

Artigo

Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas Potencialidades

Monteiro, M. D. S.; Santos Júnior, J. C.; Sussuchi, E. M.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (5), 1145-1160. Data de publicação na Web: 24 de Julho de 2020<http://rvq.sbg.org.br>**Electrochemistry: Modified Electrodes and their Potentialities**

Abstract: Electrochemical sensors are analytical tools that offer great portability, ease automation, miniaturization capability, and low cost compared to other analytical techniques and methods. For those reasons, there is a growing search for these electrodes to obtain better analysis conditions. This advance is reflected in new patents and articles, which were intensified mainly with the arising of chemically modified electrodes and self-sufficient equipment. Besides, this study brings together and discusses the main aspects of electrochemical methods, the development of electrodes and their modifiers, as well as the perspectives for these electroanalytical tools.

Keywords: Sensors; Electroanalytical; CME.

Resumo

Os sensores eletroquímicos são ferramentas de análise que oferecem maior portabilidade, facilidade de automação, capacidade de miniaturização e baixo custo em relação a outras técnicas e métodos analíticos. Por essas razões, existe uma crescente busca pelo desenvolvimento desses eletrodos a fim de se obter melhores condições de análise. Esse avanço reflete em novas patentes e artigos que se intensificaram, principalmente com o surgimento dos eletrodos quimicamente modificados e equipamentos autossuficientes. Em suma, esse estudo reúne e discute aspectos fundamentais concernentes aos métodos eletroquímicos, o avanço no desenvolvimento dos eletrodos e seus modificantes, além das perspectivas para essas ferramentas eletroanalíticas.

Palavras-chave: Sensores; Eletroanalítica; EQM.

* Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, Campus São Cristóvão, CEP 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil.

 esmidori@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20200092](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092)

Eletroquímica: Eletrodos Modificados e suas Potencialidades

Michael Douglas S. Monteiro, José Carlos dos Santos Júnior, Eliana Midori Sussuchi* 

Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós Graduação de Química, Departamento de Química, Campus São Cristovão, CEP 49100-000, São Cristovão-SE, Brasil.

*esmidori@gmail.com; michaelquimica96@gmail.com

Recebido em 22 de Janeiro de 2020. Aceito para publicação em 9 de Julho de 2020.

1. Métodos Eletroquímicos
2. Eletrodos e Sensores Eletroquímicos
3. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)
4. Eletrodos impressos e “laboratório em um único chip” (*Lab-on-a-chip*)
5. Conclusão

1. Métodos Eletroquímicos

O termo “eletroquímica” foi designado em 1814 por George Fohn Singer, referindo-se aos processos químicos que geram ou são gerados através de corrente elétrica.¹ A eletroquímica se fundamenta nas reações de oxidação-redução, onde ocorrem as transferências de elétrons entre as espécies químicas. A espécie eletroativa atua de forma a oxidar ou reduzir em uma região de potencial aplicado, na qual a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons.²⁻⁵ Nos métodos eletroanalíticos, pode-se avaliar por exemplo, a concentração de analitos eletroativos, os mecanismos de reação, a partir de fatores como diferença de potencial, intensidade de corrente e acúmulo interfacial de carga.^{2,6,7} A rapidez nas detecções, a alta sensibilidade, a seletividade e o baixo custo das medidas eletroquímicas, refletem o vasto campo de suas aplicações e técnicas (Figura 1). As diversas aplicações podem ser encontradas em sistemas de biossensores,^{8,9}

investigações criminais (química forense),^{10,11} avaliação de parâmetros no meio ambiente,^{12,13} entre outras.¹⁴⁻¹⁹

A Figura 1 mostra a classificação dos métodos eletroanalíticos que envolvem processos que ocorrem na superfície do eletrodo (métodos interfaciais) ou no seio da solução (métodos não-interfaciais). Dentre os métodos não-interfaciais, a condutometria é uma técnica baseada na movimentação de ânions e cátions, onde a condutividade dessas espécies pode ser usada, por exemplo, para a previsão da composição iônica, como no caso de proteínas e peptídeos para aplicações em procedimentos analíticos. A titulação condutométrica permite analisar a variação da condutividade através da presença das espécies no meio; onde a vantagem sobre a titulação potenciométrica está na ausência de análises na região do ponto estequiométrico do processo estudado.²⁰

Nos métodos interfaciais, os processos dinâmicos e estáticos são classificados mediante a presença ou ausência de corrente elétrica no sistema eletroquímica.^{2,5,21,22} Dentre os métodos interfaciais

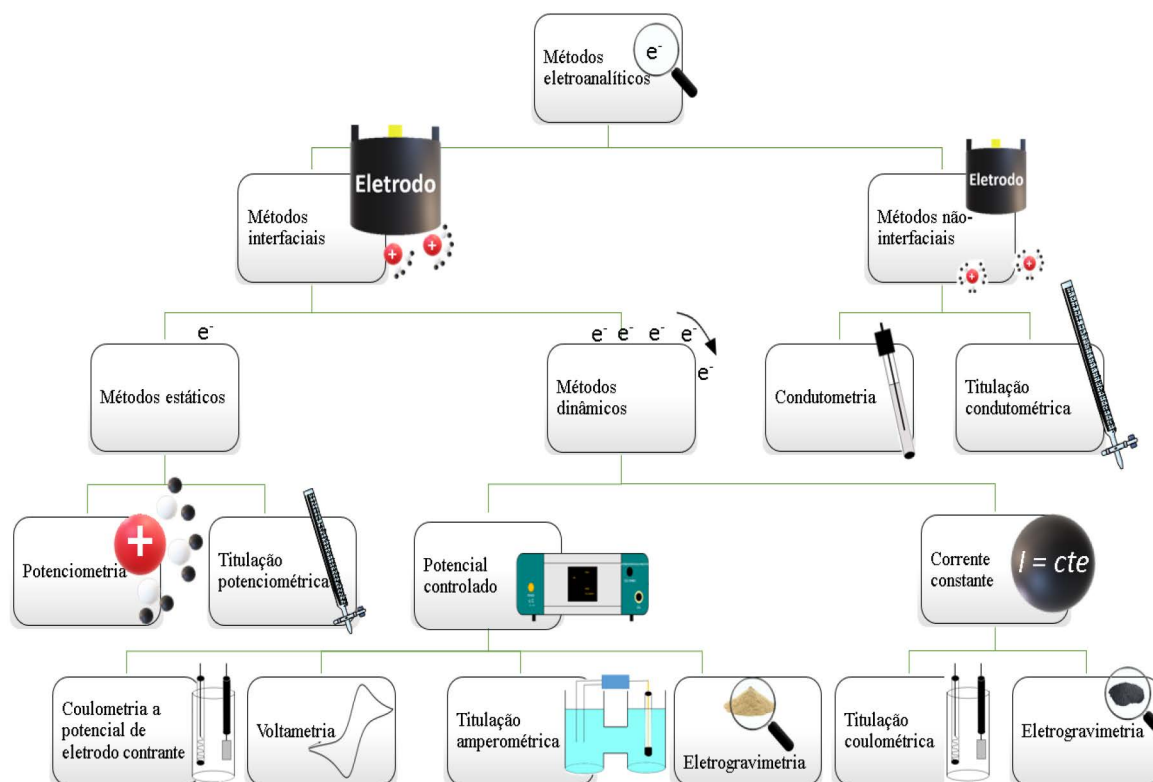


Figura 1. Classificação dos métodos eletroanalíticos mais comuns. *cte = constante; e- = elétron.
Fonte: Autoria própria

e estáticos, as técnicas potenciométricas baseiam-se na medição dos potenciais das espécies iônicas, que variam de acordo com a concentração da espécie eletroativa, utilizando um eletrodo como referência.^{2,23} Vários estudos utilizam sensores potenciométricos a base de dióxido de chumbo eletrodepositado sobre grafite para detecção de íons chumbo e sulfato,²⁴ determinação do teor de ácido glicólico em formulações dermocosméticas²⁵ e sensores baseados em nanopartículas de sulfato de prata em materiais de carbono para a detecção de ciano.²⁶

Como os métodos dinâmicos são aqueles que operam na presença de corrente elétrica, a coulometria mede o total de corrente elétrica em função do tempo, necessário para reagir com uma quantidade do analito.^{27,28} A técnica pode ser aplicada em estudos para determinação de α -tocoferol, rutina e ácido ascórbico em produtos farmacêuticos usando meio de surfactante,²⁹ em processos de corrosão³⁰, dentre outras aplicações. Outro método dinâmico é a eletrogravimetria que permite quantificar a massa da espécie eletroativa depositada sobre o eletrodo. Utilizada para determinar a capacidade de armazenamento de

carga de eletrodos à base de nanotubos de carbono (NTC),³¹ na produção de filmes de poli(vermelho neutro) (PVN) em meio salino aquoso para avaliar a oxidação de cobre em solução ácida.³² Em um outro estudo realizado, envolveu a elucidação dos mecanismos de troca iônica em supercapacitores utilizando eletrodos de nanofolhas de grafeno,³³ entretanto a técnica apresenta interferências devido ao aumento da resistividade da solução, proveniente dos altos potenciais de deposição das espécies eletroativas, do mecanismo de reação e de outros compostos presentes na solução que inviabilizaram a análise.^{27,34}

