realizado as análises eletroanalíticas para avaliar a resposta frente a uma técnica com fundamentos matemáticos

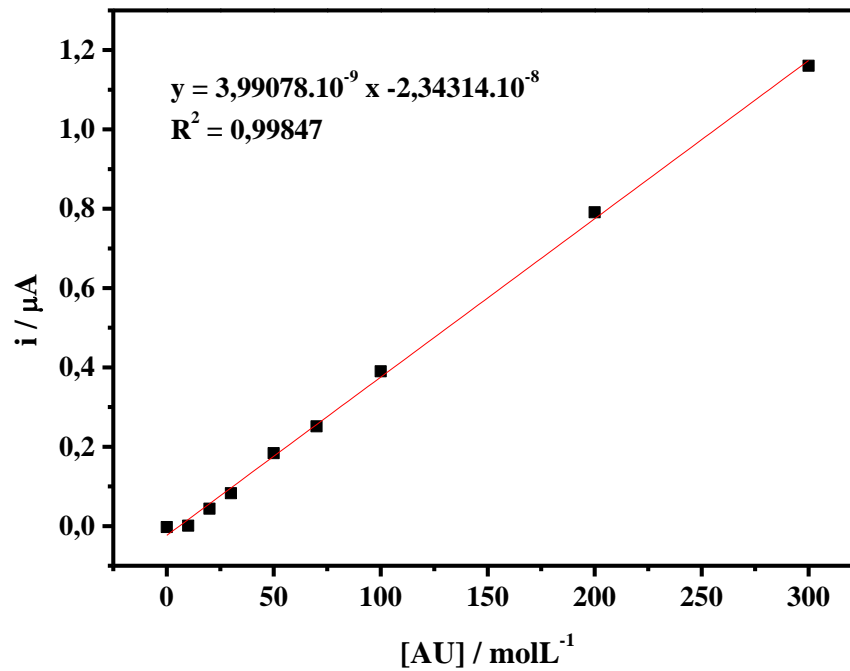
diferentes. Obteve-se um gráfico com picos crescentes e lineares conforme a figura 14, isso já era esperado pelo fato de na análise do gráfico de I_{pa} vs V o processo ficou caracterizado como sendo difusional. Para uma concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ obteve-se um pico de $1,16 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,47 \text{ V}$.

Figura 14: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em eletrodo de sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Com os dados obtidos no voltamograma de pulso diferencial foi construído o gráfico de I_{pa} vs $[AU]$, e pode-se afirmar que a relação do aumento de pico de corrente com a variação da concentração é linear pois foi obtido um fator de correlação R^2 igual a 0,99847, conforme a figura 15.

Figura 15: Curva de calibração para VPD.

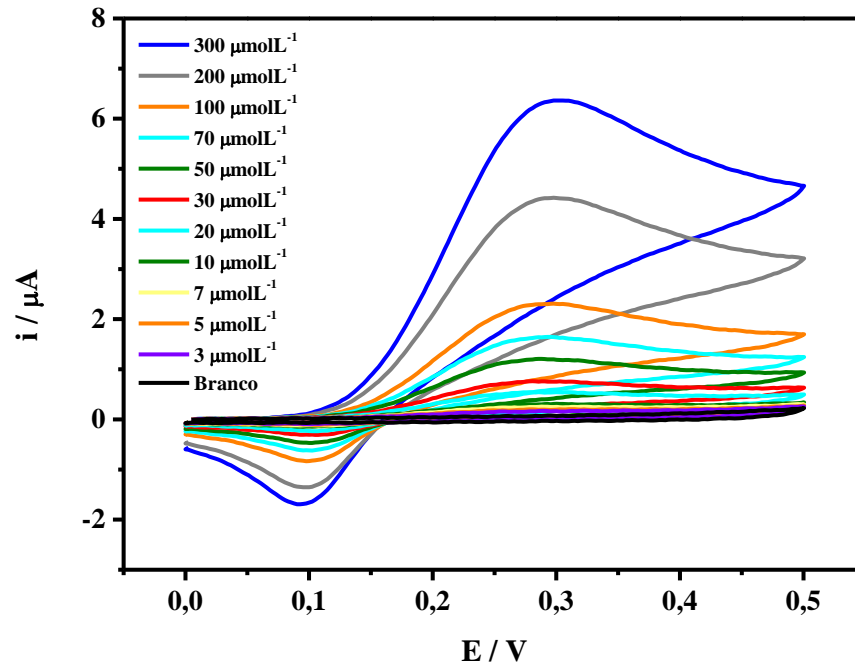
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.1.2. Dopamina

4.1.2.1. Voltametria Cíclica

Realizou-se as análises com a dopamina, na varredura estabeleceu-se a faixa de trabalho como sendo de 0,0V até 0,5V. Fazendo o gráfico de I_{pa} vs E obteve-se picos crescentes e lineares conforme figura 16. Observando o voltamograma obtido pode-se ver que neste sistema obtemos um perfil quase reversível.

Figura 16. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de dopamina em eletrodo de Sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs⁻¹.

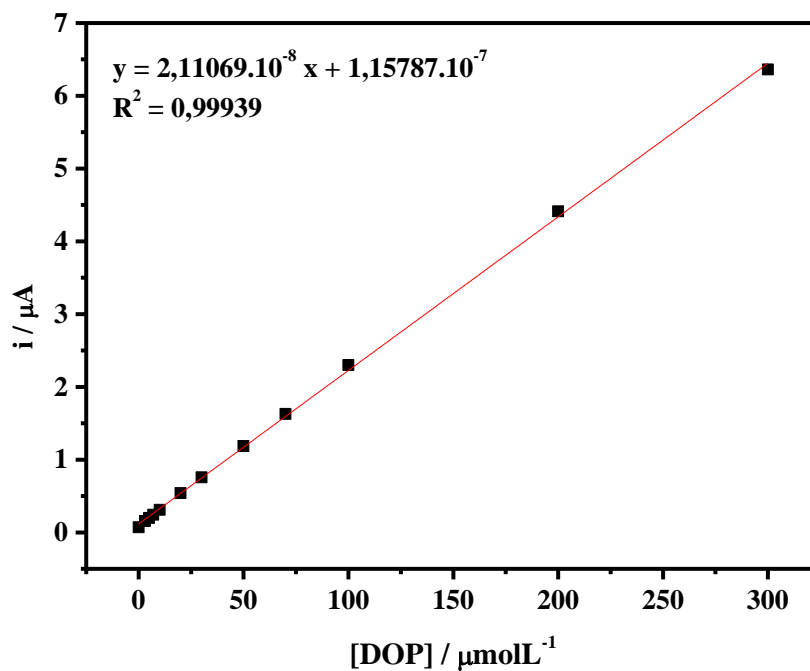


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Fez-se a correlação entre a corrente de pico e a concentração, foi feito o gráfico I_{pa} vs $[DO]$. Ao analisar-se o gráfico é possível afirmar que o aumento da corrente de pico é linear pois a função $F(x)$ obtida tem um coeficiente de correlação de R^2 igual a 0,99939 o que deixa claro que o sistema foi eficiente na faixa de concentração trabalhada. Para uma concentração de $100 \mu\text{molL}^{-1}$ de DO obteve-se um pico de corrente de $2,30 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,30 \text{ V}$.

Como foi relatado em estudos anteriores o perfil mecanístico está de acordo com o esperado para um eletrodo sem modificação, porém houve uma melhora no sinal de detecção, visto que em um estudo anterior a corrente de pico obtida para uma concentração de $1000 \mu\text{molL}^{-1}$ foi menor que a corrente obtida para este sensor em uma concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ no sistema aqui analisado (ZABLOCKA, WYSOCKA-ZOLOPA, WINKLER, 2019).

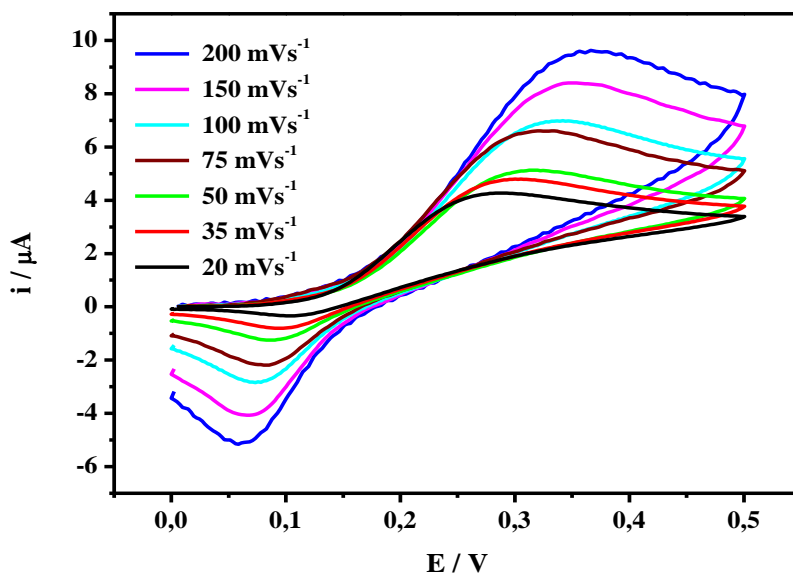
Figura 17. Curva de calibração para a VC.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Posteriormente para avaliar a interação que ocorre na superfície do eletrodo foi realizado o estudo do perfil dos voltamogramas com a variação da velocidade, sendo assim obteve-se o gráfico de I_{pa} vs E na concentração fixa de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de DO.

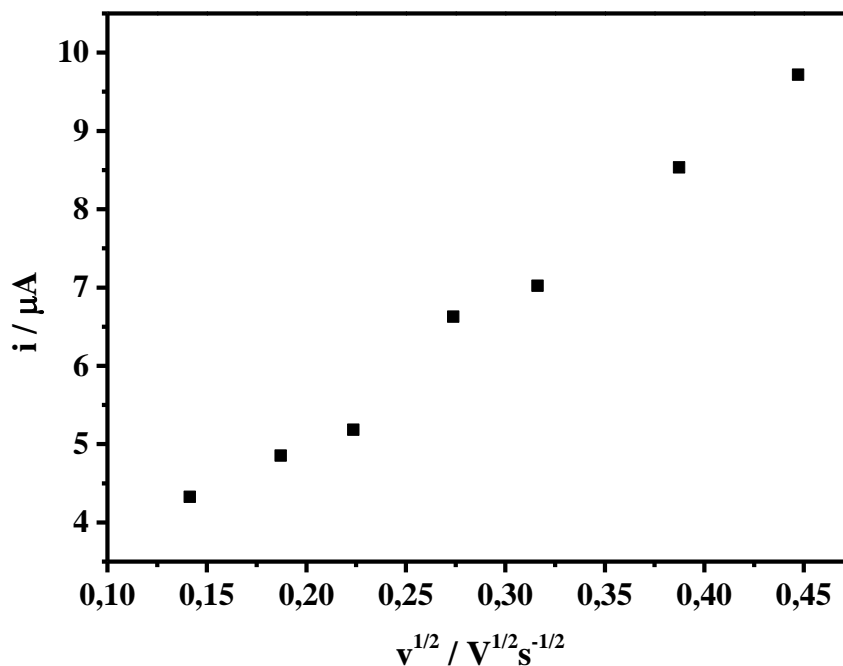
Figura 18: Voltamogramas cíclicos de DO em várias velocidades de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Analisando-se a distribuição dos pontos no gráfico de I_{pa} vs V conforme figura 19, é possível afirmar que na superfície do eletrodo com a dopamina interage através de um processo difusional, daí o fato de as relações matemáticas de $F(x)$ anteriormente discutidas serem bastante lineares.

Figura 19: Gráfico de de I_{pa} vs. $v^{1/2}$.



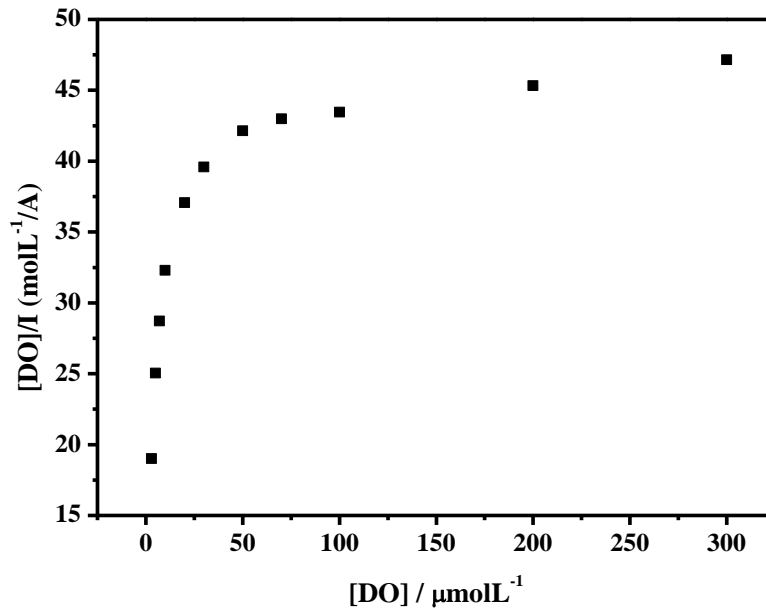
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.1.2.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de DO na monocamada auto organizada de Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH

De maneira análoga ao ácido ascórbico, também foi possível construir uma curva para o complexo DO: β -CDSH na monocamada auto organizada de aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de concentração entre $3 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de DO. Quando a corrente de pico começa a saturar é possível determinar a constante de formação (K_F) da dopamina na monocamada auto organizada, utilizando uma derivada da isoterma de Langmuir (MAEDA, FUKUDA, YAMAMOTO, KITANO, 1997; DAMOS, 2007; FERREIRA, 2009, FRANÇA, 2016). O gráfico de $[H\acute{o}spe] / I_{pa}$ vs. $[H\acute{o}spe]$ para a dopamina obedece à derivada da

isoterma de Langmuir, tal fato pode ser observado na figura 20. O valor da constante de formação (K_F) foi de $3,20 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, mostrando que o referido sistema tem alta interação com o analito em questão.

Figura 20. Gráfico de $[\text{DO}]/I_{pa}$ vs. $[\text{DO}]$.

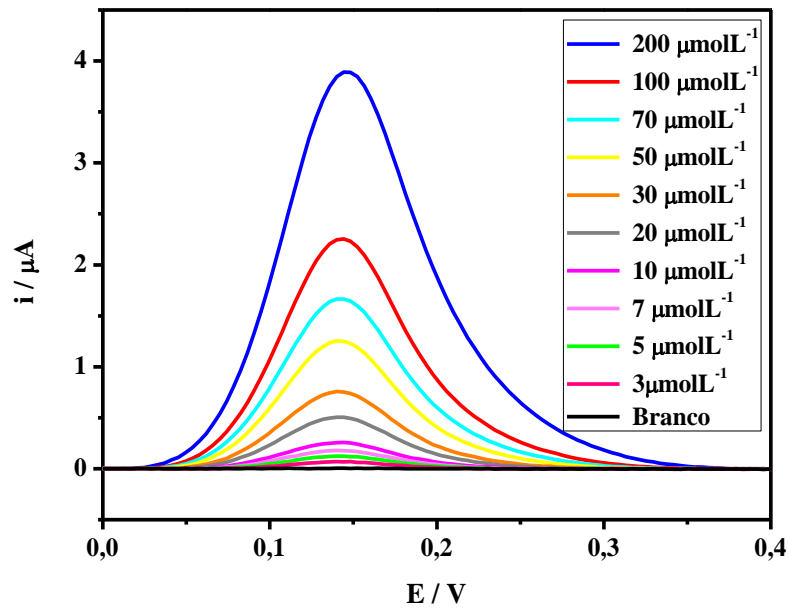


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.1.2.3. Voltametria de Pulso Diferencial

As análises eletroanalíticas para avaliar a resposta frente a uma técnica com fundamentos matemáticos diferentes. Obteve-se um gráfico com picos crescentes e lineares, isso já era esperado pelo fato de na análise do gráfico de I_{pa} vs E o processo ficou caracterizado como sendo difusional. Para uma concentração de $200 \mu\text{molL}^{-1}$ obteve-se um pico de corrente de $3,89 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,14 \text{ V}$, conforme figura 21.

