

# Eletrodos de carbono cerâmico: parâmetros de preparação, propriedades e aplicações como sensores eletroquímicos

## Carbon ceramic electrodes: preparation parameters, properties and application as electrochemical sensors

Tatiane Skeika<sup>1</sup>; Cristiane Regina Zuconelli<sup>2</sup>;  
Sérgio Toshio Fujiwara<sup>3</sup>; Christiana Andrade Pessoa<sup>4\*</sup>

### Resumo

---

A preparação de eletrodos a base de carbono cerâmico (ECC) tem sido aprimorada durante as últimas décadas, aumentando o potencial de aplicação desses eletrodos como sensores eletroquímicos. O interesse nestes materiais está principalmente relacionado às suas características tais como superfície renovável, alta estabilidade térmica e resistência mecânica. Nessa revisão apresenta-se alguns dos principais aspectos relacionados aos ECCs, tais como os fatores de preparação os quais influenciam diretamente nas propriedades eletroquímicas dos mesmos e algumas aplicações como sensores eletroquímicos. Dentre os fatores de preparação destacam-se a característica do precursor, o tipo de material de carbono além da proporção entre precursor, catalisador e material de carbono. A modificação do ECC com espécies mediadoras de elétrons pode ampliar a gama de aplicações como sensores eletroquímicos já que estes aumentam a seletividade e a sensibilidade.

**Palavras-chave:** Carbono cerâmico. Caracterização eletroquímica. Eletrodos modificados.

### Abstract

---

The electrodes based on carbon ceramic (CCE) preparation has been improved during last decades, increasing the potential for application of electrodes and electrochemical sensors. The interest on these materials are principally related to their features such as renewable surface, high thermal stability and mechanical strength. This review sets out some of the key aspects related to CCEs, such as the preparation parameters, which directly influence in their electrochemical properties, besides some applications such as electrochemical sensors. Among the preparation factors stand out the precursor characteristic, carbon material type, precursor proportion, catalyst and carbon material. The CCE modification with electron mediator species can broaden the application as electrochemical sensors as increasing the selectivity and sensitivity.

**Key words:** Carbon ceramic. Electrochemical characterization. Modified electrodes.

---

<sup>1</sup> Aluna de mestrado do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada; Universidade Estadual de Ponta Grossa.

<sup>2</sup> Aluna de iniciação científica, Bolsista da Fundação Araucária; Universidade Estadual de Ponta Grossa.

<sup>3</sup> Professor adjunto do Departamento de Química; Universidade Estadual do Centro Oeste.

<sup>4</sup> Professora adjunta do Departamento de Química; Universidade Estadual de Ponta Grossa. E-mail: christiana.pessoa@pq.cnpq.br

\* Autor para correspondência

## Introdução

A construção de eletrodos utilizando-se materiais porosos, tais como sílica, teve um grande desenvolvimento a partir do início da última década, e tem se expandido até os dias de hoje. (ROZNIECKA et. al., 2005), (SHENG; YU; ZHENG, 2008), (THENMOZHI; NARAYANAN, 2007) Esses materiais porosos apresentam áreas superficiais elevadas possibilitando um grande aumento na superfície ativa e conseqüentemente na sensibilidade e velocidade das reações eletroquímicas, além de relativa seletividade. No entanto, uma grande desvantagem é que estes não são condutores da eletricidade, o que a princípio não os credencia para utilização em processos eletroquímicos, diferentemente de quando incorporados em eletrodos de pasta de carbono ou dispersos em superfícies metálicas., (SALIMI; MAMKHEZRI; HALLAJ, 2007), (SHENG; YU; ZHENG, 2007 – a).

Como alternativa para estes problemas, recentemente tem havido um crescente interesse no estudo de uma nova geração de materiais que apresentam alta condutividade elétrica, os chamados eletrodos de carbono cerâmico (ECC). Tais eletrodos são basicamente obtidos através da dopagem da matriz de sílica obtida pelo método sol-gel com o pó de carbono ou grafite, entre outros materiais de carbono, tais como, nanotubos de carbono e carbono vítreo. (SHENG; YU; ZHENG, 2008), (TAN et al., 2005), (ZHU et al., 2007) Os primeiros eletrodos obtidos por esta técnica foram propostos por Lev e colaboradores (TSIONSKY et al., 1994) e desde então estes têm sido aplicados na determinação de diversas espécies de interesse. (ARGUELLO et al., 2008, 2009), (MARONEZE et al., 2008). A vantagem destes materiais em relação aos demais eletrodos a base de carbono, é que estes combinam as propriedades do processo sol-gel tais como alta área superficial e a condutividade dos materiais de carbono, possibilitando dessa forma a obtenção de um eletrodo de superfície renovável similar ao

eletrodo de pasta de carbono, porém mais robusto e de alta estabilidade.

Baseado nestas considerações, será apresentada uma revisão bibliográfica com o objetivo de focalizar os principais aspectos relacionados à construção e desenvolvimento de sensores eletroquímicos a base de carbono cerâmico.

## Preparação de eletrodos compósitos de carbono cerâmico

O processo sol-gel difere-se de outros métodos de preparação de eletrodos principalmente pela simplicidade e versatilidade, possibilitando a obtenção de diversas configurações tais como: pastilhas, discos, incorporação em tubos de vidro, microeletrodos, entre outras (ZOU; WU; SHEN, 2008).

