



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
Rua Vinte, 1600, Bairro Tupã, CEP 38304-402, Ituiutaba/MG



**VINÍCIUS CHAVES OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTORAS A BASE DE CARBONO  
PARA A FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS**

**ITUIUTABA**

**2022**

**VINÍCIUS CHAVES OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTORAS A BASE DE CARBONO  
PARA A FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS**

Monografia de Conclusão de Curso  
apresentada à Comissão Avaliadora como  
parte das exigências do Curso de Graduação  
em Química: Bacharelado do Instituto de  
Ciências Exatas e Naturais do Pontal da  
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz dos Santos

**ITUIUTABA**

**2022**

**VINÍCIUS CHAVES OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTORAS A BASE DE CARBONO  
PARA A FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Faculdade Federal de Uberlândia.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

MSc. Allyson Leandro Rodrigues dos Santos

---

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

---

Prof. Dr. André Luiz dos Santos (Orientador)

## DEDICATÓRIA

Ao meu tio Marcial Inácio (in memoriam),  
exemplo de dedicação e caráter e a todos  
os meus familiares que sempre me  
apoiaram e incentivaram.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar encontros com pessoas que me ajudaram a crescer. Agradeço também por cada dia em que Ele me deu forças para levantar e continuar a caminhada.

À minha mãe, Antônia, por todo o amor, carinho, dedicação e incentivo. Obrigado por ter lutado contra todas as dificuldades para que hoje eu possa estar onde estou. O amor de uma mãe por um filho é enorme, mas o teu é imensurável. Saiba que eu te amo muito, com todo o meu coração.

À minha madrinha e seu esposo, Maria e Marcial, por serem exemplos de respeito e carinho. Vocês me ensinaram que conhecimento é uma arma muito poderosa, que ele é capaz de mudar a vida das pessoas. Espero um dia ser capaz de inspirar alguém a buscar algo como vocês me inspiraram. Muitos obrigado por toda a dedicação e o esforço em momentos difíceis, eu amo vocês.

A meu padrinho, Luiz Alberto, por ser um exemplo de gentileza e humildade. Obrigado por sempre ser um apoio nos momentos difíceis, seus esforços e sua ajuda proporcionaram que eu conseguisse concluir esta etapa.

À minha companheira, Maria Fernanda, por sempre me apoiar e dizer “Vai dar certo”. Confesso que na maioria delas eu não acreditava que daria certo, mas você não me deixou desistir e no final tudo deu certo. Obrigado por sempre cuidar de mim, por me ensinar a ser uma pessoa melhor. Eu te amo muito!

Aos meus orientadores, André e Regina, por terem me acolhido no grupo de pesquisa logo no início da graduação, pelas diversas oportunidades que este convite me proporcionou, por terem compartilhado seus conhecimentos e me tornado um pouco menos burro. Espero que Deus possa retribuí-los. Sempre os levarei em meu coração, muito obrigado por tudo!

Aos meus amigos do GPMEI: Ana Clara, Dayane, Débora, Diele, Giovanne, João Vitor, Lauro, Leticia e Vitória. Agradeço pela paciência e por nunca terem batido em mim por causa das minhas perguntas inconvenientes em suas apresentações. Em especial à Diele e ao Lauro, que me acompanharam durante meus primeiros passos na iniciação

científica. Vocês me ensinaram muito sobre Química e também me ensinaram muito sobre a vida. Admiro muito vocês dois. À Letícia, que na reta final foi quem me ajudou e sofreu comigo durante os experimentos. Obrigado a todos pela amizade, companheirismo e pela ajuda, em todos os aspectos.

Aos meus amigos do CT-Infra III, que sempre me auxiliaram e fizeram que cada dia no laboratório fosse mais feliz. Em especial ao Allyson, por sempre cuidar de mim como um irmão, e também, ao Marcos Vinícius, que contribuiu de forma considerável para a realização deste trabalho.

Ao ICENP/UFU pela infraestrutura concedida para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e a FAPEMIG pelas bolsas de Iniciação Científica.

A todos que de fizeram e fazem parte desta história deixo aqui o meu muito obrigado!

## EPÍGRAFE

*“Mesmo que nós esqueçamos os rostos dos  
nossos amigos, jamais esqueceremos os laços  
que foram cravados em nossas almas. ”*

*Otonashi Yuzuru, Angel Beats (Jun Maeda).*

## RESUMO

Técnicas eletroquímicas são uma boa escolha quando se busca a redução de custos de uma análise, além de permitirem um menor consumo de reagentes, comparando com outras técnicas. Os sensores utilizados proporcionam respostas satisfatórias, sendo possível realizar a detecção e quantificação de diversos compostos, obtendo-se baixos limites de detecção de acordo com a técnica escolhida. Técnicas de preparo de eletrodos, como a *screen-printing*, possibilitam uma produção em larga escala, sendo necessário apenas a utilização de um suporte, um molde que define a forma geométrica do detector e uma tinta condutora. As tintas condutoras podem ser preparadas com diversos materiais. Em suma, são compostas de um aglutinante não condutor, que tem a função de auxiliar na dispersão do material condutor enquanto a tinta está líquida, além de prover rigidez e aderência para a mesma após a secagem. Alguns exemplos de aglutinantes são: resinas epóxi, álcool polivinílico (PVA) e até mesmo esmalte para unhas. A escolha de compostos carbonáceos como parte condutora, como pó de grafite, grafeno ou negro de fumo, proporciona uma boa condução elétrica por um baixo custo. Neste âmbito, este trabalho relata o desenvolvimento e preparo de uma tinta condutora à base de pó de grafite (GP), iniciando os estudos com PVA e realizando otimizações, findando com a utilização de acetato de celulose (CA) como aglutinante para a confecção de detectores eletroquímicos, através da técnica de *screen-printing*. Os detectores, também denominados eletrodos impressos à base de pó de grafite e acetato de celulose (CAGPB/SPE), foram submetidos a estudos voltamétricos em soluções de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 6,8) na presença do íon ferrocianeto ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>) para verificar seu funcionamento, sendo aferido um comportamento próximo ao relatado para eletrodos impressos à base de carbono. Posteriormente, realizou-se a construção de uma curva analítica para dopamina (DA). Tais testes apresentaram resultados satisfatórios, verificando uma faixa linear de 5 a 40 μmol L<sup>-1</sup> com LQ de 5 μmol L<sup>-1</sup> e LD de 1,7 μmol L<sup>-1</sup>, indicando a potencialidade dos dispositivos para a utilização em análises eletroquímicas.

**Palavras-chave:** Tinta condutora, Pó de grafite, Acetato de celulose, *Screen-printing*, Detector eletroquímico.

## ABSTRACT

Electrochemical techniques are a good choice to provide low-cost analyses in addition to allowing for a lower consumption of reagents, comparing with other techniques. Electrochemical detectors provide satisfactory responses, being possible to carry out the detection and quantification of several compounds, obtaining low detection limits according to the selected technique. Electrode preparation techniques, such as screen-printing, enable large-scale production, requiring only the use of a substrate, a mold that defines the geometric shape of the detector and a conductive ink. Conductive inks can be prepared with different materials. In short, they are composed of a non-conductive binder, which has the function of assisting in the dispersion of the conductive material while the ink is liquid, in addition to providing rigidity and adhesion for it after drying. Some examples of binders are epoxy resins, polyvinyl alcohol (PVA) and even nail polish. The choice of carbonaceous compounds as the conductive part, such as graphite powder, graphene or carbon black, provides good electrical conduction at a low cost. In this context, this work reports the development and preparation of a conductive ink based on graphite powder (GP), and starting the studies with PVA and performing optimizations, ending with the use of cellulose acetate (CA) as binder for the manufacture of electrochemical detectors, using the screen-printing technique. The detectors, also called screen-printed electrodes based on graphite powder and cellulose acetate (CAGPB/SPE), were subjected to voltametric studies in 0.1 mol L<sup>-1</sup> (pH 6,8) phosphate buffer solutions in the presence of ferrocyanide ion ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>) to evaluate its operation a behavior similar to that reported for carbon-based printed electrodes. Subsequently, an analytical curve for dopamine (DA) was constructed. Such tests showed satisfactory results, checking a linear range of 5 to 40 μmol L<sup>-1</sup>, with QL of 5 μmol L<sup>-1</sup> and DL of 1.7 μmol L<sup>-1</sup> indicating these devices are promising for use in electrochemical analyses.