As técnicas voltamétricas investigam o processo de redução e oxidação das espécies eletroativas e suas concentrações no sistema. A quantificação é diretamente proporcional a quantidade transferida para o eletrodo e pela variação sistemática da corrente no sistema eletroquímica.^{2,4,23} Essas técnicas são aplicadas em estudos de microanálise de cristal de quartzo na oxidação de cobre em solução ácida em presença de íons cloreto,³⁵ na caracterização eletroquímica de novas ligas de brasagem à base de prata para aplicações odontológicas,³⁶ no desenvolvimento

de supercapacitores à base de eletrodos compósitos de óxido de grafeno/tetra(para-aminofenil)porfirina/Nylon,³⁷ além de outros estudos. Os diferentes tipos de técnicas geram sinais que são expressos em voltamogramas, que podem ser obtidos em função do potencial-tempo ou potencial-corrente, nas quais são registrados a magnitude da transferência de elétrons nos processos redox (Figura 2).^{2,23,38}

Através da técnica *voltametria de varredura linear* ou *cronoamperometria*, o potencial aplicado varia linearmente com o tempo. O processo de convecção das espécies é baixo, necessitando de uma pequena quantidade de solução e o potencial aplicado no eletrodo de trabalho pode ser utilizado em velocidades de varredura relativamente altas (até $1,0 \text{ V s}^{-1}$), porém não é uma técnica muito sensível.^{2,4,5,23,39}

A técnica de *voltametria de pulso diferencial* é caracterizada por possuir limites de detecção significativamente menores que os de voltametria de pulso normal, é baseada na aplicação de pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente no eletrodo de trabalho, onde diferença de corrente por pulso aplicado é registrada em função do aumento linear da voltagem. A corrente é medida antes e ao final da aplicação do pulso, sendo o voltamograma obtido em forma de intensidade de corrente como uma

curva gaussiana e a área diretamente proporcional à concentração do analito.^{2,5,23}

A técnica de *voltametria de onda quadrada* foi desenvolvida em 1952 por Barker, e sua sensibilidade é comparável com a obtida na voltametria de pulso diferencial.² O sinal da onda quadrada apresenta simetria entre as amplitudes de correntes, uma no final do pulso direto e outro do pulso reverso, e sobrepostas a uma rampa de potencial. O voltamograma é obtido através da diferença entre duas correntes *versus* a rampa de potencial aplicado. Além disso, a voltametria de onda quadrada oferece maior velocidade de análise e menor consumo de espécies eletroativas em relação a voltametria de pulso diferencial.^{2,14}

A técnica de *voltametria cíclica* investiga o processo global das reações de oxidação e redução das espécies presentes, onde são obtidas informações termodinâmicas e cinéticas de transferência de elétrons e das reações advindas dos processos adsorptivos, além da detecção de intermediários de reação.^{2,4,21,23,39} Essa técnica é a mais utilizada na caracterização de analitos, realizada através da alteração da velocidade de varredura, do potencial e das intensidades das correntes de picos de oxidação e redução proporcionais à concentração do analito. Ao atingir valores estabelecidos de potencial, o voltamograma é registrado em sentido inverso.^{2,30,40}

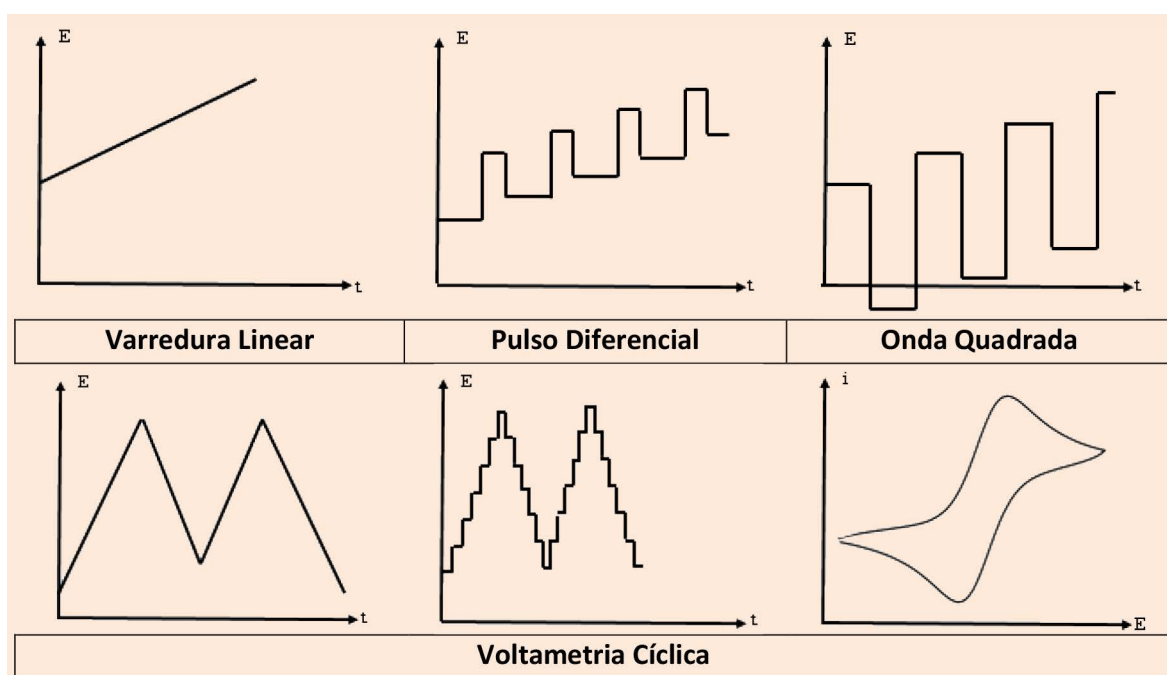


Figura 2. Sinais de excitação de potencial *versus* tempo, ou corrente *versus* potencial obtidos nas técnicas voltamétricas. Fonte: Autoria própria

Assim, mediante as técnicas eletroquímicas abordadas, percebe-se a importância da utilização dos eletrodos para as análises realizadas. Portanto, este trabalho tem como objetivo, apresentar, discutir e fazer uma revisão bibliográfica do desenvolvimento dos eletrodos de trabalho, seus modificantes e suas características frente aos sistemas eletroanalíticos.

2. Eletrodos e Sensores Eletroquímicos

Os eletrodos utilizados nas técnicas eletroquímicas são dispositivos que permitem a análise do sistema com manipulação mínima, através da magnitude da diferença de potencial. Assim, quando esses dispositivos são introduzidos nas soluções eletrolíticas, permitem o estudo do transporte de carga no eletrólito e de transferência de carga entre eletrodo e a interface, com o eletrólito.²¹ Os eletrodos são caracterizados por apresentarem maior portabilidade, facilidade de automação, capacidade de miniaturização e baixo custo em relação a outros métodos instrumentais, além de proporcionam elevada sensibilidade, seletividade e viabilidade econômica.^{3,6,41}

A quantificação das espécies estudadas ocorre pelo transporte de massa das espécies eletroativas para o eletrodo. O transporte de massa ocorre por

difusão, que é o movimento espontâneo dos íons devido ao gradiente de concentração do analito na solução; por *convecção*, causada pela perturbação mecânica (rotação ou agitação da solução), que promove maior contato entre o analito e o eletrodo; e por *migração* das espécies eletroativas, através do movimento de atração ou repulsão entre os íons causado pelo campo elétrico gerado entre analito e eletrodo,^{2,3} como demonstrado na Figura 3.

As células eletroquímicas são compostas de solução eletrolítica e dos eletrodos, além do composto a ser analisado. A solução eletrolítica é composta pelo eletrólito suporte, que é um sal que deve estar em excesso na solução e permite a redução dos efeitos de migração; garantindo força iônica adequada e constante, controle do pH, diminuição da resistência elétrica na solução, e densidade e tensão superficial do meio reacional adequada.^{2,4,14,23}

Esse sistema pode ser composto por dois ou três eletrodos na célula eletroquímica. O eletrodo de referência (ER) é responsável por manter o potencial constante e estável durante as medidas. O analito é oxidado ou reduzido no eletrodo de trabalho (ET), o qual necessita ser constituído de um material inerte na região de potencial que será realizada a análise. O contra eletrodo ou eletrodo auxiliar (CE) garante que a corrente