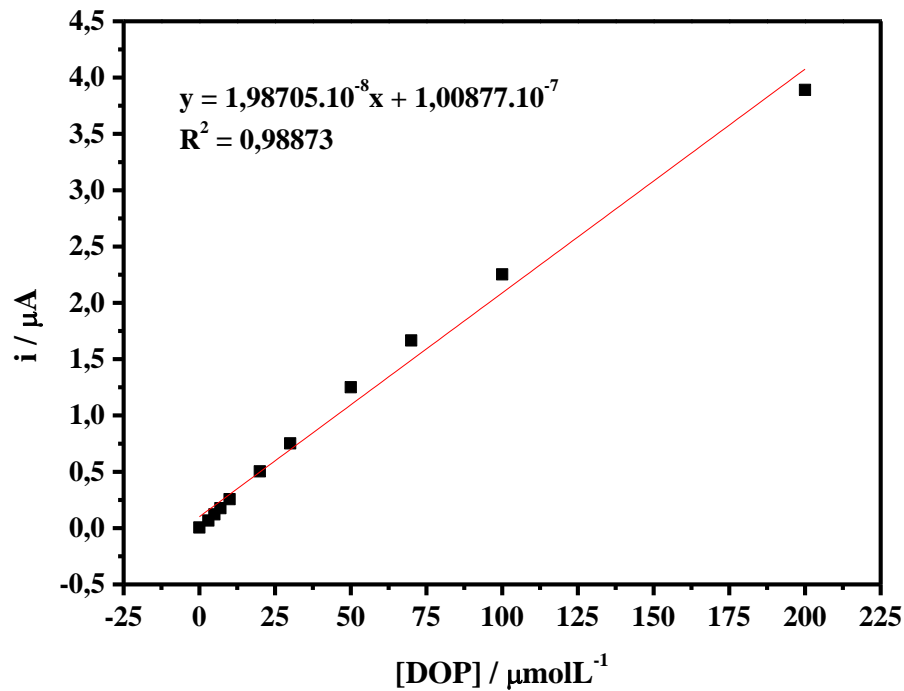
Figura 21. Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de dopamina em sistema 1, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Com os voltamogramas de pulso diferencial obtidos foi construído o gráfico de I_{pa} vs $[DO]$ conforme figura 22, e pode-se afirmar que a relação do aumento de pico de corrente com a variação da concentração é linear pois, foi obtido um fator de correlação R^2 igual a 0,98873.

Figura 22: Curva de calibração para a VPD.

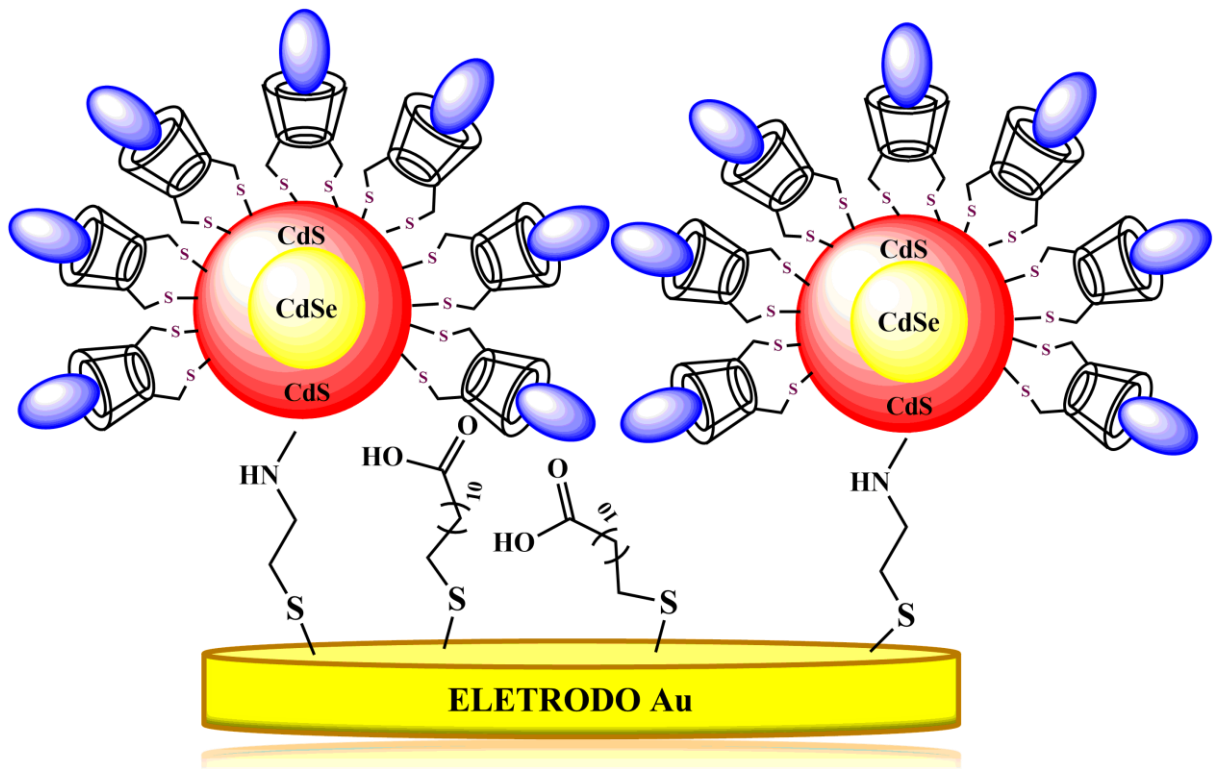


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.2. SISTEMA 2

Os grupamentos orgânicos de funcionalização/ancoragem reativos à superfície dos *quantum dots* mais utilizados e estudados para tais nanocristais são os tiois (–SH) (ZHAO, SU, MAO, JI, 2012). Apesar de serem bons estabilizantes eficientes de nanocristais, a depender da funcionalização podem gerar uma diminuição significativa nos rendimentos quânticos (YANG, WANG, WANG 2015; ZHANG, ZHOU, LIU, TANG, TANG 2015). Os grupamentos de ácidos carboxílicos demonstraram probabilidade de reagir com a superfície dos *quantum dots*, podendo ocasionar solubilidade em água e alta luminescência. Por serem em sua maioria, solúveis em água e menos onerosos em relação aos custos, eles têm sido usados como agentes capeadores/funcionalizadores para os *quantum dots* (ZHAO, SU, MAO, JI, 2012). ZHAO e colaboradores (2012) funcionalizou CdSe/CdS com uma β-CD ligada através de um grupamento de ácido carboxílico, então; resolveu-se fazer uma monocamada, conforme a figura 23, com o CdSe/CdS ancorado sobre o grupamento amino e analisar a resposta obtida.

Figura 23: Sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH.



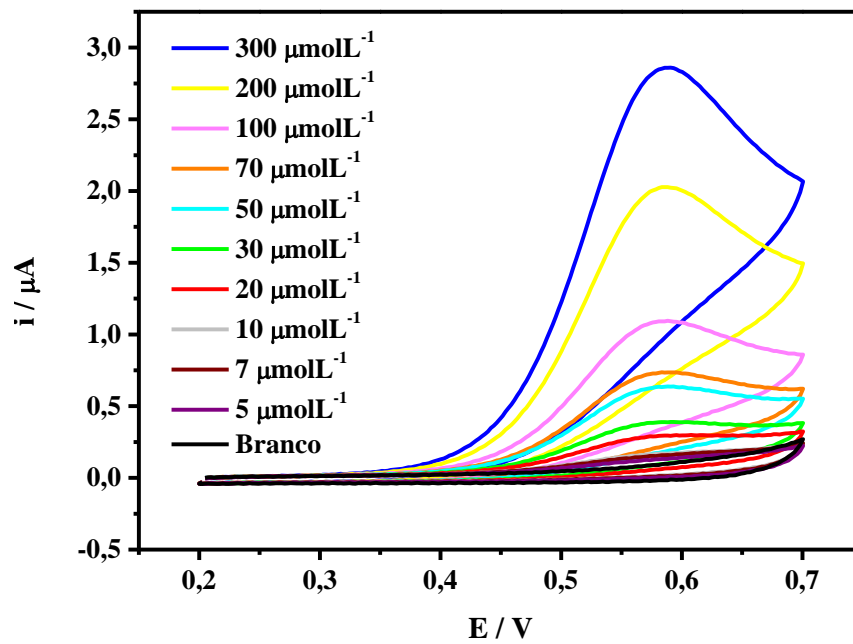
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.2.1. Ácido Úrico

4.2.1.1. Voltametria Cíclica

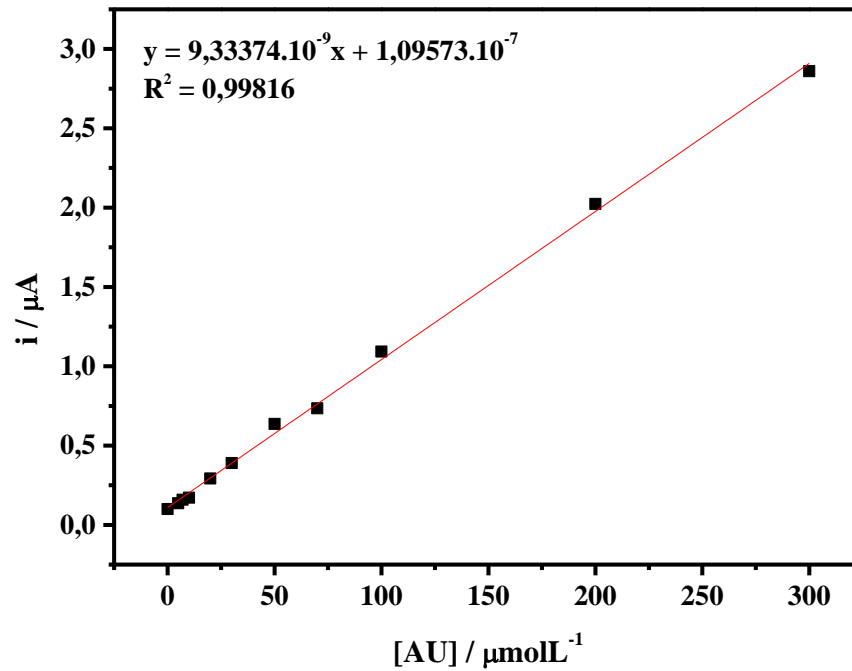
Na concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de AU o sistema 1 apresentou uma corrente de pico de $3,28 \mu\text{A}$ enquanto que no sistema 2 foi de $2,86 \mu\text{A}$ fato este que sugere que o sistema 1 é mais eficiente quando comparado ao sistema 2. No entanto houve detecção no sistema 1 a partir de $7 \mu\text{molL}^{-1}$ no sistema 2 houve detecção a partir de $5 \mu\text{molL}^{-1}$ conforme figura 24.

Figura 24: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

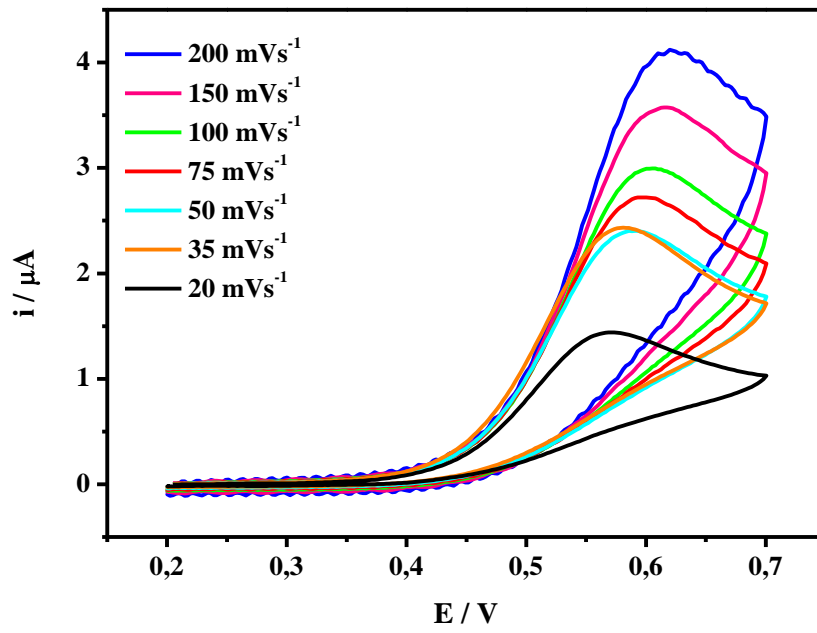
Também foi construída uma curva de calibração para os voltamogramas, no sistema 1 a curva de calibração obtida apresentou um coeficiente de correlação igual a 0,9933 enquanto no sistema 2 foi obtido um coeficiente de correlação de 0,9963 conforme figura 25.

Figura 25: Curva de calibração VC.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

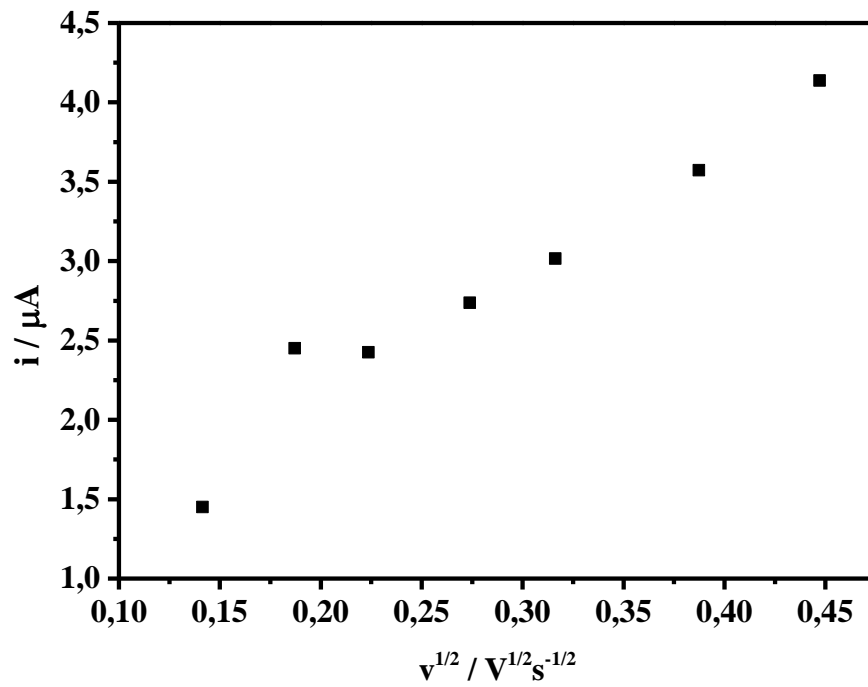
Ao avaliar o comportamento dos voltamogramas frente a variação da velocidade de varredura, figura 26, e analisando a distribuição dos pontos pode-se perceber que o processo de transferência de elétrons é difusional, conforme figura 27. O deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos, figura 26, paralelamente ao aumento da velocidade de varredura é indicativo de irreversibilidade do sistema (FERREIRA, 2009).

Figura 26: Voltamogramas cíclicos de AU em várias velocidades de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Figura 27: Gráfico de i_{pa} vs. $v^{1/2}$.

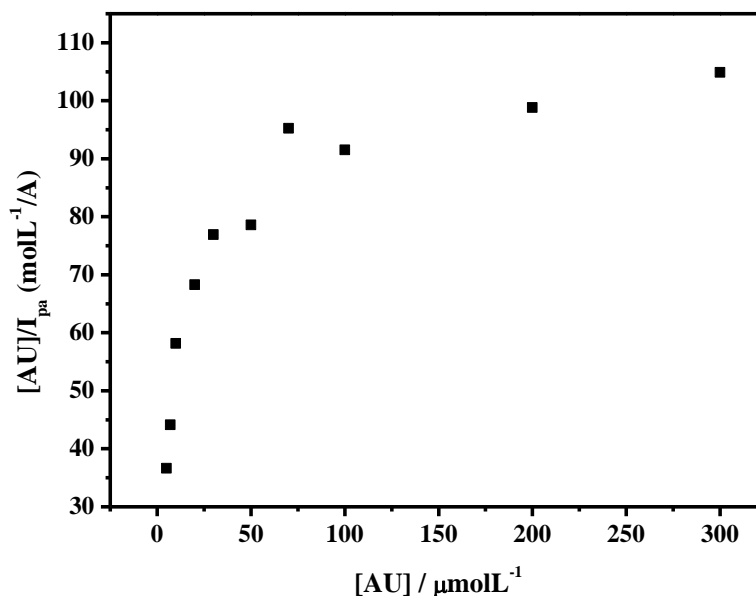


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.2.1.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de AU na monocamada auto organizada de Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH

De maneira análoga ao sistema 1 para o ácido ascórbico, também foi possível construir uma curva para o complexo AU: β -CDSH na monocamada auto organizada de aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de concentração entre $5 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de AU. Quando a corrente de pico começa a saturar é possível determinar a constante de formação (K_F) do ácido úrico na monocamada auto organizada, utilizando uma derivada da isoterma de Langmuir (MAEDA, FUKUDA, YAMAMOTO, KITANO, 1997; DAMOS, 2007; FERREIRA, 2009, FRANÇA, 2016). O gráfico de $[\text{Hóspede}] / I_{pa}$ vs. $[\text{Hóspede}]$ para o ácido úrico obedece à derivada da isoterma de Langmuir, tal fato pode ser observado na figura 28. O valor da constante de formação (K_F) foi de $1,74 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}$, mostrando que o referido sistema tem alta sensibilidade e seletividade pelo analito em questão.