**Keywords:** Conductive ink, Graphite powder, Cellulose acetate, Screen-printing, Electrochemical detector.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1: A)</b> Representação esquemática do sinal de excitação. <b>B)</b> Resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.....	15
<b>Figura 2: A)</b> Representação esquemática do sinal de excitação. <b>B)</b> Resposta obtida para a técnica de voltametria de pulso diferencial.....	16
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática do preparo dos dispositivos de detecção eletroquímica .....	23
<b>Figura 4:</b> Imagens do dispositivo de detecção eletroquímica após processo de confecção .....	24
<b>Figura 5:</b> Sistema eletroquímico utilizado para realização da caracterização do sensor	24
<b>Figura 6: A)</b> Voltamogramas cíclicos registados em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> . <b>B)</b> Voltamogramas cíclicos registados em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> contendo 5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> /[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> . Intervalos de potencial utilizados: (—) Branco e sonda de -0,5 a 1,2 V; (—) Branco e sonda de -0,5 a 0,8 V; (—) Branco de -0,5 a 1,2 V e sonda de -0,5 a 0,8 V. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	33
<b>Figura 7: A)</b> Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> e 5 mmol L <sup>-1</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> /[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> em diferentes velocidades de varredura: (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200 mV s <sup>-1</sup> . <b>B)</b> Relação entre correntes de pico ■) anódico e ●) catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	36
<b>Figura 8: A)</b> Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> com diferentes concentrações de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> : (—) 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4; (—) 5 mmol L <sup>-1</sup> . <b>B)</b> Curva analítica para Ferrocianeto utilizando as correntes de pico ■) anódico e ●) catódico. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	37
<b>Figura 9:</b> Representação da reação de oxidação da molécula de dopamina.....	38
<b>Figura 10: A)</b> Voltamogramas de pulso diferencial com correção de linha de base registrados em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> com diferentes concentrações de dopamina: (—) 5; (—) 10; (—) 20; (—) 30; (—) 40; (—) 50; (—) 60; (—) 70; (—) 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ . <b>B)</b> Curva analítica para Dopamina. Condições voltamétricas: Velocidade de varredura: 10 mV s <sup>-1</sup> ; Amplitude de pulso: 50 mV; Largura de pulso: 25 ms. ....	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Variação do volume de solvente para avaliação das características mecânicas da tinta de condutora.....	25
<b>Tabela 2:</b> Composição para o preparo das tintas condutoras à base de PVA e MC.....	26
<b>Tabela 3:</b> Composição para o preparo das tintas condutoras à base de PVA e MC, aumentando-se a massa do material polimérico.....	27
<b>Tabela 4:</b> Massas de MC e GP utilizadas para o preparo das tintas de grafite.....	28
<b>Tabela 5:</b> Massas utilizadas para o preparo da tinta condutora a base de GP e MC na proporção de 1:2,5.....	28
<b>Tabela 6:</b> Composição das tintas condutoras com adição de solução de CA como tentativa para diminuição da solubilidade dos filmes em água.....	29
<b>Tabela 7:</b> Valores de massa de MC, GP e CA com aumento da massa de GP para o aumento da viscosidade da tinta.....	30
<b>Tabela 8:</b> Composição das tintas condutoras à base de MC, GP e CA realizando o aumento da massa de MC para melhora na viscosidade do material.....	30
<b>Tabela 9:</b> Massas de MC, GP e CA como tentativa para o aumento da viscosidade e diminuição da resistência elétrica da tinta.....	31
<b>Tabela 10:</b> Composição da tinta condutora preparada à base de MC, GP e CA e massas utilizados para o preparo da tinta a partir de GP e CA.....	32
<b>Tabela 11:</b> Valores de $\Delta E_p$ e $i_p$ registrados para diferentes intervalos de potencial.....	35
<b>Tabela 12:</b> Comparação das características analíticas de eletrodos à base de materiais carbonáceos para a determinação de dopamina.....	41

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CA	Acetato de celulose
CAGPB/SPE	Eletrodo impresso a base de pó de grafite e acetato de celulose
DA	Dopamina
GP	Pó de grafite
MC	Metilcelulose
PVA	Álcool polivinílico

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1. Técnicas Eletroanalíticas .....	14
1.2. Técnicas voltamétricas.....	14
1.3. Técnicas para a fabricação de eletrodos.....	17
<b>2. OBJETIVO</b> .....	20
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
3.1. Reagentes e soluções .....	21
3.2. Preparo das tintas condutoras .....	21
3.3. Avaliação das características do material condutor .....	22
3.4. Confeção dos eletrodos iniciais.....	22
3.5. Confeção dos detectores eletroquímicos a partir da técnica de screen-printing.....	23
3.6. Caracterização dos detectores eletroquímicos .....	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
4.1. Tintas à base de água e PVA.....	25
4.2. Tintas à base de água, PVA e Metilcelulose.....	26
4.3. Tintas à base de água e MC .....	27
4.4. Tintas à base de água, MC e Acetato de Celulose .....	29
4.5. Caracterização dos sensores eletroquímicos confeccionados a partir de tintas condutoras de CA e GP.....	32
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	42
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	43

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Técnicas Eletroanalíticas

Define-se como química eletroanalítica o conjunto de métodos baseados nas medidas das propriedades elétricas de analitos em solução. As medidas realizadas através destas técnicas são provenientes de alguns parâmetros, como: potencial, corrente e carga, estando todos relacionados com a concentração do analito na solução (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Tais técnicas geralmente fornecem baixos limites de detecção, juntamente com outras informações que caracterizam e descrevem eletroquimicamente o sistema. Dentre as informações, tem-se a estequiometria (MOREIRA et al., 2014), a velocidade de transferência de massa (BARROZO; BENEDETTI, 2015), constantes de equilíbrio, entre outras (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Além das informações obtidas, outra vantagem que pode ser citada é o baixo custo de instrumentação frente a outras técnicas de análise. Ademais, em função da estrutura do sistema reacional, a utilização de pequenos volumes de solução proporciona às técnicas um caráter ecologicamente correto, pois é possível reduzir a quantidade gasta de reagentes, implicando em uma redução dos resíduos gerados (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002).

Os métodos analíticos mais empregados são baseados em fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo e na fina camada de solução próxima a essas superfícies. Dentre os métodos interfaciais, a voltametria é amplamente utilizada, subdividindo-se em diversas técnicas que são diferenciadas pela forma de aplicação do potencial entre o eletrodo de trabalho (sensível ao analito) e o eletrodo de referência (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002).

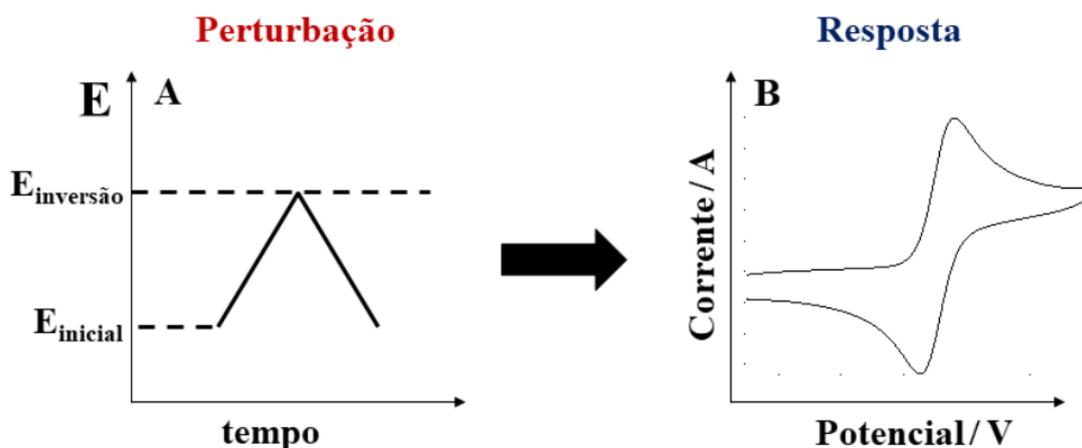
## 1.2. Técnicas voltamétricas

Nas técnicas voltamétricas, informações quantitativas sobre os analitos são obtidas por meio de medidas de corrente em função do potencial aplicado, em condições onde há o estímulo da polarização dos eletrodos (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Possibilitando-se, assim, estudos sobre a oxidação e redução de espécies em diferentes meios, processos de adsorção, mecanismos de transferência de elétrons, entre outros. A voltametria subdivide-se em diversas técnicas, sendo algumas delas a voltametria cíclica e a voltametria de pulso diferencial.

A voltametria cíclica consiste na variação do potencial por meio da aplicação de uma perturbação de voltagem “triangular” (

Figura 1). Emprega-se esta técnica para a caracterização de materiais, fornecendo algumas informações qualitativas importantes, como: detecção de intermediários de reações, verificação de possíveis influências do eletrólito suporte, pH, solventes, entre outros.

**Figura 1:** A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.



Fonte: (OLIVEIRA, 2019)

A variação do potencial ocorre de forma linear, partindo-se de um potencial inicial, no qual não ocorram processos redox envolvendo o analito, para um valor denominado de potencial de inversão, de modo a “varrer” um intervalo de potencial no qual sejam observados os processos redox do analito. Finalmente, retorna-se para o potencial inicial e para analitos com processos ditos como reversíveis, verifica-se o processo redox contrário ao observado anteriormente. A

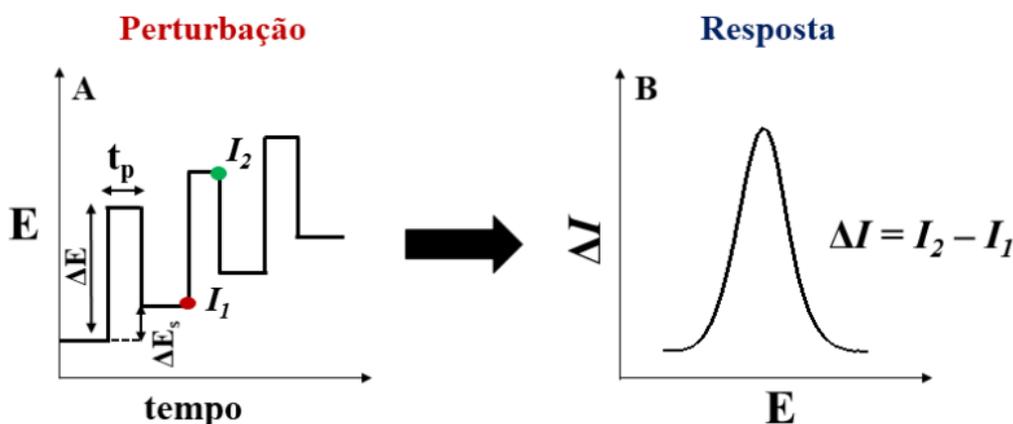
Figura 1B esquematiza a resposta esperada para um processo redox reversível, caracterizado por um pico de oxidação e outro de redução. Um processo redox chamado reversível apresenta rápida cinética de transferência eletrônica, expressa no voltamograma cíclico por uma separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ) igual a 60 mV para um elétron (PAIOLA et al., 2017). Por outro lado, um processo redox com baixa cinética de transferência eletrônica é chamado de processo irreversível e, neste caso,

o voltamograma cíclico apresenta apenas um pico de oxidação ou de redução (ALEIXO, 2018).

Uma das desvantagens da voltametria cíclica é em relação à sensibilidade. Esta técnica não diferencia de forma efetiva a corrente de fundo, oriunda do carregamento e descarregamento da dupla de camada elétrica, da corrente faradaica, que se deve aos processos redox do analito e que, portanto, está diretamente relacionada à concentração deste. Este tipo de corrente é governada pela Lei de Faraday e, por isso, recebe o nome de corrente faradaica (HARRIS, 2003; SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Visando suprir esta lacuna, foram desenvolvidas as técnicas voltamétricas de pulso, que conseguem discriminar as correntes de fundo (também chamadas capacitivas) e as correntes faradaicas. O sinal obtido provém da subtração de ambas as correntes, garantindo uma maior contribuição da corrente faradaica nas medidas.