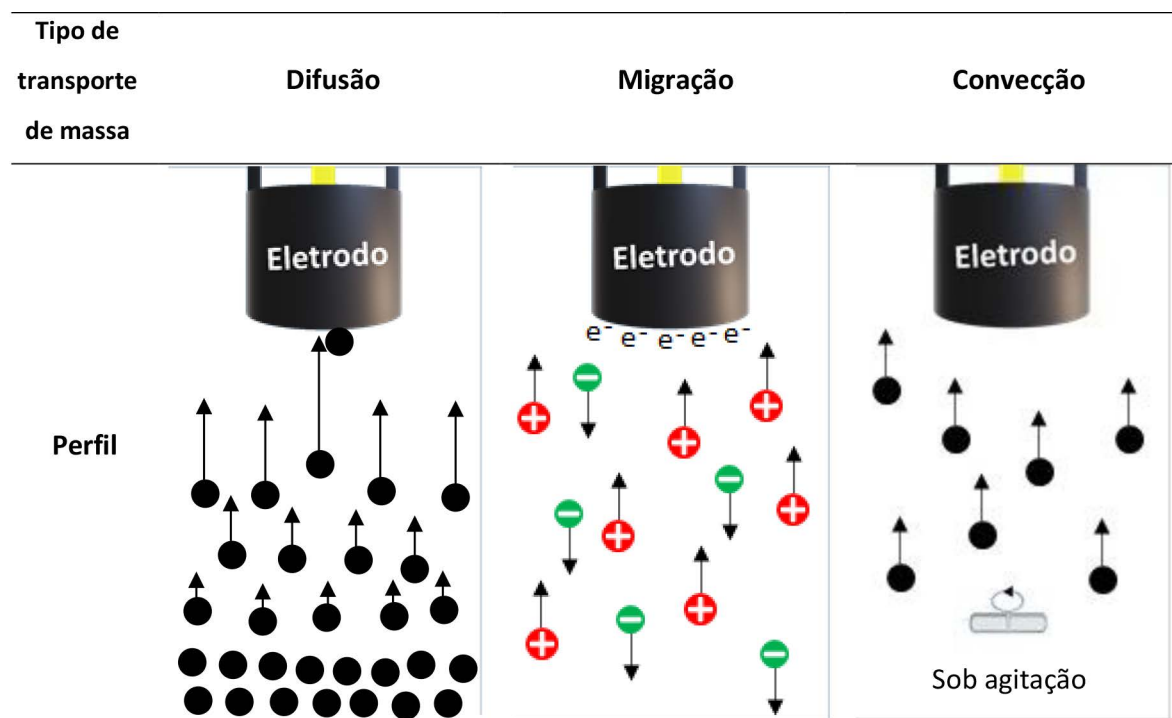


Figura 3. Ilustração dos tipos de transporte de massa das espécies eletroativas para o eletrodo em solução. Fonte: Autoria própria

gerada seja aplicada no eletrodo de trabalho (ET), o que reduz oscilações na passagem da corrente elétrica durante as análises.^{2,4,14,21,23} O sistema de três eletrodos é o mais utilizado, por permitir análises em soluções e eletrólitos de suporte mais diluídas e que possuam alta resistência elétrica. As análises eletroquímicas podem ser realizadas em um sistema conforme apresentado na Figura 4, que apresenta a ilustração de uma célula eletroquímica com três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica.^{2,23}

A importância da utilização desses eletrodos é refletida no aumento do quantitativo das patentes sobre sensores eletroquímicos (Figura 5a) e na publicação de artigos científicos sobre o tema (Figura 5b). A pesquisa sobre a quantidade de patentes de eletrodos registradas na base de dados da “Web of Science” foi realizada em 26/06/2020 às 14:00 horas, utilizando o termo *electrochemical sensor* entre aspas e selecionando a opção de busca “all data bases”. Foi verificado em todas as bases de dados associadas à *Web of Science* e restringido o intervalo do ano entre 1973 - 2019. De forma semelhante, para os dados referentes à quantidade de artigos publicados no período de 1996 a 2019, utilizamos o termo *modified electrode* entre aspas.

A Figura 5a evidencia que a partir do ano de 1991, há um crescimento mais expressivo

em relação a quantidade média de registros de patentes. Nos anos anteriores, as patentes focavam nas aplicações voltadas para aplicações industriais, por exemplo, em 1973 houve o desenvolvimento de modificações na superfície de um eletrodo de grafite, utilizado em pirólise;⁴² e em 1978, a determinação de íons ou moléculas em amostras líquidas utilizando métodos eletroanalíticos.⁴³ Um grande marco no desenvolvimento foi a patente referente ao primeiro microsensore amperométrico para detecção de espécies em um material fluídico, em 1991.⁴⁴ A partir de 1995, nota-se que novas técnicas e abordagens foram implementadas nas patentes, tais como diferentes métodos de sínteses para os modificantes, como o sol-gel. A Figura 5b mostra que as aplicações dos biosensores em análises ambientais culminaram na ampliação e crescimento do número de artigos publicados sobre sensores eletroquímicos. Tais características são refletidas nas publicações dos artigos científicos após o ano 2000, onde houve um considerável aumento no número de publicações. O fator mais importante para o aumento desses números foi o aprofundamento nos estudos dos “modificantes” que compõem esses eletrodos, materiais estes que permitem um maior campo de aplicações e versatilidade nas análises.

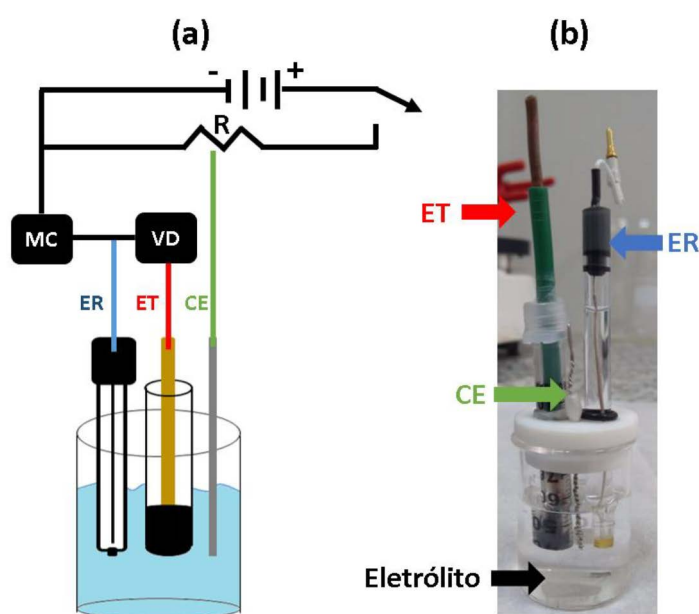


Figura 4. (a) Esquema geral de uma célula eletroquímica com três eletrodos, onde MC é medidor de corrente e VD, voltímetro digital; (b) Sistema ilustrativo de célula eletroquímica, contendo eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER), contra eletrodo (CE) e eletrólito suporte. Fonte: Autoria própria

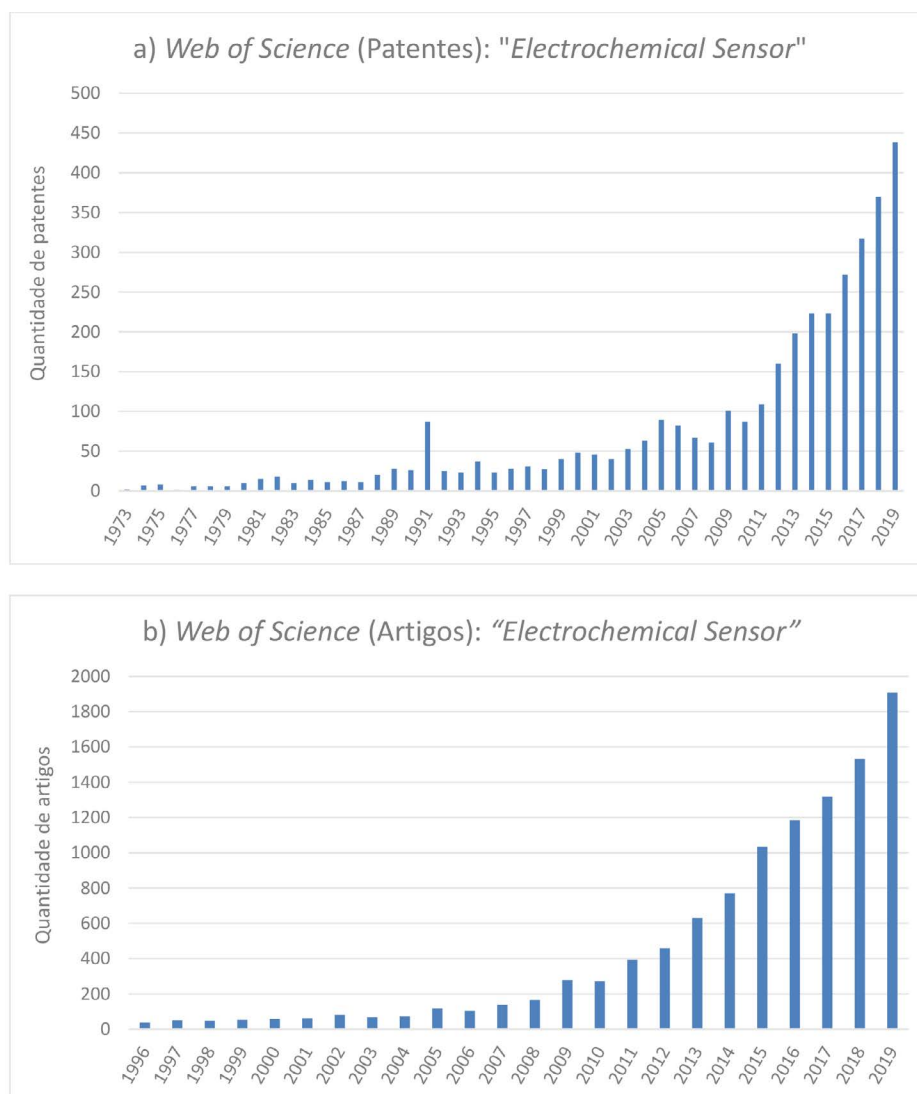


Figura 5. (a) Patentes de sensores eletroquímicos requeridas nos últimos anos, busca disponível em <https://bit.ly/2VtFVFL>; (b) Quantidade de artigos sobre sensores eletroquímicos, pesquisado na base de dados *Web of Science*, com o termo "Electrochemical sensor", busca disponível em <https://bit.ly/2Bb5Nj3>. Fonte: Autoria própria

3. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

Os eletrodos de trabalho receberam maior atenção, principalmente, quando Murray em 1977⁴⁵ introduziu no meio científico o estudo sobre os eletrodos quimicamente modificados (EQM). Esse termo designa a inserção de espécies quimicamente ativas à superfície dos eletrodos, com a finalidade de intensificar as propriedades eletroanalíticas, melhorando as interações com o analito, aumentando a reatividade e a seletividade entre solução/eletrodo.⁴⁵⁻⁵² Esse dispositivo permitiu

estudos mais complexos para diferentes analitos e amostras reais. O eletrodo de mercúrio gotejante foi o mais utilizado para fins eletroanalíticas, entretanto a estreita faixa de potencial na região anódica e a alta toxicidade, impulsionou a busca por novos materiais modificadores.⁵³

A Figura 6 mostra o quantitativo de artigos entre 1997 a 2019, as pesquisas foram realizadas em 26/06/2020 às 14:15 horas, através das bases de dados *Web of Science* e *Scopus*, utilizando o termo *modified electrode*, entre aspas e selecionando a opção de busca *all data bases* para verificar em todas as bases de dados associadas; com foco no título, no resumo do artigo e nas palavras-chave.

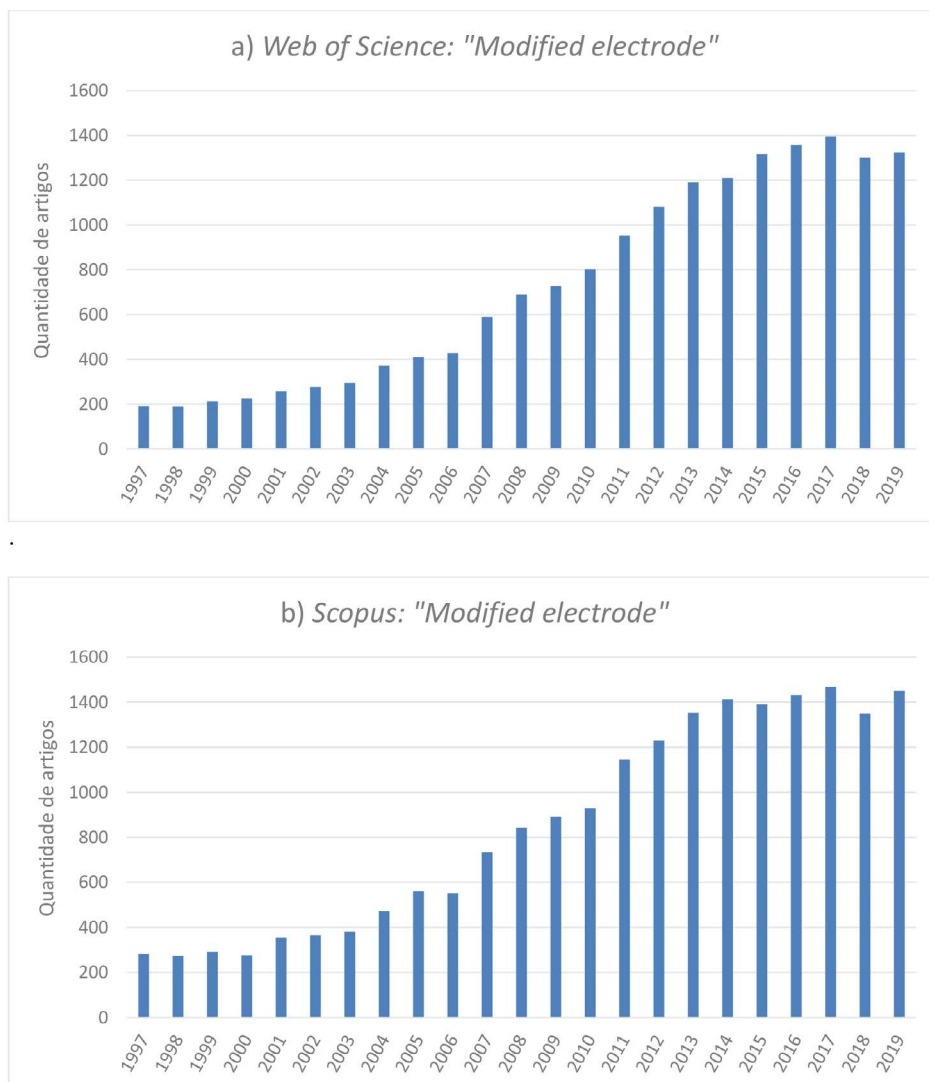


Figura 6. Pesquisas relacionadas às publicações de artigos entre 1997 a 2019, com o termo “*Modified electrode*”, realizadas nas bases de dados a) *Web of Science* disponível em <https://bit.ly/3dIngwu>; b) *Scopus* disponível em <https://bit.ly/2BLC3Jo>. Fonte: Autoria própria

O surgimento e as aplicações de novos modificantes para os eletrodos têm contribuído para aumento das publicações na área de eletroanalítica (Figs. 6a-b). O crescimento pode estar associado a um aumento global de investimentos em pesquisas e desenvolvimento de materiais, que teve como consequência uma diversidade de materiais utilizados como modificantes para esses eletrodos. Vários materiais são utilizados como o grafeno e seus derivados, *quantum dots*, nanomateriais, biocarvões e outros materiais que possibilitam uma melhora no sinal analítico nas determinações. Foi observado também, um aumento expressivo de artigos voltados para aplicações biológicas com modificantes nanoestruturados e menos agressivos ao meio ambiente.

O Quadro 1 apresenta alguns estudos com eletrodos modificados e publicados na base de dados da *Web of Science* (“*Modified electrode*”), com ênfase em suas características e o analito analisado. Ressaltamos nas análises o conceito de seletividade (S), que é a capacidade de determinar o analito frente a interferentes; a sensibilidade (SS) é relacionada ao aumento da corrente de pico frente ao analito; enquanto a reprodutibilidade (R) é a determinação da concentração do analito com pequenos valores de desvio padrão das medidas. O limite de detecção (LD) é a menor quantidade da espécie analisada que pode ser detectado e o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade que pode ser medida com precisão nas condições experimentais.

Quadro 1. Análise dos resultados obtidos na utilização de modificantes dos eletrodos, artigos publicados na base de dados da *Web of Science* com o termo “*Modified electrode*”

Modificante	Características*					Analito	Referência
	S	SS	R	LD	LQ		
Nanotubos de halo-sítios	x			x		Hidrazina, glicose, nitrito, ácido ascórbico e outros	[7]
Ácido 4-mercaptobenzóico modificado com nanopartículas de prata	x	x		x		Cu ²⁺	[15]
Estruturas organometálicas derivadas de carbono poroso	x	x	x			Ácido úrico	[16]
Novelo de cortiça-grafite	x	x		x	x	Cafeína	[17]
Compósito de Diatom-ZrO ₂ nanoestruturado		x		x		Metil paration	[18]
Grafeno tiolado	x	x				Íon Hg(II)	[19]
Nanocristais de CdTe suportados em hidrotalcita	x			x	x	CPX e Cu ²⁺	[49,52]
Nanocristais semicondutores de ZnCdTe sintetizado em óxido de grafeno reduzido <i>in situ</i>	x	x				Carbendazim	[51]
Cu-BTC MOF	x	x	x	x		Glifosato	[54]
Tereftalato de polietileno (PET) de garrafas de bebida	x		x	x		Hidroquinona, epinefrina e serotonina	[55]
Nanopartículas de ouro e grafeno	x			x	x	Vortioxetina	[56]
Tungstato de ferro dopado nanocompósito de óxido de estanho	x	x		x	x	Hidroquinona	[57]
CuFe ₂ O ₄ / nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro	x	x		x	x	L-cisteína	[58]
Grafeno e Fe ₃ O ₄	x	x	x			Dopamina	[59]
CoQ10 e ciclodextrina	x	x		x		Iniciadores de estresse oxidativo	[60]
CuCo ₂ O ₄ /N-Dopado CNTs carregado com moléculas poliméricas impressas	x	x		x		Metronidazol	[61]
Carbon dots dopados com fluór e nitrogênio	x		x			Catecol	[62]
Nanocompósito de CuO/H-C ₃ N ₄ /rGO	x		x	x		Nitrito	[63]
Nano folhas de NiGa ₂ O ₄	x	x		x		Glicose não-enzimática	[64]
DNAzyme	x		x	x		Pb ²⁺	[65]
Poli(sódio-4-estirenosulfonato) em grafeno funcionalizado	x	x		x		Triptofano	[66]
Óxido de índio-estanho	x	x		x	x	Luteolina	[67]
Poli(líquidos iônicos)/óxido de grafeno reduzido	x	x				Dopamina	[68]
Filme de <i>o</i> -fenilenodiamina		x		x	x	Hexahidrofarnesol em bioquerosene de aviação	[69]
AuPd incorporado a nanotubos de carbono com multiparedes carboxílicas	x	x	x			Bisfenol	[70]
Nanohexágonos de FeTiO ₃	x	x	x			Dopamina em presença de ácido úrico	[71]
La ³⁺ -dopado com nanocubos de Co ₃ O ₄	x	x			x	Sudan I	[72]
Nano matrizes de Ni(OH) ₂	x			x		Sulfapiridina	[73]
Nanofolhas de 2D MOF /Au/compósito de ácido polixanturênico			x			Dopamina	[74]
Nanomaterial de grafeno poroso funcionalizado com fósforo negro	x	x	x			Bisfenol A	[75]
Nanopartículas de WO ₃	x	x		x		Teofilina	[76]

