

Rosângela M. de Carvalho, Lauro T. Kubota e Jarbas J. Rohwedder

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 25/6/98; aceito em 23/9/98

CARBON FIBERS: ELECTROANALYTICAL APPLICATIONS AS ELECTRODIC MATERIAL.
The use of carbon fibers to develop new sensors and biosensors has received great attention due to its characteristics and electrochemical properties. A brief presentation about history, properties, characteristics, composition and structure of the carbon fibers are shown in this paper. Several applications of the carbon fibers in electroanalytical chemistry for determination of metals and organic molecules in environmental and clinical samples are also described.

Keywords: carbon fibers; electrochemical sensors; biosensors.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aplicação de novos materiais nas últimas décadas têm proporcionado avanços significativos em diversos setores da sociedade moderna. Estes avanços têm proporcionado, de maneira geral, uma melhor qualidade de vida para o homem em diversos setores, como por exemplo nos de telecomunicação, transporte, medicina e construção civil, entre outros.

Entre diversos materiais estudados atualmente, as fibras de carbono têm merecido uma atenção especial de diversos grupos de pesquisas devido às suas características peculiares, das quais pode ser destacada a baixa densidade associada a uma alta resistência mecânica. Estes materiais foram utilizados pela primeira vez nas indústrias aeronáutica e aeroespacial e o sucesso desta aplicação fez crescer as pesquisas e as novas aplicações envolvendo este material, bem como aprimoramento do processo de fabricação¹.

Atualmente, as fibras de carbono são empregadas nos mais diversos setores da atividade humana, tais como nas indústrias automobilística, de materiais esportivos e medicinais. Além disso, nas últimas décadas tem crescido também o seu emprego na construção de eletrodos utilizados em medidas eletroquímicas².

Este trabalho irá discutir alguns aspectos relacionados a produção e características das fibras de carbono e suas aplicações em eletroquímica, por meio do seu emprego na construção de sensores e biosensores.

PRODUÇÃO DAS FIBRAS DE CARBONO

Os primeiros registros da produção de fibras de carbono são atribuídos a Thomas Edison³, que empregou este material como filamento em lâmpadas elétricas incandescentes. Embora esta primeira preparação de fibras de carbono tenha ocorrido em 1878, este material só começou a ser produzido comercialmente a partir de 1964². O interesse pela produção deste material foi alavancado pelos avanços sofridos pelas indústrias aeronáuticas e bélicas durante a década de 60. Nesta época, a produção comercial deste material seguiu um caminho semelhante ao utilizado por Thomas Edison, onde foi empregado neste caso fibras de rayon³. Atualmente, os principais materiais precursores utilizados na produção de fibras de carbono são o rayon, a poliacrilonitrila (PAN) e o piche de petróleo.

O processo de fabricação pode variar segundo o precursor utilizado, porém, de maneira geral, o método envolve uma primeira etapa onde as fibras do material de partida são oxidadas a temperaturas próximas de 200°C de maneira lenta e controlada, para evitar uma excessiva volatilização ou fusão do precursor.

Posteriormente, a temperatura é elevada a valores próximos de 1000°C para a carbonização do material em atmosfera inerte. Em alguns casos, o material pode ser ainda aquecido a temperaturas próximas de 2000°C, sendo que nesta última condição, o material resultante possui características semelhantes àquelas encontradas no grafite^{1,2}.

Em alguns processos de fabricação, o material precursor é inicialmente esticado, sendo posteriormente oxidado e carbonizado com a finalidade de evitar relaxação da cadeia polimérica². Quando este processo é realizado a temperaturas superiores a 2200°C, as fibras de carbono obtidas apresentam um maior ordenamento da cadeia polimérica³.

Além dos diferentes processos de fabricação, existe também a preparação de fibras reforçadas, as quais são cobertas com diferentes materiais poliméricos, cerâmicas, carbetos e ativadas por gaseificação em vapor de nitrogênio⁴⁻⁷.

O mecanismo de pirólise para a produção das fibras de carbono tem sido alvo de muitos estudos. Tang e Bacon⁸ propuseram um mecanismo para a pirólise do rayon baseados nos dados obtidos por meio de espectroscopia na região do infravermelho e análises termogravimétricas, associados às propriedades físicas dos materiais intermediários obtidos nas diferentes etapas do processo de fabricação.

Donnet e colaboradores¹ descreveram os mecanismos propostos por Fitzer e colaboradores e por Watt e Huron para a produção de fibras de carbono preparadas a partir da PAN. O processo envolve várias etapas de reação e, segundo Fitzer, existem duas etapas principais, a pré-oxidação entre 200 e 300°C e a eliminação de heteroátomos e formação das cadeias de grafite entre 300 e 1000°C. Watt e Huron, em um estudo mais detalhado da pirólise da PAN, mostraram que existem outras etapas de reação dentro das duas etapas principais propostas por Fitzer.

Edmonds² também fez um breve relato sobre as diferentes etapas de reação que ocorrem durante a pirólise da PAN na preparação das fibras de carbono. Neste trabalho, além das transformações que este material sofre entre a temperatura de oxidação (próximo de 200°C) e carbonização (próximo de 1000°C) são também discutidas as mudanças ocorridas até a temperatura de grafitação (próximo de 2700°C).

ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Desde os primeiros trabalhos envolvendo a preparação de fibras de carbono, vários grupos de pesquisa têm procurado elucidar a estrutura, propriedades e características destes materiais. Atualmente, vários estudos são ainda realizados empregando-se

diferentes técnicas instrumentais, das quais podem ser destacadas a difração de raios-X^{9,10} a microscopia eletrônica e óptica^{11,12}, a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e o Raman^{12,13}.

De maneira geral, os resultados encontrados revelam que as principais propriedades das fibras de carbono como a resistência mecânica, força de tensão, bem como a estrutura e composição, dependem do tipo de material de origem e do processo de fabricação. Alguns trabalhos descrevem o mecanismo de polimerização⁹ e mudanças estruturais que ocorrem nas fibras durante a etapa de carbonização¹³.

Sob o ponto de vista estrutural das fibras de carbono, Donnet¹ discutiu em seu artigo dois modelos que foram propostos, simultânea e independentemente, em 1969 por Johnson e Tyson e por Fourdeux e colaboradores.

O modelo de Johnson e Tyson sugere que as fibras são formadas pelo empilhamento de várias fitas de carbono como mostrado na Figura 1. Neste caso, o empilhamento está relacionado ao comprimento axial da fibra de carbono, enquanto que as várias colunas colocadas lado a lado determinam a espessura da fibra ou sua seção transversal.