Dentre as técnicas de pulso, a pulso diferencial permite a realização de medidas de corrente e aplicação de potencial na forma de pulsos em pequenos intervalos de tempo (Figura 2).

**Figura 2:** *A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria de pulso diferencial.*



Fonte:(OLIVEIRA, 2019)

A Figura 2A é uma representação esquemática da perturbação de potencial aplicada na técnica de voltametria de pulso diferencial. Pulsos de potencial de amplitude  $\Delta E$  e com duração fixa ( $t_p$ ) são aplicados, criando uma perturbação de potencial na forma de escada, com cada degrau tendo amplitude  $\Delta E_s$ . A corrente é medida imediatamente antes da aplicação do pulso de potencial ( $I_1$ ) e ao final do pulso de potencial ( $I_2$ ). O

voltamograma resultante é um gráfico da diferença  $I_2 - I_1$  em função do potencial aplicado (Figura 2B). Portanto a maior sensibilidade atribuída a esta técnica deriva do aumento da razão sinal/ruído, devido a minimização da corrente não-faradaica (SKOOG et al., 2015).

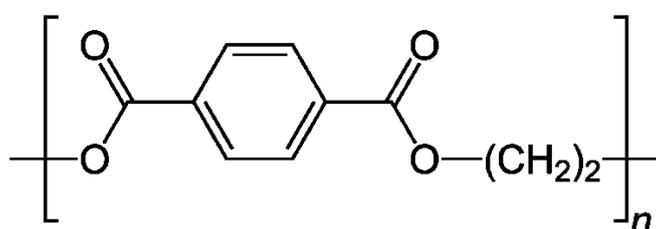
### 1.3. Técnicas para a fabricação de eletrodos

As técnicas voltamétricas citadas geram respostas a partir da variação do potencial aplicado na interface eletrodo/solução. Em alguns casos, é possível verificar que substâncias que apresentam um processo redox considerado reversível apresentem valores de  $\Delta E_p$  superiores a 60 mV (para um elétron) em função da composição do eletrodo (ARAÚJO et al., 2020; FANJUL-BOLADO et al., 2008; PRADELA-FILHO et al., 2017; RUNGSAWANG et al., 2016). Assim, caso o material utilizado na fabricação do eletrodo apresente elevada resistência elétrica, elevada hidrofobicidade, ou regiões não acessíveis ao analito eletroativo, estas propriedades se manifestarão como limitações cinéticas aumentando os valores de  $\Delta E_p$  para processos reversíveis estudados sobre estas superfícies. Portanto, espécies eletroativas envolvendo transferências eletrônicas reversíveis, muitas vezes chamadas de sondas eletroquímicas, podem ser utilizadas para se avaliar o desempenho de novos materiais eletródicos. A busca pelo desenvolvimento de sensores de detecção eletroquímica eficientes e de baixo custo tem impulsionado o desenvolvimento de materiais condutores com propriedades aprimoradas para aplicações analíticas, sendo este um campo em franca expansão na área de eletroanálise (LIAO et al., 2019; PAIXÃO et al., 2021; PRADELA-FILHO et al., 2020).

Para a confecção dos eletrodos são empregadas metodologias de preparo que sejam rápidas e baratas. Neste âmbito, conseguir desenvolver um método que proporcione a produção em larga escala com materiais de custo baixo é de extrema importância. Atualmente existem métodos provenientes da utilização de impressoras a tinta ou 3D (BROWNE et al., 2018; ISLAM et al., 2019). A utilização da impressora foi uma proposta de automação a uma outra técnica já utilizada anteriormente, conhecida como *screen-printing*. A técnica de *screen-printing* consiste na utilização de moldes que definem a forma final do sensor sobre um suporte, sendo espalhado sobre o molde uma tinta composta por um material não-condutor, que garante rigidez e fixação, e um material condutor, que em sua maioria são materiais carbonáceos, pelo baixo custo (ARAÚJO et al., 2020; METTERS; KADARA; BANKS, 2011; TANGKUARAM et al., 2007).

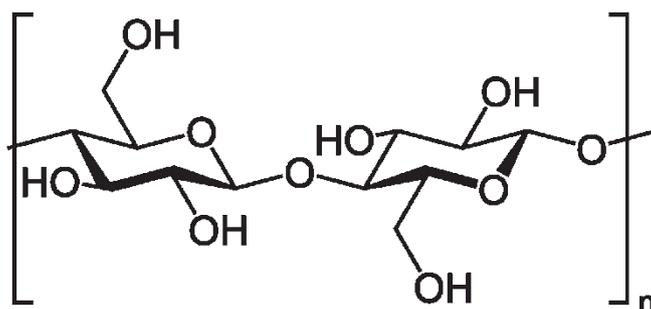
A técnica de *screen-printing* é uma alternativa eficiente pois proporciona o uso de diversos materiais para o preparo dos eletrodos, podendo utilizar materiais poliméricos como suportes e como parte da tinta condutora. Retrata-se na literatura diversos sensores construídos tendo como suporte um material polimérico como o PET (Figura 3) (PRADELA-FILHO et al., 2020; KINNER et. al, 2019; CHANG et. al, 2010; AHANI et. al, 2011), que pode ser reciclado, o que reduz o custo de produção e mantém o principal que são as características que o PET apresenta como suporte, por exemplo sua flexibilidade, proporcionando a construção de diversos sensores para diferentes aplicações.

**Figura 3:** Representação da molécula de politereftalato de etileno (PET) na cadeia polimérica



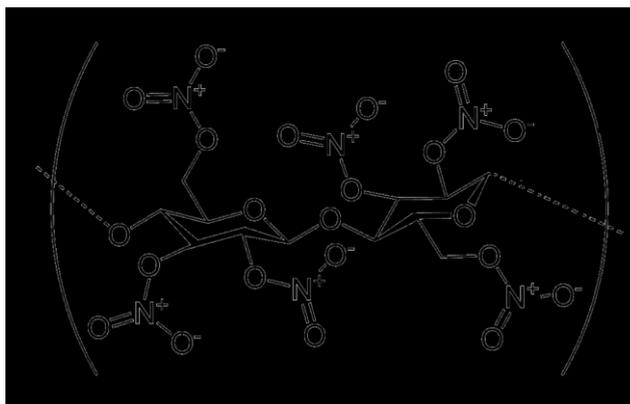
Verifica-se também a utilização do papel (Figura 4) como suporte (METTERS et al., 2013; RUNGSAWANG et al., 2016), possuindo diferentes características quando comparado ao PET, sendo uma das mais atrativas sua rugosidade, o que aumenta a área superficial, auxiliando em uma melhor aderência da tinta condutora ao suporte .

**Figura 4:** Representação da molécula de celulose na cadeia polimérica



A tinta condutora pode ser preparada a partir de materiais poliméricos, utilizando polímeros comerciais como relatado por Islam (2019) ou podendo utilizar materiais alternativos como o esmalte para unhas (PRADELA-FILHO et al., 2017) que tem como principal constituinte a nitrocelulose (Figura 5), possuindo boa resistência a água, boa dureza e uma secagem rápida (CLAUDINO, 2014), fornecendo ao sensor as características desejadas.

**Figura 5:** Representação da molécula de nitrocelulose na cadeia polimérica



A solubilização do polímero com posterior dispersão do material condutor garante ao sensor final alta resistência mecânica, característica típica do polímero utilizado, além de boa condutividade elétrica, fornecendo assim um preparo rápido para um sensor com características satisfatórias para a utilização como detectores em análises eletroquímicas (DANIELE et al., 2022; ISLAM et al., 2019; NARAYANASAMY; JAYAPRAKASH, 2020). Desta forma, a combinação entre pó grafite, polímeros e a técnica de *screen-printing* é uma estratégia promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de menor custo e, ainda assim, de desempenho analítico aprimorado.

## 2. OBJETIVO

Objetiva-se neste trabalho a fabricação, caracterização e demonstração da possibilidade de aplicação de sensores eletroquímicos confeccionados a partir de uma tinta condutora à base de material polimérico e pó de grafite (GP) preparados sobre folhas de retroprojeter partindo de uma literatura base e realizando as adaptações necessárias.

Buscando atingir estes objetivos, estabeleceu-se os seguintes objetivos específicos:

- Preparar a tinta condutora a partir de dados contidos na literatura;
- Avaliar as características da tinta produzida por meio de testes qualitativos;
- Realizar adaptações no método de produção buscando otimizar as características da tinta;
- Confeccionar os sensores eletroquímicos e caracterizá-los a partir de estudos com uma sonda eletroquímica;
- Avaliar o desempenho analítico dos detectores utilizando analitos modelo.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes e soluções

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizaram-se reagentes de pureza analítica sem qualquer etapa de purificação. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (ASTM tipo I, resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ), obtida com um ultrapurificador da marca Megapurity<sup>®</sup>. Fosfato de potássio monobásico e fosfato de sódio dibásico foram fornecidos pela empresa Vetec<sup>®</sup> (Rio de Janeiro, Brasil) utilizados para o preparo de uma solução tampão pH 6,8. As tintas condutoras de carbono foram preparadas utilizando GP com tamanho de partícula menor que  $20 \mu\text{m}$  (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), Álcool polivinílico hidrolisado (PVA), massa molar  $89.000 \text{ a } 98.000 \text{ g mol}^{-1}$ , fornecido pela Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil), metilcelulose (MC) fornecido pela empresa Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil), acetato de celulose (CA), massa molar de  $70.000 \text{ g mol}^{-1}$ , fornecido pela Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil) e dodecil sulfato de sódio adquirido da empresa Synth<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil). Ferrocianeto de potássio adquirido da empresa ECIBRA<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil) foi utilizado como sonda eletroquímica em alguns estudos voltamétricos. Cloridrato de dopamina fornecido pela Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil) foi empregado nos estudos voltamétricos para avaliação do desempenho analítico dos sensores fabricados. Folhas de retroprojeter adquiridas em mercados locais foram usadas como suporte para a fabricação dos sensores eletroquímicos desenvolvidos.

#### 3.2. Preparo das tintas condutoras

O preparo inicial da tinta baseou-se nos estudos de Islam (2019). Partindo dos dados descritos, realizou-se a seguinte adaptação:

- Solubilização de 0,08 g de PVA em 10 mL de água;
- Adição de 4,00 g de GP sob agitação;
- Adição de 0,04 g de dodecil sulfato de sódio sob agitação;
- Ultrassom por 6h;
- Agitação magnética por 30 min.