Figura 28: Gráfico de $[\text{AU}]/I_{pa}$ vs $[\text{AU}]$.



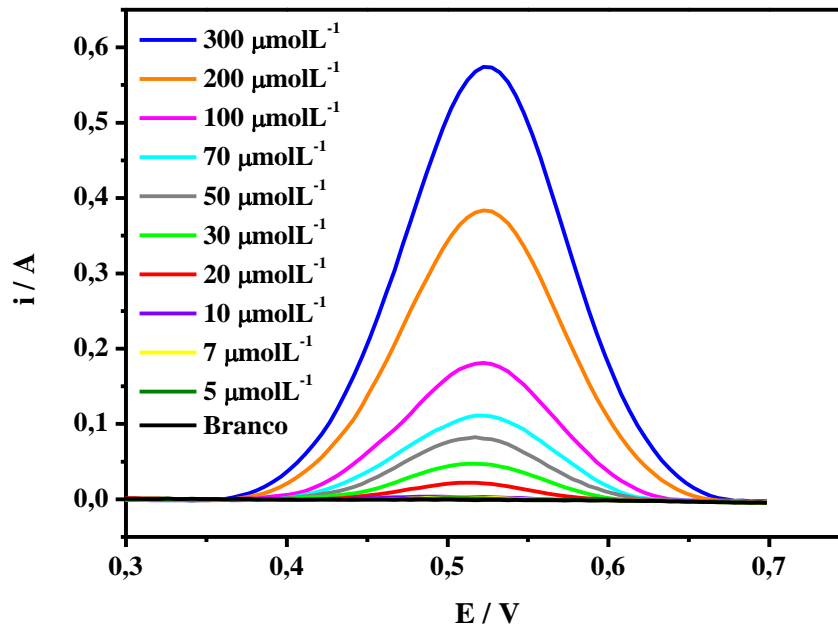
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.2.1.3. Voltametria de Pulso Diferencial

Procedeu-se com as análises eletroanalíticas; para uma concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico obteve-se no sistema 1 uma corrente de pico de $1,16 \mu\text{A}$ e no

sistema 2 uma corrente de pico de $0,57 \mu\text{A}$, figura 29, tal fato é bastante condizente com as análises anteriores.

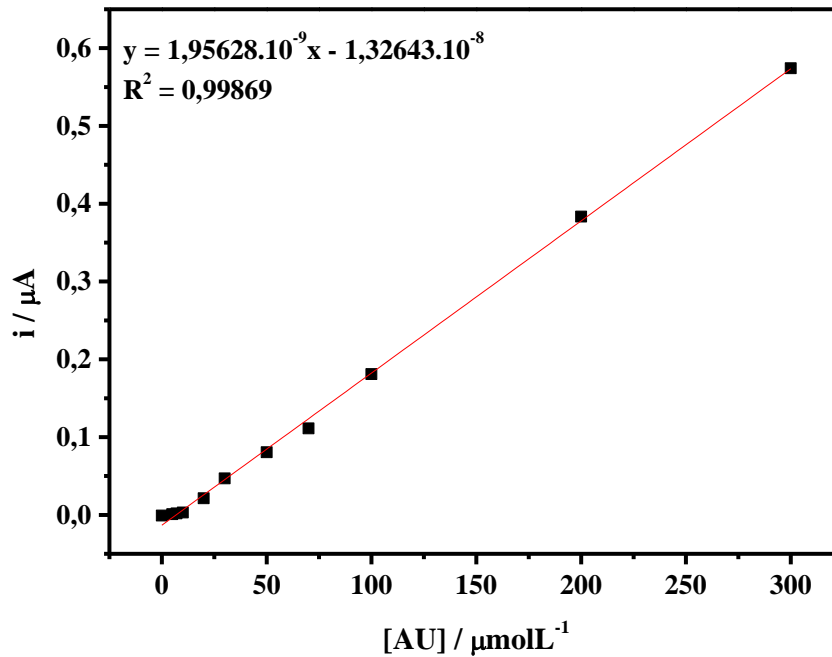
Figura 29: Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de ácido úrico em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Ao construir-se a curva de calibração para os voltamogramas de pulso diferencial observou-se que no sistema 1 o coeficiente de correlação foi de 0,9969 enquanto que no sistema 2 foi de 0,9973, conforme figura 30.

Figura 30: Curva de calibração VPD.



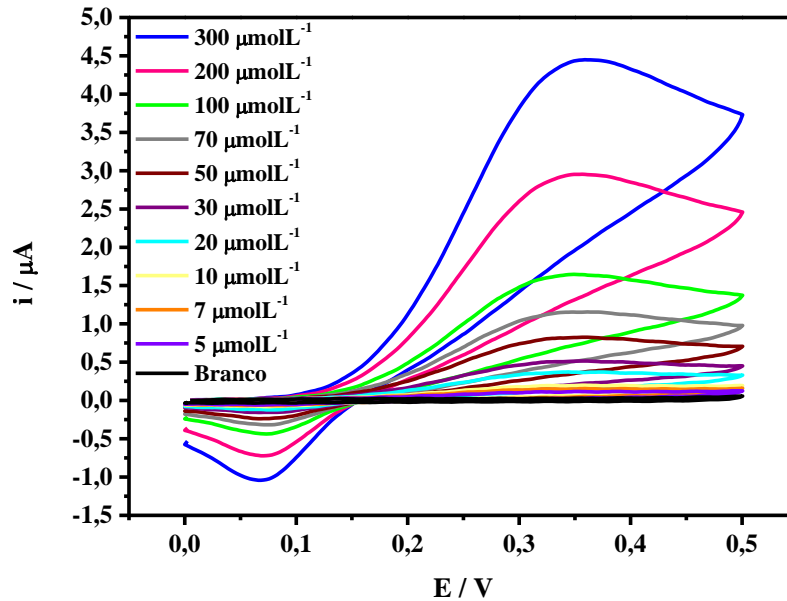
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.2.2. Dopamina

4.2.2.1. Voltametria Cíclica

Analisando a dopamina no referido sensor eletroquímico é possível ver que apresenta um perfil quase reversível, conforme figura 31, o sistema 1 apresentou um pico de corrente de 6,36 μA para uma concentração de 300 μmolL⁻¹ de dopamina enquanto que no sistema 2 o pico de corrente foi de 4,44 μA para uma concentração de 300 μmolL⁻¹, fato este que está coerente com resultados anteriores; exemplificando que o sistema 1 foi mais eficiente que o sistema 2.

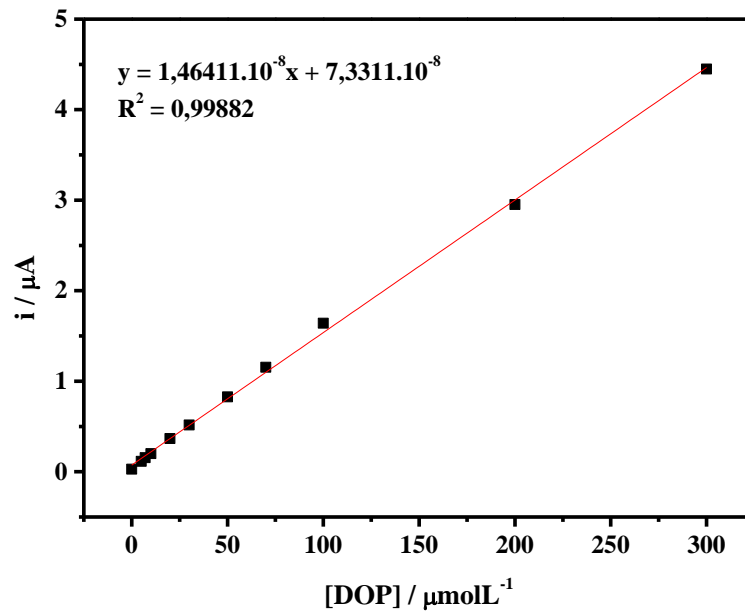
Figura 31: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de dopamina em sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

As curvas de calibrações de ambos os sistemas foram realizadas. É possível afirmar que houve uma melhor correlação com o sistema 1. Visto que o sistema 1 apresentou um valor de coeficiente de correlação de 0,9987, enquanto que o sistema 2 apresentou um valor de 0,99882, conforme figura 32.

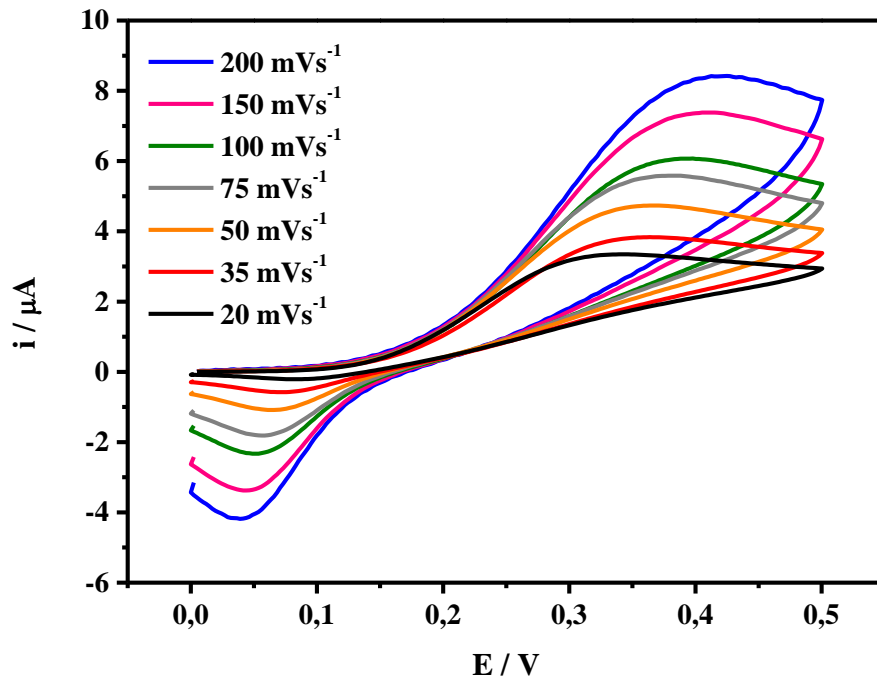
Figura 32. Curva de calibração VC.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

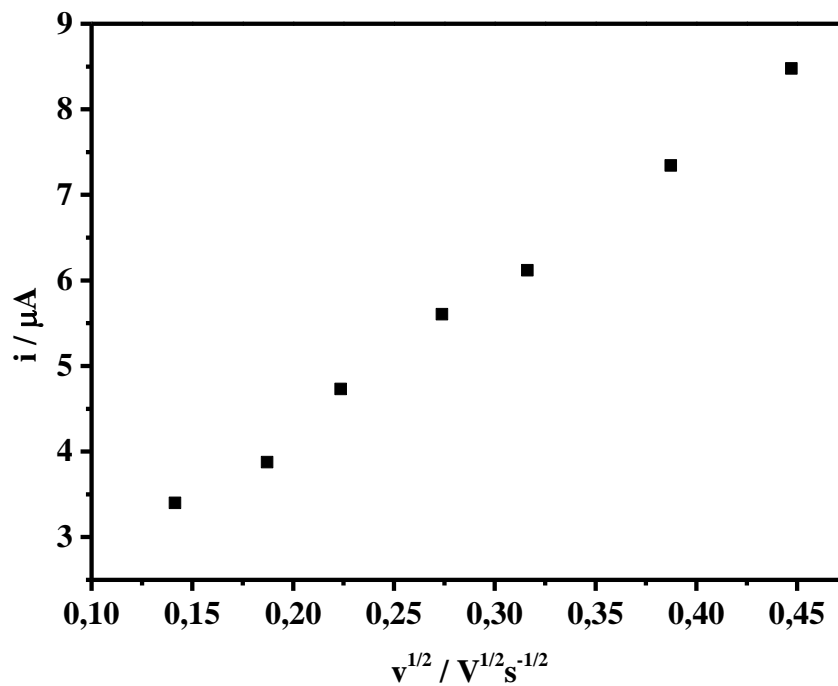
Ao fazer o estudo da variação de velocidade de varredura para uma concentração constante de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ DO, obteve-se o gráfico de I_{pa} vs E , figura 33, com isso obteve-se dados para construção de um gráfico de I_{pa} vs $v^{1/2}$, figura 34, tal gráfico pode dizer como o sistema interage na superfície do eletrodo, pode-se observar que o processo de transferência de elétrons é difusional. O deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos paralelamente ao aumento da velocidade de varredura é indicativo de irreversibilidade do sistema (FERREIRA, 2009).

Figura 33: Voltamogramas cíclicos de DO em várias velocidades de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Figura 34: Gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$.

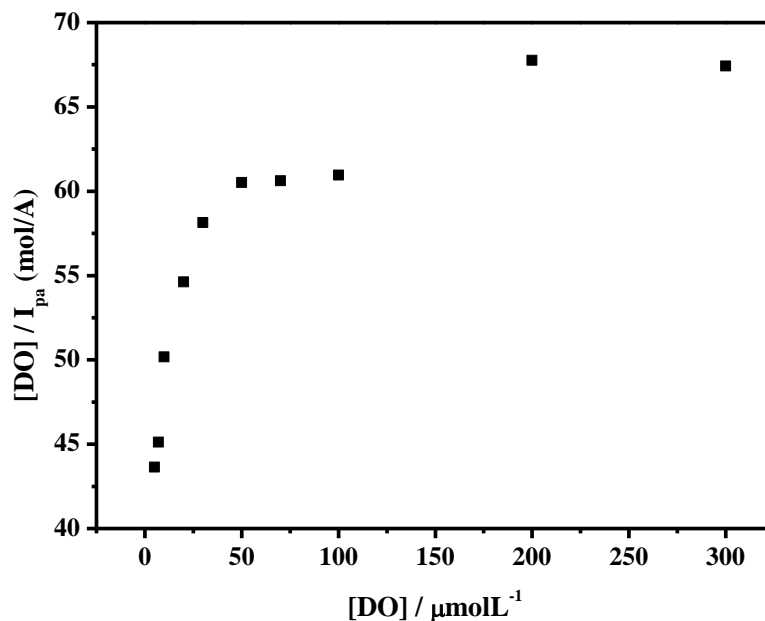


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.5.2.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de DO na monocamada auto organizada de Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH

De maneira análoga ao sistema 1 para o ácido ascórbico, também foi possível construir uma curva para o complexo DO: β -CDSH na monocamada auto organizada de aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de concentração entre $5 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de DO. Quando a corrente de pico começa a saturar é possível determinar a constante de formação (K_F) da dopamina na monocamada auto organizada, utilizando uma derivada da isoterma de Langmuir (MAEDA, FUKUDA, YAMAMOTO, KITANO, 1997; DAMOS, 2007; FERREIRA, 2009, FRANÇA, 2016). O gráfico de $[\text{Hóspede}] / I_{pa}$ vs. $[\text{Hóspede}]$ para a dopamina obedece à derivada da isoterma de Langmuir, tal fato pode ser observado na figura 35. O valor da constante de formação (K_F) foi de $8,27 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}$, mostrando que o referido sistema tem alta interação pelo analito em questão.

Figura 35: Gráfico de $[\text{DO}]/I_{pa}$ vs $[\text{DO}]$.

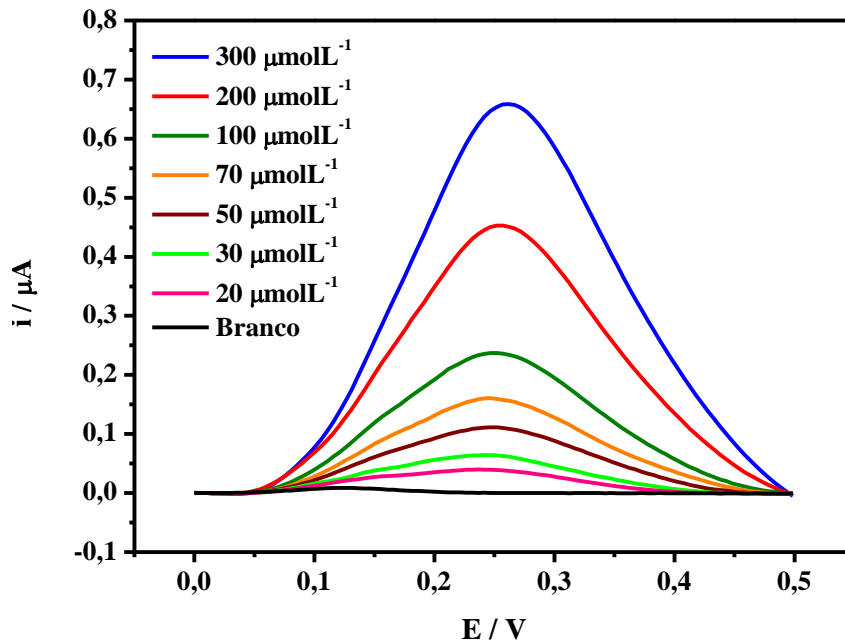


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.5.2.3. Voltametria de Pulso Diferencial

Dando prosseguimento com as análises eletroanalíticas realizou-se os testes frente a técnica de VPD, o sistema 1 apresentou uma corrente de pico de 3,89 μA para uma concentração 200 μmolL^{-1} de dopamina, enquanto que o sistema 2 apresentou uma corrente de pico de 0,45 μA , para uma concentração 200 μmolL^{-1} de dopamina. Tal fato demonstra que houve uma melhor resposta no sistema 1, estando de acordo com os resultados anteriores.