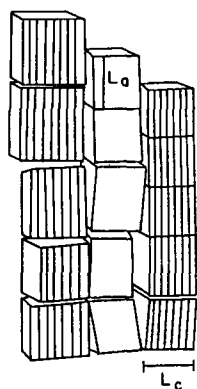


Figura 1. Modelo de estrutura de fibras de carbono proposto por Johnson e Tyson, L_a - porção relativamente reta dos planos ao longo do comprimento do retículo, L_c - altura do comprimento dos planos do grafeno¹.

O modelo proposto por Ruland¹ é completamente diferente do discutido anteriormente, sendo o mais aceito atualmente para descrever a estrutura das fibras de carbono^{1,2}. Neste modelo, mostrado esquematicamente na Figura 2, as fibras são formadas por diversos conjuntos de fitas, sendo que estas possuem aproximadamente 6 nm de espessura e alguns milhares de nanômetros de comprimento. Várias dessas fitas são ordenadas paralelamente formando vários conjunto de fitas denominados de microfibras, as quais se estendem em direção ao eixo axial da fibra de carbono. As superfícies axiais destas microfibras são formadas por diversos planos basais de grafite^{1,2}. No esquema mostrado na Figura 2, podem ser observadas também lacunas entre as microfibras com dimensões de 20 a 30 nm de comprimento e 1 a 2 nm de largura. Estas falhas aparecem durante a formação da fibra de carbono, devido às dobras das microfibras e imperfeições de empacotamento. Outros trabalhos têm demonstrado que diferentes tipos de lacunas podem ainda aparecer devido à volatilização de materiais ocluídos nas fibras durante o aquecimento². Neste caso, estas falhas estruturais possuem dimensões muito maiores que aquelas descritas anteriormente, podendo alcançar comprimentos da ordem de 5 a 10 μm . O resultado deste modelo estrutural revela que as fibras de carbono possuem uma baixa porosidade ao longo do eixo axial, entretanto ao longo da seção transversal a porosidade é bastante elevada. Alguns modelos estruturais da seção transversal de fibras de carbono são apresentadas na Figura 3. Diversas estruturas podem ser encontradas, sendo mais comuns as do tipo radial, randômica e círculos concêntricos³.

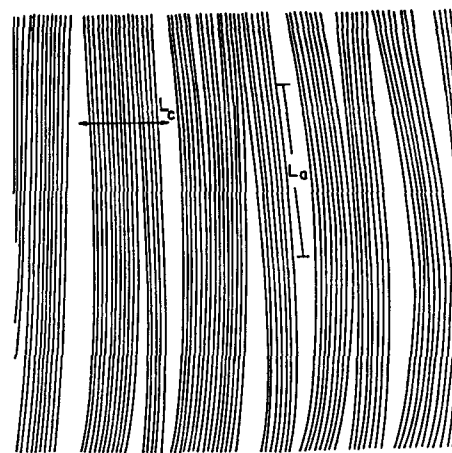


Figura 2. Modelo da estrutura de fibras de carbono proposto por Ruland, L_a - porção relativamente reta dos planos ao longo do comprimento do retículo, L_c - altura do comprimento dos planos do grafeno¹.



Figura 3. Modelos de estruturas transversais de fibras de materiais tipo PAN e piche³.

As fibras de carbono obtidas a temperaturas elevadas, empregando materiais precursores como PAN ou piche, possuem estruturas muito semelhantes àquelas encontradas no carbono vítreo, com arranjos superficiais similares aos de microfibras entrelaçadas¹⁴.

A composição das fibras de carbono depende do tipo material e da temperatura empregados no processo de fabricação. Basicamente, quando as fibras são preparadas em temperaturas próximas de 1000°C, elementos como C, H, N e O são normalmente encontrados. À medida que a temperatura aumenta, as porcentagens de H, N e O diminuem, enquanto que a de carbono aumenta¹³. Para valores de temperatura próximos de 2000°C, a fibra é composta basicamente por átomos de carbono³.

CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

Trabalhos recentes classificam as fibras de carbono segundo o grau de orientação preferencial das camadas de grafeno* na direção axial das fibras.

Baseado neste aspecto, as fibras são denominadas de alto módulo (AM), médio módulo (MM) e baixo módulo (BM), sendo classificadas como tipo I, tipo II e tipo III, respectivamente¹⁵. Na Tabela I estão reunidas algumas das principais características e propriedades destes três tipos de fibras de carbono.

As fibras de alto módulo têm um elevado grau de alinhamento carbono-carbono, ligados paralelamente na direção axial da fibra, resultando em uma estrutura denominada de "árvore de anéis". Esse tipo de fibra é preparada por meio de materiais precursores como o piche de mesofase e PAN. Já as fibras de baixo módulo são obtidas a partir de materiais como o rayon e o piche isotrópico. O primeiro tipo de fibra apresenta um custo mais elevado, pois o processo de fabricação é mais complexo,

* Grafeno são as camadas hexagonais reticulares presentes no grafite natural. Quando os planos de camadas hexagonais estão empilhados com ordem tridimensional o material é definido como grafite.

Tabela 1. Tipos de Fibras de Carbono.

Fibra	Força de Tensão (GN m ⁻²)	Módulo (GN m ⁻²)	Comentários
tipo I	2,6	340 (alto)	- Alta densidade, baixa porosidade, microfibras lineares e bem ordenadas.
tipo II	2,9	240 (médio)	- Alta quantidade de microporos de 0,1 a 5 µm.
tipo III	2,6	160 (baixo)	- Alta quantidade de microporos, extensa área superficial, microfibras distorcidas e pouco ordenadas.

necessitando de uma etapa de estiramento do material precursor e de altas temperaturas^{3,15}.

Alguns tipos de fibras produzidas comercialmente são listados na Tabela II¹⁴, mostrando também a porcentagem de carbono e algumas de suas principais propriedades como diâmetro e resistência elétrica.

Quando fibras de carbono são submetidas a tratamento térmico, observa-se uma diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura. Este fato está associado ao maior grau de perfeição das cadeias de carbono, que são obtidas durante o processo de aquecimento deste material¹⁶. Além disso, foi observado também que existe uma correlação entre os valores de resistência elétrica e os diferentes grupos funcionais presentes na superfície das fibras. Em relação a estes grupos funcionais, observa-se que eles são basicamente compostos por oxigênio, predominando grupos carboxílicos, hidroxílicos e etílicos. Existe ainda a possibilidade de se encontrar grupos aromáticos como quinonas, hidroxiquinonas e fenóis. O tipo de grupo, bem como a sua densidade na superfície da fibra, depende do tratamento térmico e do tipo de oxidação química e/ou eletroquímica ao qual o material é submetido antes da sua utilização².

A Figura 4 resume as principais características, propriedades e usos dos três principais tipos de fibras, obtidos a partir de diferentes materiais precursores.