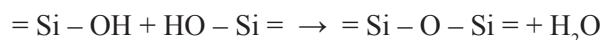
O carbono cerâmico é preparado pela mistura de uma quantidade apropriada de carbono em pó com precursores sol-gel. Após a gelatinização e posterior processo de secagem (tratamento térmico) obtêm-se um compósito poroso e quebradiço, que combina as propriedades mecânicas e térmicas do esqueleto de sílica e a boa condutividade elétrica fornecida pelo carbono em pó. A eficiência dos materiais cerâmicos carbono-grafite depende do grau de dispersão das espécies que devem ter dimensões nanométricas, garantindo assim uma boa condução elétrica (TSIONSKY; LEV, 1995).

A preparação do ECC envolve primeiramente a reação de polimerização sol-gel a qual pode ser subdividida em duas etapas. A primeira delas, denominada reação de hidrólise do grupo alcóxido, onde ocorre a formação de grupos reativos do tipo silanol, a qual pode ser catalisada por ácido ou base: (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

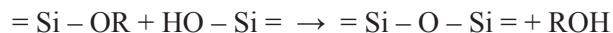


A segunda etapa consiste na condensação do grupo silanol. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas, levando a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade:

*Condensação em meio ácido:*



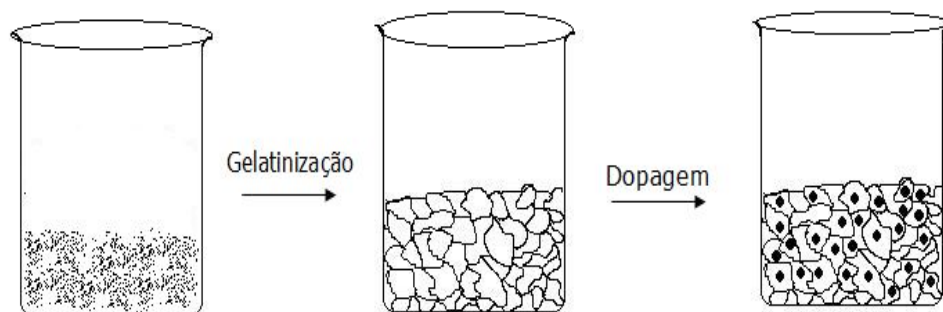
*Condensação em meio básico:*



Dentre as principais diferenças estruturais apresentadas, sugere-se que se a reação de gelificação for realizada em meio ácido obtém-se uma matriz compacta com baixo volume de poros (menor que

2 nm de diâmetro), chamados de microporos. O ataque ácido se dará ao oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros, resultando em cadeias que se unem para formar géis poliméricos. Na reação em meio básico, o gel tende a crescer mais esfericamente formando partículas primárias esféricas. Esse processo caracteriza-se devido ao ataque nucleofílico ao silício por HO<sup>-</sup> para hidrólise ou Si-O<sup>-</sup> no caso da condensação, o ataque dar-se-á no silício mais ácido que é o mais reticulado. O gel referente as partículas primárias é chamado de gel coloidal que após a secagem resultará em matriz com maior porosidade que o gel polimérico (obtido utilizando-se catalisador ácido), com largas frações de poros entre 2 e 50 nm de diâmetro (mesoporos). (ALFAYA; KUBOTA, 2002), (BENVENUTTI, et al. 2009), (LEV, et al. 1997), (JOSE; PRADO, 2005).

Na Figura 1 está mostrado o esquema da formação do gel particulado e a incorporação das partículas de carbono no esqueleto de sílica. Observa-se que primeiramente ocorre a gelatinização, formando o gel particulado proveniente da mistura hidrolisada contendo o precursor de silano, o solvente e o catalisador da polimerização. A dopagem ocorre na etapa posterior à síntese, onde o material de carbono é adicionado sobre a mistura hidrolisada, arranjando-se entre os esqueletos da matriz de sílica (ALFAYA; KUBOTA, 2002).



**Figura 1.** Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado e posterior dopagem com as partículas de grafite.

Após a dopagem, o gel resultante é geralmente incorporado em tubos de vidro ou teflon de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro, deixando-se secar em temperatura ambiente por 48h. (NOGALA et al.; 2006), (SALIMI; ABDI, 2007),(SUN; ZHU; ZHU, 2007) Os ECCs também podem ser submetidos ao empacotamento após o processo de secagem. (ARGUELLO, et al., 2008),(MARAFON; KUBOTA; GUSHIKEM, 2008) Segundo Maroneze et al. (2008) antes da preparação do eletrodo é feita primeiramente a trituração do xerogel obtido após a condensação, lavando-se o pó obtido com água bidestilada e etanol em um extrator Soxhlet por 12 h. Em seguida o material resultante é submetido a um tratamento térmico a 323 K, para evaporar todo solvente residual seguido da compactação sob alta pressão ( $2,5 \times 10^3 \text{ kg cm}^{-2}$ ) em formato de disco. O disco pressionado (com aproximadamente 8 mm de diâmetro) é colado na extremidade de um tubo de vidro com o mesmo diâmetro externo inserindo-se um fio de cobre para o contato elétrico.

### **Fatores que influenciam nas propriedades do ECC**

As condições de preparação do eletrodo de carbono cerâmico influenciam diretamente nas suas propriedades. Fatores como a quantidade de catalisador (HCl), proporção grafite/precursor, tipo de precursor e o material de carbono utilizado conferem mudanças na característica do material obtido, sendo estas refletidas na resposta eletroquímica do eletrodo. Alguns dos principais parâmetros estão discutidos na seqüência.

#### *a) Características do precursor*

As características dos eletrodos de carbono cerâmico estão diretamente relacionadas à estrutura do precursor utilizado na obtenção do compósito. A escolha entre um precursor hidrofílico ou hidrofóbico, deve ser feita considerando-se as características da análise e suas possíveis aplicações.