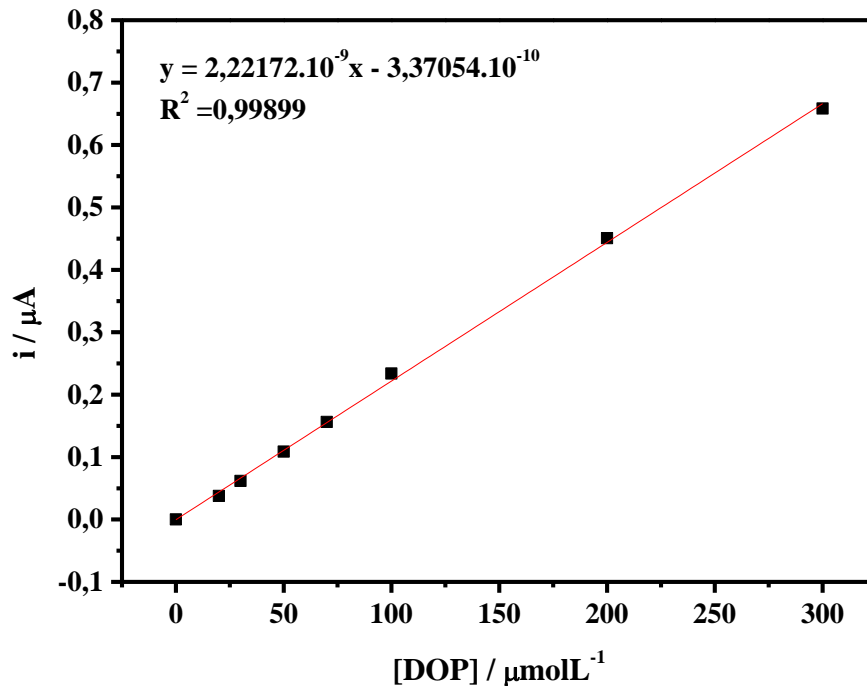
Figura 36: Sobreposição dos voltamogramas de pulso diferencial com a variação das concentrações de dopamina em Sistema 2, Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH e tampão fosfato pH 6,96.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

O sistema 1 apresentou um valor de coeficiente de correlação de 0,9775 enquanto que o sistema 2 apresentou um valor de 0,99899, conforme figura 37. Analisando as curvas de calibrações pode-se afirmar que o sistema 2 apresentou uma melhor correlação pois, tem um coeficiente de correlação maior.

Figura 37: Curva de calibração VPD.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Certa feita ao analisar com detalhes as tabelas 1 e 2, observou-se que para todos os analitos, o sistema 1 sempre obteve pico de corrente maior em comparação ao sistema 2 isso é válido tanto para a voltametria cíclica como para a voltametria de pulso diferencial. Neste caso o sistema 1 apresentou uma melhor seletividade quando comparado ao sistema 2. Analisando a estrutura molecular de ambos os sistemas pode-se observar que no sistema 1 o *quantum dot* está ancorado sobre um grupamento tiol e no sistema 2 o *quantum dot* encontra-se ancorado a um grupamento nitro. Observando a estrutura atômica é notável que há uma diferença de tamanho entre os átomos envolvidos diretamente na ligação química, o enxofre possui um raio atômico de 100 picômetros e o nitrogênio um raio atômico de 65 picômetros, sendo que o CdSe/CdS foi caracterizado com um raio de 1200 picômetros (SHRIVER, ATKINS, 2008; SILVA, NETO, SILVA, . MORAIS, DANTAS, 2013); ou seja, são necessários 12 átomos de enxofre para ancorar uma molécula da CdSe/CdS enquanto são necessários 18,46 átomos de nitrogênio para ancorar uma molécula de CdSe/CdS e como já é conhecido, o impedimento estéreo é um fator importante para a funcionalização de *quantum dots* (AGUILERA-SIGALAT, PAIS, DOMENECH-CARBO, PISCHEL, GALIAN, PEREZ-PRIETO, 2013). Grupamentos tiois geram uma maior fotoestabilidade em *quantum dots* quando comparados a grupamentos nitros (AGUILERA-SIGALAT, ROCTON,

SANCHEZ-ROYO, GALIAN, PEREZ-PRIETO, 2012). Os ligantes de funcionalização da superfície têm um efeito considerável nas respostas ópticoeletrônica e luminescência dos *quantum dots*, a interação direta entre o analito e a superfície do QDs pode vir a influenciar, a eficiência do processo de transição dos estados eletrônicos. Todavia, pode-se logicamente esperar que, ao escolher adequadamente os ligantes de funcionalização da superfície do *quantum dot*, seja possível obter sistemas com uma maior sensibilidade de detecção (SHEN, 2013).

Tabela 1. Valores de pico de corrente para a voltametria cíclica.

Composto	Sensor	E/V	Pico de corrente
Ácido Úrico (300 μmol^{-1})	Sistema 1	+0,55	3,28 μA
	Sistema 2	+0,30	2,86 μA
Dopamina (300 μmol^{-1})	Sistema 1	+0,58	6,36 μA
	Sistema 2	+0,36	4,44 μA

Tabela 2. Valores de pico de corrente para a voltametria de pulso diferencial.

Composto	Sensor	Pico de corrente	LD	LQ
Ácido Úrico(300 μmol^{-1})	Sistema 1	1,16 μA	0,0415 μmolL^{-1}	0,1383 μmolL^{-1}
	Sistema 2	0,57 μA	0,0344 μmolL^{-1}	0,1146 μmolL^{-1}
Dopamina (200 μmol^{-1})	Sistema 1	3,89 μA	0,1012 μmolL^{-1}	0,3374 μmolL^{-1}
	Sistema 2	0,45 μA	0,0360 μmolL^{-1}	0,1200 μmolL^{-1}

Determinou-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) pelas equações:

Eq (4).

$$LD = \frac{3 \times S_B}{S}$$

Eq (5).

$$LQ = \frac{10 \times S_B}{S}$$

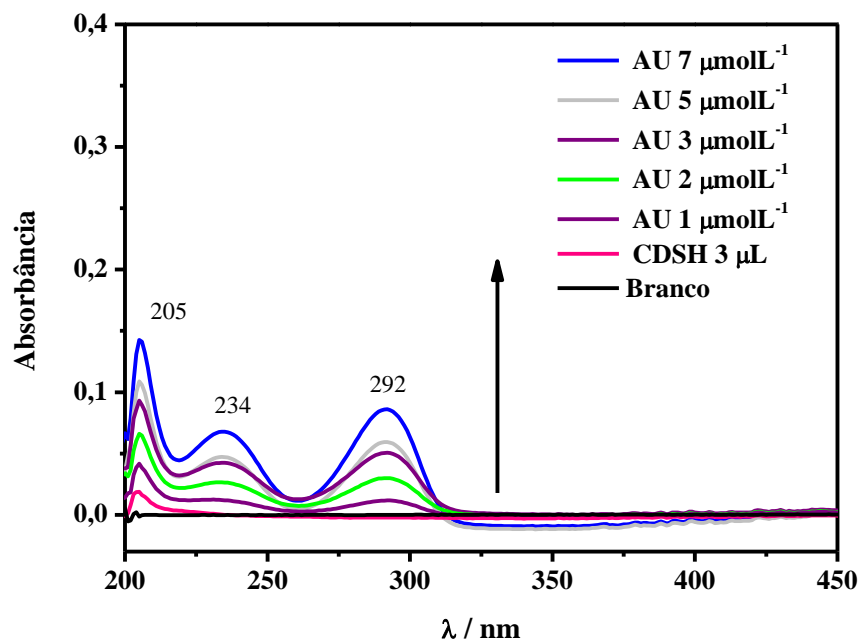
onde LD é o limite de detecção, LQ é o limite de quantificação, S_B é o desvio padrão do coeficiente angular da curva de calibração e S é o coeficiente angular da curva de calibração. Fez-se os cálculos com a curva de calibração para as correntes de voltametria de pulso diferencial.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL

4.3.1. Ácido Úrico

O espectro de absorção para o ácido úrico neste meio mostrou três principais bandas de absorção no que pode ser descrito como: a primeira banda a $\lambda_{\text{máx}} = 205$ nm, pode ser atribuído a energia $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto que a segunda no $\lambda_{\text{máx}} = 234$ nm, é devido a $n \rightarrow \pi^*$ transição, já a terceira banda com $\lambda_{\text{máx}} = 292$ nm, é devido a $n \rightarrow \pi^*$ transição, conforme figura 38.

Figura 38: Espectros de UV-Vis de ácido úrico na ausência de CdSe/CdS.



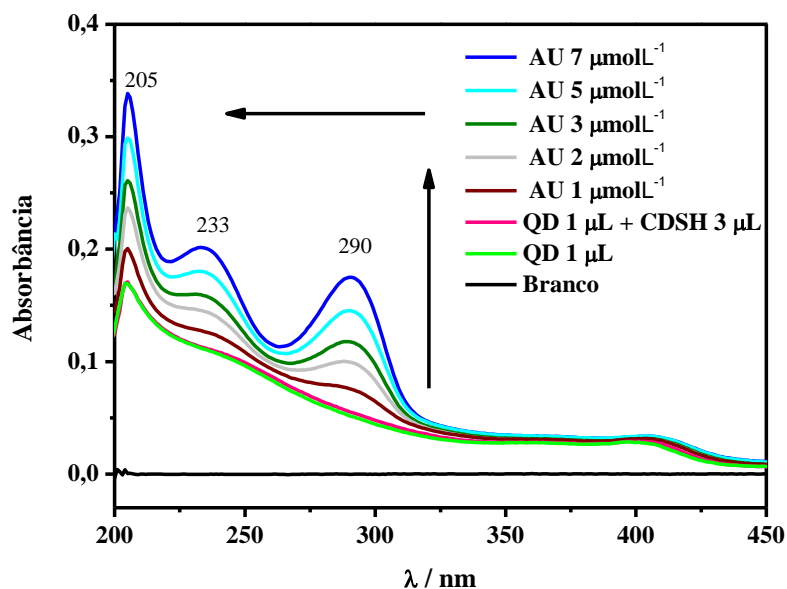
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

No experimento espectroscópico da solução de CdSe/CdS / β -CDSH, são observados somente em bandas 205 e 397 nm, a banda de absorção situado em torno de 397 nm (3,2 eV)

está relacionada com a CdSe/CdS (SILVA, NETO, SILVA, MORAIS, DANTAS, 2013). Após a adição do ácido úrico, duas novas ondas aparecem em 233 nm e 290 nm; como já era esperado para as outras ondas, a intensidade de absorção aumenta muito pois há um ganho de sensibilidade conforme figura 39. Estas bandas estão relacionadas com a absorção dos grupos cromóforos presentes na estrutura do composto e sugerem que o número de moléculas de ácido úrico envolvidos na transferência de fase foi maior (FERREIRA, 2009).

Comparando-se as figuras 38 e 39, outro fato chama a atenção, em presença de CdSe/CdS é que há um deslocamento de 234 nm para 233 nm na segunda banda, ou seja, para a região do azul, fato análogo ocorre na outra banda pois há um deslocamento de 292 nm para 290 nm; quanto menor o comprimento de onda maior a frequência, e quanto maior a frequência, maior será também a intensidade de energia necessária para excitar a molécula. Isso mostra que forma-se um complexo de estado fundamental, daí o fato de o complexo formado ter absorção em 233 nm e 290 nm enquanto que na ausência de CdSe/CdS a absorção ser em 234 nm 292 nm. No entanto apesar dessa leve dificuldade houve uma maior intensidade de absorbância; sendo que na ausência de CdSe/CdS a segunda banda apresentou uma intensidade de 0,0678 U.A. e na presença de CdSe/CdS a intensidade foi de 0,2014 U.A.; já para a terceira banda a intensidade de absorção na ausência de CdSe/CdS foi de 0,0861 enquanto na presença de CdSe/CdS foi de 0,1750 U.A. para uma concentração de $7 \mu\text{molL}^{-1}$.

Figura 39: Espectros de UV-Vis de ácido úrico na presença de CdSe/CdS.

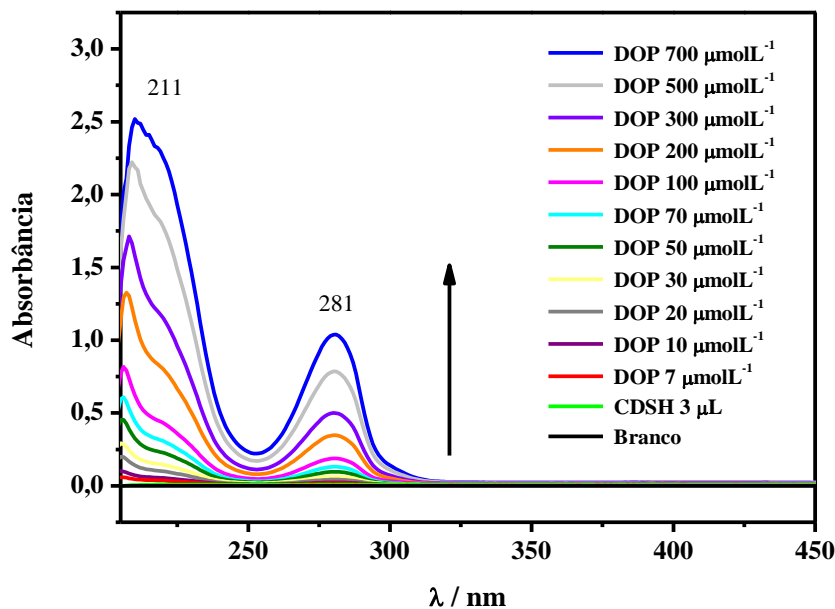


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.3.2. Dopamina

O espectro de absorção para a dopamina neste meio mostrou três principais bandas de absorção no que pode ser descrito como: a primeira banda a $\lambda_{\text{máx}} = 211$ nm, pode ser atribuído a energia $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto que a segunda no $\lambda_{\text{máx}} = 281$ nm, é devido a $n \rightarrow \pi^*$ transição, conforme figura 40. Por tratar-se de um cromóforo o benzeno exibe uma banda de absorção de $\lambda_{\text{máx}}$ em 204 nm (SKOOG, 2006), o auxocromo OH^- quando ligado ao anel benzeno desloca a banda de absorção $\lambda_{\text{máx}}$ para 270 nm, isto deve-se ao fato de o oxigênio possuir disponível um par de elétrons livre para interação com a nuvem de elétrons π do anel benzeno, tal interação desloca a banda de absorção para a região do vermelho (BRUICE, 2006), a molécula de dopamina apresenta um anel benzênico com dois grupamentos hidroxila em posições orto e na posição para um grupamento $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ sabe-se que o nitrogênio também é um auxocromo por ter disponível um par de elétrons livres para interagir.

Figura 40: Espectros de UV-Vis de dopamina na ausência de CdSe/CdS.

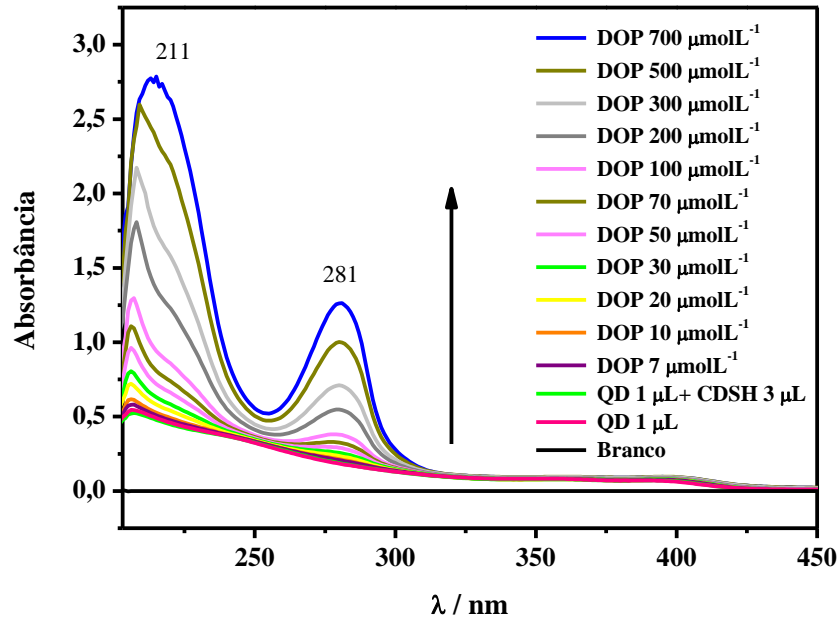


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Comparando-se as figuras 40 e 41 observa-se que não há um deslocamento na segunda banda, no entanto houve uma maior intensidade de absorbância; sendo que na ausência de CdSe/CdS a segunda banda apresentou uma intensidade de 1,0388 U.A. e na

presença de CdSe/CdS a intensidade foi de 1,2627 U.A. para uma concentração de $700 \mu\text{molL}^{-1}$.