### 3.3. Avaliação das características do material condutor

Para garantir que os sensores apresentem características adequadas para a futura aplicação como detectores eletroquímicos, foram avaliadas algumas de suas características:

- Dificuldade/facilidade de espalhamento da tinta;
- Aderência da tinta ao suporte após secagem;
- Resistência mecânica do sensor;
- Resistência elétrica do sensor.

A determinação da dificuldade para espalhar a tinta deu-se por meio da realização repetida do preparo de eletrodos, avaliando a fluidez do líquido. Para a aderência após a secagem, tentou-se remover manualmente a tinta do suporte. O teste de resistência mecânica foi realizado dobrando o suporte de diferentes formas e verificando a presença de rachaduras. Por fim, para a determinação da resistência elétrica realizaram-se medidas utilizando-se um multímetro.

### 3.4. Confeção dos eletrodos iniciais

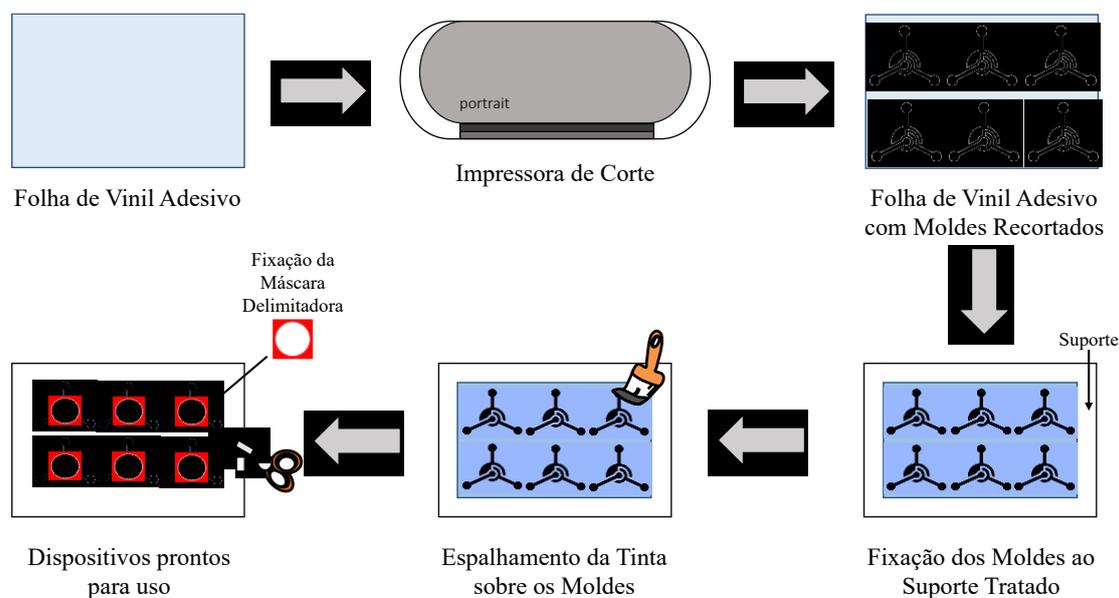
Para a realização dos testes descritos em 3.3 prepararam-se eletrodos retangulares, com dimensões 3 x 1 cm. O desenho dos eletrodos foi feito com o software Silhouette Studio<sup>®</sup>. Realizou-se um pré-tratamento com as folhas de retroprojeter, deixando-as imersas em água por 30 min para a remoção da película presente em seu lado rugoso, deixando-se secar posteriormente por 30 min. Cortaram-se os moldes em uma folha de vinil adesivo utilizando uma impressora de corte modelo Silhouette Portrait<sup>®</sup> 1. Removeu-se o interior da região cortada, formando com a parte exterior um molde. Transferiu-se o molde para a folha de retroprojeter, fixando sobre a superfície rugosa. Espalhou-se a tinta preparada no item 3.2 sobre o molde utilizando uma espátula. Após 30 minutos de secagem, retiraram-se os adesivos e deixou-se em secagem a temperatura ambiente durante 2 h. Posteriormente, recortaram-se os eletrodos.

### 3.5. Confeção dos detectores eletroquímicos a partir da técnica de *screen-printing*

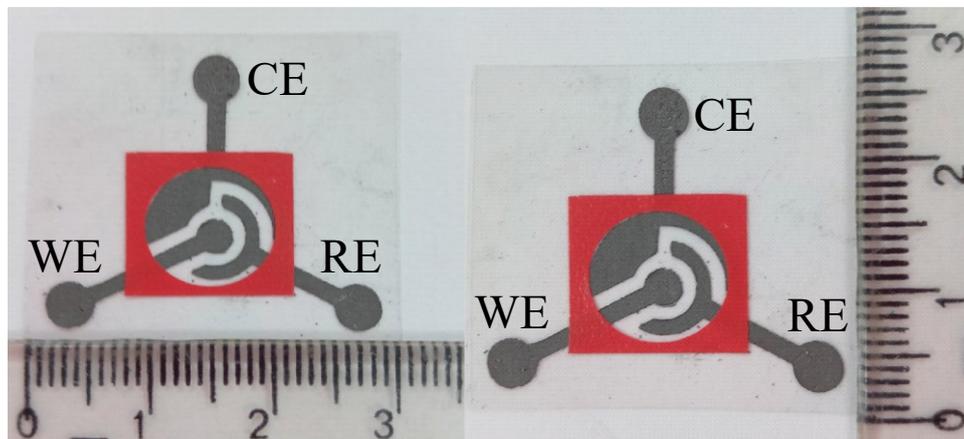
Para a confecção dos detectores, assim como em 3.4, desenvolveu-se e cortou-se o molde utilizando-se o *software* Silhouette Studio® e a impressora de corte Silhouette Portrait® 1. Removeu-se o interior do corte, evidenciando o molde, e transferiu-se o molde para o suporte. Espalhou-se a tinta condutora sobre ele, retirando-o após 30 minutos e deixando secar a temperatura ambiente por 2 h. Para a realização das medidas eletroquímicas, fixou-se sobre o sensor uma máscara delimitadora, de forma a garantir a mesma área geométrica para o depósito da solução. O processo descrito está representado na Figura 6. Na

Figura 7 são apresentadas imagens dos sensores fabricados.

**Figura 6:** Representação esquemática do preparo dos sensores de detecção eletroquímica



**Figura 7:** *Imagens do sensor de detecção eletroquímica após processo de confecção*

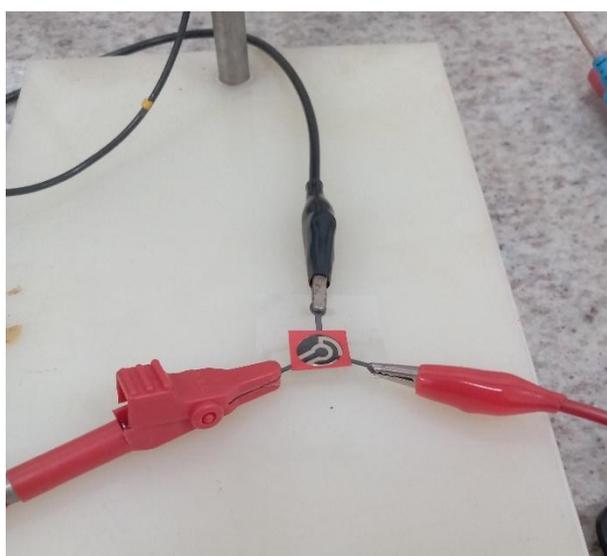


WE: Eletrodo de trabalho (Working Electrode); RE: Eletrodo de referência (Reference Electrode); CE: Contra-Eletrodo (Counter Electrode).

### 3.6. Caracterização dos detectores eletroquímicos

Para a caracterização dos sensores, realizaram-se medidas voltamétricas em um potenciostato/galvanostato  $\mu$ Autolab III (Eco Chemie, Utrecht, Netherlands), acoplado a um laptop e gerenciado pelo software NOVA 2.1.2. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma gota de 100  $\mu$ L de volume total. O sistema eletroquímico conectado ao potenciostato é apresentado na Figura 8.

**Figura 8:** *Sistema eletroquímico utilizado para realização da caracterização do sensor*



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Tintas à base de água e PVA

A primeira composição testada para o preparo das tintas foi realizada a partir de uma adaptação do procedimento proposto por Islam (2019). O procedimento realizado iniciou-se com a solubilização de 0,08g de PVA em 10 mL água, adição de 4,00 g de GP sob agitação e adição de dodecil sulfato de sódio. Levou-se esta mistura para um banho ultrassônico por 6 h e seguido por 30 min de agitação magnética. Realizou-se também o preparo de uma tinta sem a presença do tensoativo a fim de avaliar variações na dispersão.

As tintas preparadas apresentaram duas fases, pois as partículas de grafite decantaram com o tempo. Com a agitação verificava-se uma boa dispersão do GP na solução, porém, passados alguns minutos notou-se novamente a formação de duas fases. Este comportamento é indesejável, pois é importante que as partículas de carbono estejam eficientemente dispersas na tinta para que esta possa ser uniformemente aplicada sobre o suporte garantindo um eletrodo uniforme e com alta condutividade elétrica. Desta forma, foi necessário reavaliar a forma de dispersão das partículas de grafite na tinta. Foram realizados estudos variando-se a quantidade de solvente para avaliar seu efeito sobre a dispersão, aderência e as características mecânicas das tintas condutoras de grafite, conforme descrito na Tabela 1.

*Tabela 1: Variação do volume de solvente para avaliação das características mecânicas da tinta de condutora*

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de PVA (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>01</b>	9,00	0,0804	4,03
<b>02</b>	8,00	0,0819	4,01
<b>03</b>	7,00	0,0816	4,02
<b>04</b>	6,00	0,0824	4,01
<b>05</b>	5,00	0,0800	4,00

A diminuição do volume de água visava aumentar a concentração do polímero e do material condutor a fim de aumentar a fixação e resistência mecânica do filme condutor após aplicação e secagem. Notou-se uma maior dificuldade para a dispersão do grafite conforme reduzia-se o volume de solvente e havendo um aumento da viscosidade o que facilitou o espalhamento em comparação com a tinta anteriormente preparada.