A maior parte das diferentes configurações de eletrodos de carbono cerâmico descritas na literatura utiliza precursores hidrofóbicos, em particular o metiltrimetoxissilano, para a construção de sensores eletroquímicos. (STOZHKO et al., 2006), (TIAN; ZHU, 2002), (ZHU et al., 2007) Tal característica pode ser explicada devido ao aumento da hidrofobicidade da interfase eletrodo-solução, possibilitando que somente poucas partículas de carbono na superfície do eletrodo fiquem em contato com o eletrólito. Esta configuração minimiza a corrente de fundo, a qual é proporcional à superfície condutora do eletrodo, aumentando a sensibilidade do mesmo (TSIONSKY; LEV, 1995).

Por outro lado, a obtenção de um eletrodo compósito hidrofílico é menos empregada, sendo observado um pequeno número de publicações do gênero. Tem-se como um dos principais exemplos, o trabalho proposto por Macdonald et al. (2008) que utilizaram nanopartículas de carbono para a obtenção do eletrodo com o precursor tetrametoxiortosilicato, resultando em um material com boa condutividade. A propriedade hidrofílica proporcionou características eletroquímicas peculiares ao eletrodo, sendo a principal delas o processo de adsorção eletroquimicamente reversível do sistema redox referente à solução analisada de 1,1'-ferrocenodimetanol, favorecendo a modificação do eletrodo com espécies redox, tais como líquidos iônicos.

#### *b) Tipo de Material de carbono*

O tipo de material de carbono é considerado um outro fator que influencia na resposta dos eletrodos de carbono cerâmico, em particular na sua condutividade. Eletrodos de carbono cerâmico têm sido recentemente preparados com nanotubos de carbono (ZHU et al., 2007), (GONG et al., 2004) carbono vítreo (SUN; ZHU; ZHU, 2007), além da grafite e derivados (CUBILLANA-AGUILERA et al., 2006).

A utilização de carbono vítreo na preparação do eletrodo compósito (ECCV), desenvolvida por Sun, Zhu e Zhu (2007), resultou em pequena separação de potenciais de pico em meio a ferrocianeto de potássio ( $\Delta E_p = 66$  mV), similar ao do ECC preparado com grafite ( $\Delta E_p = 60$  mV). Porém, devido à estrutura particulada do carbono vítreo, o ECCV mostrou-se mais versátil no caso da modificação com fenantrenoquinona, além de apresentar alta rigidez mecânica e ampla janela de potencial.

O emprego de nanotubos de carbono em eletrodos compósitos tem resultado em eletrodos de carbono cerâmico com propriedades elétricas e mecânicas aprimoradas, que favorecem sua aplicação como sensores. Um eletrodo de nanotubo de carbono cerâmico (NCE) foi desenvolvido por Zhu et al. (2007). Na análise comparativa entre o compósito preparado com nanotubo de carbono (NCE) e grafite (ECC), foi observada na presença do ferrocianeto uma menor separação de potenciais pico ( $\Delta E_p = 59$  mV) para o NCE além de maiores valores de corrente de pico. Esses resultados demonstraram que o processo de transferência de elétrons é facilitado indicando uma vantagem na preparação do eletrodo compósito com nanotubo de carbono. O mesmo estudo evidenciou que a reação redox para o NCE é controlada pela difusão das espécies à superfície do eletrodo, já que uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura foi observada. Tais características favoreceram a aplicação do sensor para a determinação de diversas moléculas biológicas, tais como: ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e cisteína. Os resultados com o NCE também demonstraram maiores valores de sensibilidade de corrente e menor separação entre os potenciais de picos para as moléculas analisadas, quando comparadas aos valores obtidos para o compósito preparado com grafite.

### *c) Proporção entre material de carbono, precursor e catalisador do processo sol-gel*

Além dos fatores anteriormente citados, existem outros com menor abordagem na literatura, mas que também podem influenciar nas propriedades dos ECCs, dentre os quais se podem citar: a proporção entre material de carbono e precursor, além do tipo e quantidade de catalisador do processo sol-gel.

O tipo e a quantidade de catalisador são fatores determinantes na estrutura do material compósito, sendo diretamente ligados às reações de polimerização e condensação dos grupos silanóis. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Zhu et al. (2007) propuseram uma melhor relação de proporção entre o material de carbono e o precursor (metiltrimetoxisilano) analisando-se as respostas eletroquímicas para os eletrodos preparados com diferentes proporções. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se a proporção intermediária de quantidade de grafite e da mistura hidrolisada (50/50% m/m), na qual foi observada uma melhor reversibilidade do sistema eletroquímico (menor resistividade), além de maior sensibilidade em meio a ferrocianeto de potássio.