APLICAÇÕES DAS FIBRAS DE CARBONO EM MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Apesar da primeira aplicação analítica das fibras de carbono ter sido feita em 1975 por Jennings e colaboradores¹⁷, o seu interesse, em medidas eletroquímicas, cresceu após os trabalhos realizados em 1979 por Armstrong-James e Millar¹⁸ e por Ponchon e colaboradores¹⁹. Os resultados encontrados por estes pesquisadores mostraram uma sensível melhora na qualidade dos

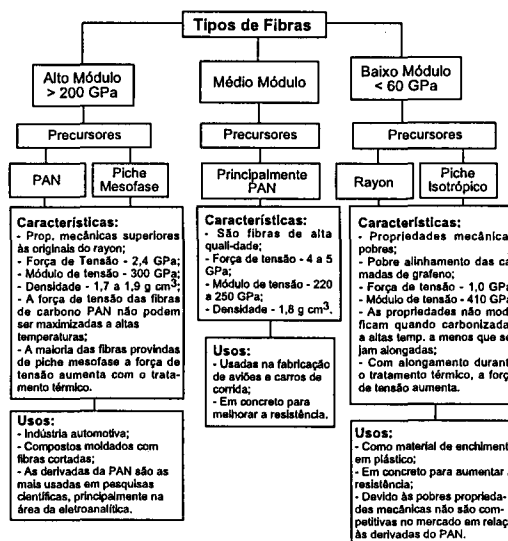


Figura 4. Organograma que reúne as principais propriedades e características e usos das fibras de carbono.

resultados voltamétricos, devido às características peculiares das fibras de carbono. A partir destes trabalhos, cresceu o interesse pelo emprego deste material na construção de sensores e biosensores e atualmente é possível observar um crescente aumento no número de publicações sobre a utilização de fibras de carbono em medidas eletroquímicas.

Inúmeras características têm sido apontadas como responsáveis pelo uso de fibras de carbono em medidas eletroquímicas. As fibras são compostas basicamente de carbono e, sob este aspecto, o comportamento deste material em medidas eletroquímicas é bem conhecido. Além disso, as fibras podem ser aplicadas em uma ampla faixa de potencial negativo e positivo.

Entretanto, duas características foram, sem dúvida, responsáveis pelo aumento do interesse de vários pesquisadores na aplicação de fibras de carbono em medidas eletroquímicas. A primeira está relacionada às suas pequenas dimensões²⁰, com diâmetros variando entre 5 e 50 µm e a segunda diz respeito a presença de grupos funcionais, contendo principalmente oxigênio¹⁵, na superfície.

As pequenas dimensões das fibras possibilitam a construção de eletrodos em escalas de micrometros, denominados de ultramicroeletrodos (UME), os quais apresentam características eletroquímicas muito diferentes daquela dos eletrodos clássicos, cujas dimensões se situam na ordem de milímetros. Características como baixa queda ôhmica, corrente capacitiva

Tabela 2. Propriedades e origem de alguns tipos de fibras de carbono¹⁴.

Fabricante	Tipo	Diâmetro (mm)	Resistência (KW cm ⁻¹)	Carbono ^a %
Stackpole Fiber Co.	Panex 30	10,64 ± 2,59	3,97 ± 0,27	*
Union Carbide Corp.	Thornell P55 ^b	10,24 ± 0,91	0,949 ± 0,119	99
	Thornell 300 ^b	7,00 ± 0,34	5,280 ± 0,446	92
Courtald, Ltd.	Grafil	7,19 ± 0,33	4,400 ± 0,872	*
Hercules, Inc.	Magnamite ^c (tipo HTS2)	7,03 ± 0,31	3,680 ± 0,815	94
	Magnamite ^c (tipo HMS)	7,55 ± 0,31	2,090 ± 0,123	99
	Magnamite ^c (tipo HMPVA)	7,38 ± 0,86	2,120 ± 0,281	99,5
AERE Harwell	H28 G	5,64 ± 0,16	2,85 ± 0,304	*

a- especificação do fabricante.

b- material precursor piche.

c- material precursor poliacrilonitrila, HTS – high modulus stretched, HMS – high tenacity stretched, HMPVA - high modulus polyvinylacetate.

* - valores não especificados.

extremamente pequena, facilidade para alcançar o estado estacionário e uma melhor razão sinal/ruído são encontradas quando se reduz as dimensões dos eletrodos. Além disto, medidas eletroquímicas *in vivo*, *in vitro*, na ausência de eletrólito de suporte e voltametrias a velocidades ultra-rápidas passaram a ser uma realidade. Diversas revisões²¹⁻²⁸ e artigos de divulgação^{29,30} sobre UME foram publicados nos últimos anos e uma leitura destes trabalhos mostra ao leitor que este assunto não se esgota apenas nas discussões anteriores.

A presença de grupos funcionais na superfície das fibras de carbono têm proporcionado a construção de eletrodos quimicamente modificados e de biossensores³¹⁻³⁵. Diferentes formas de pré-tratamento e imobilização de substâncias têm proporcionado a construção de diversos tipos de eletrodos, muitos dos quais têm chamado a atenção, principalmente por possibilitarem medidas eletroquímicas *in vivo*³⁶⁻³⁹. Apesar de um número significativo de trabalhos fazerem uso de fibras de carbono como material eletrodico, muitos autores têm relatado o fato de que estas pesquisas estão apenas no início, sendo ainda esperado um aumento significativo de trabalhos relacionados à construção de eletrodos quimicamente modificados e, principalmente, de biossensores.

Dos diversos tipos de fibras encontradas comercialmente, fibras do tipo I (alto módulo) são as mais indicadas para serem aplicadas na construção de eletrodos. Este fato está relacionado ao melhor ordenamento das cadeias de carbono que este tipo de material apresenta, resultando em uma menor resistência elétrica e melhor transporte da corrente. Além disto, este tipo de fibra apresenta uma menor porosidade quando comparado aos demais tipos de fibras existentes^{2,15}.

CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS COM FIBRAS DE CARBONO

Diversos modelos são propostos para a construção de eletrodos de fibra de carbono, podendo empregar um conjunto de fibras ou uma única fibra⁴⁰⁻⁵⁰. No modelo mais empregado, as fibras de carbono são seladas em capilares de vidro com resina epoxi, após ser feito o contato elétrico entre a fibra e o fio metálico condutor com o uso de cola de prata ou mercúrio metálico^{48,49}. A Figura 5 apresenta um esquema de um eletrodo assim obtido.

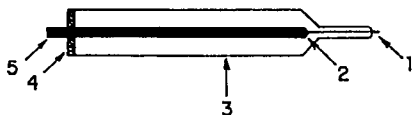


Figura 5. Representação esquemática da preparação de um ultramicroeletrodo, 1 - fibra de carbono, 2 - junção da fibra com o fio condutor, 3 - capilar de vidro, 4 - resina epoxi, 5 - fio condutor¹⁰.