Figura 41: Espectros de UV-Vis de dopamina na presença de CdSe/CdS.



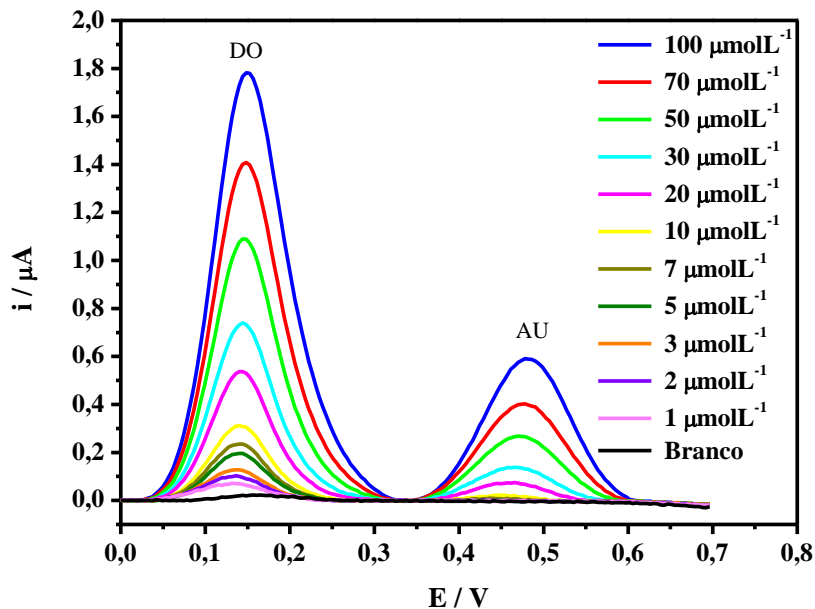
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

4.4. DETECÇÃO SIMULTÂNEA

Dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico são possíveis de serem identificados e quantificados em uma única matriz biológica real, sendo assim é interessante o desenvolvimento de um método seletivo e sensíveis para aplicações analíticas e de diagnóstico (ENSAFI, TAEI, KHAYAMIAN, ARABZADEH, 2010). Na detecção de dopamina em condições fisiológicas também existe a problemática de interferentes como ácido ascórbico, e ácido úrico que impedem a eletroanálise de DO pelo fato de que, AA, AU e DO oxidam em potenciais similares além disso a DO oxidada é reduzido por AA não oxidado e depois reoxidado na superfície do eletrodo; estes dois fatores influenciam na quantificação eletroquímica de DO (JIANG, NELSON, ABDA, FOORD, 2016). Sun e colaboradores (2011) empregaram nanofitas de óxido de grafeno juntamente com nanotubos de carbono na superfície de um eletrodo com o objetivo de separar AU e DO, visto que eles apresentam pico de corrente máximo em potenciais semelhantes.

Para realizar a detecção com a técnica de voltametria de pulso diferencial utilizou-se o sistema 1, visto que com este obteve-se um pico de corrente mais alto se comparado ao sistema 2, logo; o sistema 1 mostrou-se ser mais sensível. Conseguiu-se detectar a dopamina e o ácido úrico em potenciais diferentes, a dopamina apresentou um pico de corrente de $1,78 \mu\text{A}$ no potencial de $+0,14 \text{ V}$; enquanto que o ácido úrico apresentou pico de corrente de $0,59 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,47 \text{ V}$, é ainda possível notar o crescimento linear dos picos de corrente juntamente com o aumento da concentração dos analitos conforme a figura 42. Sun e colaboradores (2011) utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial conseguiram separar DO-AU por uma diferença de $+0,12 \text{ V}$, nesse estudo conseguiu-se separar com uma diferença $+0,33 \text{ V}$, ou seja, o risco de haver uma sobreposição de picos é muito menor. De maneira análoga ENSAFI e colaboradores (2010) utilizando a técnica de voltametria de pulso de diferencial identificaram DO-AU por uma diferença de $+0,17 \text{ V}$.

Figura 42: Separação de dopamina e ácido úrico no sistema 1.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

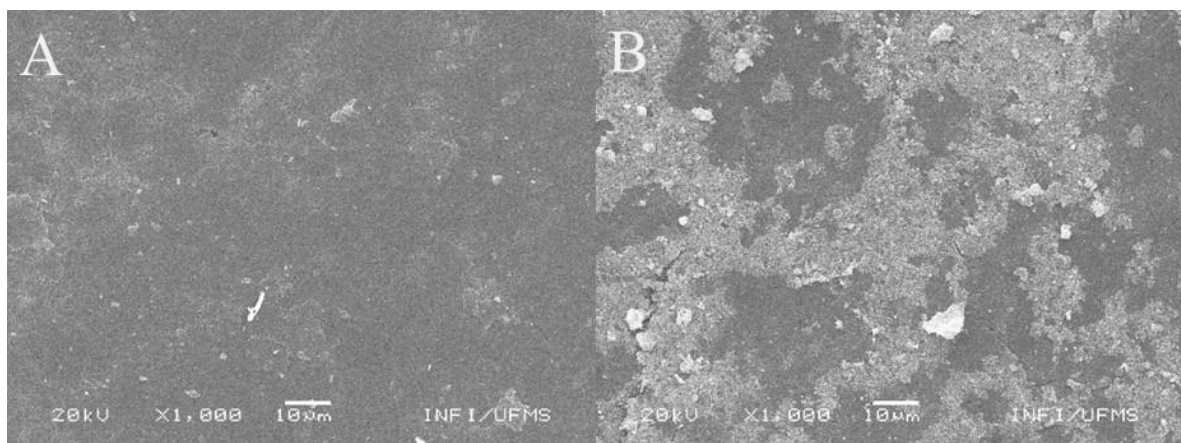
5. MICRODISPOSITIVO

Visto que o sistema 1 foi o mais adequado para os nossos estudos a idéia inicial era desenvolver tal monocamada auto organizada na superfície do eletrodo de trabalho do microdispositivo. Porém houve uma dificuldade para desenvolver o microdispositivo em papel e conseqüentemente o tempo foi mais reduzido. Sendo assim houve a necessidade de trabalhar apenas com o CdSe/CdS na superfície do eletrodo de trabalho do microdispositivo. Tal resultado foi satisfatório e deu-se seqüência as etapas pré-definidas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A superfície do eletrodo de trabalho passou por uma caracterização/averiguação morfológica utilizando a técnica de MEV com o intuito de confirmar a presença de CdSe/CdS na superfície do eletrodo. A figura 43A apresenta a imagem do eletrodo de trabalho com CdSe/CdS depositado, bem como a figura 43B mostra a imagem do eletrodo de trabalho sem a deposição. A superfície sem modificação é lisa e uniforme, padrão típico para superfícies de carbono (PETRONI, LUCCA, JÚNIOR, ALVES, FERREIRA, 2017). Já o eletrodo de trabalho com CdSe/CdS depositado apresentou-se com uma superfície mais porosa e irregular quando comparado ao eletrodo sem a deposição, isso ocasiona uma maior possibilidade de sítios de interação visto que a área superficial se torna maior, justamente por isso a área eletroativa é maior; conforme tabela 3.

Figura 43. Imagem A: imagem da superfície do eletrodo de trabalho sem modificação na ampliação de 1000. Imagem B: imagem da superfície do eletrodo de trabalho modificada com CdSe / CdS na ampliação de 1000.

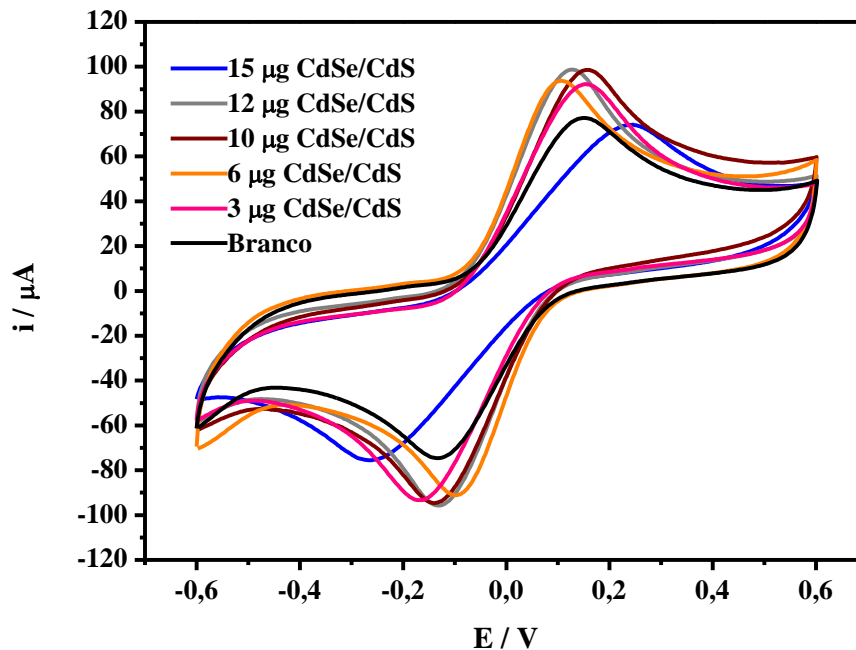


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

5.2. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS

Para análise do desempenho analítico do eletrodo de trabalho modificado com CdSe/CdS, foi realizado um estudo visando determinar a melhor proporção do nanomaterial sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Foram depositadas as quantidades de 3 μg , 6 μg , 10 μg , 12 μg e 15 μg de CdSe/CdS sobre a superfície do eletrodo de trabalho; a resposta eletroquímica foi estudada/investigada na presença do par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução aquosa de solução de KCl à 0,5 molL^{-1} . A figura 44 mostra os voltamogramas obtidos através da voltametria cíclica, tais voltamogramas apresentam perfis bem definidos. É fácil ver que a melhor resposta eletroquímica foi obtida quando se depositou 10 μg de CdSe/CdS na superfície do eletrodo de trabalho. Quando a quantidade de CdSe/CdS é inferior a 10 μg observa-se uma resposta eletroquímica/pico de corrente anódica abaixo e mais semelhante a do eletrodo sem modificação tal fato pode ser atribuído ao fato de que essa quantidade não é suficiente para cobrir toda a superfície do eletrodo de trabalho. Ao depositar-se na superfície do eletrodo a quantidade de 12 μg do CdSe/CdS é observada uma da resposta eletroquímica semelhante a quantidade de 10 μg sendo necessário avaliar outros parâmetros para definir qual a melhor quantidade de CdSe/CdS, ao depositar-se 15 μg de CdSe/CdS observa-se uma diminuição da resposta eletroquímica isso deve-se ao fato de que a camada do agente modificador torna-se mais espessa e conseqüentemente mais resistente.

Figura 44. Voltamogramas dos eletrodos de carbono modificados com CdSe/CdS, analisados em função do par redox $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$. Branco (preto), 3 μg (rosa), 6 μg (laranja), 10 μg (marrom), 12 μg (cinza) e 15 μg (azul).



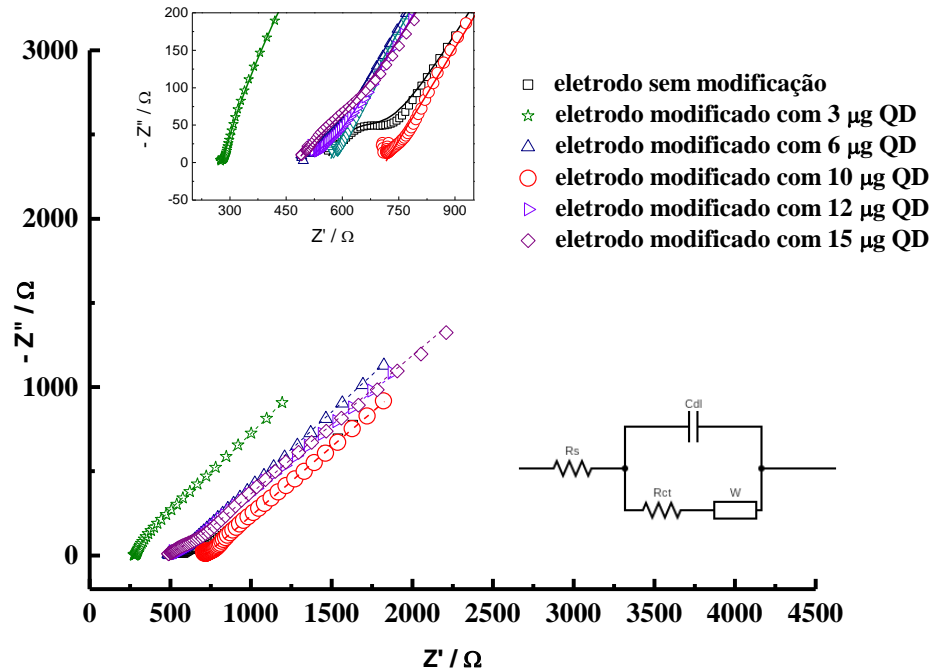
Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Ao modificar-se a natureza físico-química da superfície de um eletrodo o objetivo é aumentar a reatividade e seletividade para um analito em específico, todavia busca-se desenvolver sensores para diversas aplicações em reações orgânicas e inorgânicas, bem como aumentar a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas, resultando assim, em um sinal de corrente maior e conseqüentemente aumentando a sensibilidade e gerando uma resposta melhor que os eletrodos convencionais, ou seja, os eletrodos sem modificação (AMELIA, LINCHENEAU, SILVI, CREDI, 2012). Analisando a figura 44 é notável que houve um ganho de sensibilidade significativo ao utilizar CdSe/CdS; o fato desses nanocristais estarem em escala nanométrica e serem materiais semicondutores gera tal efeito (CHEN, JIN, WU, TUNG, TANG, 2014). Há relatos na literatura de que a utilização de quantum dots em superfícies de eletrodos mostrou resultados significativos (PINWATTANA, WANG, LIN, WU, DU, LIN, 2010). Tais estudos deixam evidente que ao adicionar-se um nanocristal semiconductor obtém-se uma amplificação do sinal de corrente em sistemas eletroquímicos. Há ainda na literatura relatos de que utilizando o mesmo *quantum dot* deste trabalho; foi estabelecido um aumento na sensibilidade e deslocamento de potencial para regiões menos anódicas, mostrando efeito eletrocatalítico (FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU 2016).

5.3. IMPEDÂNCIA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica muito útil no estudo dos fenômenos de interface da solução de eletrodo; particularmente a modificação de superfície pode aumentar ou diminuir a resistência de transferência de carga e com tal técnica pode-se avaliar este fenômeno mais detalhadamente (FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU, 2016). Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para analisar a influência do nanomaterial na resistência de transferência de elétrons (R_{ct}) dos eletrodos de trabalho. As análises foram realizadas na presença do par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ em solução aquosa de KCl à $0,5 \text{ molL}^{-1}$. A Figura 45 apresenta os gráficos de Nyquist obtidos para os eletrodos modificados com diferentes quantidades de CdSe/CdS; as curvas foram perfeitamente ajustadas através do circuito equivalente usado. Os valores de R_{ct} obtidos foram de $169,34 \Omega$ para o branco, $907,11\Omega$ para $3 \mu\text{g}$, $146,40\Omega$ para $6 \mu\text{g}$, $32,35\Omega$ para $10 \mu\text{g}$, $147,22\Omega$ para $12 \mu\text{g}$ e $377,50\Omega$ para $15 \mu\text{g}$. Pode-se observar que o processo eletroquímico é melhor favorecido quando $10 \mu\text{g}$ de CdSe/CdS é depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Para quantidades acima de $10 \mu\text{g}$, o valor de R_{ct} aumenta devido ao aumento da espessura da camada de revestimento sobre a superfície do eletrodo, ocasionando de tal forma uma maior resistividade (PETRONI, LUCCA, JÚNIOR, ALVES, FERREIRA, 2017; FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU, 2016; NOH, REVIN, SHIM, 2014). O aumento do sinal eletroquímico é esperado pois a literatura afirma que a deposição de nanocristais semicondutores gera tal efeito eletroquímico, conseqüentemente o aumento do sinal eletroquímico ocasiona uma maior condutividade (FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU, 2016; AMELIA, LINCHENEAU, SILVI, CREDI, 2012); no caso dos nanocristais de CdSe/CdS isto ocorre devido aos efeitos de confinamento quântico que tais nanomateriais apresentam (FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU, 2016). Como ocorreu o aumento do sinal eletroquímico (seção 5.2) isto deve-se pelo fato de ter aumentado a condutividade do eletrodo de trabalho o que conseqüentemente é também a proporção com o menor valor de resistência encontrado (fig. 45). Não obstante as seções 5.2 e 5.3 estão amparando-se/evidenciando-se entre si; corroborando isto há relatos na literatura de que a utilização de quantum dots gera uma maior condutividade (DROZDOV, K. A. KOCHNEV, V. I.; DOBROVOLSKY, A. A.; POPELO, A. V. RUMYANTSEVA, M. N. 2013).