Gong et al. (2004) constataram que ECCs a base de nanotubos de carbono (MWNT – nanotubo de carbono de parede múltipla) exibiam características que iam desde um eletrodo convencional a um nanoeletrodo, as quais variavam conforme a quantidade de MWNT disperso na matriz de sílica. Esse exemplo descreve a obtenção do eletrodo preparado pelo processo sol-gel, utilizando-se o precursor metiltrietoxisilano no preparo da mistura hidrolisada (composta por 0,5 mL do precursor,

0,6 mL de água destilada 1,2 mL de etanol além de 10 µL de HCl concentrado). As quantidades de nanotubo de carbono de parede múltipla (MWNT) foram variadas, nas seguintes proporções MWNT/mistura hidrolisada: 2,0; 0,5; e 0,08 mg/mL. Uma alíquota de 0,5 µL da suspensão foi inserida sobre um eletrodo de carbono vítreo, finalizando a obtenção do eletrodo (simbolizado pela sigla CCNNE). Os voltamogramas cíclicos em meio a 1,0 mmolL<sup>-1</sup> de ferrocianeto de potássio dos três eletrodos apresentaram grandes diferenças. O CCNNE com maior quantidade de MWNT apresentou um par de picos redox muito mais definido, além de pequena separação de potenciais ( $\Delta E_p = 60$  mV), e  $I_{p_a}/I_{p_c} = 0,99$  sugerindo que o processo  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  é facilitado pelo eletrodo nessa proporção. A resposta eletroquímica do CCNNE preparado na menor proporção muda consideravelmente, resultando numa resposta voltamétrica sigmoideal de baixa corrente, indicando que pequenas quantidades de MWNT são favoráveis para a construção de ultramicroeletrodos na configuração estudada (GONG et al., 2004).

### Aplicações como sensores eletroquímicos

As propriedades dos eletrodos de carbono cerâmico, tais como área superficial elevada e resistência mecânica, têm sido exploradas para a obtenção de sensores eletroquímicos, já que há o aumento da superfície ativa e conseqüentemente na sensibilidade e velocidade das reações. A possibilidade de modificação do *bulk* do eletrodo pode propiciar ainda o aumento da quantidade de espécies ativas presentes no mesmo. (CHEN; DONG, 2007), (LEI et al., 2004), (SALIMI et al., 2006), (SALIMI; ABDI, 2007), (SHENG; YU; ZHENG, 2007 – b).

Salimi, Mamkhezri e Hallaj (2007) utilizaram o eletrodo de carbono cerâmico preparado com metiltrimetoxisilano como sensor amperométrico para a determinação do ácido úrico e os

neurotransmissores dopamina e adrenalina na presença de ácido ascórbico (0,1 mmolL<sup>-1</sup>). Estudos eletroquímicos do sensor proposto levaram a conclusão de que este pode ser utilizado para análise em amostras reais e na detecção de neurotransmissores, sendo considerado sensível, e estável na análise de biomoléculas. Além disso, o sistema proporcionou a análise simultânea das espécies acima citadas, sem a necessidade de separação prévia da amostra, resultando em voltamogramas cíclicos com três picos bem definidos em 100, 300 e 450 mV, correspondentes respectivamente à oxidação de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico.

### ECC modificado

Existem possibilidades de aumentar a gama de aplicações dos eletrodos de carbono cerâmico como sensores eletroquímicos. Uma dessas estratégias está na modificação desses materiais utilizando-se espécies mediadoras de elétrons tais como enzimas, complexos inorgânicos e orgânicos, óxidos metálicos, entre outros. (MARONEZE et al., 2008), (NOGALA et al., 2006), (TIAN; ZHU, 2002) Estes mediadores agem como eletrocatalisadores facilitando o processo de transferência de elétrons, diminuindo os potenciais de pico voltamétricos. Conseqüentemente a modificação pode proporcionar ao eletrodo características que favorecem a sua sensibilidade e a seletividade. (OPALLO et al., 2005), (RAZMI; HABIBI; HEIDARI, 2008), (SALIMI; ROUSHANI; HALLAJ, 2006), (SALIMI.; POURBEYRAM, 2003), (ZHENG et al., 2007).

A modificação de eletrodos compósitos consiste na maioria das vezes em misturar o carbono em pó à uma solução adequada do agente modificador. Após a evaporação do solvente as partículas de carbono ficam recobertas pelo modificador, numa distribuição homogênea deste último.

A abordagem a seguir destaca os agentes modificadores mais utilizados na construção de eletrodos compósitos sendo estes os complexos inorgânicos, complexos orgânicos, óxidos metálicos e enzimas.

### *I – Modificadores inorgânicos e óxidos metálicos*

Eletrodos compósitos modificados com complexos inorgânicos têm sido aplicados principalmente na determinação de espécies de interesse farmacológico e ambiental.

Por exemplo, o ECC modificado com um complexo de rutênio  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$  foi aplicado com êxito na detecção amperométrica de insulina em pH fisiológico. A incorporação do modificador na matriz sol-gel proporcionou uma excelente atividade eletrocatalítica para oxidação da insulina apresentando um potencial de pico anódico em 700 mV. Os resultados foram comparados aos do ECC não modificado, o qual não apresentou resposta voltamétrica para o analito em questão (NOGALA et al., 2006).

Salimi e Abdi (2007) construíram um sensor amperométrico para a detecção de hidrazina e hidroxilamina, baseado na modificação do ECC com pó de níquel e posterior deposição de um filme de hexacianoferrato de níquel. Os parâmetros analíticos obtidos pelo ECC modificado (conforme a tabela 1) demonstraram-se melhores do que os obtidos para o não modificado, justificando a vantagem da modificação para aplicação em espécies de interesse ambiental.

Os ECCs também têm sido extensivamente aplicados na determinação eletroanalítica de gases, devido a sua estrutura porosa, a qual permite uma alta permeabilidade para gases. (NOGALA et al., 2006) Tsionsky e Lev (1995) aplicaram o ECC modificado com porfirina de cobalto (CoTMMP), na detecção de oxigênio, além de estudar o comportamento deste sensor em meio a dióxido de carbono e dióxido de enxofre.