Porém, as tintas não se fixaram ao suporte e, após a secagem, não apresentaram aderência adequada e continuaram quebradiças. Desta forma, os resultados obtidos não foram satisfatórios, tornando-se necessária uma alteração da composição da tinta visando aumentar sua viscosidade e aderência.

#### 4.2. Tintas à base de água, PVA e Metilcelulose

Com os dados obtidos durante o preparo das tintas à base de PVA e água, propôs-se o preparo de uma nova tinta a partir de PVA e metilcelulose (MC), buscando o aumento da viscosidade sem a diminuição da dispersão do GP, implicando também em uma melhor fixação em função de uma maior massa de polímero. As composições das tintas preparadas com MC e PVA estão descritas na Tabela 2. A proporção (m/m) de MC foi realizada em relação a massa de PVA.

*Tabela 2: Composição para o preparo das tintas condutoras à base de PVA e MC*

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de PVA (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>	<b>Proporção de MC (% m/m)</b>
<b>06</b>	10,0	0,0803	4,01	1,00
<b>07</b>	10,0	0,0807	3,98	2,00
<b>08</b>	10,0	0,0799	3,99	3,00
<b>09</b>	10,0	0,0801	4,00	4,00

Não houve variação significativa das características durante o preparo, aplicação e secagem da tinta. Analisando as proporções entre GP e polímero levantou-se a hipótese de que a quantidade de material polimérico, em relação a parte condutora, ser insuficiente para garantir a formação do filme. Com base nesta hipótese, optou-se por aumentar a massa de polímero em relação à massa de GP (Tabela 3). No preparo das Tintas 10, 11 e 12 realizou-se a dissolução de MC em água e deixou-se por 24 h na geladeira para a formação do gel, em seguida, realizou-se a adição do PVA e, por fim, do GP, ambas sob agitação magnética. A proporção (m/m) de MC foi realizada em relação a massa de PVA.

*Tabela 3: Composição para o preparo das tintas condutoras à base de PVA e MC, aumentando-se a massa do material polimérico.*

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de PVA (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>	<b>Proporção de MC (% m/m)</b>
<b>10</b>	10,0	0,0801	4,01	4,00
<b>11</b>	10,0	0,0803	4,01	10,0
<b>12</b>	10,0	0,161	4,02	10,0

Para cada composição testada houve um incremento na viscosidade da tinta, o que facilitou o espalhamento, porém foi verificado que a aderência da tinta ao suporte (folha de transparência) continuava inadequada.

A Tinta 10 apresentou baixa fixação ao suporte e uma resistência mecânica ligeiramente superior à das tintas anteriormente preparadas. Embora o filme resultante da aplicação da Tinta 10 ainda se mostrasse quebradiço, foi possível medir a resistência elétrica deles, sendo obtido um valor de  $234,0 \pm 56,6 \Omega \text{ cm}^{-1}$  ao analisar três eletrodos, preparados conforme item 3.4. O alto valor do desvio padrão indica que o processo de produção dos eletrodos não foi reprodutivo, o que está associado à baixa aderência da tinta ao suporte e dificuldades de espalhamento. As Tintas 11 e 12 apresentaram propriedades similares às da Tinta 10, sendo suas resistências elétricas de  $225,0 \pm 79,7$  e  $215,6 \pm 40,1 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os dados apresentados demonstram que o aumento da quantidade de polímero não trouxe melhora significativa nas propriedades das tintas, que continuaram a produzir filmes quebradiços e pouco aderentes. Diante destes resultados, optou-se por alterar a composição da tinta condutora, removendo-se o PVA e utilizando-se unicamente MC como componente polimérico.

#### **4.3. Tintas à base de água e MC**

Realizou-se o preparo de novas tintas condutoras a partir de uma solução de MC 1,25% (m/m). O preparo da tinta consistiu na pesagem da massa do gel de MC e a posterior adição da massa de GP sob agitação. O primeiro teste foi realizado com 0,5000 g do gel de MC e 0,8000 g de GP, porém verificou-se esta mistura possuía uma consistência de pasta, portanto, com elevada viscosidade, o que impediu que fosse

espalhada sobre o suporte. A partir desta observação, prepararam-se então duas novas tintas conforme descrito na Tabela 4.

*Tabela 4: Massas de MC e GP utilizadas para o preparo das tintas de grafite*

<b>Tinta</b>	<b>Massa de Solução de MC (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>	<b>Proporção de GP (% m/m)</b>
<b>13</b>	0,509	0,250	50,0
<b>14</b>	0,602	0,199	33,3

A Tinta 13 apresentou ligeira melhora e consistência, porém, ao ser espalhada sobre o suporte, foi observado que grande parte do grafite permanecia aderida à espátula, não sendo transferida para o suporte. Apesar desta dificuldade, foi possível preparar alguns filmes com estas tintas. A Tinta 14 apresentou características mecânicas próximas a Tinta 13, com a exceção de que o processo de espalhamento foi realizado de forma fácil e efetiva.

Os filmes obtidos com a Tinta 13 apresentaram um valor médio de resistência elétrica de  $83,3 \pm 16,7 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , o menor valor de resistência elétrica obtido até aqui. Para a Tinta 14, obteve-se uma resistência elétrica média de  $150,2 \pm 38,6 \Omega \text{ cm}^{-1}$ . Considerando que a Tinta 13 foi de difícil espalhamento no suporte, mas produziu filmes com baixa resistência elétrica, e que a Tinta 14 foi mais fácil de espalhar, porém produziu filmes mais resistivos, especulou-se a respeito de uma composição intermediária entre as Tintas 13 e 14, buscando produzir uma tinta que combinasse baixa resistência elétrica, facilidade de espalhamento e boa aderência ao suporte. Desta forma, a Tinta 15, cuja composição é apresentada na Tabela 5, foi preparada.

*Tabela 5: Massas utilizadas para o preparo da tinta condutora a base de GP e MC na proporção de 1:2,5*

<b>Tinta</b>	<b>Massa de Solução de MC (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>	<b>Proporção de GP (% m/m)</b>
<b>15</b>	0,501	0,199	40,0

Nesta condição, verificou-se boa dispersão do grafite no gel, não houve dificuldades para a realização do espalhamento e a aderência ao suporte manteve-se

adequada, não sendo visualizada a formação de pontos não recobertos com material condutor. O valor médio de resistência do filme produzido pela Tinta 15 foi de  $36,7 \pm 7,3 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , portanto, verificou-se que nesta composição foi possível produzir uma tinta condutora com baixa resistência elétrica, com boa aderência ao suporte e com alta resistência mecânica. Porém, no decorrer deste trabalho, foi observado que os filmes preparados com as tintas preparadas apenas com MC e GP se dissolviam/desagregavam quando em contato com soluções aquosas, inviabilizando a aplicação. Alterações nas quantidades dos componentes, no tempo de secagem e da ordem da adição dos componentes não foram suficientes para evitar a desintegração dos filmes produzidos por estas tintas. Com base nestes resultados, a formulação das tintas foi alterada novamente.

#### 4.4. Tintas à base de água, MC e Acetato de Celulose

Prepararam-se duas tintas para avaliar o efeito da adição de Acetato de Celulose (CA) na hidrofobicidade do material, visando evitar a desintegração dos filmes em soluções aquosas. A Tinta 16 foi preparada com a solubilização da MC em água, 24 h de geladeira, solubilização de CA (1% em relação a massa de MC) em 1000  $\mu\text{L}$  de acetona e posterior transferência deste volume para o gel de MC, finalizando com a adição da massa de GP. Por sua vez, a Tinta 17 foi preparada com a solubilização da MC e adição de grafite sendo levado para geladeira por 24h e posterior adição da solução de CA. Dados da composição são apresentados na Tabela 6.

*Tabela 6: Composição das tintas condutoras com adição de solução de CA como tentativa para diminuição da solubilidade dos filmes em água*

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de MC (g)</b>	<b>Massa de CA (g)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>16</b>	20,0	0,998	0,0121	0,401
<b>17</b>	20,0	1,01	0,0140	0,403

A Tinta 16 foi de difícil espalhamento devido à sua baixa viscosidade. Após secagem, houve a formação de um filme não condutor e que não estava aderido ao suporte. As características da Tinta 17 foram semelhantes às da Tinta 16. A partir destes resultados, preparou-se uma solução estoque de CA solubilizando 0,1 g do polímero em

20 mL de acetona. Transferiram-se os volumes listados na Tabela 7 para a obtenção de diferentes porcentagens de CA na tinta condutora, sendo elas 0,5 e 0,1% (m/m de MC).

**Tabela 7:** Valores de massa de MC, GP e CA com aumento da massa de GP para o aumento da viscosidade da tinta

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de MC (g)</b>	<b>Volume da solução de CA (mL)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>18</b>	20,0	1,02	1,00	0,403
<b>19</b>	20,0	0,992	0,200	0,402

Nenhuma melhora foi obtida empregando-se as tintas 18 e 19. Desta forma, novas tintas foram preparadas, aumentando-se a quantidade de grafite, diminuindo-se proporcionalmente a massa de MC conforme mostrado na Tabela 8. Para o preparo destas tintas, adicionou-se o pó de grafite após a formação do gel. Os volumes de CA foram coletados da solução estoque. As porcentagens de CA (m/m de MC) foram 1,0, 0,5 e 0,1%.

**Tabela 8:** Composição das tintas condutoras à base de MC, GP e CA realizando o aumento da massa de MC para melhora na viscosidade do material

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de MC (g)</b>	<b>Volume de CA (<math>\mu</math>L)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>20</b>	20,0	0,252	500	3,99
<b>21</b>	20,0	0,253	250	4,02
<b>22</b>	20,0	0,252	50,0	3,98

Nas Tintas 20, 21 e 22 verificou-se uma consistência menos fluida do que as anteriores, mas ainda se mantiveram os problemas para espalhar a tinta sobre o suporte. Após secagem, apresentaram boa fixação ao suporte. Os valores médios de resistência foram  $277,5 \pm 34,7$ ;  $281,1 \pm 33,6$ ;  $423,3 \pm 51,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Visando a obtenção de filmes mais condutores, bem como tintas mais viscosas, as quantidades de grafite e de MC foram aumentadas, conforme mostra a Tabela 9.