*Características evidenciadas nas conclusões dos respectivos artigos

S – Seletividade; SS – Sensibilidade; R – reprodutibilidade; LD – Limite de detecção; LQ – Limite de quantificação

Os dados do Quadro 1 indicam uma diversidade de materiais modificantes como modificantes orgânicos (polímeros, enzimas, etc.),^{65,69} inorgânicos (óxidos, metálicos, íons complexos, etc.),^{49,52} organometálicos^{16,54} e nanomateriais.^{51,56} Constatou-se que a grande parte dos analitos são compostos orgânicos e biológicos, com aplicações na área da saúde e meio ambiente. As aplicações objetivam uma melhora na qualidade de vida da sociedade, devido a detecção e monitoramento de diversas substâncias, tais como defensivos agrícolas, princípios ativos de medicamentos e estudo de perfis biológicos.

4. Eletrodos impressos e “laboratório em um único chip” (*Lab-on-a-chip*)

Atualmente, observa-se um aumento no interesse de estudos referentes aos eletrodos com maior reprodutibilidade, baixo custo, miniaturização, portáteis, de fácil manuseio e com elevada capacidade analítica.⁷⁷⁻⁸¹ Os eletrodos impressos (EI), esquematizado na Figura 7, além de atender a esses pré-requisitos, permitem a automação na fabricação, por conterem os eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência em um mesmo suporte.⁸²⁻⁸⁶

As aplicações podem se estender a diferentes tipos de modificadores,⁸⁷ como por exemplo, eletrodos impressos em tela para controle de qualidade de combustíveis líquidos⁸⁸ e análises clínicas.⁸⁹ As diversas técnicas para a produção

dos eletrodos impressos, levam a diferentes geometrias/configurações e composição do material, dentre essas técnicas de produção estão o microcontato,^{90,91} a litografia,⁹² a impressão por jato de tinta e a serigrafia.⁹³ A serigrafia ou “*screen-printed electrode*” ou “*silk-screen*” é uma opção simples e versátil, onde o filme de camada condutora é impresso sobre um suporte não condutor (vidro, plástico ou cerâmico).^{83,93}

O termo “laboratório em um único chip” que pode ser tomado como a tradução de *Lab-on-a-chip* (LOC), se refere a dispositivos miniaturizados que integram em um mesmo ambiente com diversas tecnologias, como microfluídica, sensores, atuadores, eletrônica e microestruturas mecânicas. Permitindo a realização de uma ou mais funções laboratoriais, podendo realizar medidas de vários parâmetros, sendo desenhado para a necessidade de cada usuário, conforme customização desejada. A Figura 8, exemplifica um LOC desenvolvido para manipulação microfluídica, utilizando como única fonte de energia um reservatório de ar no chip, evitando assim bombas microfluídicas.⁹⁴ Dispositivos LOC provocaram uma revolução a partir da década de 60, principalmente nas áreas da informática e eletrônica.

As vantagens dos dispositivos LOC, além de redução no volume da amostra e reagentes, é a redução de resíduos, custos de montagem e utilização, tempo de análise e a possibilidade da portabilidade.^{94,96} A ideia de levar à campo o instrumento de medição, pode ser traduzida em uma maior confiabilidade de análises em

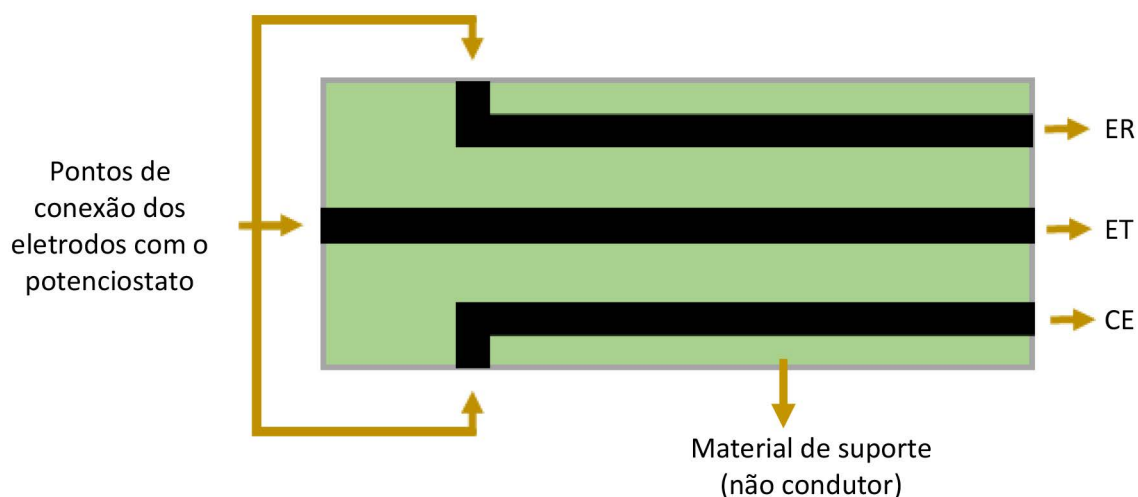


Figura 7. Representação de um eletrodo impresso (EI). Fonte: Autoria própria

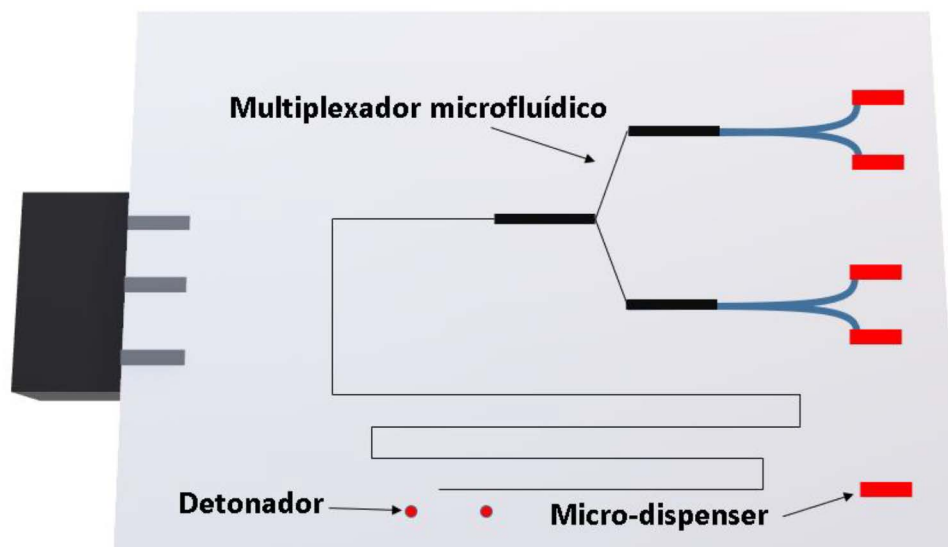


Figura 8. Biochip montado com base em um sistema de controle microfluídico, com válvula (detonador de ar) para direcionamento do fluido. Fonte: Autoria própria

amostras que passam por uma linha de produção, por exemplo. Há uma gama de aplicações para os dispositivos LOC, que vão desde a investigação de moléculas individuais, eletroforese capilar, monitoramento ambiental, estudo de processos celulares, passando por cristalização de proteínas, síntese de peptídeos e análises bioquímicas.^{94,97} Dentre as aplicações que mais cresceram nas duas últimas décadas foi o uso como sondas eletroquímicas em detecções e quantificações de pesticidas e metais, como sensores seletivos não-enzimáticos de marcadores de doenças, análise farmacêutica e testes farmacológicos/toxicológicos,⁹⁸ monitoramento ambiental,⁹⁹ e aplicação de “lab-on-a-chip” microfluídico para detecção de micotoxinas em alimentos.¹⁰⁰

5. Conclusão

O aumento na quantidade de publicações de artigos e patentes de eletrodos quimicamente modificados reflete a importância dos sensores eletroquímicos como um dos principais tópicos de estudos para análises químicas. Outro critério norteador é o desenvolvimento dos sistemas que compõem esses dispositivos, através da busca pela miniaturização dos eletrodos, facilidade de manuseio e aplicação pelo usuário. Dessa forma, as perspectivas para esses dispositivos são a intensificação da busca por modificantes,

que permitam maior seletividade, sensibilidade e repetibilidade, a fim de se obter dispositivos cada vez mais sensíveis em relação a outros métodos analíticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro e infraestrutura à CAPES, ao CNPq, à FAPITEC, ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia - LCNT/ Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG/PETROBRAS) e ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM). Agradecimento especial ao Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior pelas contribuições realizadas durante a disciplina Metodologia de Pesquisa e Redação de Artigos Científicos (PPGQ/UFS).