Após a montagem, a fibra é normalmente tratada com o objetivo de melhorar a taxa de transferência de elétrons e desta forma suas características de resposta⁵¹⁻⁶⁰. Diversos tipos de pré-tratamento têm sido propostos² para preparar o eletrodo antes de sua utilização, tais como o pré-tratamento eletroquímico em soluções tampão de fosfato, a potencial constante ou por voltametria cíclica⁵⁴, o pré-tratamento anódico, que resulta em um aumento da área superficial da fibra⁶¹ e o pré-tratamento oxidativo¹⁶. Dependendo da aplicação, a superfície do eletrodo pode ser ainda modificada quimicamente.

APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE FIBRA DE CARBONO

Uma das mais importantes características citadas anteriormente para as fibras de carbono está na possibilidade de modificação de sua superfície, permitindo a construção de eletrodos com maiores sensibilidade e seletividade, especialmente no caso

de biossensores^{15,57,61-69}. Diversos métodos de modificação de superfícies de eletrodos são propostos e uma revisão a respeito deste assunto foi feita por Shaw⁷⁰. No caso do emprego de fibras de carbono os métodos mais utilizados são a eletropolimerização^{32,47}, eletrodeposição^{71,72}, modificação química^{31,65} e a adsorção^{33,73,74}.

Estudos das superfícies modificadas destas fibras têm sido realizados por microscopia eletrônica e raios-X^{75,76}, fornecendo informações a respeito da morfologia, porosidade e outras características das superfícies destes filmes. Estas informações têm sido utilizadas na tentativa de se estabelecer um modelo que possa explicar a seletividade encontrada para este tipo de eletrodos, com base no tamanho das moléculas ou íons do analito⁷⁵. Estes estudos também têm demonstrado que a faixa de potencial e o tempo empregado na polimerização eletroquímica têm grande efeito sobre a morfologia do filme suportado na superfície da fibra⁷⁶.

Uma revisão sobre as primeiras aplicações electroanalíticas das fibras de carbono foi publicada por Edmonds² em 1985. Nesta época, os trabalhos mostravam aplicações de fibras de carbono empregando-se diferentes metodologias eletroquímicas, pré-tratamentos de suas superfícies por oxidação química ou eletroquímica e os seus primeiros usos em medidas de neurotransmissores.

Nos últimos anos tem-se observado um aumento no número de publicações, principalmente empregando as fibras de carbono na construção de eletrodos quimicamente modificados e biossensores. A Tabela III resume as principais aplicações das fibras de carbono. Como pode ser observado nesta tabela, seu uso tem se destinado, em sua maioria, a determinações de espécies de interesse clínico, tais como neurotransmissores, ácido ascórbico, hemoglobina, glicose e lactato, entre outros.

Akiyama e colaboradores propuseram um sistema que realiza determinação de dopamina *in vitro*, fazendo uso de um potenciostato controlado por microcomputador⁵⁶. O sistema é composto por uma célula eletroquímica com três eletrodos, especialmente desenhada para estudos *in vitro*. A célula emprega como eletrodo de trabalho uma fibra de carbono de 500 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro. O sistema tem como principal vantagem um baixo limite de detecção ($2,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹), além da alta taxa de aquisição de dados. Outro sistema foi especialmente montado para a medida de dopamina em volumes extremamente pequenos (10 nL)³². Uma célula eletroquímica com dois eletrodos foi utilizada contendo um microeletrodo de referência de Ag/AgCl acoplado diretamente ao eletrodo de trabalho, preparado com fibra de carbono modificada por polipirrol. O sistema apresentou uma reprodutibilidade de 5,6 % para 10 medidas e um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Um eletrodo para a determinação de dopamina com duas camadas de filme composta por poli(3-metil-tiofeno) e polipirrol foi proposto por Xu e colaboradores⁷⁷. O eletrodo foi preparado pela eletropolimerização inicial do 3-metil-tiofeno por meio de voltametria cíclica, em uma faixa de potencial entre 0,0 V e 1,70 V e velocidade de varredura de 0,5 V/s. Posteriormente, foi realizada a eletropolimerização do pirrol, com faixa de potencial entre 0,0 V e 0,75 V. O eletrodo exibiu uma alta reversibilidade de resposta para a dopamina e ácido ascórbico, com um limite de detecção de $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente, permitindo a determinação simultânea destas espécies em valores de pH fisiológico.

Uma das dificuldades em se determinar neurotransmissores, como a dopamina, em fluidos extra celulares empregando medidas eletroquímicas, está relacionada a interferências causadas por outras espécies como, por exemplo, o ácido ascórbico. Esta dificuldade está relacionada às diferenças de concentrações destas espécies existentes nos cérebros: enquanto a faixa de concentração de dopamina varia de $0,01$ a $0,1 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, o ácido ascórbico possui concentração pelo menos 1000 vezes maior⁷⁸. Este problema têm sido contornado utilizando-se eletrodos modificados de fibras de carbono^{79,80}. Os eletrodos

Tabela 3. Algumas aplicações dos eletrodos de fibra de carbono.

Analito	Tratamento/modificação	Descrição	Limite de Detecção	Faixa Linear	Ref.
Dopamina	- Eletrodo modificado com polipirrol.	- Modelo: célula eletroquímica com 2 eletrodos.	$1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	-	32
		- Eletrodo implantado diretamente em cérebros de ratos.	$0,1 - 12 \mu\text{mol L}^{-1}$	$1 - 12 \text{ mol L}^{-1}$	37, 38
	- Eletrodo ativado com onda triangular catódica-anódica.	- Sistema composto de célula eletroquímica para estudos <i>in vivo</i> . - Eletrodo de trabalho- (fibras de carbono) comprimento $-500 \mu\text{m}$ diâmetro $- 7 \mu\text{m}$.	$2,0 \times 10^{-9}$	-	56
	- Eletrodo modificado com poliglicina.	-	$5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-8} - 4,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	79
Dopamina /ácido ascórbico	- Modificação por eletropolimerização de monômeros (pirrol e metiltiofeno).	Determinação simultânea por voltametria de pulso diferencial. - Boa estabilidade da camada polimérica que recobre as fibras de carbono.	$3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (para dopamina) e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (para ácido ascórbico).	-	77
Ácido ascórbico	- Eletrodo modificado com filmes de metilpiridoporfirazina.	- O estudo mostrou a possibilidade de determinação potenciométrica. - O microeletrodo apresentou reposta estável.	$1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	-	52
	- Eletrodo modificado com heptacianoanitosilferrato de cobre.	- Eletrodo não apresentou resposta dependente de pH no intervalo de 2-8.	-	$5,0 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	84
Catecolamina	- Modificação com filme de polioxifenileno.	- Estudos para o monitoramento de catecolaminas.	-	-	81
	- Modificação com filme de polioxifenileno.	- Determinação simultânea de ascorbato e catecolamina.	-	-	82
Hemoglobina	- Modificação das fibras com (pAAQ), através de eletropolimerização.	- No período de 1 mês a sensibilidade diminuiu cerca de 5,7%.	-	$5,0 \times 10^{-7} - 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	76
	- Modificação das fibras com azul de o-toluidina (TBO), através de ligações covalentes.	- O TBO mostrou uma atividade electrocatalítica significativa para oxidação de hemoglobina em pH 5,4.	-	$8,0 \times 10^{-6} - 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	86
Ácido pidedimico		- Uso de voltametria de redissolução anódica.	-	$2,8 \times 10^{-7} - 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	87
Aminopterina	- Modificação através da eletrodeposição de filme de mercúrio.	- Uso de voltametria de redissolução anódica	$2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	-	88
Zeatina	- Pré -tratamento eletroquímico.	- O procedimento proposto promove uma melhora na determinação deste fitohormônio.	-	-	89