**Tabela 9:** Massas de MC, GP e CA como tentativa para o aumento da viscosidade e diminuição da resistência elétrica da tinta

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de MC (g)</b>	<b>Volume de CA (mL)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>23</b>	20,0	1,01	2,00	8,03
<b>24</b>	20,0	0,998	1,00	7,99
<b>25</b>	20,0	1,01	0,200	8,02

Foi observado que a Tinta 23 apresentou viscosidade adequada, conferindo facilidade de espalhamento, além de apresentar uma boa fixação ao suporte. Por outro lado, o filme obtido com esta tinta apresentou um valor médio de resistência  $266,7 \pm 22,9 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , o qual foi significativamente maior do que o obtido para algumas tintas anteriormente preparadas. As Tintas 24 e 25 apresentaram características similares às observadas para a Tinta 23, apresentando também valores relativamente altos de resistência elétrica:  $301,7 \pm 32,3 \Omega \text{ cm}^{-1}$  e  $332,8 \pm 31,6 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O aumento das massas de MC e GP produziu tintas com viscosidade mais adequada, de forma que a produção dos eletrodos se tornou mais rápida e mais reprodutiva.

Uma vez que a Tinta 25 foi a que apresentou filmes com menor resistência elétrica, a solubilidade destes filmes em água foi avaliada. Verificou-se que, com a adição de  $100 \mu\text{L}$  de água, houve solubilização parcial do eletrodo, mostrando que este não pode ser aplicado como sensor eletroquímico.

Desta forma, visando a obtenção de filmes condutores mais estáveis em meio aquoso, duas novas tintas foram preparadas (Tabela 10). As Tintas 26 e 27 utilizaram CA proveniente de uma solução estoque 5 % (m/v). O preparo deu-se através da solubilização da massa de CA em acetona, sob agitação magnética, por 2 h. Deixou-se a solução na geladeira por 24 h. O preparo da Tinta 26 foi realizado por meio da solubilização da MC em água, levado a geladeira por 24 h e houve a posterior adição de GP, finalizando com o CA. Para a Tinta 27 adicionou-se a massa de material condutor à solução de CA sob agitação.

**Tabela 10:** Composição da tinta condutora preparada à base de MC, GP e CA e massas utilizados para o preparo da tinta a partir de GP e CA.

<b>Tinta</b>	<b>Volume de Água (mL)</b>	<b>Massa de MC (g)</b>	<b>Volume de CA (mL)</b>	<b>Massa de GP (g)</b>
<b>26</b>	20,0	1,01	5,00	8,05
<b>27</b>	---	---	20,0	8,02

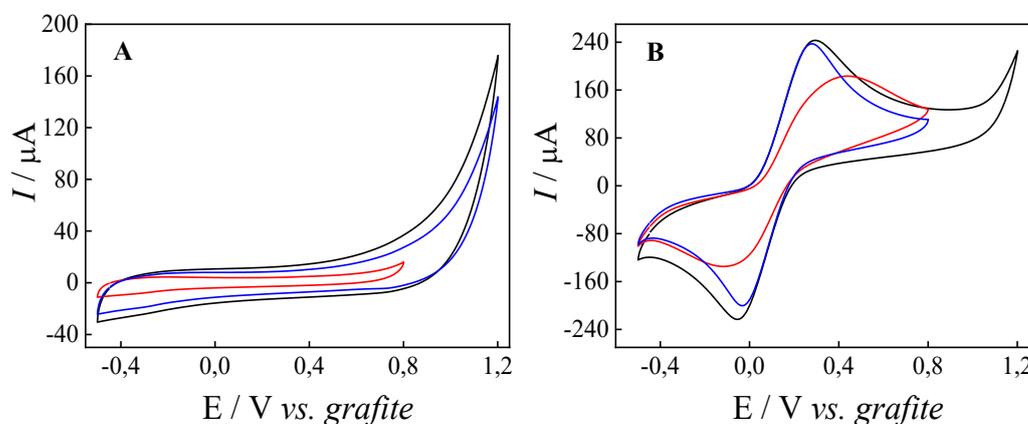
A Tinta 26 foi facilmente espalhada sobre o suporte, apresentando boa fixação, não se dissolvendo ao adicionar água e com boa resistência mecânica. Por outro lado, o valor médio de resistência elétrica:  $426,2 \pm 62,1 \Omega \text{ cm}^{-1}$  foi consideravelmente maior do que o obtido para as tintas anteriormente preparadas. Verificou-se que a Tinta 27 espalhou-se de forma mais efetiva do que a Tinta 26, apresentando boa fixação ao suporte, não se dissolvendo em água e apresentou boa resistência mecânica. A resistência elétrica média verificada para os filmes produzidos por esta tinta foi de  $111,9 \pm 46,3 \Omega \text{ cm}^{-1}$ . Embora tenham sido produzidas tintas condutoras que originaram filmes menos resistivos, estas não aderiram ao suporte ou produziram filmes instáveis em soluções aquosas, inviabilizando a aplicação para a construção dos sensores eletroquímicos. Desta forma, a Tinta 27 foi a que apresentou a melhor combinação entre propriedades elétricas e físicas, portanto, esta tinta foi escolhida para dar continuidade neste trabalho.

#### **4.5. Caracterização dos sensores eletroquímicos confeccionados a partir de tintas condutoras de CA e GP**

Definindo-se a Tinta 27 como a melhor condição para o preparo de sensores eletroquímicos e utilizando o procedimento descrito no item 3.5, prepararam-se os sensores para a realização de experimentos eletroquímicos. Os eletrodos preparados foram denominados de eletrodos impressos à base de pó de grafite e acetato de celulose (CAGPB/SPE).

Os CAGPB/SPE foram caracterizados por voltametria cíclica usando uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão fosfato (pH 6,8) como eletrólito de suporte na ausência (Figura 6A) e na presença do íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (Figura 9B). A adição do eletrólito de suporte foi realizada com o auxílio de uma micropipeta.

**Figura 9:** **A)** Voltamogramas cíclicos registados em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . **B)** Voltamogramas cíclicos registados em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Intervalos de potencial utilizados: (—) Branco e sonda de  $-0,5$  a  $1,2 \text{ V}$ ; (—) Branco e sonda de  $-0,5$  a  $0,8 \text{ V}$ ; (—) Branco de  $-0,5$  a  $1,2 \text{ V}$  e sonda de  $-0,5$  a  $0,8 \text{ V}$ .  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Verifica-se na Figura 9A a ausência de picos voltamétricos, indicando a ausência de componentes eletroativos no eletrodo de trabalho composto pelo filme de grafite. Os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 6B foram registrados após a realização de sucessivos ciclos de potencial no eletrólito de suporte. Foi verificado que o potencial de inversão utilizado nos ciclos de potencial em eletrólito de suporte afeta o perfil voltamétrico observado na presença do íon ferrocianeto. Conforme se observa na Figura 9B, o melhor perfil voltamétrico foi observado quando o potencial de inversão mais positivo foi utilizado. Nesta condição, um valor de  $\Delta E_p$  de  $272,9 \text{ mV}$  foi obtido, frente a  $399,6 \text{ mV}$ , valor obtido quando o potencial de inversão menos positivo foi utilizado. Espera-se que para espécies eletroativas com processos redox reversíveis apresentem valores de  $\Delta E_p$  próximos a  $60 \text{ mV}$ . Porém, conforme relatado por alguns autores, valores superiores a  $200 \text{ mV}$  têm sido obtidos para sensores confeccionados a partir de materiais poliméricos juntamente com GP (CAMARGO et al., 2022; CARVALHO et al., 2021; PRADELA-FILHO et al., 2020). Este aumento está relacionado à presença do material aglutinante, que é um isolante elétrico. De acordo com alguns autores (CARDOSO et al., 2020; ROCHA et al., 2021), o aglutinante pode recobrir as partículas condutoras, aumentando a resistência elétrica do eletrodo de trabalho, levando a maiores valores de  $\Delta E_p$ . Visando contornar este problema, alguns procedimentos envolvendo etapas de ativação química ou eletroquímica têm sido propostos. Durante este processo de ativação, a camada de aglutinante recobrindo as partículas condutoras é removida (ainda que parcialmente) pelo reagente químico usado na ativação química ou por bolhas de gás

oxigênio ou hidrogênio formadas durante a ativação eletroquímica. A remoção desta camada (ainda que parcial) expõe os sítios ativos condutores do eletrodo de trabalho, melhorando a cinética das transferências eletrônicas e conseqüentemente diminuindo os valores de  $\Delta E_p$ .

Desta forma, a diferença no perfil voltamétrico da sonda eletroquímica poderia estar associada a uma possível ativação eletroquímica do eletrodo de trabalho durante a realização dos ciclos de potencial em tampão fosfato. Para comprovar se este comportamento era em função de uma ativação, registraram-se dez voltamogramas cíclicos apenas em eletrólito de suporte com potencial de inversão de +1,2 V. Em seguida, registrou-se um voltamograma na presença do íon ferrocianeto com potencial de inversão de 0,8 V (Figura 9B, curva azul). Seguindo este procedimento, verificou-se que o voltamograma cíclico registrado para o intervalo de 0,8 V assemelhou-se ao registrado em 1,2 V, implicando que durante a ciclagem do potencial no intervalo de -0,5 a 1,2 V em tampão fosfato ocorria um processo de ativação da superfície do eletrodo de trabalho.

Alguns trabalhos descrevem este mesmo comportamento para outros sensores preparados a base de um material isolante como aglutinante juntamente com materiais carbonáceos como fonte de material condutor. Conforme apresentado por Browne (2018), assume-se que durante a oxidação do grafite o movimento que seus grupos funcionais realizam, em detrimento da oxidação, rompem a estrutura rígida do aglutinante e ao retornarem à posição original cria-se um novo sítio ativo no sensor. Outra possibilidade, é a remoção da camada de aglutinante devido à formação de oxigênio molecular durante o processo de oxidação da água.