Referências Bibliográficas

- ¹ Kurzweil, P. History - Electrochemistry. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* **2009**, 533. [CrossRef]
- ² Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 516. [CrossRef]
- ³ Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

- ⁴ Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197. [CrossRef]
- ⁵ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principios de Análise Instrumental*, 5th ed.; Bookman: Porto Alegre, 2006.
- ⁶ Asadian, E.; Ghalkhani, M.; Shahrokhian, S. Electrochemical Sensing Based on Carbon Nanoparticles: A Review. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *293*, 183. [CrossRef]
- ⁷ Goda, E. S.; Gab-Allah, M. A.; Singu, B. S.; Yoon, K. R. Halloysite Nanotubes Based Electrochemical Sensors: A Review. *Microchemical Journal* **2019**, *147*, 1083. [CrossRef]
- ⁸ Turner, A. P. F. Biosensors. *Current Opinion in Biotechnology* **1994**, *5*, 49. [CrossRef]
- ⁹ Shi, Z.; Li, G.; Hu, Y. Progress on the Application of Electrochemiluminescence Biosensor Based on Nanomaterials. *Chinese Chemical Letters* **2019**, *30*, 1600. [CrossRef]
- ¹⁰ Ho, M.; Cunningham, G. Analytical Methods in Forensic Chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **1986**, *5*, X. [CrossRef]
- ¹¹ Mendes, L. F.; Souza e Silva, Â. R.; Bacil, R. P.; Serrano, S. H. P.; Angnes, L.; Paixão, T. R. L. C.; de Araujo, W. R. Forensic Electrochemistry: Electrochemical Study and Quantification of Xylazine in Pharmaceutical and Urine Samples. *Electrochimica Acta* **2019**, *295*, 726. [CrossRef]
- ¹² Jin, W.; Maduraiveeran, G. Electrochemical Detection of Chemical Pollutants Based on Gold Nanomaterials. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2017**, *14*, 28. [CrossRef]
- ¹³ Zheng, K.; Li, H.; Xu, L.; Li, S.; Wang, L.; Wen, X.; Liu, Q. The Influence of Humic Acids on the Weathering of Pyrite: Electrochemical Mechanism and Environmental Implications. *Environmental Pollution* **2019**, *251*, 738. [CrossRef]
- ¹⁴ Oliveira, A. M.; Brett, C. M. A. *Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações*; Coimbra, Portugal, 1996.
- ¹⁵ Zhou, M.; Han, L.; Deng, D.; Zhang, Z.; He, H.; Zhang, L.; Luo, L. 4-Mercaptobenzoic Acid Modified Silver Nanoparticles-Enhanced Electrochemical Sensor for Highly Sensitive Detection of Cu²⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *291*, 164. [CrossRef]
- ¹⁶ Liu, L.; Liu, L.; Wang, Y.; Ye, B. C. A Novel Electrochemical Sensor Based on Bimetallic Metal–Organic Framework-Derived Porous Carbon for Detection of Uric Acid. *Talanta* **2019**, *199*, 478. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Monteiro, M. K. S.; Paiva, S. S. M.; da Silva, D. R.; Vilar, V. J. P.; Martínez-Huitle, C. A.; dos Santos, E. V. Novel Cork-Graphite Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Caffeine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *839*, 283. [CrossRef]
- ¹⁸ Gannavarapu, K. P.; Ganesh, V.; Thakkar, M.; Mitra, S.; Dandamudi, R. B. Nanostructured Diatom-ZrO₂ Composite as a Selective and Highly Sensitive Enzyme Free Electrochemical Sensor for Detection of Methyl Parathion. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *288*, 611. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Ziółkowski, R.; Uścińska, A.; Mazurkiewicz-Pawlicka, M.; Małolepszy, A.; Malinowska, E. Directly-Thiolated Graphene Based Electrochemical Sensor for Hg(II) Ion. *Electrochimica Acta* **2019**, *305*, 329. [CrossRef]
- ²⁰ Mierzejewska, D.; Marciniak-Darmochwał, K.; Kostyra, H.; Rudnicka, B. Application of the Conductometric Method for Differentiation of Proteins and Peptides. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* **2007**, *57*, 77. [Link]
- ²¹ Scholz, F. Voltammetric Techniques of Analysis: The Essentials. *ChemTexts* **2015**, *1*, 24. [CrossRef]
- ²² Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9a ed.; Cengage Learning: Massachusetts, 2013.
- ²³ Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, E. S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 8a ed.; Thomson: São Paulo, 2006.
- ²⁴ Cassiano, N. M.; Ramos, L. A.; Capelato, M. D. Dióxido de Chumbo Eletrodepositado Sobre Grafite Como Sensor Potenciométrico à Ions Chumbo e Sulfato. *Eclética Química* **2001**, *26*, 111. [CrossRef]
- ²⁵ Henriques, B. G.; Sousa, V. P. de; Volpato, N. M.; Garcia, S. Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica Para a Determinação Do Teor de Ácido Glicólico Na Matéria-Prima e Em Formulações Dermocosméticas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2007**, *43*, 39. [CrossRef]
- ²⁶ Cárdenas-Riojas, A.; Wong, A.; Sotomayor, M. D. P.; Rosa-Toro, A.; Baena-Moncada, A. Sensor Potenciométrico Basado En Nanopartículas de Sulfuro de Plata Soportadas En Materiales Carbonosos Para La Detección de Cianuro Libre. *Química Nova* **2019**, *42*, 255. [CrossRef]
- ²⁷ Harris, D. C.; *Explorando a Química Analítica*, 4a ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2011.
- ²⁸ Hauser, P. C. Coulometry. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* **2018**, 234. [CrossRef]