Uma das novas alternativas, consiste na incorporação de óxidos metálicos (tais como o óxido de estanho, titânio, dentre outros) no carbono cerâmico visando o aumento da condutividade do ECC, reduzindo dessa forma a resistência interna apresentada pela sílica. Neste sentido, Maroneze et al. (2008) desenvolveu um ECC modificado com azul de metileno imobilizado sobre o compósito  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /grafite, preparado com o precursor tetraortossilicato, o qual foi utilizado na detecção do cofator NADH. O sensor proposto resultou em uma faixa de resposta linear de  $18,00 \mu\text{molL}^{-1}$  a  $7,29 \text{mmolL}^{-1}$  e um limite de detecção de  $8,00 \mu\text{molL}^{-1}$  demonstrando que o material de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /grafite é promissor para ser utilizado como suporte de possíveis sensores eletroquímicos. Recentemente o ECC preparado com  $\text{SnO}_2$  foi modificado com ftalocianina de cobalto, resultando em um material com boa dispersão e homogêneo, o qual foi aplicado na determinação de ácido oxálico. (ARGUELLO et al., 2009) Eletrodos compósitos similares também tem sido preparados com óxidos de zircônio, aumentando as possibilidades de aplicação de tais eletrodos (MARAFON; KUBOTA; GUSHIKEM, 2008).

Outra proposta consistiu na eletrodeposição de filmes de  $\text{PbO}_2$ , sobre a superfície dos eletrodos de carbono cerâmico (ECC|  $\text{PbO}_2$  preparado com MTMOS e grafite). Duas diferentes estruturas cristalinas de  $\alpha$  e  $\beta$   $\text{PbO}_2$ , foram utilizadas resultando em respostas similares. Estudos comparativos em amostras de suco de laranja e maçã, com eletrodos de vidro convencionais demonstraram respostas similares com as do ECC|  $\text{PbO}_2$ , o que indica uma possível aplicação do sensor proposto para o monitoramento de pH. (RAZMI; HEIDARI; HABIBI, 2008).

### *II – Modificadores Orgânicos*

Mediadores redox orgânicos também têm sido explorados na modificação dos eletrodos de carbono cerâmico. Sheng, Yu e Zheng (2007 – a) utilizaram o

composto violeta de pirocatecol para a modificação de um ECC preparado com grafite e o precursor metiltrimetoxisilano, na detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio, resultando em um eletrodo com sensibilidade considerável, conforme os dados da tabela (Tabela 1).

A adsorção de azul de metileno no ECC obtido pelo processo sol-gel contendo partículas de sílica e óxido de zircônio, pode resultar em uma importante aplicação para os eletrodos compósitos. Nesse sentido, Arguello et al. (2008) aplicaram o eletrodo compósito resultante na determinação de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico com considerável separação de picos, 74, 94, 181 mV respectivamente, possibilitando a análise simultânea de dopamina e ácido úrico, sem a interferência do ácido ascórbico. Esse trabalho ilustra a importância do aumento da potencialidade do eletrodo com a incorporação de óxido metálico conforme discutido anteriormente, associado à propriedade de mediador de elétrons do azul de metileno (Tabela 1).

Outro exemplo de modificadores orgânicos foi descrito por Zhu et al. (2007) que construíram um eletrodo de carbono vítreo cerâmico modificado (ECVC) com fenantroquina, para a determinação amperométrica de iodeto. A modificação do ECVC, possibilitou o estudo do iodeto através de cronoamperometria fixando-se o potencial em 50 mV relativo ao eletrodo de Ag/AgCl. A faixa de resposta linear para o analito foi de  $6,00 \mu\text{molL}^{-1}$  à  $2,00 \text{mmolL}^{-1}$ , com alta sensibilidade e um limite de detecção de  $1,60 \mu\text{molL}^{-1}$ , sendo portanto segundo estes parâmetros analíticos um ótimo sensor para íons iodeto.

### III – Enzimas

Uma interessante aplicação para os compósitos de carbono cerâmico está relacionada com a construção de biossensores. O processo sol-gel tem se mostrado um ótimo método para imobilização de enzimas, uma vez que possibilita o encapsulamento das mesmas no interior da matriz inorgânica em temperatura ambiente, minimizando assim a sua desativação. O esqueleto de silicato do compósito confere rigidez ao biossensor enquanto que a superfície organicamente modificada garante que a água não irá penetrar no seu interior. Por outro lado, o material de carbono contribui para a condutividade elétrica além de proteger a enzima durante o processo sol-gel. Mediadores redox também podem ser incorporados juntamente com a enzima na matriz, de modo a facilitar o processo de transferência de carga. (LEIA et al., 2004), (TAN et al., 2005).

Dentro deste contexto, a enzima HRP, foi incorporada ao ECC preparado com grafite e o precursor (3-mercaptopropil) trimetoxisilano (MPTMOS), através da interação da enzima com o grupo tiol presente na superfície do ECC. Sobre o material resultante adicionou-se uma monocamada de nanopartículas de Au (nano-Au) que agiu como um mediador ativo. O biossensor obtido foi utilizado na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio a hidroquinona a qual foi empregada como mediadora de elétrons. Os resultados mostraram que a HRP imobilizada em conjunto com as nano-Au sobre o ECC facilitou o processo eletrocatalítico de redução do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com boa sensibilidade, uma grande faixa linear ( $1,22 \times 10^{-2} - 1,10 \text{mmolL}^{-1}$ ), além de um baixo limite de detecção ( $6,1 \mu\text{molL}^{-1}$ ). (LEIA et al., 2004).