Para definir o melhor método de análise foram realizadas triplicatas para cada um dos três métodos. Busca-se o método que apresente menores valores de  $\Delta E_p$  juntamente com os maiores valores de corrente de pico ( $I_p$ ) para a sonda utilizada ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ). Os dados obtidos estão listados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Valores de  $\Delta E_p$  e  $i_p$  registrados para diferentes intervalos de potencial

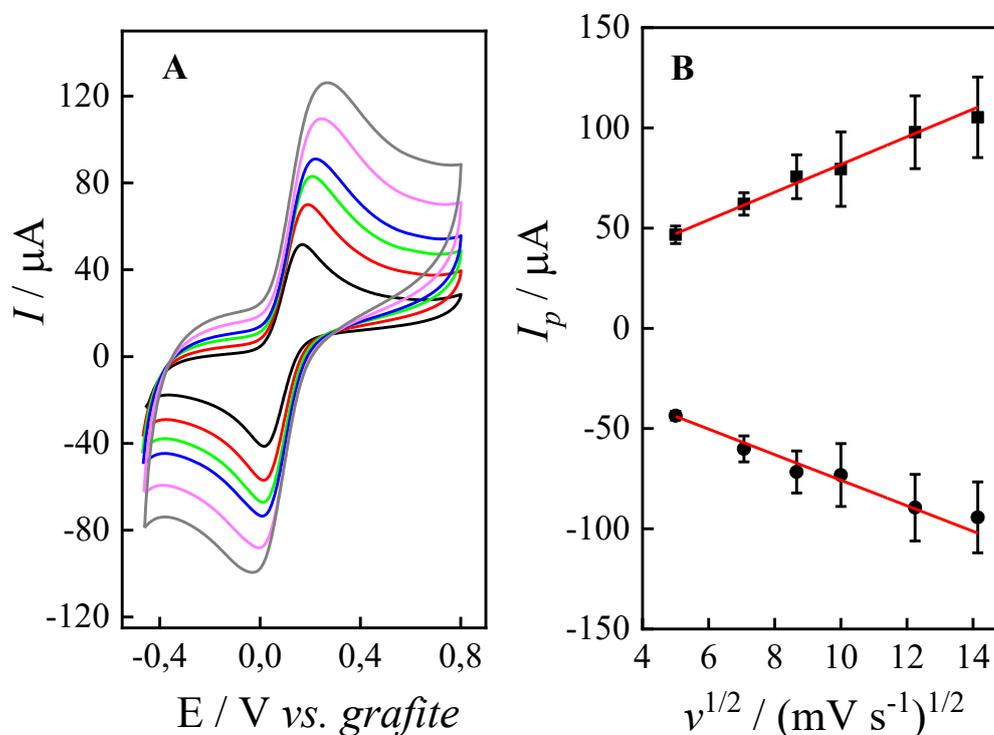
<b>Intervalo (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> médio (mV)</b>	<b>sd <math>\Delta E_p</math> (mV)</b>	<b><math>I_{pa}</math> médio (<math>\mu A</math>)</b>	<b>sd <math>I_{pa}</math> (<math>\mu A</math>)</b>	<b><math>I_{pc}</math> médio (<math>\mu A</math>)</b>	<b>sd <math>I_{pc}</math> (<math>\mu A</math>)</b>
Branco e Sonda de -0,5 a 0,8	399,6	51,8	118,5	8,1	-108,1	13,1
Branco e Sonda de -0,5 a 1,2	272,9	65,8	209,5	8,8	-201,1	53,4
Branco de -0,5 a 1,2 e Sonda de -0,5 a 0,8	306,4	17,3	179,9	23,3	-171,0	21,7

Sd – Desvio padrão

Partindo dos dados contidos na Tabela 11, selecionou-se como método de análise a varredura de -0,5 a 1,2 V dez vezes apenas em eletrólito de suporte e posterior redução do intervalo de potencial para -0,5 a 0,8 V. Para o método realizado com ambas as etapas de -0,5 a 1,2 V obteve-se um menor valor de  $\Delta E_p$  comparando ao selecionado, porém a diminuição do desvio padrão corrobora para a escolha do último método.

Após estabelecer o método de análise, conduziu-se estudos variando a velocidade de varredura. Para estes estudos, utilizou-se uma solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 5 mmol L<sup>-1</sup> de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, variando a velocidade de varredura de 25 a 200 mV s<sup>-1</sup>. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na Figura 10.

**Figura 10:** **A)** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 5 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> em diferentes velocidades de varredura: (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200 mV s<sup>-1</sup>. **B)** Relação entre correntes de pico ■ anódico e ● catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



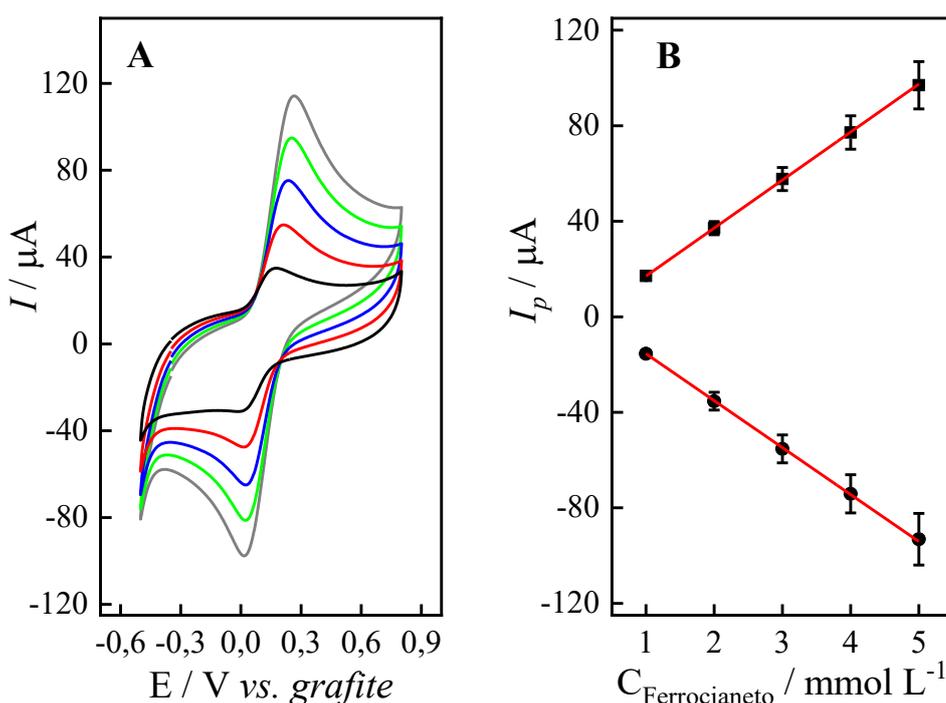
A Figura 10 mostra uma relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, segundo as equações:  $I_{pa} (\mu\text{A}) = 12,652 + 6,907v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$ ,  $R^2 = 0,98907$  e  $I_{pc} (\mu\text{A}) = -12,055 - 6,370v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$ ,  $R^2 = 0,97152$ . Este comportamento demonstra que o processo de transferência eletrônica ocorrendo na superfície do eletrodo de trabalho é controlado pela difusão do íon ferrocianeto para a superfície do eletrodo.

Este experimento foi realizado com três diferentes sensores, para cada sensor escolheu-se uma ordem para a variação da velocidade de varredura. O primeiro variou-se de 25 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ , o segundo de 200 a 25  $\text{mVs}^{-1}$  e o último de forma aleatória. Esperava-se que a ordem das variações não afetasse o sinal obtido, uma vez que a corrente deveria variar apenas de acordo com a velocidade, mas para a variação aleatória percebeu-se que a ordem influenciou, acarretando uma perda de corrente quando se trocava de um alto valor para um menor valor de velocidade de varredura. Este efeito foi levado em consideração para a construção da relação entre a raiz da velocidade e as correntes de pico, sendo os erros apresentados o reflexo deste fato. Ademais, pode-se atribuir parte do

alto valor de erro entre os sensores ao fato de serem confeccionados de forma manual podendo gerar diferenças nas áreas ativas de cada um. Até o momento, não foi encontrada uma explicação para o fato de as correntes de pico obtidas dependerem da sequência em que a velocidade de varredura foi variada.

A fim de confirmar que os sensores construídos à base de uma tinta condutora de CA e GP podem ser empregados em estudos analíticos, construiu-se uma curva analítica para o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em tampão fosfato. Para a realização de cada ponto, depositou-se o volume da solução na concentração desejada, realizou-se a medida e posteriormente aspirou-se com uma micropipeta a solução para a dição de uma nova solução. Os voltamogramas cíclicos e a curva analítica são mostrados na Figura 11.

**Figura 11:** **A)** Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : (—) 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4; (—) 5  $\text{mmol L}^{-1}$ . **B)** Curva analítica para Ferrocianeto utilizando as correntes de pico ■ anódico e ● catódico.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Obeve-se uma curva analítica linear para o íon ferrocianeto para a faixa de concentração de 1 a 5  $\text{mmol L}^{-1}$ , de acordo com as equações:

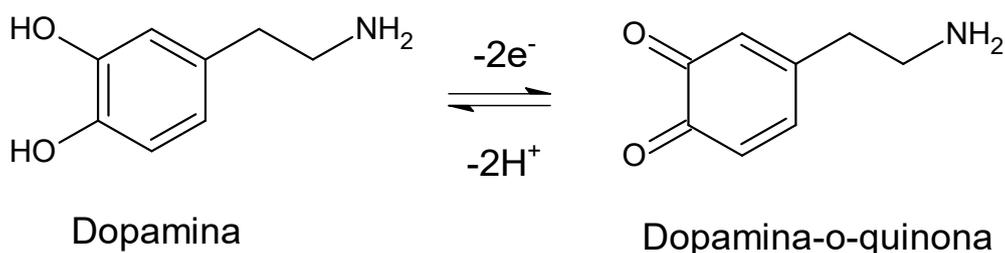
$$I_{pa}(\mu A) = -3,0225 + 20,0923 C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}(\text{mmol L}^{-1})$$

$$I_{pc}(\mu A) = 4,1542 - 19,6494 C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}(\text{mmol L}^{-1})$$

Para a equação que define o comportamento da corrente de pico anódico obteve-se uma  $R^2 = 0,99994$ , enquanto para o pico catódico um  $R^2 = 0,99982$ . Os valores de coeficiente angular encontrados para as curvas foram próximos, indicando que durante a realização do experimento não houve desativação do sensor. Este mesmo comportamento é o esperado para um processo reversível controlado por difusão. A curva analítica foi realizada em triplicata com três diferentes sensores sendo verificada uma boa repetibilidade entre eles, conforme representado pelas pequenas barras de erro na Figura 11B. A partir destes resultados é possível afirmar que os sensores possuem uma estabilidade satisfatória para serem empregados como detectores eletroquímicos.