- ²⁹ Ziyatdinova, G.; Ziganshina, E.; Budnikov, H. Surfactant Media for Constant-Current Coulometry. Application for the Determination of Antioxidants in Pharmaceuticals. *Analytica Chimica Acta* **2012**, *744*, 23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Capelo, I.; Fonseca L.; Proença S. A Voltametria Cíclica e de Varrimento Linear Unidirecional: Suas Potencialidades Na Caracterização de Processos de Corrosão. *Corrosão e Protecção de Materiais* **2015**, *34*, 12. [[Link](#)]
- ³¹ Escobar-Teran, F.; Perrot, H.; Sel, O. Charge Storage Properties of Single Wall Carbon Nanotubes/Prussian Blue Nanocube Composites Studied by Multi-Scale Coupled Electrogravimetric Methods. *Electrochimica Acta* **2018**, *271*, 297. [[CrossRef](#)]
- ³² Benito, D.; Gabrielli, C.; García-Jareño, J.J.; Keddani, M.; Perrot, H.; Vicente, F. An Electrochemical Impedance and Ac-Electrogravimetry Study of PNR Films in Aqueous Salt Media. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 613. [[CrossRef](#)]
- ³³ Lé, T.; Aradilla, D.; Bidan, G.; Billon, F.; Delaunay, M.; Gérard, J. M.; Perrot, H.; Sel, O. Unveiling the Ionic Exchange Mechanisms in Vertically-Oriented Graphene Nanosheet Supercapacitor Electrodes with Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Ac-Electrogravimetry. *Electrochemistry Communications* **2018**, *93*, 5. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Finazzi, G. A.; Martins, C. N.; Capelato, M. D.; Ferreira, L. H. Desenvolvimento de Experimento Didático de Eletrogravimetria de Baixo Custo Utilizando Princípios Da Química Verde. *Quimica Nova* **2016**, *39*, 112. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Kologo, S.; Eyraud, M.; Bonou, L.; Vacandio, F.; Massiani, Y. Voltametry and EQCM Study of Copper Oxidation in Acidic Solution in Presence of Chloride Ions. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3105. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Ntasi, A.; Al, Y. S.; Dieter, W.; Eliades, T.; Zinelis, S. Electrochemical Characterization of Novel Ag-Based Brazing Alloys for Dental Applications. *Dental Materials* **2019**, *35*, 163. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁷ García-pérez, C. A.; Menchaca-campos, C.; García-sánchez, M. A.; Vega-cantú, Y. I.; Rodríguez-pérez, O.; Uruchurtu, J. Supercapacitor Based on Graphene Oxide/Tetra (Para-Aminophenyl) Porphyrin/Nylon 66 Composite Electrode. *Diamond and Related Materials* **2019**, *96*, 44. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Álvaro Angel, A.-A.; Rosa Liliana, T.-C. Sistema Multipotenciostato Basado En Instrumentación Virtual. *Ingeniería Investigación y Tecnología* **2014**, *15*, 321. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Bontempelli, G.; Dossi, N.; Toniolo, R. Polarography/Voltammetry. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* **2018**; 218. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Esteves, M.; Amorim, M. Aplicação Da Técnica de Voltametria Cíclica Na Seleccção Do Material de Eléctrodo Para o Sistema FeIII/TEA. *Portugaliae Electrochimica Acta* **1996**, *14*, 283. [[Link](#)]
- ⁴¹ Lowinsohn, D.; Bertotti, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações Sobre Mecanismos De Funcionamento E Aplicações No Monitoramento De Espécies Químicas Em Ambientes Microscópicos. *Quimica Nova* **2006**, *29*, 1318. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Tennent, H. G. Chemical Modification of the Surface of Pyrolytic Grafite. *US Patent 3,914,509*, **1973**. (US 3914509 A). [[Link](#)]
- ⁴³ Pungor, E.; Havas, J.; Porjesz, E.; Nagy, G. Sensor Seletivo Para Moléculas e Processo Para Supreparação. *INPI*, **1978**. (BR 7904090 A). [[Link](#)]
- ⁴⁴ Stetter, J. R.; Maclay, G. J. Eletrochemical Micro Sensor. *Canadian Intellectual Property Office*, **1991**. (CA 1279896 C). [[Link](#)]
- ⁴⁵ Moses, P. R.; Wler, L.; Murray, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Analytical Chemistry* **1977**, *47*, 1882. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Souza, M. de F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. *Quimica Nova* **1997**, *20*, 191. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Janegitz, B. C.; Marcolino Junior, L. H.; Fatibello-Filho, O. Determinação Voltamétrica Por Redissolução Anódica de Cu(II) Em Águas Residuárias Empregando Um Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado Com Quitosana. *Quimica Nova* **2007**, *30*, 1673. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Bergamini, M. F.; Vital, S. I.; Santos, A. L.; Stradiotto, N. R. Determinação de Chumbo Em Álcool Combustível Por Voltametria de Redissolução Anódica Utilizando Um Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado Com Resina de Troca Iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química* **2006**, *31*, 45. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Carvalho, S. W. M. M.; Matos, C. R. S.; Santana, T. B. S.; Souza, A. M. G. P.; Costa, L. P.; Sussuchi, E. M.; Gimenez, I. F. Study on the Preparation of CdTe Nanocrystals on the Surface of Mesoporous Silica and Evaluation as Modifier of Carbon Paste Electrodes. *Journal of Porous Materials* **2019**, *26*, 1157. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Santana, P.; Lima, J.; Santana, T.; Santos, L.; Matos, C.; da Costa, L.; Gimenez, I.; Sussuchi, E. Semiconductor Nanocrystals-Reduced Graphene Composites for the Electrochemical Detection of Carbendazim. *Journal of Brazilian Chemistry Society* **2019**, *30*, 1302. [[CrossRef](#)]

- ⁵¹ Carvalho, S.; Santana, T.; Matos, C.; Costa, L.; Sussuchi, E.; Gimenez, I. Synthesis of Hydrotalcite-Supported CdTe Semiconductor Nanocrystals for Electrochemical Detection of Ciprofloxacin. *Journal of Brazilian Chemistry Society* **2019**, *30*, 1266. [CrossRef]
- ⁵² Sussuchi, E. M.; de Oliveira S. Silva, J.; B. S. Lima, J.; W. M. M. de Carvalho, S.; V. S. Sant'Anna, M.; C. S. Júnior, J.; R. Farias, R.; M. Victor, M. Electrode Modified with 1,3-Bis (4-Butyl-1H-1,2,3-Triazol-1-yl)Propan-2-ol for Electrochemical Determination of Cu(II) Ions in Cabbage Cultivated with Bordeaux Syrup. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry* **2019**, *6*, 66. [CrossRef]
- ⁵³ Richter, E. M.; Jesus, D. P. de; Neves, C. A.; Lago, C. L. do; Angnes, L. Aplicações Eletroanalíticas Com Eletrodos de Prata Confeccionados a Partir de CDs Graváveis. *Quimica Nova* **2003**, *26*, 839. [CrossRef]
- ⁵⁴ Cao, Y.; Wang, L.; Shen, C.; Wang, C.; Hu, X.; Wang, G. An Electrochemical Sensor on the Hierarchically Porous Cu-BTC MOF Platform for Glyphosate Determination. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *283*, 487. [CrossRef]
- ⁵⁵ Andreotti, I. A. de A.; Orzari, L. O.; Camargo, J. R.; Faria, R. C.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F.; Gatti, A.; Janegitz, B. C. Disposable and Flexible Electrochemical Sensor Made by Recyclable Material and Low Cost Conductive Ink. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *840*, 109. [CrossRef]
- ⁵⁶ Ateş, A. K.; Er, E.; Çelikkan, H.; Erk, N. The Fabrication of a Highly Sensitive Electrochemical Sensor Based on AuNPs@graphene Nanocomposite: Application to the Determination of Antidepressant Vortioxetine. *Microchemical Journal* **2019**, *148*, 306. [CrossRef]
- ⁵⁷ Karthika, A.; Ramasamy Raja, V.; Karuppasamy, P.; Suganthi, A.; Rajarajan, M. A Novel Electrochemical Sensor for Determination of Hydroquinone in Water Using FeWO₄/SnO₂ Nanocomposite Immobilized Modified Glassy Carbon Electrode. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *1*. [CrossRef]
- ⁵⁸ Atacan, K. CuFe₂O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Decorated with Gold Nanoparticles as a New Electrochemical Sensor Material for L-Cysteine Detection. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *791*, 391. [CrossRef]
- ⁵⁹ Venkataprasad, G.; Madhusudana Reddy, T.; Lakshmi Narayana, A.; Hussain, O. M.; Shaikshavali, P.; Venu Gopal, T.; Gopal, P. A Facile Synthesis of Fe₃O₄-Gr Nanocomposite and Its Effective Use as Electrochemical Sensor for the Determination of Dopamine and as Anode Material in Lithium Ion Batteries. *Sensors and Actuators A: Physical* **2019**, *293*, 87. [CrossRef]
- ⁶⁰ Barsan, M. M.; Diculescu, V. C. New Electrochemical Sensor Based on CoQ 10 and Cyclodextrin Complexes for the Detection of Oxidative Stress Initiators. *Electrochimica Acta* **2019**, *302*, 441. [CrossRef]
- ⁶¹ Wang, Y.; Yao, L.; Liu, X.; Cheng, J.; Liu, W.; Liu, T.; Sun, M.; Zhao, L.; Ding, F.; Lu, Z.; et al. CuCo₂O₄/N-Doped CNTs Loaded with Molecularly Imprinted Polymer for Electrochemical Sensor: Preparation, Characterization and Detection of Metronidazole. *Biosensors and Bioelectronics* **2019**, *142*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶² Liu, L.; Anwar, S.; Ding, H.; Xu, M.; Yin, Q.; Xiao, Y.; Yang, X.; Yan, M.; Bi, H. Electrochemical Sensor Based on F,N-Doped Carbon Dots Decorated Laccase for Detection of Catechol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *840*, 84. [CrossRef]
- ⁶³ Li, Y.; Cheng, C.; Yang, Y.; Dun, X.; Gao, J.; Jin, X.-J. A Novel Electrochemical Sensor Based on CuO/H-C₃N₄/RGO Nanocomposite for Efficient Electrochemical Sensing Nitrite. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *798*, 764. [CrossRef]
- ⁶⁴ Ding, L.; Yan, J.; Zhao, Z.; Li, D. Synthesis of NiGa₂O₄ Nanosheets for Non-Enzymatic Glucose Electrochemical Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *296*, 1. [CrossRef]
- ⁶⁵ Guo, X.; Li, M.; Zhao, R.; Yang, Y.; Wang, R.; Wu, F.; Jia, L.; Zhang, Y.; Wang, L.; Qu, Z.; et al. Structural and Positional Impact on DNAzyme-Based Electrochemical Sensors for Metal Ions. *Nanomedicine Nanotechnology, Biology and Medicine* **2019**, *21*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁶ Liang, Y.; Qu, C.; Yang, R.; Qu, L.; Li, J. Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor for Daidzein Recognition and Detection Based on Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) Functionalized Graphene. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *251*, 542. [CrossRef]
- ⁶⁷ Wei, M.; Geng, X.; Liu, Y.; Long, H.; Du, J. A Novel Electrochemical Sensor Based on Electropolymerized Molecularly Imprinted Polymer for Determination of Luteolin. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *842*, 184. [CrossRef]
- ⁶⁸ Jing, M. hua; Song, X. M.; Fang, D. W.; Zhang, L.; Zhang, Q. Construction of Multifunctional Electrochemical Sensor Based on Electroactivity-Adjustable Poly (Ionic Liquids)/Reduced Graphene Oxide. *Talanta* **2019**, *197*, 277. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁹ Buffon, E.; Stradiotto, N. R. Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Poly(Ortho-Phenylenediamine) for Determination of Hexahydrofarnesol in Aviation Biokerosene. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *287*, 371. [CrossRef]