**Tabela 1.** Exemplos de sensores e biossensores a base de carbono cerâmico.

Analito	Tipo de modificador	Faixa de resposta linear	Sensibilidade	Limite de detecção	Ref
<b>Modificadores inorgânicos</b>					
Insulina em pH fisiológico	[Ru(bpy)(tpy)Cl]PF <sub>6</sub>	0,50 nmolL <sup>-1</sup> – 0,85 µmolL <sup>-1</sup>	7,60 A/ molL <sup>-1</sup>	0,40 nmolL <sup>-1</sup>	NOGALA et al., 2006
Ácido ascórbico	Hexacianoferrato de térbio	0,50 µmolL <sup>-1</sup> – 0,10 mmolL <sup>-1</sup>	0,14 µA/ mmolL <sup>-1</sup>	0,20 µmolL <sup>-1</sup>	SHENG; YU; ZHENG, 2007 b
L-cisteína e Glutathione	[Ru(bpy)(tpy)Cl]PF <sub>6</sub>	5,00 µmolL <sup>-1</sup> – 0,67 mmolL <sup>-1</sup> e 5,00 µmolL <sup>-1</sup> – 0,70 µmolL <sup>-1</sup>	5,00 nA/ µmolL <sup>-1</sup> e 7,80 nA/ µmolL <sup>-1</sup>	Ambos = 1,00 µmolL <sup>-1</sup>	SALIMI.; POURBEYRAM, 2003
Tiosulfato	Hexacianoferrato de níquel (II)	5,00 µmolL <sup>-1</sup> – 20,00 mmolL <sup>-1</sup>	1,33 µA/ mmolL <sup>-1</sup>	0,36 µmolL <sup>-1</sup>	WANG et. al., 2001
Hidrazina e Hidroxilamina	Pó de Ni e hexacianoferrato de níquel	1,00 µmolL <sup>-1</sup> – 50,00 mmolL <sup>-1</sup> e 1,00 µmolL <sup>-1</sup> – 50,00 mmolL <sup>-1</sup>	0,46 µA/ µmolL <sup>-1</sup> e 0,26 µA/ µmolL <sup>-1</sup>	0,24 µmolL <sup>-1</sup> e 0,28 µmolL <sup>-1</sup>	SALIMI; ABDI, 2007
Ácido oxálico	Ftalocianina de cobalto	0,16 µmolL <sup>-1</sup> – 20,00 mmolL <sup>-1</sup>	-	7,10 µmolL <sup>-1</sup>	ARGUELLO, 2009
<b>Modificadores orgânicos</b>					
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Azul de toluidina	5,37 µmolL <sup>-1</sup> – 6,15 mmolL <sup>-1</sup>	–	2,15 µmolL <sup>-1</sup>	THENMOZH; NARAYANAN, 2007
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Violeta de pirocatecol (VP)	7,80 µmolL <sup>-1</sup> – 0,16 mmolL <sup>-1</sup>	11,20 nA/ µmolL <sup>-1</sup>	4,00 µmolL <sup>-1</sup>	SHENG; YU; ZHENG, 2007 a
Iodeto	Fenantroquinona	6,00 µmolL <sup>-1</sup> – 2,00 mmolL <sup>-1</sup>	6,95 µA/ mmolL <sup>-1</sup>	1,60 µmolL <sup>-1</sup>	SUN; ZHU; ZHU, 2007
ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico	Azul de metileno	10,00 µmolL <sup>-1</sup> – 1,60 mmolL <sup>-1</sup> / 6,00 µmolL <sup>-1</sup> – 0,10 mmolL <sup>-1</sup> / 22,00 µmolL <sup>-1</sup> – 0,35 mmolL <sup>-1</sup>	21,90 µA/ mmolL <sup>-1</sup> 482,80 µA/ mmolL <sup>-1</sup> 120,15 µA/ mmolL <sup>-1</sup>	8,30 µmolL <sup>-1</sup> 1,70 µmolL <sup>-1</sup> 1,70 µmolL <sup>-1</sup>	ARGUELLO, 2008
<b>Biossensores</b>					
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Horseradish peroxidase	0,12 µmolL <sup>-1</sup> – 1,10 mmolL <sup>-1</sup>	–	6,10 µmolL <sup>-1</sup>	LEIA et. al. 2004
Glicose	Glicose oxidase/ Horseradish peroxidase	0,80 – 0,13 µmolL <sup>-1</sup>	1,11 µAmmolL <sup>-1</sup>	–	TIAN; ZHU, 2002
NADH	Ácido clorogênico	1,00 µmolL <sup>-1</sup> – 0,12 mmolL <sup>-1</sup>	25,00 nA molL <sup>-1</sup>	0,20 µmolL <sup>-1</sup>	SALIMI; HALLAJ; GHADERMAZI, 2005

Um biossensor para glicose foi construído pela deposição eletroquímica do Polipirrol (ppy) em presença de glicose oxidase sobre a superfície de um eletrodo de carbono cerâmico com HRP incorporada durante o processo sol-gel. A detecção de glicose foi realizada em 0,16 V (versus eletrodo de calomelano saturado) em meio a solução de tampão fosfato (pH 6,9). O biossensor apresentou uma faixa de resposta linear entre  $8,00 \times 10^{-2}$  e  $1,30 \text{ mmolL}^{-1}$ , mantendo a sensibilidade inicial para o analito com uma estabilidade de detecção 92% após a primeira semana, e 62 % após 3 semanas (TIAN; ZHU, 2002).

Na tabela 1 estão resumidas as características de alguns sensores e biossensores eletroquímicos a base de carbono cerâmico, descritos na literatura.