Cont. Tabela 4

NADH	- Fibras modificadas com [Os (bipy) ₂ (PVP) ₂₀ Cl]Cl.	- O polímero modificado exibe oxidação electrocatalítica para oxidação do NADH.	-	-	91
Acetilcolina	- Biossensor preparado a partir da imobilização de acetilcolina esterase e colina oxidase.	- Determinação feita através da oxidação de H ₂ O ₂ .	0,1 μ mol L ⁻¹	-	62
Glicose	- Modificação feita através da deposição de ródio e glicose oxidase.		1,0 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	-	63
	- Pré-tratamento electroquímico e a alta temperatura. - Modificação usando peroxidase de raiz forte e glicose oxidase, por adsorção e ligação covalente usando carbodiimida.	- Vários tipos de fibras foram testadas. - O melhor microeletrodo obtido foi usando fibras de alto módulo.	-	20 - 160 μ mol L ⁻¹	64
Compostos fenólicos	- Fibras modificadas por eletropolimerização de 3-metiltiofeno.	- Separação de mistura fenólica ternária (TBHQ, PG, BHA) em meio orgânico por voltametria de pulso diferencial.	-	1,0 x 10 ⁻⁵ - 7,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	98
Cádmio/ Chumbo/ Cobre	- Fibras pré-tratadas com argônio a 600°C.		~ 10 ⁻⁹ molL ⁻¹		100
Cádmio/ Chumbo/ Zinco	- Microeletrodos de fibras de carbono recobertos com filmes de mercúrio por electrodeposição.	Determinação sem desoxigenação das amostras.	~ 5 x 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	-	101
Cobre/ Chumbo	- Microeletrodos de fibras de carbono recobertos com filmes de mercúrio por electrodeposição.	- Investigação da possibilidade de determinações de cobre em amostra de água.	-	-	103
Chumbo		- Determinação em urina em sistema de fluxo automatizado com detecção potenciométrica.	-	5 - 100 μg L ⁻¹	102
		- Determinação em sangue, apresentando desvio padrão de 13,5% (n= 10).	-	4 - 30 μg L ⁻¹	105
Cobre	- Modificação das fibras com filmes de mercúrio.	- Medidas realizadas em presença de baixa concentração de eletrólito de suporte.	-	10 - 50 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	104
Ouro	- O microeletrodo de fibra de carbono foi pré-tratado com acetonitrila e HCL aplicando onda triangular e com potencial fixo, respectivamente.	- Determinação aplicando voltametria de redissolução anódica. - Desvio padrão de 2,78% (n=5).	5,9 x 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	1,0 x 10 ⁻⁸ - 1,6 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	106
Nitrito	- Fibras de carbono modificadas com [Os(bipy) ₂ (PVP) ₂₀ Cl]Cl.	- Medidas amperométricas realizadas em fluxo. - Desvio padrão de 2,15% (n=20).	0,1 μg L ⁻¹	-	33
		- Determinação em águas naturais.	-	2,6 - 9,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	108

mostram uma excelente sensibilidade para a dopamina, com pouca ou nenhuma interferência do ácido ascórbico, permitindo até a determinação simultânea das duas espécies. Medidas voltamétricas de catecolamina^{81,82}, outro importante neurotransmissor, em uma única célula bovina, têm sido também realizadas com auxílio de eletrodos de fibra de carbono. As possibilidades de se realizar medidas voltamétricas no interior de células nervosas empregando fibras de carbono foram discutidas por Ewing e colaboradores⁸³.

Por ser uma espécie de interesse biológico, a determinação de ácido ascórbico também tem sido realizada com o uso de eletrodos modificados de fibra de carbono. Janda e colaboradores⁵² utilizaram um filme de tetrametilpiridoporfirazina sobre a superfície da fibra, enquanto Gao e colaboradores⁸⁴ empregaram filme de heptacianonitrosilferato de cobre. Neste último caso, o eletrodo apresentou resposta linear em medidas voltamétricas entre $5,0 \times 10^{-5}$ e $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, sendo que esta faixa pode ser estendida em medidas amperométricas de $8,0 \times 10^{-6}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Além disto o eletrodo não apresentou respostas dependentes de valores de pH compreendidos entre 2 e 8.

Para uma melhor compreensão do mecanismo de funcionamento do cérebro, especialmente dos mamíferos, pesquisas têm sido realizadas no intuito de medir a concentração de diversos neurotransmissores *in vivo*. Devido às suas pequenas dimensões, as fibra de carbono têm-se mostrado como uma excelente ferramenta para estes estudos. Determinações voltamétricas de dopamina *in vivo* têm sido realizadas com auxílio de eletrodo de fibras de carbono^{37,38,85}, implantando o eletrodo diretamente em cérebros de rato, sendo o neurotransmissor monitorado ao longo do tempo. Os dados encontrados revelam que existe uma correlação entre a concentração do neurotransmissor e a atividade motora do animal.

Biossensores baseados em fibras de carbono modificadas com filme de poli-b-aminoantraquinona (pAAQ)⁷⁶, preparado por eletropolimerização e por ligação covalente do azul de o-toluidina, foram desenvolvidos para a determinação de hemoglobina⁸⁶. O primeiro eletrodo apresenta maior estabilidade que o segundo, pois pode ser continuamente utilizado na determinação de hemoglobina por mais de duas semanas. Quando estocado em tampão de pH 7,4 por um mês, a sensibilidade de sua resposta amperométrica diminui apenas 5,7%. Além disto, ele apresenta uma maior sensibilidade que o eletrodo modificado com azul o-toluidina e uma faixa linear de resposta entre $5,0 \times 10^{-7}$ e $3,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Diversos eletrodos têm sido desenvolvidos para outras espécies de interesse farmacêuticos, fitológicos, clínicos e biológicos. Compostos como o ácido pipemídico⁸⁷, utilizado no tratamento de infecções urinárias, a aminopterina⁸⁸, empregado no tratamento do câncer e a zeatina⁸⁹, um fito-hormônio empregado como regulador de crescimento de plantas, têm sido determinados utilizando eletrodos de fibras de carbono, por meio medidas de voltametria adsortiva. Outros estudos mostraram também a possibilidade do emprego das fibras de carbono para a determinação e estudos de ácidos nucleicos⁹⁰ e nicotinamida adenina dinucleotídico (NADH)^{55,91}, um importante cofator em muitas reações enzimáticas.