- ⁷⁰ Mo, F.; Xie, J.; Wu, T.; Liu, M.; Zhang, Y.; Yao, S. A Sensitive Electrochemical Sensor for Bisphenol A on the Basis of the AuPd Incorporated Carboxylic Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Food Chemistry* **2019**, *292*, 253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷¹ Aparna, T. K.; Sivasubramanian, R. FeTiO₃ Nanohexagons Based Electrochemical Sensor for the Detection of Dopamine in Presence of Uric Acid. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *233*, 319. [[CrossRef](#)]
- ⁷² Mahmoudi-Moghaddam, H.; S. Tajik; Beitollahi, H. Highly Sensitive Electrochemical Sensor Based on La³⁺-Doped Co₃O₄ Nanocubes for Determination of Sudan I Content in Food Samples. *Food Chemistry* **2019**, *286*, 191. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷³ Liu, Z.; Zhang, Y.; Feng, J.; Han, Q.; Wei, Q. Ni(OH)₂ Nanoarrays Based Molecularly Imprinted Polymer Electrochemical Sensor for Sensitive Detection of Sulfapyridine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *287*, 551. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁴ Qiu, Z.; Yang, T.; Gao, R.; Jie, G.; Hou, W. An Electrochemical Ratiometric Sensor Based on 2D MOF Nanosheet/Au/Polyxanthurenic Acid Composite for Detection of Dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *835*, 123. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁵ Cai, J.; Sun, B.; Li, W.; Gou, X.; Gou, Y.; Li, D.; Hu, F. Novel Nanomaterial of Porous Graphene Functionalized Black Phosphorus as Electrochemical Sensor Platform for Bisphenol A Detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *835*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁶ Rezvani, S. A.; Soleymanpour, A. Application of a Sensitive Electrochemical Sensor Modified with WO₃ Nanoparticles for the Trace Determination of Theophylline. *Microchemical Journal* **2019**, *149*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁷ Ahmad, O. S.; Bedwell, T. S.; Esen, C.; Garcia-Cruz, A.; Piletsky, S. A. Molecularly Imprinted Polymers in Electrochemical and Optical Sensors. *Trends Biotechnology* **2019**, *37*, 294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷⁸ Xie, S.-D.; Liu, Y.; Wu, Z.-Y.; Shen, G.-L.; Yu, R.-Q. Application of Inorganic Layered Materials in Electrochemical Sensors. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2015**, *43*, 1648. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁹ Nikolaou, P.; Vareli, I.; Deskoulidis, E.; Matsoukas, J.; Vassilakopoulou, A.; Koutselas, I.; Topoglidis, E. Graphite/SiO₂ Film Electrode Modified with Hybrid Organic-Inorganic Perovskites: Synthesis, Optical, Electrochemical Properties and Application in Electrochemical Sensing of Losartan. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *273*, 17. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁰ Maallah, R.; Moutcine, A.; Laghlimi, C.; Smaini, M. A.; Chtaini, A. Electrochemical Bio-Sensor for Degradation of Phenol in the Environment. *Sensing and Bio-Sensing Research* **2019**, *24*, 100279. [[CrossRef](#)]
- ⁸¹ Sun, B. L.; Cai, J. Y.; Li, D.; Gou, X. D.; Gou, Y. Q.; Li, W.; Hu, F. Di. Fabrication of Electrochemical Sensor Modified with Porous Graphene for Determination of Trace Calycosin. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2019**, *47*, 271. [[CrossRef](#)]
- ⁸² Rosal, M.; Cetó, X.; Serrano, N.; Ariño, C.; Esteban, M.; Díaz-Cruz, J. M. Dimethylglyoxime Modified Screen-Printed Electrodes for Nickel Determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2019**, *839*, 83. [[CrossRef](#)]
- ⁸³ Nascimento, V. B.; Angnes, L. Eletrodos Fabricados Por "Silk-Screen." *Quimica Nova* **1998**, *21*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁴ Ferreira, P. C.; Ataíde, V. N.; Silva Chagas, C. L.; Angnes, L.; Tomazelli Coltro, W. K.; Longo Cesar Paixão, T. R.; Reis de Araujo, W. Wearable Electrochemical Sensors for Forensic and Clinical Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *119*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁵ Gevaerd, A.; Banks, C. E.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Junior, L. H. Graphene Quantum Dots Modified Screen-printed Electrodes as Electroanalytical Sensing Platform for Diethylstilbestrol. *Electroanalysis* **2019**, *31*, 838. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁶ Ochiai, L. M.; Agustini, D.; Figueiredo-Filho, L. C. S.; Banks, C. E.; Marcolino-Junior, L. H.; Bergamini, M. F. Electroanalytical Thread-Device for Estriol Determination Using Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Carbon Nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *241*, 978. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁷ Mazzaracchio, V.; Tomei, M. R.; Cacciotti, I.; Chiodoni, A.; Novara, C.; Castellino, M.; Scordo, G.; Amine, A.; Moscone, D.; Arduini, F. Inside the Different Types of Carbon Black as Nanomodifiers for Screen-Printed Electrodes. *Electrochimica Acta* **2019**, *317*, 673. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁸ Squizzato, A. L.; Almeida, E. S.; Silva, S. G.; Richter, E. M.; Batista, A. D.; Munoz, R. A. A. Screen-Printed Electrodes for Quality Control of Liquid (Bio)Fuels. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *108*, 210. [[CrossRef](#)]
- ⁸⁹ Arduini, F.; Micheli, L.; Moscone, D.; Palleschi, G.; Piermarini, S.; Ricci, F.; Volpe, G. Electrochemical Biosensors Based on Nanomodified Screen-Printed Electrodes: Recent Applications in Clinical Analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2016**, *79*, 114. [[CrossRef](#)]

- ⁹⁰ Ertürk, G.; Mattiasson, B. From Imprinting to Microcontact Imprinting—A New Tool to Increase Selectivity in Analytical Devices. *Journal of Chromatography B* **2016**, *1021*, 30. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹¹ Idil, N.; Hedström, M.; Denizli, A.; Mattiasson, B. Whole Cell Based Microcontact Imprinted Capacitive Biosensor for the Detection of Escherichia Coli. *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, *87*, 807. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹² Dinu, C. Z.; Dinca, V.; Howard, J.; Chrisey, D. B. Printing Technologies for Fabrication of Bioactive and Regular Microarrays of Streptavidin. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 8119. [[CrossRef](#)]
- ⁹³ Dos Santos, S. M. V.; de Oliveira, P. R.; de Oliveira, M. C.; Bergamini, M. F.; Marcolino-Jr, L. H. Screen-Printed Electrodes Constructed Using Carbon Black as Conductive Material. *Revista Virtual de Química* **2017**, *9*, 626. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁴ Ahn, C. H.; Choi, J.-W.; Beaucage, G.; Nevin, J.; Lee, J.-B.; Puntambekar, A.; Lee, R. J. Y. Disposable Smart Lab on a Chip for Point-of-Care Clinical Diagnostics. *Proceedings of the IEEE* **2004**, *92*, 154. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁵ Coltro, W. K. T.; Piccin, E.; Carrilho, E.; Jesus, D. P. de; Silva, J. A. F. da; Silva, H. D. T. da; Lago, C. L. do. Microssistemas de Análises Químicas: Introdução, Tecnologias de Fabricação, Instrumentação e Aplicações. *Quimica Nova* **2007**, *30*, 1986. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁶ Baharfar, M.; Yamini, Y.; Seidi, S.; Arain, M. B. Approach for Downscaling of Electromembrane Extraction as a Lab On-a-Chip Device Followed by Sensitive Red-Green-Blue Detection. *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 8478. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹⁷ Craighead, H. Future Lab-on-a-Chip Technologies for Interrogating Individual Molecules. *Nanoscience and Technology* **2009**, *442*, 330. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁸ Ai, Y.; Zhang, F.; Wang, C.; Xie, R.; Liang, Q. Recent Progress in Lab-on-a-Chip for Pharmaceutical Analysis and Pharmacological/Toxicological Test. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *117*, 215. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁹ Pol, R.; Céspedes, F.; Gabriel, D.; Baeza, M. Microfluidic Lab-on-a-Chip Platforms for Environmental Monitoring. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2017**, *95*, 62. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁰ Guo, L.; Feng, J.; Fang, Z.; Xu, J.; Lu, X. Application of Microfluidic “Lab-on-a-Chip” for the Detection of Mycotoxins in Foods. *Trends in Food Science & Technology* **2015**, *46*, 252. [[CrossRef](#)]