Figura 45. Gráficos da espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) obtidas para o eletrodo de trabalho modificado com diferentes quantidades de CdSe/CdS. As medições foram realizadas na presença de 1 mM cada de $K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$ em solução de KCl 0,5 M.

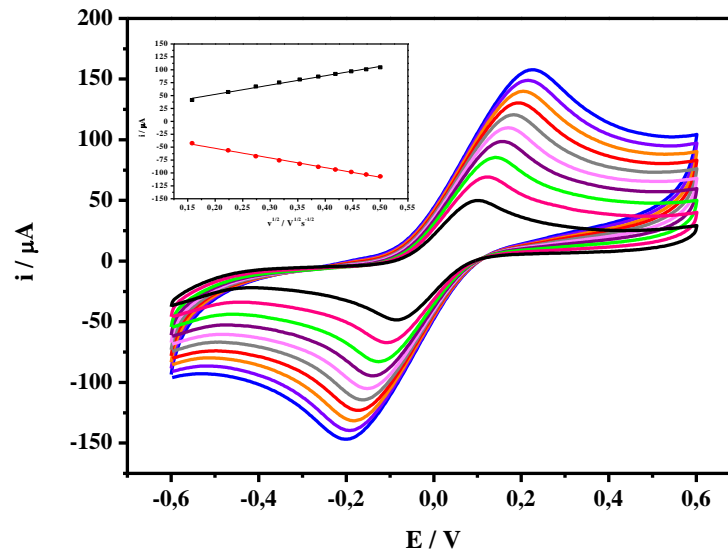


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO

A variação do perfil eletroquímico com a variação da velocidade de varredura é mostrada na figura 44, o efeito da velocidade de varredura nos perfis voltamétricos dos eletrodos foram analisados utilizando o par redox $K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$ frente a voltametria cíclica no intervalo de 25 a 250 mVs^{-1} . A razão entre as correntes de pico anódico e catódico (I_{pa}/I_{pc}) foi de 1 para todos os eletrodos estudados, vale ressaltar que tal fato comprova a reversibilidade do processo eletroquímico. Analisando a distribuição dos pontos nos gráficos de I_{pa} vs $v^{1/2}$ na figura 46 pode-se chegar à conclusão de que o processo eletroquímico envolvido na interação do sistema na superfície do eletrodo é difusional pois a distribuição dos pontos do gráfico tende a ficar sobrepostos em uma reta, conforme mostrado no gráfico em figura inserida (PETRONI, LUCCA, JÚNIOR, ALVES, FERREIRA, 2017; FRANÇA, TERTO, DIAS-VERMELHO, SILVA, DANTAS, ABREU, 2016).

Figura 46. Perfil eletroquímico do eletrodo de trabalho modificado com 10 µg de CdSe/CdS frente ao par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ em KCl 0,5 M



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Utilizou-se a equação de Randles-Sevcik, $I_p = \pm 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}$ onde I_p é a corrente de pico (amperes), n é o número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico, A é a área eletroativa (cm^2), C é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D é o coeficiente de difusão ($6,39 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura (XUE, HAN, WANG, WU, WEN, WANG, HONG, ZHOU, JIANG, 2013). As áreas eletroativas dos eletrodos foram calculadas usando esta equação e apresentaram os valores de $1,38313945 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para o branco, $2,361049427 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para 3 µg, $2,602126502 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para 6 µg, $2,65973029 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para 10 µg, $2,953719908 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para 12 µg, $1,278377623 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ para 15 µg.

As resistências encontradas foram de 169,34 Ω para o branco, 907,11 Ω para 3 µg, 146,40 Ω para 6 µg, 32,35 Ω para 10 µg, 147,22 Ω para 12 µg, 377,50 Ω para 15 µg. Tais resultados estão em acordo com os voltamogramas obtidos na figura 42, onde o aumento da quantidade de CdSe/CdS ocasiona uma maior área eletroativa e um maior pico de corrente; sendo que a partir de um certo ponto a quantidade de CdSe/CdS passa a dificultar o processo eletroquímico.

As constantes de taxa padrão heterogêneas (k^0) foram calculadas pela equação $k^0 = RT/F^2 R_{ct} AC$, onde R é a constante universal dos gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), F é a constante de Faraday, R_{ct} é a resistência de transferência de

elétrons (Ω), A é a área do eletrodo (cm^2) e C é a concentração da solução de eletrólito redox ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) (DROZDOV, KOCHNEV, DOBROVOLSKY, POPELO, RUMYANTSEVA, 2013). Posteriormente o fator de rugosidade (ρ) foi calculado através da razão entre as áreas eletroativas e geométricas dos eletrodos (BARD, FAULKNER 2000). A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para esses parâmetros.

Tabela 3. Parametros calculados através dos dados obtidos com os experimentos eletroquímicos para os diferentes eletrodos modificados.

Eletrodo	R_{ct}/Ω	$A_{\text{eletroativa}}/\text{cm}^2 (10^{-7})$	$K^0/(10^{-3} \text{cms}^{-1})$	$A_{\text{geométrica}} (\text{cm}^2)$	$\rho (10^{-7})$
Branco	169,34	1,38313945	11,362611	0,1963	7,046049159
3 μg	907,11	2,361049427	1,242620893	0,1963	12,02776071
6 μg	146,40	2,602126502	6,98609042	0,1963	13,25586603
10 μg	32,35	2,65973029	30,930846	0,1963	13,54931375
12 μg	147,22	2,953719908	6,120227437	0,1963	15,04696846
15 μg	377,50	1,278377623	5,51477209	0,1963	6,512366903

Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

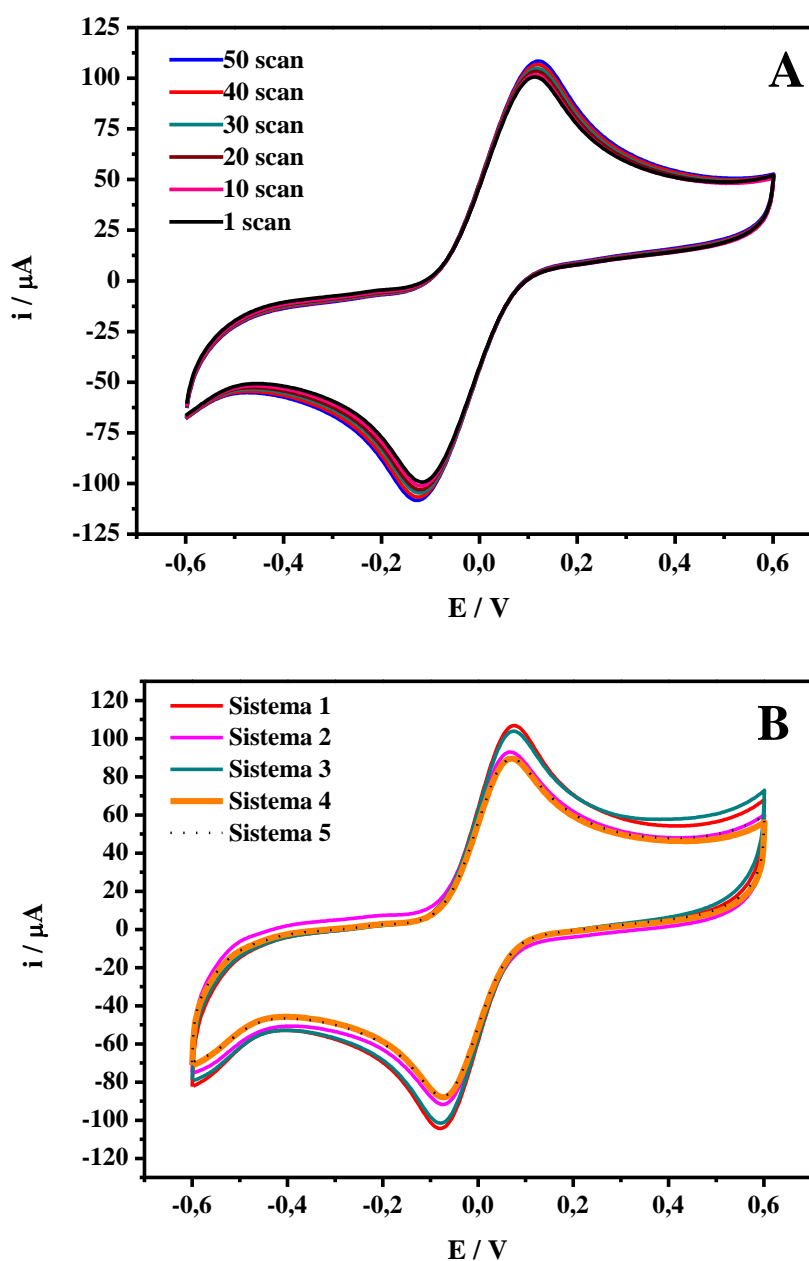
Com base nos resultados obtidos o eletrodo modificado com 10 μg de CdSe/CdS apresentou o menor valor de resistividade, as maiores correntes de pico referentes ao par redox utilizado, a segunda maior área eletroativa e o maior valor de k^0 entre todos os eletrodos de trabalhos analisados; sendo assim, esta é a melhor modificação a ser utilizada no eletrodo de trabalho para posteriormente dar uma aplicação analítica.

5.5. ESTABILIDADE DO MICRODISPOSITIVO

A repetibilidade do dispositivo eletroquímico com eletrodo de trabalho modificado com 10 μg foi analisada através da realização de 50 ciclos voltamétricos consecutivos. As respostas eletroquímicas apresentaram variação do desvio padrão relativo de 2,85% para o pico anódico e 2,46% para os potenciais de pico anódicos. A reprodutibilidade foi analisada

usando cinco microdispositivos/microsistemas de eletrodos modificados com 10 μg independentes. Voltametrias cíclicas foram realizados e os dados eletroquímicas foram comparados um a um entre si para verificar sua precisão/variação. Os valores obtidos de desvio padrão relativo para as correntes de pico anódico foi de 9,03% e para os potenciais de pico anódico foi de 4,29%. Tais resultados sugerem boa estabilidade para o microdispositivo.

Figura 47. Imagem A: ciclos voltamétricos consecutivos obtidos com a voltametria cíclica. Imagem B: voltamogramas cíclicos registrados usando cinco sistemas independentes compostos pelo eletrodo de trabalho modificado com 10 μg de CdSe/CdS. As medições foram registradas em um meio contendo 1 mM cada de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução de KCl 0,5 M.

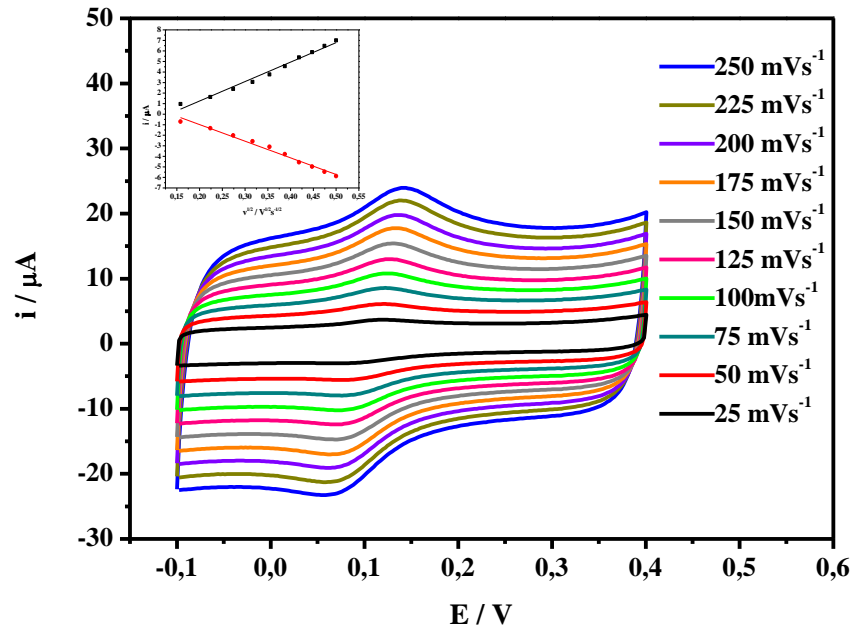


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

5.6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA DOPAMINA

Posteriormente buscou-se dar ao microdispositivo uma aplicação analítica, sendo estabelecido a determinação da dopamina em amostras padrões. A figura 48 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para a dopamina usando uma amostra padrão em diferentes taxas de varredura com o eletrodo de trabalho modificado com 10 μg de CdSe/CdS. A dopamina apresentou atividade eletroquímica frente ao microdispositivo e mostrou um perfil eletroquímico mecanístico bem definido, mostrando a reversibilidade bem pronunciada do sistema eletroquímico. O comportamento eletroquímico da dopamina foi analisado em velocidades de varredura de 25 a 250 mVs^{-1} (pico catódico variando de $E_{\text{pc}} +0,11\text{V}$ em 25 mVs^{-1} indo até $E_{\text{pc}} +0,14\text{V}$ em 250 mVs^{-1} ; já o pico anódico variou de $E_{\text{pa}} +0,10\text{V}$ em 25 mVs^{-1} até $E_{\text{pa}} +0,07\text{V}$ em 250 mVs^{-1}), a corrente de pico aumenta paralelamente ao aumento da velocidade; e o gráfico de I_{pa} vs $v^{1/2}$ apresenta uma relação linear na faixa de 25 a 250 mVs^{-1} , tal fato indica que o processo eletroquímico é controlado predominantemente pelo transporte de massa de difusão (BARD, FAULKNER 2000); tal fato é corroborado anteriormente na literatura de acordo com trabalhos que descrevem o comportamento eletroquímico da dopamina (KHAN, BROWNSON, RANDVIIR, SMITH, CRAIG, BANKS, 2016).

Figura 48. Voltamogramas cíclicos de 10 μM de tampão fosfato 0,05 M (pH = 7,0) registrados com o eletrodo de trabalho modificado com 10 μg de CdSe/CdS em diferentes taxas de varredura. A inserção mostra os gráficos da corrente de pico versus a raiz quadrada da taxa de varredura para todos os picos voltamétricos observados.