Devido à presença de grupos contendo oxigênio na superfície das fibras de carbono, estas têm se mostrado promissoras no desenvolvimento de eletrodos enzimáticos¹⁵. Devido à dificuldade encontrada por diversas enzimas na transferência de elétrons entre seu sítio ativo e a superfície do eletrodo, muitos sensores para biomoléculas têm empregado compostos que aceleram este processo. Estas espécies, conhecidas como mediadores eletrônicos, podem ser utilizadas para diminuir o valor do potencial onde ocorre a reação redox de interesse de muitos biossensores⁹², permitindo, desta forma, minimizar efeitos de interferência causados por outras espécies eletroativas presentes no meio em estudo⁶⁹. Vários estudos têm sido realizado neste sentido, como por exemplo, empregando o azul de metileno como mediador de elétrons^{73,92,93}.

Entre os diversos eletrodos enzimáticos construídos, aqueles destinados à determinação de glicose têm recebido uma atenção especial, empregando diferentes métodos para a modificação química da superfície da fibra de carbono. Furbee e colaboradores⁶¹ empregaram a copolimerização da glicose oxidase com pirrol sobre fibras de alto módulo. Eletrodos preparados a partir da imobilização simultânea da enzima "horseradish peroxidase" (peroxidase de raiz forte) e glicose oxidase foram propostos por Csöregi e colaboradores^{68,69}. A principal característica deste eletrodo é a possibilidade de diferenciar espécies como glicose e peróxido de hidrogênio. Outros exemplos são as preparações de microeletrodos cobertos com glicose oxidase em ambiente saturado com vapor de glutaraldeído⁹⁴ e microbiossensores preparados por co-imobilização de acetilcolina esterase e colina oxidase⁹⁵, sendo este último empregado na determinação de acetilcolina e glicose. Wang e Angnes⁶³ propuseram um eletrodo para a determinação de glicose empregando fibra de carbono sobre a qual foram depositados ródio e glicose oxidase.

Compostos fenólicos empregados na indústria de alimentos como antioxidantes podem ser determinados usando eletrodos de fibras de carbono^{96,97,98}. Agúf e Pingarrón⁹⁸, propuseram um eletrodo modificado com filme de poli(3-metiltiofeno) para a determinação de espécie desta natureza. Este eletrodo apresentou uma resposta superior àquelas encontradas com o uso de eletrodo convencional de carbono vítreo e uma melhor resolução para as medidas voltamétricas de pulso diferencial em solução aquosa e em emulsão água-óleo, empregando misturas como terc-butilhidroxianisol, terc-hidroquinona e propilgalato.

Fibras de carbono têm sido aplicadas na construção de eletrodos para a determinação de espécies inorgânicas. Muitos trabalhos são destinados à determinação de metais pesados⁹⁹⁻¹⁰⁷. De maneira geral, as determinações de metais pesados envolvem técnicas de pré-concentração e a modificação da superfície das fibras de carbono pela formação de um filme de mercúrio, o qual pode ser preparado antes ou simultaneamente à etapa de depósito do metal⁹⁹⁻¹⁰⁵. Os resultados mostram que os limites de detecção são comparáveis àqueles encontrados com o uso de eletrodo clássico de mercúrio de gota pendente, com a vantagem de que as fibras de carbono permitem medidas em volumes extremamente pequenos, na ordem de $5 \mu\text{L}$ ^{100,101} e com altas velocidades de varredura de potencial 1-100V/s¹⁰¹. Alguns eletrodos deste tipo foram avaliados na determinação de chumbo em urina¹⁰² e em sangue¹⁰⁵, mostrando boa performance.

Exemplos do uso de fibras de carbono sem a presença de filmes de mercúrio para a determinação de metais também podem ser encontrados. Edmonds e Guoliang⁵⁵ empregaram fibras de carbono para determinação de cobre, utilizando diversos tipos de fibras. Os eletrodos apresentaram uma faixa de resposta linear para a concentração deste metal entre 10 e 50×10^{-3} mol L⁻¹. Neste trabalho, foram também realizados estudos sobre o efeito de pré-tratamento eletroquímico sobre as fibras de carbono, mostrando que este processo aumenta a sensibilidade de resposta dos eletrodos. Alarnes-Varela e Costa-García¹⁰⁶ mostraram a possibilidade de se determinar ouro com eletrodos de fibra de carbono empregando voltametria de redissolução anódica. Neste caso, a faixa de resposta linear do eletrodo foi de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $5,94 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e desvio padrão relativo de 2,78% para 5 medidas em uma solução com concentração de $3,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de ouro (III).

Fibras de carbono têm sido empregadas na construção de eletrodos para a determinação de nitrito. Malone e colaboradores³³ desenvolveram um eletrodo onde a superfície da fibra foi modificada com polímero [Os(bipy)2(PVP)₂₀Cl]Cl para a determinação de nitrito em medidas amperométricas em fluxo. O eletrodo proposto possui um limite de detecção de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ e um desvio padrão relativo de 2,15% para 20 determinações. Segundo os autores, o uso deste eletrodo minimiza a interferência quando comparado aos métodos espectrofotométricos,

além de apresentar uma melhor sensibilidade. Silva e colaboradores¹⁰⁸ utilizaram fibras de carbono para a determinação de nitrito sem qualquer modificação de sua superfície. Voltametria de varredura linear com velocidades de varredura da ordem de 0,1 V/s e amostras com baixa condutividade iônica foram utilizadas, possibilitando análises rápidas e determinações diretas de nitrito em amostras de águas naturais. Os autores discutiram também a influência de espécies como NO³⁻ e oxigênio dissolvido na resposta do eletrodo.

Além das aplicações discutidas anteriormente para as fibras de carbono, pode-se ainda destacar o seu uso como microdetetores acoplados a análise em fluxo^{68,102,109,110}, cromatografia líquida¹¹¹⁻¹¹⁶ e eletroforese capilar^{53,117,121}. A grande vantagem de se utilizar microssensores como detetores nestes casos está relacionada ao aumento de sensibilidade e resolução que estes detetores proporcionam, além de permitirem o uso de célula de detecção com pequenos volumes e uma melhor razão sinal/ruído.