### Conclusões e Perspectiva futuras

Este trabalho ilustra a versatilidade dos ECCs os quais são cada vez mais promissores devido as suas características estruturais em particular a resistência mecânica, o que favorece a aplicação destes como sensores, possibilitando o desenvolvimento de novas configurações de eletrodos, além de miniaturização. Estes podem ser preparados de diversas maneiras, dependendo das características analíticas desejadas e de suas aplicações.

Como foi mencionado, os fatores de preparação desses materiais podem influenciar nas propriedades do material. Estruturalmente isso pode favorecer um controle da porosidade do compósito, que está totalmente relacionada com a difusão das espécies analisadas no caso da aplicação como sensor eletroquímico. Além disso, tais fatores podem ser manipulados no sentido de favorecer a estabilidade do eletrodo modificado com enzimas, de forma que a configuração favoreça a estabilidade das mesmas.

O carbono cerâmico proporciona um aumento da superfície ativa com relação a outros sensores a base de carbono. Como consequência o aumento

da sensibilidade, favorece uma ampla aplicação como sensor eletroquímico havendo ainda a possibilidade de modificação do *bulk* – aumentando a quantidade de espécies ativas presentes no mesmo. Essa modificação pode ser fundamental na análise simultânea de espécies já que a atuação do mediador de elétrons pode deslocar os potenciais de pico, muitas vezes separando o sinal de espécies cujo pico voltamétrico encontra-se em regiões muito próximas, além de possibilitar o aumento da sensibilidade.

O estudo das diferentes formas de preparação do carbono cerâmico abre grandes possibilidades para esse campo. Apesar disso poucos são os trabalhos na literatura a cerca da otimização das condições de preparação dos mesmos, abrindo assim a oportunidade da análise da variação dos diferentes parâmetros de síntese visando a melhoria das propriedades apresentadas por esse material. Esses estudos juntamente com a aplicação dos mesmos como biossensores e modificação com óxidos metálicos ilustram a grande versatilidade dos eletrodos a base de carbono cerâmico, que consequentemente resulta numa ampla área de pesquisa e de desenvolvimento crescente.

### Referências

- ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ARGUELLO, J.; LEIDENS, V. L.; MAGOSSO, H. A.; RAMOS, R. R.; GUSHIKEM, Y. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by methylene blue adsorbed on a phosphorylated zirconia-silica composite electrode. *Electrochimica Acta*, New York, v. 54, n. 2, p. 560-565, 2008.
- ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; RAMOS, R. R.; CANEVARI, T. C.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y. Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  carbon ceramic electrode. *Electrochimica Acta*, New York, v. 54, n. 7, p. 1948-1953, 2009.

- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- CHEN, H.; DONG, S. Direct electrochemistry and electrocatalysis of horseradish peroxidase immobilized in sol-gel-derived ceramic-carbon nanotube nanocomposite film. *Biosensors and Bioelectronics*, Essex, v. 22, n. 8, p. 1811-1815, 2007.
- CUBILLANA-AGUILERA, L. M. A.; PALACIOS-SANTANDER, J.; NARANJO-RODRIGUEZ, I.; HIDALGO-HIDALGO-DE-CISNEROS, J. L. Study of the influence of the graphite powder particle size on the structure of the sonogel-carbon materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Dordrecht, v. 40, n. 1, p. 55-64, 2006.
- GONG, K.; ZHANG, M.; YAN, Y.; SU, L.; MAO, L.; XIONG, S.; CHEN, Y. Sol-gel-derived ceramic-carbon nanotube nanocomposite electrodes: tunable electrode dimension and potential electrochemical applications. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 76, n. 21, p. 6500-6505, 2004.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- LEI, C.; YANG, Y.; WANG, H.; SHEN, G.; YU, R. Amperometric immunosensor for probing complement III (C3) based on immobilizing C3 antibody to a nano-Au monolayer supported by sol-gel-derived carbon ceramic electrode. *Analytica Chimica Acta*, New York, v. 513, n. 2, p. 379-384, 2004.
- LEIA, C.; HUC, S.; GAOA, N.; SHENA, G.; YUA, R. An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on immobilizing horseradish peroxidase to a nano-Au monolayer supported by sol-gel derived carbon ceramic electrode. *Bioelectrochemistry*, Amsterdam, v. 65, n. 1, p. 33-39, 2004.
- LEV, O.; WU, Z.; BHARATHI, S.; GLEZER, V.; MODESTOV, A.; GUN, J.; RABINOVICH, L.; SAMPATH, S. Sol-gel materials in electrochemistry. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 9, n. 11, p. 2354-2375, 1997.
- MACDONALD, S. M.; SZOT, K.; NIEDZIOLKA, J.; MARKEN, F.; OPALLO, M. Introducing hydrophilic carbon nanoparticles into hydrophilic sol-gel film electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Berlin, v. 12, n. 3, p. 287-293, 2008.
- MARAFON, E.; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y. FAD-modified SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/C ceramic electrode for electrocatalytic reduction of bromate and iodate. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Berlin, v. 13, n. 3, p. 377-383, 2008.
- MARONEZE, C. M.; ARENAS, L. T.; LUZ, R. C. S.; BENVENUTTI, B. V.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Meldola blue immobilized on a new SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. *Electrochimica Acta*, New York, v. 53, n. 12, p. 4167-4175, 2008.
- NOGALA, W.; ROZNIECKA, E.; ROGALSKI, J.; OPALLO, M. pH-Sensitive syringaldazine modified carbon ceramic electrode for bioelectrocatalytic dioxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Lausanne, v. 608, n. 1, p. 31-36, 2006.
- OPALLO, M.; SACZEK-MAJ, M.; SHUL, G.; HAYMAN, C. M.; BULMAN PAGE, P. C.; MARKEN, F. Microphase voltammetry of diluted and undiluted redox liquids deposited on sol-gel ceramic carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, New York, v. 50, n. 7/8, p. 1711-1717, 2005.
- RAZMI, H.; HABIBI, E. S.; HEIDARI, H. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. *Electrochimica Acta*, New York, v. 53, n. 28, p. 8178-8185, 2008.
- RAZMI, H.; HEIDARI, H.; HABIBI, E. pH-sensing properties of thin film electrodeposited on carbon ceramic electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Berlin, v. 12, n. 12, p. 1579-1587, 2008.
- ROZNIECKA, E.; SHUL, G.; SIRIEIX-PLENET, J.; GAILLON, L.; OPALLO, M. Electroactive ceramic carbon electrode modified with ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, New York, v. 7, n. 3, p. 299-304, 2005.
- SALIMI, A.; ABDI, K. Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol-gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine. *Talanta*, London, v. 63, n. 2, p. 475-483, 2007.
- SALIMI, A.; HALLAJ, R.; GHADERMAZI, M. Modification of carbon ceramic electrode prepared with sol-gel technique by a thin film of chlorogenic acid: application to amperometric detection of NADH. *Talanta*, London, v. 65, n. 4, p. 888-894, 2005.