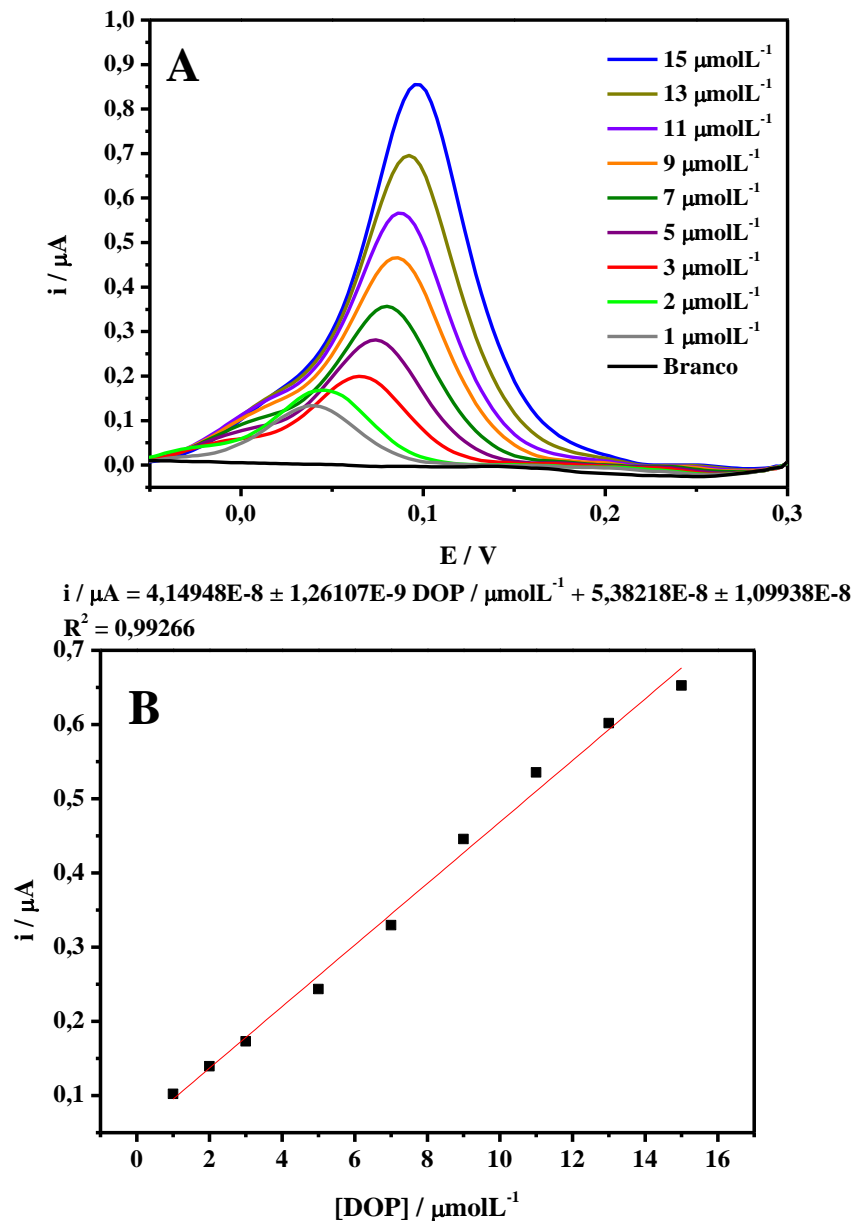


Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

5.7. APLICAÇÃO ANALÍTICA

Certa feita, prosseguiu-se com o andamento do estudo realizando-se as análises eletroanalíticas; para tal utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial no microdispositivo com 10 μg de CdSe/CdS depositado sobre a superfície do eletrodo de trabalho. A curva de calibração foi construída com o objetivo de estimar a faixa de concentração linear e os limites de detecção do microdispositivo. A Figura 49A mostra a dependência das correntes de pico e da concentração. O intervalo de concentração da dopamina analisada foi de 1 μmolL^{-1} a 15 μmolL^{-1} , a dopamina demonstrou uma correlação entre a concentração e a corrente de pico obtendo-se a seguinte curva de calibração $I_{pa} / \mu\text{A} = 4,14948\text{E-}8 \pm 1,26107\text{E-}9 [\text{DOP}]/\mu\text{molL}^{-1} + 5,38218\text{E-}8 \pm 1,09938\text{E-}8$ e um coeficiente de correlação de 0,99266.

Figura 49. Imagem A: Voltamogramas obtidos com a técnica de voltametria de pulso diferencial da dopamina em diferentes níveis de concentração. Imagem B: curvas analíticas de DOP.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Determinou-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) de maneira análoga ao descrito anteriormente na página 70 (MENESES et al. 2014). Fez-se os cálculos com a curva de calibração para as correntes de voltametria de pulso diferencial. Obteve-se os valores de 0,0911 μmolL^{-1} e 0,3039 μmolL^{-1} para o limite de detecção e limite de quantificação respectivamente.

Com o intuito de demonstrar a eficiência analítica do microdispositivo aqui neste trabalho proposto, os resultados obtidos foram comparados com trabalhos anteriormente descritos na literatura; e ao comparar-se o presente trabalho com tais trabalhos relatados na literatura pode-se observar que este trabalho apresentou-se mais vantajoso, tabela 3 o que torna esse microdispositivo bastante interessante, não obstante as outras metodologias mostraram-se mais complexas de serem executadas (MA, CHAO, WANG, 2012; FAYEMIA et al. 2018; KIM et al. 2018; ZABLOCKA, WYSOCKA-ZOLOPA, WINKLER, 2019).

Tabela 4. Comparação entre o desempenho analítico do microdispositivo desenvolvido e alguns sensores eletroquímicos recentemente reportados para a determinação da dopamina.

Eletrodo	Técnica Eletroquímica	LD / μmolL^{-1}	Linear Range / μmolL^{-1}	Referência	Ano
Grafeno - nano-grafeno	VC	0,5000	2,5 - 100	MA X., CHAO M., WANG, Z.	2012
ECG/PANI-Fe ₃ O ₄ ^b	VPD	0,0176	0,2 – 2,4	FAYEMIA, O. E.; ADEKUNLEA, A. S.; SWAMYD, B. E. K.; EBENSO, E. E.	2018
CAuNE ^c	Amperometria	5,8300	1 - 100	KIM, D. S.; KANG, E. S.; BAEK, S.; CHOO, S. S.; CHUNG, Y. H.; LEE, D.; MIN, J.; KIM, T. H.	2018
PPy-MCM-48/Au eletrodo ^d	VOQ	0,7000	2 - 250	ZABLOCKA, I.; WYSOCKA-ZOLOPA, M.; WINKLER, K.	2019
Carbono-CdSe/CdS	VPD	0,0911	1 - 15	Presente trabalho	-

^bCarbono vítreo-polianilina- Fe₃O₄

^cNano eletrodo de ouro cilíndrico

^dEletrodo de ouro-polipirrole-sílica molecular mesoporosa (MCM-48)

6. CONCLUSÕES

Ficou comprovado, tanto por técnicas eletroquímicas como por técnicas espectroscópicas, que tanto o sistema Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH / quanto o sistema Aminotiol / CdSe/CdS / β -CDSH / apresentaram boas respostas de interação, ficando evidente que há o encapsulamento de ácido úrico e dopamina em β -CDSH. Houve uma correlação nas respostas de todas as técnicas utilizadas. Ficando a ideia de que ao variar o QD pode-se obter respostas melhores, bem como que ao variar-se também o grupamento ligado diretamente ao QD pode-se obter respostas melhores.

Conseguiu-se caracterizar o sistema 1 por voltametria cíclica. Conseguiu-se quantificar o ácido úrico no sistema 1 pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Na voltametria cíclica analisou-se os picos de corrente nas concentrações de $7 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico e na voltametria de pulso diferencial analisou-se os picos de corrente nas concentrações entre $10 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico, posteriormente calculou-se o valor da constante de formação (K_F) do sistema 1; que foi igual a $4,14 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$.

Posteriormente quantificou-se o ácido úrico no sistema 2 pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Na voltametria cíclica analisou-se os picos de corrente nas concentrações de $5 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico e na voltametria de pulso diferencial analisou-se os picos de corrente nas concentrações entre $5 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico, logo depois calculou-se o valor da constante de formação (K_F) do sistema 2 foi igual a $1,74 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}$.

Quantificou-se a dopamina no sistema 1 pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Na voltametria cíclica analisou-se os picos de corrente nas concentrações de $3 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de dopamina e na voltametria de pulso diferencial analisou-se os picos de corrente nas concentrações entre $3 \mu\text{molL}^{-1}$ e $200 \mu\text{molL}^{-1}$ de dopamina, o valor obtido da constante de formação (K_F) do sistema 1 foi igual a $3,20 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$.

Então, quantificou-se o ácido úrico no sistema 2 pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Na voltametria cíclica analisou-se os picos de corrente nas concentrações de $5 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de dopamina e na voltametria de pulso diferencial analisou-se os picos de corrente nas concentrações entre $20 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de dopamina; o valor da constante de formação (K_F) do sistema 2 foi igual a $8,27 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$

Finalizada a parte eletroquímica iniciou-se os estudos espectroscópicos e foi obtido uma ótima correlação com as análises de espectroscopia de UV-Vis, pois para os 2 analitos houve uma melhora na intensidade de absorbância. Para o ácido úrico houve um deslocamento de uma das bandas de absorção de 234 para 233 nm e um deslocamento de 292 para 290 nm, houve um aumento de 0,0678 U.A. para 0,2014 U.A. na primeira banda e um aumento de 0,0861 para 0,1750 U.A. na segunda banda na ausência e presença respectivamente de CdSe/CdS. Para a dopamina não houve um deslocamento de uma das bandas de absorção; tanto na presença quanto na ausência de CdSe/CdS a banda apareceu em 281 nm, houve aumento intensidade de 1,0388 U.A. para 1,2627 U.A. na ausência e presença respectivamente de CdSe/CdS.

Desenvolveu-se o microdispositivo em base de papel modificado com o *quantum dot* CdSe/CdS utilizando 10 µg. Os eletrodos auxiliar, referência e trabalho foram integrados ao microdispositivo de papel através da deposição de tinta de carbono; o eletrodo de trabalho foi modificado com CdSe/CdS. O microdispositivo apresentou uma boa estabilidade, pois os valores obtidos de desvio padrão relativo para as correntes de pico anódico foi de 2,85% e para os potenciais de pico anódico foi de 2,46% para a repetibilidade; já para a reprodutibilidade as respostas eletroquímicas apresentaram variação do desvio padrão relativo de 9,03% para o pico anódico e 4,29% para os potenciais de pico anódicos. Quando comparados a trabalhos anteriores este estudo mostrou-se mais vantajoso. O microdispositivo desenvolvido/demonstrado neste trabalho abre novas possibilidades para a utilização de dispositivos fabricados em papel para utilização eletroquímica e eletroanalítica, oferece também vantagens como o consumo relativamente reduzido de reagentes e geração mínima de resíduos.

7. PERSPECTIVAS DE NOVOS TRABALHOS

- Desenvolvimento de monocamadas automontadas na superfície do eletrodo de trabalho dos microdispositivos.
- Desenvolvimento de microdispositivos com dupla detecção.
- Desenvolvimentos de novas plataformas de microdispositivos de análises.

8. REFERÊNCIAS

- AMELIA, M.; LINCHENEAU, C.; SILVI, S.; CREDI, A. *Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots*. *Chemical Society Review*, v. 41, 5728–5743, 2012.
- AGUILERA-SIGALAT, J. ROCTON, S.; SANCHEZ-ROYO, J. F.; GALIAN, R. E.; PEREZ-PRIETO, J. *Highly fluorescent and photostable organic- and water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots capped with thiols*. *RSC Advances*, v.2, 1632–1638, 2012.
- AGUILERA-SIGALAT, J.; PAIS, V. F., DOMENECH-CARBO, A.; PISCHEL, U.; GALIAN, R. E.; PEREZ-PRIETO, J. *Unconventional Fluorescence Quenching in Naphthalimide-Capped CdSe/ZnS Nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry C*, v.117, 7365-7375, 2013.
- ALSHALFOUH, A.; OEZASLAN, M.; DOSCHE, C.; WITTSTOCK, G. *Electrochemistry of CdSe Quantum Dots Studied by Single Molecule Spectroscopy*. *ChemElectroChem*. v. 6, 1884 –1893, 2019.
- BAIG, N.; SALEH, T. A. *Electrodes modified with 3D graphene composites: a review on methods for preparation, properties and sensing applications*. *Microchimica Acta*, v. 185: 283, 2018.
- BARD A. J., FAULKNER L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 4. ed. New Jersey: Wiley, 2000.
- BORISOVA, B., SÁNCHEZ, A., JIMENEZ-FALCAO, S., MARTIN, M., SALAZAR, P., SALAZAR, P., PARRADO, C., PINGARRÓN, J. M., VILLALONGA, R. *Reduced graphene oxide-carboxymethylcellulose layered with platinum nanoparticles/PAMAM dendrimer/magnetic nanoparticles hybrids. Application to the preparation of enzyme electrochemical biosensors*. *Sensors and Actuators B*, v. 232, 84 – 90, 2016.
- BOUZITION, M.; DRIDI, C.; MLIKA, R.; CHAABANE, R. B.; OUADA, H. B.; JABBALLAH, N.; GAM, H.; MAJDOUB, M. *Electrical and sensing properties of partially benzylated -cyclodextrin: Effect of benzyl chain length*. *Sensors and Actuators B*, v. 126, 91 – 96, 2007.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*. Oxford University Press, 1996, v. 5.
- BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 1.
- CAVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. *Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis*. *Quim. Nova*, v. 29, No. 4, 796 - 804, 2006.
- CATE, D. M., NOBLITT, S. D., VOLCKENS, J. HENRY, C. S. *Multiplexed paper analytical device for quantification of metals using distance-based detection*. *Lab on a Chip*, v. 15, 2808–2818, 2015.
- CIVIT, L.; NASSEF H. M.; FRAGOSO A.; O’SULLIVAN, C. K. *Amperometric Determination of Ascorbic Acid in Real Samples Using a Disposable Screen-Printed*

Electrode Modified with Electrografted o-Aminophenol Film. Journal of Agricultural and Food Chemistry v.56, 10452–10455, 2008.

CHANNON, R. B., YANG, Y., FEIBELMAN, K. M., GEISS, B. J., DANDY, D. S., HENRY, C. S. *Development of an Electrochemical Paper-Based Analytical Device for Trace Detection of Virus Particles. Analytical Chemistry*, v. 90, 7777 - 7783, 2018.

CHEN, M.; LI, H. Separation of Anodic Peaks of Ascorbic Acid and Dopamine at 4-Hydroxy-2-mercapto-6-methylpyrimidine Modified Gold Electrode. *Electroanalysis*, v. 10, 1998.

CHEN, X. JIN, Q.; WU, L.; TUNG, C.; TANG, X. *Synthesis and Unique Photoluminescence Properties of Nitrogen-Rich Quantum Dots and Their Applications. Angewandte Chemie*, v. 126, 12750 –12755, 2014.

CHIANG, T. Y.; LIN, C. H. *A microfluidic chip for ammonium sensing incorporating ion-selective membranes formed by surface tension forces. Journal of the Royal Society of Chemistry*, v. 4, 379–385, 2014.

CHOI, S. W.; JANGA, J. H.; KANG, Y. G.; LEE, C. J.; KIM, J. H. *Characterization of self assembled thiolated β -cyclodextrin and tolane thioacetate mixed monolayer. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 31 257–258, 2005.

COLTRO, W. K. T.; SILVA, J. A. F.; CARRILHO, E. *Rapid prototyping of polymeric electrophoresis microchips with integrated copper electrodes for contactless conductivity detection. Analytical Methods*, v. 3, 168–172, 2005.

DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S.; KUBOTA, L. T. *Electrochemical properties of self-assembled monolayer based on mono-(6-deoxy-6-mercapto)- β -cyclodextrin toward controlled molecular recognition. Electrochimica Acta*, v. 53, 1945–1953, 2007.

DING, S.; CHANG, B. W.; WU, C. C.; LAI, M. F.; CHANG, H. C. *Impedance spectral studies of self-assembly of alkanethiols with diferente chain lengths using different immobilization strategies on Au electrodes. Analytica Chimica Acta*, v. 554, 43 – 51, 2005.

DRADRACH, K.; S. BARTKIEWICZ, S.; MINIEWICZ, A. *Electrooptical properties of hybrid liquid crystalline systems containing CdSe quantum dots. Applied Physics Letters*, v. 105, 231903, 2014.

DROZDOV, K. A. KOCHNEV, V. I.; DOBROVOLSKY, A. A.; POPELO, A. V. RUMYANTSEVA, M. N. *Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots. Applied Physics Letters*, v. 103, 133115, 2013.

DU, D.; DING, J.; TAO, Y.; LI, H.; CHEN, X. *CdTe nanocrystal-based electrochemical biosensor for the recognition of neutravidin by anodic stripping voltammetry at electrodeposited bismuth film. Biosensors and Bioelectronics*, v. 24: 863–868, 2008.

ENSIFA, A. A.; TAEI, M.; KHAYAMIAN, T.; ARABZADEH, A. *Highly selective determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly(sulfonazo III) modified glassy carbon electrode. Sensors and Actuators B*, v.147, 213–221, 2010.

FAYEMIA, O. E.; ADEKUNLEA, A. S.; SWAMYD, B. E. K.; EBENSO, E. E. *Electrochemical sensor for the detection of dopamine in real samples using polyaniline/NiO*,

ZnO, and Fe₃O₄ nanocomposites on glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* v. 818, 236 – 249, 2018.

FENG, J. J.; GUO, H.; LI, Y. F.; WANG, Y. H.; CHEN, W. Y.; WANG, A. J. *Single Molecular Functionalized Gold Nanoparticles for Hydrogen Bonding Recognition and Colorimetric Detection of Dopamine with High Sensitivity and Selectivity. ACS Applied Materials and Interfaces* v. 5, 1226-1231, 2013.

FENG, Q. M.; CAI, M.; SHI, C. G.; BAO, N.; GU H. Y. *Integrated paper-based electroanalytical devices for determination of dopamine extracted from striatum of rat. Sensors and Actuators B: v. 209, 870–876, 2015.*

FERREIRA, F. R. **Estudo do encapsulamento de compostos antioxidantes em β-ciclodextrina por métodos eletroquímicos e espectroscópicos.** 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS GERAIS E POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM CATÁLISE. *Química Nova*, v. 32, No. 7, 1860 - 1870, 2009.

FRANÇA, C. C. L. 2016. 69 f. **Desenvolvimento de plataforma funcionalizada com CdSe/CdS: associando quantum dots com eletroquímica.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

FRANÇA, C. C. L.; TERTO, E. G. S.; DIAS-VERMELHO, M. V.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O.; ABREU, F. C. *The electrochemical behavior of core-shell CdSe/CdS magic-sized quantum dots linked to cyclodextrin for studies of the encapsulation of bioactive compounds. Journal of Solid State Electrochemistry* v. 20, 2533–2540, 2016.