CONCLUSÃO

A primeira vantagem que pode ser destacada para o uso de fibras de carbono é a possibilidade de construção de eletrodos com dimensões da ordem de micrometros. Estas pequenas dimensões têm proporcionado inúmeras vantagens na utilização destes eletrodos, das quais podem ser destacadas características como baixo valores de queda ôhmica, corrente capacitiva extremamente pequena e a facilidade em alcançar o estado estacionário. Estes fatos têm permitido a obtenção de dados eletroquímicos os quais não eram possíveis de serem realizados com o uso de eletrodos convencionais, cujas as dimensões são da ordem de milímetros. Desta forma, é possível, atualmente, realizar medidas *in vitro* e *in vivo*, na ausência de eletrólito de suporte, voltametria ultra rápida (1MV/s) e em pequenos volumes de amostra (5 µL). Outra importante característica das fibras de carbono está relacionada com a presença de grupos funcionais na sua superfície, principalmente grupos contendo oxigênio, como carboxílicos, hidroxílicos e etílicos, podendo também ser encontrados grupos aromáticos como quinonas, hidroquinonas e fenóis. Esta característica das fibras têm sido responsável pelo grande interesse no seu uso como material eletrodico para o desenvolvimento de novos eletrodos quimicamente modificados e de biossensores. Desta forma, é ainda possível vislumbrar um futuro promissor para os eletrodos construídos a partir deste tipo de material para diversas aplicações, tais como em análises clínicas, ambientais, farmacêuticas, controle de processos industriais, medidas *in vivo* e *in vitro* e como detetores em sistemas de análises em fluxo, cromatografia líquida e eletroforese capilar.

REFERÊNCIAS

- Donnet, J. B.; Ehrburger, P.; *Carbon* **1977**, *15*, 143;
- Fourdeux, A.; Herinckx, C.; Perret R. and Ruland W.; *Compt. Rendus Acad. Sci.* **1969**, 269C, 1597; Johnson, D. J. and Tyson, C. N.; *Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1969**, *2*, 789.
- Edmonds, T. E.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175*.
- Savage, G.; *Carbon-Carbon Composite*, Chapman & Hall, London 1992.
- Liedtke, V.; Huhinger, K. J.; *Carbon* **1996**, *34*, 1057.
- Beinborn, K. M.; Müller, M.; Hüttinger, K. J.; *Carbon* **1995**, *33*, 1029.
- Piquero, T.; Vincent, H.; Vicent, C.; Bouix, J.; *Carbon* **1995**, *33*, 455.
- Rooke, M. A.; Sherwood, P. M. H.; *Carbon* **1995**, *33*, 375.
- Tang, M. M.; Bacon, R.; *Carbon* **1964**, *2*, 221.
- Alexander, M. R.; Jones, F. R.; *Carbon* **1995**, *33*, 569.
- Huang, Y.; Young, R. J.; *Carbon* **1995**, *33*, 97.
- Mochida, I.; Yoon, S.-H.; Takano, N.; Fortin, F.; Korai, Y.; Yokogawa, K.; *Carbon* **1996**, *34*, 941.
- Gardner, S. D.; Singanamsetty, C. S. K.; Booth, G. L.; He, Guo-Ren; Pittman, C. U.; *Carbon* **1995**, *33*, 587.
- Ishitani, A.; *Carbon* **1981**, *19*, 269.
- Dayton, M. A.; Brown, J. C.; Stutts, K. J.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 946.
- Csöregi, E.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *273*, 59.
- Biniak, S.; Zielendziak, B.; Siedlewski, J.; *Carbon* **1995**, *33*, 1255.
- Jennings, V. J.; Dodson, A.; Eastman, R. J.; *Anal. Chim. Acta* **1975**, *76*, 143.
- Armstrong-James, M.; Millar, J.; *J. Neurosci. Methods* **1979**, *1*, 279.
- Ponchon, J. L.; Cespuglio, R.; Gonon, F.; Jouvet, M.; Pujol, J. F.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1483.
- Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1125A.
- Pons, S.; Fleishmann, M.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1391a.
- Wightmann, R. M.; *Science* **1988**, *240*, 415.
- Wightmann, R. M.; Wipf, D. O.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *15*, 267.
- Gunasingham, H.; Fleet, B.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *16*, 89.
- Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Zoski, C. G.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 177.
- Stojek, Z.; *Mikrochim. Acta* **1991**, *II*, 353.
- Murty, A. S. N.; *Ind. J. Chem.* **1992**, *31A*, 633.
- Bond, A. M.; *Analyst*, **1994**, *119*, R1
- Correia, A. N.; Mascaró, L. H.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 475.
- Silva, S. M.; Alves, C. R.; Correia, A. N.; Martins, R. M.; Nobre, A. L. R.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova*, **1998**, *21*, 78.
- Ju, H. X.; Dong, L.; Chen, H. Y.; *Talanta* **1996**, *43*, 1177.
- Zhang, X.; Ogorevc, B.; Tavcar, G.; Svegl, I. G.; *Analyst* **1996**, *121*, 1817.
- Malone, M. M.; Doherty, A. P.; Smyth M. R.; Vos, J. G.; *Analyst* **1992**, *117*, 1259.
- Yakovlev, N. G.; Kosyakov, V. N.; *Soviet Radiochem.* **1991**, *33*, 82.
- Creasy, K.E.; Shaw, B. R.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1465.
- Tuzhi, P.; Honghuan, L.; Guoqing, L.; Yuping, C.; *Anal. Lett.* **1992**, *25*, 795.
- Tuzhi, P.; Guoshun, W.; Huiping, L.; Baoen, S.; Guoqing, L.; Yuping, C.; *Anal. Lett.* **1995**, *28*, 395.
- Kawagoe, K. T.; Wightman, R. M.; *Talanta* **1994**, *41*, 865.
- O'Neill, R. D.; *Analyst* **1994**, *119*, 767.
- Stamford, J. A.; Justice, Jr.; J. B.; *Anal. Chem.* **1996**, *Vol*, 359A.
- Dayton, M. A.; Ewing, A. G.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2392
- Cushman, M. R.; Bennett, B. G.; Anderson, C. W.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *130*, 323.
- Schulze, G.; Frenzel, W.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *159*, 95
- Golas, J.; Osteryoung, J.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 211.
- Edmonds, T. E.; Palshis, E. M.; Rushton, P.; *Analyst* **1988**, *113*, 705
- Wojciechowski, M.; Balcerzak, J.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *237*, 127.
- Wang, C-L, Creasy, K. E.; Shaw, B. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *300*, 365.
- Fernandez, A. L. S.; Calzón, J. A. G.; Garcia, A. C.; Blanco, P. T.; *Electroanalysis* **1991**, *3*, 413.
- Jagner, D.; Renman, L.; Wang, Y.; *Electroanalysis* **1992**, *4*, 267
- Navera, E. N.; Suzuki, M.; Yokoyama, K.; Tamiya, E.; Takeuchi, T.; Karube, I.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 673.
- Nowall, W. B.; Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3583.