- SALIMI, A.; MAMKHEZRI, H.; HALLAJ, R. Simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and neurotransmitters with a carbon ceramic electrode prepared by sol-gel technique. *Talanta*, London, v. 70, n. 4, p. 823-832, 2007.
- SALIMI, A.; POURBEYRAM, P. Renewable sol-gel carbon ceramic electrodes modified with a Ru-complex for the amperometric detection of L-cysteine and Glutathione. *Talanta*, London, v. 60, n. 1, p. 205-214, 2003.
- SALIMI, A.; ROUSHANI, M.; HALLAJ, R. Micromolar determination of sulfur oxoanions and sulfide at a renewable sol-gel carbon ceramic electrode modified with nickel powder. *Electrochimica Acta*, New York, v. 51, n. 10, p. 1952-1959, 2006.
- SALIMI, A.; ROUSHANI, M.; HAGHIGHI, B.; SOLTANIAN, S. Amperometric detection of insulin at renewable sol-gel derived carbon ceramic electrode modified with nickel powder and potassium octacyanomolybdate(IV). *Biosensors and Bioelectronics*, Essex, v. 22, n. 2, p. 220-226, 2006.
- SHENG, Q.; YU, H.; ZHENG, J. Hydrogen peroxide determination by carbon ceramic electrodes modified with pyrocatechol violet. *Electrochimica Acta*, New York, v. 52, n. 25, p. 7300-7306, 2007a.
- \_\_\_\_\_. Sol-gel derived terbium hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode: Electrochemical behavior and its electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Lausanne, v. 606, n. 1, p. 39-46, 2007b.
- \_\_\_\_\_. Solid state electrochemical of the erbium hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrode and its electrocatalytic oxidation of L-cysteine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Berlin, v. 12, n. 9, p. 1077-1084, 2008.
- STOZHKO, N. H.; MOROSANOVA, E. I.; KOLYADINA, L. I.; FOMINA, S. V. Ceramic Composite Electrode for the Determination of Selenium(IV) by Stripping Voltammetry. *Journal of Analytical Chemistry*, New York, v. 61, n. 2, p. 170-178, 2006.
- SUN, D.; ZHU, L.; ZHU, G. Glassy carbon ceramic composite electrodes. *Analytica Chimica Acta*, New York, v. 564, n. 2, p. 243-247, 2007.
- TAN, X.; TIAN, Y.; CAI, P.; ZOU, X. Glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized in sol-gel chitosan/silica hybrid composite film on Prussian blue modified glass carbon electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Heidelberg, v. 381, n. 2, p. 500-507, 2005.
- THENMOZHI, K.; NARAYANAN, S. S. Amperometric hydrogen peroxide sensor based on a sol-gel-derived ceramic carbon composite electrode with toluidine blue covalently immobilized using 3-aminopropyltrimethoxysilane. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Heidelberg, v. 387, n. 3, p. 1075-1082, 2007.
- TIAN, F.; ZHU, G. Bionzymatic amperometric biosensor for glucose based on polypyrrole/ceramic carbon as electrode material. *Analytica Chimica Acta*, New York, v. 451, n. 2, p. 251-258, 2002.
- TSIONSKY, M.; GUN, G.; GIEZER, V.; LEV, O. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 66, n. 10, p. 1747-1753, 1994.
- TSIONSKY, M.; LEV, O. Electrochemical composite carbon - ceramic gas sensors: introduction and oxygen sensing. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 67, n. 14, p. 2409-2414, 1995.
- WANG, P.; YUAN, Y.; JING, X.; ZHU, G. Amperometric determination of thiosulfate at a surface-renewable nickel(II) hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrode. *Talanta*, London, v. 53, n. 4, p. 863-869, 2001.
- ZHENG, J.; SHENG, Q.; LI, L.; SHEN, Y. Bismuth hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrodes prepared by electrochemical deposition and its electrocatalytic activity towards oxidation of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Lausanne, v. 611, n. 1/2, p. 155-161, 2007.
- ZHU, L.; TIAN, C.; ZHAI, J.; YANG, R. Sol-gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v. 125, n. 1, p. 254-261, 2007.
- ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews*, Washington, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, 2008.