GABRIEL, E. F. M.; LUCCA, B. G.; DUARTE, G. R. M.; COLTRO, W. K. T. *Recent advances in toner-based microfluidic devices for bioanalytical applications. Analytical Methods* v. 10, 2952 – 2962, 2018.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HUANG, Q.; ZHANG, H.; HU, S.; LI, F.; WENG, W.; CHEN, J.; Qingxiang WANG, Q.; HE, Y.; ZHANG, W.; BAO, X. *A sensitive and reliable dopamine biosensor was developed based on the Au@carbon dots–chitosan composite film. Biosensors and Bioelectronics*, v. 52, 277–280, 2014.

JAINN, R.; SHARMA, S. *Glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes sensor for the quantification of antihistamine drug pheniramine in solubilized systems. Journal of Pharmaceutical Analysis*, v. 2 (1), 56 – 61, 2012.

JIANG, L.; NELSON, G. W.; ABDA, J.; FOORD, J. S. *Novel Modifications to Carbon-Based Electrodes to Improve the Electrochemical Detection of Dopamine. ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, 28338-28348, 2016.

JUNIOR, W. P. **Eletrodos quimicamente modificados a partir de nanotubos de carbono e nitroanilinas e sua aplicação na determinação de antioxidantes de importância**

biológica. 2016, 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

KHAN, A. F.; BROWNSON, D. A. C.; RANDVIIR, E. P.; SMITH, G. C.; CRAIG E. BANKS, C. E. 2D Hexagonal Boron Nitride (2D-hBN) Explored for the Electrochemical Sensing of Dopamine. *Analytical Chemistry*, v. 88, 9729-9737, 2016.

KIM, D. S.; KANG, E. S.; BAEK, S.; CHOO, S. S.; CHUNG, Y. H.; LEE, D.; MIN, J.; KIM, T. H. *Electrochemical detection of dopamine using periodic cylindrical gold nanoelectrode arrays*. *Scientific Reports*, v. 8,14049, 2018.

LEI, K. F., YANG, S.I., TSAI, S. W., HSU, H. T. *Paper-based microfluidic sensing device for label-free immunoassay demonstrated by biotin-avidin binding interaction*. *Talanta*, v. 134, 264 – 270, 2015.

LI, Z., LI, F., HU, J., WEE, W. H., HAN, Y. L., PINGGUAN-MURPHY, B., LU, T. J., XU, F. *Direct writing electrodes using a ball pen for paper-based point-of-care testing*. *Analyst*, v. 140, 5526, 2015.

LIU, H., LI, G., SUN, X., HE, Y., SUN, S. MA, H. *Microfluidic generation of uniform quantum dot-encoded microbeads by gelation of alginate*. *Real Society of Chemistry Advanced*, v. 5, 62706 – 62712, 2015.

LUO, L., LI, X., CROOKS, R. M. *Low-Voltage Origami-Paper-Based Electrophoretic Device for Rapid Protein Separation*. *Analytical Chemistry*, v. 86, 12390 – 12397, 2014.

MA X., CHAO M., WANG, Z. *Electrochemical detection of dopamine in the presence of epinephrine, uric acid and ascorbic acid using a graphene-modified electrode*. *Analytical Methods* v. 4, 1687 – 1692, 2012.

MA, C.; ZHAO, X., HARRIS, M. M.; LIU, J.; WANG, K. X.; CHEN, J. S. *Uric Acid as an Electrochemically Active Compound for Sodium-Ion Batteries: Stepwise Na⁺-Storage Mechanisms of π -Conjugation and Stabilized Carbon Anion*. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, 33934-33940, 2017.

MAEDA, Y.; FUKUDA, T.; YAMAMOTO, H.; KITANO, H. *Regio- and Stereoselective Complexation by a Self-Assembled Monolayer of Thiolated Cyclodextrin on a Gold Electrode*. *Langmuir*, v. 13, No. 16, 4187 – 4189, 1997.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. *OS NANOMATERIAIS E A DESCOBERTA DE NOVOS MUNDOS NA BANCADA DO QUÍMICO*. *Química Nova*, v. 35, No. 7, 1434 - 1446, 2012.

MAZLOUM-ARDAKANI, M.; AGHAEI, R.; ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; MOADDELI, A. *Fabrication of modified glassy carbon electrode using graphene quantum dot, gold nanoparticles and 4-(((4-mercaptophenyl)imino)methyl) benzene-1,2-diol by self-assembly method and investigation of their electrocatalytic activities*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 738, 113 – 122, 2015.

MEDINA-SANCHEZ, M.; MISERERE, S.; MORALES-NARVÁEZ, E.; MERKOÇI, A. *On-chip magneto-immunoassay for Alzheimer's biomarker electrochemical detection by using quantum dots as labels*. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 54, 279-284, 2014.

- MENESES, D.; GUNASEKARA, D. B.; PICHETSURNTHORN, P.; SILVA, J. A. F.; ABREU, F. C.; LUNTE, S. M. *Evaluation of in-channel amperometric detection using a dual-channel microchip electrophoresis device and a two-electrode potentiostat for reverse polarity separations. **Electrophoresis***, v. 36, 44 – 448, 2014.
- MUHAMMAD, A.; HAJIAN, R.; YUSOF, N. A.; SHAMS, N.; ABDULLAH, J.; WOJD, P. M.; GARMESTANI, H. *A screen printed carbon electrode modified with carbon nanotubes and gold nanoparticles as a sensitive electrochemical sensor for determination of thiamphenicol residue in milk. **RSC Adv.***, v. 8, 2714, 2018.
- NIE, B. LI, R., BRANDTB, J. D., PAN, T. *Microfluidic tactile sensors for three-dimensional contact force measurements. **Lab on a Chip***, v.14, 4344 – 4353, 2014.
- NOH, H. B.; REVIN, S. B.; SHIM, Y. B. *Voltammetric analysis of anti-arthritis drug, ascorbic acid, tyrosine, and uric acid using a graphene decorated-functionalized conductive polymer electrode. **Electrochimica Acta***, v. 139, 315–322, 2014.
- NOSRATI, R., GONG, M. M., GABRIEL, M. C. S., PEDRAZA, C. E., ZINI, A., SINTON, D. *Paper-Based Quantification of Male Fertility Potential. **Clinical Chemistry***, v. 62:3, 458 – 465, 2016.
- OH, M. H., LEE, N., KIM, H., PARK, P. S., PIAO, Y., LEE, J., JUN, S. W., MOON, W. K., CHOI, S. H., HYEON, T. *Large-Scale Synthesis of Bioinert Tantalum Oxide Nanoparticles for X-ray Computed Tomography Imaging and Bimodal Image-Guided Sentinel Lymph Node Mapping. **Journal of the American Chemical Society***, v. 133, 5508 – 5515, 2011.
- PACHECO, W. F. SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. *Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química***, v. 5, n. 4, 516 - 537, 2013.
- PALANIAPPAN, K.; XUE, C.; ARUMUGAM, G.; HACKNEY, S. A.; LIU, J. *Water-Soluble, Cyclodextrin-Modified CdSe-CdS Core-Shell Structured Quantum Dots. **Chemistry Materials***, v. 18, N. 5, 2006.
- PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. *Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova***, v. 25, n. 6, 1012-1021, 2002.
- PETRONI, J.M.; LUCCA, B.G.; JÚNIOR, L.C.S.; ALVES, D.C.B.; FERREIRA, V.S. *Paper-based Electrochemical Devices Coupled to External Graphene-Cu Nanoparticles Modified Solid Electrode through Meniscus Configuration and their Use in Biological. Analysis. **Electroanalysis***, v. 29, 2628 – 2637, 2017.
- PHANSI, P., SUMANTAKUL, S., WONGPAKDEE, T., FUKANA, N., RATANAWIMARNWONG, N., SITANURAK, J., NACAPRICHA, D. *Membraneless Gas-Separation Microfluidic Paper-Based Analytical Devices for Direct Quantitation of Volatile and Nonvolatile Compounds. **Analytical Chemistry***, v. 88, 8749 – 8756, 2016.
- PINWATTANA, K. WANG, J; LIN, C.T.; WU, H.; DU, D.; LIN, Y.; Chailapakul, O. *CdSe/ZnS quantum dots based electrochemical immunoassay for the detection of phosphorylated bovine serum albumin. **Biosensors and Bioelectronics***, v. 26: 1109 –1113, 2010.
- POURNARA, A. D.; TARLAS, G. D.; PAPAEFSTATHIOU, G. S.; MANOS, M. J. *Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic*

analytes via voltammetric techniques: a critical review. *Inorganic Chemistry Frontiers* v. 6, 3440 – 3455, 2019.

RAO H.; et al. *Gold Nanoparticle/Chitosan@N,S Co-doped Multiwalled Carbon Nanotubes Sensor: Fabrication, Characterization, and Electrochemical Detection of Catechol and Nitrite*. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, 10926-10939, 2017.

RADI, A. E. *Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Pharmaceutical Analysis*. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v. 13, 728 – 752, 2010.

RUECHA, N., RODTHONGKUM, CATE, D. M., VOLCKENS, J., CHAILAPAKUL, O., HENRY, C. S. *Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II)*. *Analytica Chimica Acta*, v. 874, 40 – 48, 2015.

RUNGSAWANG, T.; PUNRAT, E.; ADKINS, J.; HENRY, C.; CHAILAPAKUL, O. *Development of Electrochemical Paper-based Glucose Sensor Using Cellulose-4-aminophenylboronic Acid-modified Screen-printed Carbon Electrode*. *Electroanalysis* v. 28, 462 – 468, 2016.

SANTOS, D. M. **MICROSSISTEMAS ELETROFORÉTICOS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS DE DUPLO CANAL COM DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA**. 2014. 22 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SEGATO, T. P. **Avanços no processo de fabricação de microdispositivos analíticos e em seu acoplamento com a detecção condutimétrica sem contato**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHAFIEE, H., ASGHAR, W., INCI, F., YUKSEKKAYA, M., JAHANGIR, M., ZHANG, M. H., DURMUS, N. G., GURKAN, U. A., KURITZKES, D. R., DEMIRCI, U. *Paper and Flexible Substrates as Materials for Biosensing Platforms to Detect Multiple Biotargets*. *Scientific Reports*, v. 5: 8719.

SHEN, Y.; SHAOPU, L.; WANG, L.; YIN, P.; HE, Y. *Characterization of the interaction of a mono-6-thio- β -cyclodextrin-capped CdTe quantum dots–methylene blue/methylene green system with herring sperm DNA using a spectroscopic approach*. *Luminescence*, v.29, 884–892, 2014.

SHRIVER, D. F.; ATKINS P. *Química Inorgânica*. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SIARA, L. R.; LIMA, F.; CARDOSO, C. A. L., ARRUDA G. J. *Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water*. *Electrochimica Acta*, v. 151, 609–618, 2015.

SILVA, A. C. A.; SILVA, M. J. B.; LUZ, F. A. C.; SILVA, D. P.; DEUS, S. L. V.; DANTAS, N. O. *Controlling the Cytotoxicity of CdSe Magic-Sized Quantum Dots as a Function of Surface Defect Density*. *Nano Letters*, v. 14, 5452–5457, 2014.

SILVA, A. C. A.; NETO, E. S. F.; SILVA, S. W.; PAULO C. MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. *Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core–Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route*. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, 1904–1914, 2013.

SILVA, A. C. A. *et al.* Highly stable luminescence of CdSe magic-sized quantum dots in HeLa cells. *Sensors and Actuators B*, v. 191, 108 – 114, 2013.

SILVA, F. O., VIOL, L. C. S., FERREIRA, D. L., ALVES, J. L. A., SCHIAVON, A. O ESTADO DA ARTE DA SÍNTESE DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS COLOIDAIIS. *Química Nova*, v. 33, No. 9, 1933 - 1939, 2010

SILVERTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SPUDEIT, D. A.; DOLZAN, M. D.; MICKE, G. A. *Conceitos básicos em eletroforese capilar*. *Scientia Chromatographica*, v. 4, 287-297, 2012.

SUN, C. L.; *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of a CoreShell MWCNT/GONR Heterostructure for the Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *ACS Nano*, v. 5, N. 10, 7788-7795, 2011.

TEYMOURIAN, H.; SALIMI, A.; KHEZRIAN, S. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*. v.49 1–8, 2013.

VASUDEVAN, D.; GADDAM, R. R.; TRINCHI, A.; COLE, I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 636, 395 – 404, 2015.

WANG, Y. The electrochemistry of uric acid at a gold electrode modified with L-cysteine, and its application to sensing uric urine. *Microchim Acta*, v. 172, 419 – 424, 2011.

WANG, T.; ZHANG, S.; MAO, C.; SONG, J.; NIU, H.; JIN, B.; TIAN, Y. Enhanced electrochemiluminescence of CdSe quantum dots composited with graphene oxide and chitosan for sensitive sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 31, 369 – 375, 2012.

WANG, Y. Q., YE, C., ZHU, Z. H., HU, Y. Z. Cadmium telluride quantum dots as pH-sensitive probes for tiopronin determination. *Analytica Chimica Acta*, v. 610, 50 – 56, 2008.

WEI, D.; *et al.* Catalytic Mechanisms for Cofactor-Free Oxidase-Catalyzed Reactions: Reaction Pathways of Uricase-Catalyzed Oxidation and Hydration of Uric Acid. *ACS Catalysis*, v. 7, 4623-4636, 2017.

WU, D., CHEN, Z. ZnS quantum dots as pH probes for study of enzyme reaction kinetics. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 51, 47 – 52, 2012.

YANG, M.; WANG, Y; WANG, H. b-cyclodextrin functionalized CdTe quantum dots for electrochemiluminescent detection of benzo[a]pyrene. *Electrochimica Acta*, v.169, 7–12, 2015.

YANG, Y; NOVIANA, E; NGUYEN, M. P.; GEISS, B. J.; DANDY, D. S.; HENRY, C.S. Paper-Based Microfluidic Devices: Emerging Themes and Applications. *Analytical Chemistry*, v. 89. 71 – 91, 2017.

XIANG, X.; ZHANG, Z.; SHIC, J.; HUANG J. F. *Paper-based analytical device with colorimetric assay application to the determination of phenolic acids and recognition of Fe³⁺*. **Royal Society of Chemistry Advanced** v. 5, 2615 – 2619, 2015.

XUE, C.; HAN, Q.; WANG, Y.; WU, J.; WEN, T.; WANG, R.; HONG, J.; ZHOU, X.; JIANG, H. *Amperometric detection of dopamine in human serum by electrochemical sensor based on gold nanoparticles doped molecularly imprinted polymers*. **Biosensors and Bioelectronics** v. 49, 199 – 203, 2013.

ZABLOCKA, I.; WYSOCKA-ZOLOPA, M.; WINKLER, K. *Electrochemical Detection of Dopamine at a Gold Electrode Modified with a Polypyrrole–Mesoporous Silica Molecular Sieves (MCM-48) Film*. **International Journal of Molecular Sciences** v. 20, 111, 2019.

ZHAO, M. X.; SU, H.; MAO, Z. W.; JI., L. N. *Synthesis, biocompatibility and luminescence properties of quantum dots conjugated with amino acid-functionalized β -cyclodextrin*. **Journal of Luminescence**, v.132, 16–22, 2012.

ZHAO, J.; TANG, L.; XIANG, J.; JI, R.; YUAN, J.; ZHAO, J.; YU, R.; TAI, Y.; SONG, L. *Chlorine doped graphene quantum dots: Preparation, properties, and photovoltaic detectors*. **Applied Physics Letters**, v. 105, 111116, 2014.

ZHAO, C., THUO, M. M., LIU, X. *A microfluidic paper-based electrochemical biosensor array for multiplexed detection of metabolic biomarkers*. **Scienc Technology of Advance Materials**. v. 14, 054402, 2013.

ZHAO, G.; WANG, H., LIU, G. *Recent Advances in Chemically Modified Electrodes, Microfabricated Devices and Injection Systems for the Electrochemical Detection of Heavy Metals: A review*. **International Journal Electrochemical Science**, v. 12, 8622 – 8641, 2017.

ZHANG, Z.; ZHOU, J.; LIU, Y.; TANG, J.; TANG, W. *Cyclodextrin capped CdTe quantum dots as versatile fluorescence sensors for nitrophenol isomers*. **Nanoscale**, v. 7, 19540 – 19546, 2015.

ZHANG, L., CAO, X., WANG, L., ZHAO, X., ZHANG, S., WANG, P. *Printed microwells with highly stable thin-film enzyme coatings for point-of-care multiplex bioassay of blood samples*. **Analyst**, v. 140, 4105 – 4113, 2015.

9. APÊNDICE

Figura A1. Microdispositivo montado para análise.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.