52. Janda, P.; Weber, J.; Dunsch, L.; Lever, A. B. P.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 960.
53. Jin, W.; Weng, Q.; Wu, J.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *342*, 67.
54. Gonon, F. G.; Fombarlet, C. M.; Buda, M. J.; Pujol, J. F.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1386.
55. Edmonds, T. E.; Guoliang, J.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *151*, 99.
56. Akiyama, A.; Kato, T.; Ishii, K.; Yasuda, E.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1518.
57. Suaud-Chagny, M. F.; Gonon, F. G.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 412.
58. O'Shea, T. J.; Garcia, A. C.; Blanco, P. T.; Smyth, M. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 63.
59. Hopper, P.; Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1996.
60. Kovak, P. M.; Deakin, M. R.; Wightman; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4612.
61. Furbee, Jr.; J. W.; Kuwana, T.; Kelly, R. S.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1575.
62. Tamiya, E.; Sugiura, Y.; Navera, E. N.; Mizoshita, S.; Nakajima, K.; Akiyama, A.; Karube, I.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *251*, 129.
63. Wang, J.; Angnes L.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 456.
64. Wang, J.; Wu, L.-H.; Angnes, L.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2993.
65. Pariente, F.; Hernández, L.; Abruña, H. D.; Lorenzo, E.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *273*, 187.
66. Pantano, P.; Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 623.
67. Dong, S.; *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 175.
68. Csöregi, E.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; Tüdös A. J.; Kok, W. T.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3604.
69. Csöregi, E.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; *Electroanalysis* **1994**, *6*, 925.
70. Shaw, B. R.; In *Electrochemistry Past And Present.*; ACS, London, 1988.
71. Golas, J.; Osteryoung, J.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *192*, 225.
72. Pozo, J. A.; García, A. C.; Blanco, P. T.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *273*, 101.
73. Ju, H.; Xun, Y.; Chen, H.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *380*, 283.
74. Chen, H.-Y.; Ju, H.-X.; Xun, Y.-G.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4538.
75. Karabinas, P.; *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 302.
76. Ju, H.; Sun, H.; Chen, H.; *Anal. Chim. Acta.* **1996**, *327*, 125.
77. Xu, H. -T.; Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K.; *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 399.
78. Zen, J.-M.; Chen, I.-L.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 537.
79. Chen, H.-Y.; Yu, A.-M.; Zhang, H.-L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *385*, 863.
80. Downard, A. J.; Roddick, A. D.; Bond, A. M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *317*, 303.
81. Ciolkowski, E. L. ; Maness, K. M.; Cahill, P. S. ; Wightman, R. M.; Evans, D. H.; Fosset, B.; Amatore, C.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3611.
82. Cahill, P. S.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2599.
83. Ewing, A. G.; Strein, T. G.; Lau, Y. Y.; *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 440.
84. Gao, Z.; Ivaska, A.; Zha, T.; Wang, G; Li. P; Zhao, Z; *Talanta* **1993**, *40*, 399.
85. Peng, W. F.; Wang, E. K.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 663.
86. Ju, H; Dong, L; Chen, H.; *Anal. Lett.* **1996**, *29*, 587
87. He, Y.-N.; Chen, H.-Y.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 1426.
88. Malone, M. A.; García, A. C.; Blanco, P. T.; Smyth, M. R.; *Analyst* **1993**, *118*, 649.
89. Hernández, P.; Paton, F.; Ballesteros, Y.; Hernández, L.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 235.
90. Cai, X.; Rivas, G.; Farias, P. A. M.; Shiraishi, H.; Wang, J.; Palecek, E.; *Electroanalysis* **1996**, *8*, 753.
91. Ju, H.; Leech, D.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *345*, 51.
92. Ju, H.; Zhou, J.; Cai, C.; Chen, H.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 1165.
93. Ye, Y.; Baldwin, R.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2263.
94. Netchiporouk, L. I.; Shulga, A. A.; Jaffrezic-Renalut, N.; Martelet, C.; Olier, R.; Cespuaglio, R.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *303*, 275.
95. Karube, I.; Yokoyama, K.; Tamiya, E.; *Biosens. Bioelectron.* **1993**, *8*, 219.
96. Agüí, M. L.; Reviero, A. J.; Yanezsedeno, P; Pigarrón, J. M.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2195.
97. Ceballos, C.; Fernandez, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 1.
98. Agüí, L.; Sedeño, Y., Pingarrón, J. M.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 468.
99. Denisova, A. E.; Kalanova, O. L.; *Anal. Chem.* **1994**, *49*, 553.
100. Baranski, A. S.; Quon, H.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 407.
101. Baranski, A. S.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 662.
102. Huiliang, H; Jagner, D.; Renmam, L; *Talanta* **1987**, *34*, 539
103. Nyholm, L.; Wikmark G.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *257*, 7
104. Nyholm, L.; Wikmark G.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *273*, 41
105. Feldman, B. J.; Osterloh, J. D.; Hata, B. H.; D'Alessandro, A.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1983
106. Alarnes-Varela, G.; Costa-García, A.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 1262.
107. Yakovlev, N. G.; Kosyakov, V. N.; Vlasov, M. M.; *Soviet Radiochem.* **1990**, *32*, 7.
108. Silva, S. M.; Alves, C. R.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Electroanalysis* **1996**, *8*, 1055.
109. Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2532.
110. Ji, H.; Wang, E.; *Talanta* **1991**, *38*, 73.
111. Hou, W.; Ji, H.; Wang, E.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 207.
112. Sagar, K. A.; Hua, C.; Kelly, M. T. Smyth, M. R.; *Electroanalysis* **1992**, *4*, 481.
113. Chi, H.; Hian, K. L.; An, K. H.; *Electroanalysis* **1994**, *6*, 1147.
114. Sagar, K.; Smyth, M.; R.; Wilson, J. G.; McLaughlin, K.; *J. Chromatogr.* **1994**, *659*, 329.
115. Siddiqui, A.; Shelly, D. C.; *J. Chromatogr.* **1995**, *691*, 55.
116. Zhou, W. H.; Xu, L. A.; Wu, M. J.; Xu, L. J.; Wang, E. K.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *299*, 189.
117. Lu, W.; Cassidy, R. M.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1649.
118. Ewing, A. G.; Mesaros, J. M.; Gavin, P. F. ; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 527A.
119. Chen, M.-C.; Huang, H.-J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4010.
120. You, T.; Wu, M.; Wang, E.; *Anal. Lett.* **1997**, *30*, 1025.
121. Jin, W.; Wei, H.; Zhao, X.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 770.