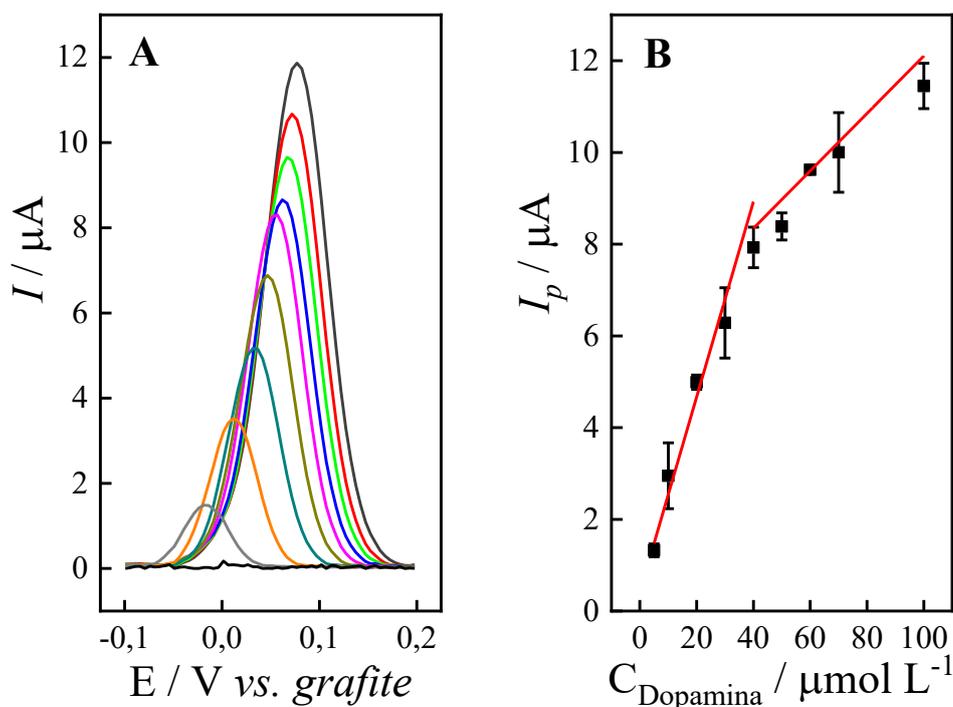
Sabendo que o sensor se mostrou satisfatório frente a uma sonda eletroquímica, realizou-se a construção de uma curva analítica tendo como analito modelo a dopamina, buscando elucidar o potencial do sensor para as futuras aplicações analíticas. O processo global de oxidação da dopamina (DA) é mostrado na Figura 12.

**Figura 12:** Representação da reação de oxidação da molécula de dopamina



Conforme apresentado na literatura, tem-se o emprego de dopamina como analito modelo para avaliação do desempenho de novos sensores. Utilizou-se a voltametria de pulso diferencial (DPV), sendo as condições para a realização dos experimentos eletroquímicos as mesmas usadas por Pradela-Filho et al. (PRADELA-FILHO et al., 2017). Construiu-se uma curva analítica a partir dos dados obtidos, sendo apresentados na Figura 13.

**Figura 13:** **A)** Voltamogramas de pulso diferencial com correção de linha de base registrados em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com diferentes concentrações de dopamina: (—) 5; (—) 10; (—) 20; (—) 30; (—) 40; (—) 50; (—) 60; (—) 70; (—)  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ . **B)** Curva analítica para Dopamina. Condições voltamétricas: Velocidade de varredura:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Amplitude de pulso:  $50 \text{ mV}$ ; Largura de pulso:  $25 \text{ ms}$ .



A Figura 13A mostra um aumento da corrente de pico com o aumento da concentração de dopamina, indicando que o sensor responde a este analito. No entanto, verificou-se um deslocamento no potencial de oxidação da dopamina conforme aumentou-se a concentração deste analito. Este comportamento pode ser explicado pelo fato do sensor conter um eletrodo de pseudo-referência e não um eletrodo de referência verdadeiro. Um eletrodo de pseudo-referência pode ter seu potencial dependente da composição da solução, dependendo das interações entre as espécies dissolvidas e o eletrodo de pseudo-referência. Desta forma, o comportamento observado na Figura 13A é um indicativo de que a dopamina interaja fortemente com o grafite constituinte do eletrodo de pseudo-referência fazendo com que o potencial varie. Embora seja um comportamento indesejável, a utilização de eletrodos de pseudo-referência em eletrodos impressos é bem estabelecida e traz simplificações consideráveis na fabricação. A variação da corrente de pico em função do aumento da concentração de dopamina,

conforme mostra a Figura 13B, apresentou duas faixas lineares, de 5 a 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e de 40 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . As equações obtidas foram, respectivamente:

$$I_{pa}(\mu A) = 0,4127 + 0,2128 C_{Dopamina}(\mu\text{mol L}^{-1})$$

$$I_{pa}(\mu A) = 5,8414 + 0,0626 C_{Dopamina}(\mu\text{mol L}^{-1})$$

Estas relações lineares apresentaram um fator  $R^2 = 0,96615$  para o primeiro intervalo e  $R^2 = 0,79767$  para o segundo. A curva analítica foi realizada em triplicata com a utilização de três diferentes sensores. Para fins analíticos foi utilizado o intervalo linear de 5 a 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados pelas equações:

$$LD = \frac{3sd_B}{S}$$

$$LQ = \frac{10sd_B}{S}$$

Os termos  $sd_B$  e  $S$  referem-se ao desvio padrão do intercepto da curva analítica e o coeficiente angular da curva. Obteve-se um  $LD_{teórico} = 8,03 \mu\text{mol L}^{-1}$  e um  $LQ_{teórico} = 15,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , sendo os valores experimentais observados para  $LQ = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $LD = 1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A partir dos valores apresentados, pode-se afirmar que os sensores apresentam um desempenho analítico satisfatório para a dopamina, mostrando serem promissores para aplicações eletroquímicas. Compara-se, por meio da Tabela 12, o desempenho descrito na literatura de diferentes sensores empregados para a determinação de dopamina.

**Tabela 12:** Comparação das características analíticas de eletrodos à base de materiais carbonáceos para a determinação de dopamina

<b>Eletrodo</b>	<b>Técnica</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Intervalo Linear (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>CuNP/GC</b>	CV	0,00005	0,0001 – 1,0	(OZTEKIN et al., 2012)
<b>GNS- CNTs/MoS<sub>2</sub></b>	DPV	0,05	0,1 – 100	(MANI et al., 2016)
<b>SPE/mMWCNTs</b>	SWV	0,43	5 – 180	(ZHANG et al., 2017)
<b>GC/Poli-AHMP</b>	DPV	0,20	2,5 – 25	(KANNAN; SEVVEL, 2017)
<b>EP</b>	DPV	5,2	30 – 100	(PRADELA-FILHO et al., 2017)
<b>CAGPB/SPE</b>	DPV	1,7	5 – 40	Este trabalho

GC – Eletrodo de carbono vítreo. CuNP – Nano partículas de cobre. GNS – Nano partícula de grafeno. CNTs – Nano tubos de carbono. MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio. Poli-AHMP – Poli-4-amino-6-hidroxi-2-mercaptopirimidina. EP – Eletrodo de papel. SPE – Eletrodo do tipo *screen-printed*. mMWCNTs – Nano tubos magnéticos de carbono de paredes múltiplas. CV – Voltametria cíclica. DPV – Voltametria de pulso diferencial. SWV – Voltametria de onda quadrada.

Conforme apresentado na Tabela 12, o sensor desenvolvido neste trabalho não apresentou o melhor valor de LD e sua faixa linear de trabalho não se mostrou ampla como a de alguns listados, mas estas comparações não implicam que o sensor desenvolvido apresente um baixo desempenho, mas indica que mesmo utilizando materiais alternativos e na ausência de modificadores para o aumento do desempenho analítico obteve-se um resultado satisfatório. Para os sensores que mais se assemelham com o produzido, verificou-se menor valor para LD e uma faixa de trabalho plausível, sendo em alguns casos maior. De modo geral, o sensor apresentado neste trabalho mesmo desprovido de modificações mostrou-se promissor para a utilização como sensor para detecção eletroquímica. Ademais, o fácil processo de produção e a estrutura do sensor proporcionam uma maior facilidade para posteriores modificações, tanto na tinta condutora como na superfície do eletrodo, tornando o sensor atrativo. Desta forma, a principal vantagem deste sensor não é a detectabilidade, mas sim a simplicidade de preparo e o baixo custo. É importante destacar que a detectabilidade poderia ser melhorada incluindo algum modificador químico na tinta de carbono ou depositando-o na superfície do eletrodo.

## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que é possível fabricar sensores eletroquímicos a partir de um polímero e de um material carbonáceo em um procedimento relativamente simples, barato e rápido. O uso de acetato de celulose como aglutinante proporcionou à tinta uma boa viscosidade e aderência ao suporte, além de uma boa resistência mecânica após secagem. As tintas preparadas apresentaram boa condutividade, de forma que o sensor respondeu adequadamente para a sonda ferrocianeto de potássio. A produção manual dos sensores implica em erros que podem gerar diferentes perfis voltamétricos para um mesmo analito, ainda sim, verificou-se uma boa linearidade para as curvas analíticas construídas, de forma que o método de produção se mostrou vantajoso para a confecção de sensores descartáveis. Avaliou-se o desempenho analítico do sensor por meio da voltametria de pulso diferencial tendo como analito modelo a dopamina. Obteve-se um intervalo linear de 5 a 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção de 1,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O conjunto de dados obtidos por estes estudos demonstrou a potencialidade para o emprego destes sensores para aplicações analíticas. Por fim, tem-se como perspectivas futuras a otimização dos sensores para sua aplicação como detectores eletroquímicos na determinação de metais presentes em cosméticos.

## 6. REFERÊNCIAS

- AHANI, A., SAADATI-FARD, L., SODAGAR, A. M., BOROUMAD, F. A. **Flexible PET/ITO electrode array for implantable biomedical applications**. 33rd Annual International Conference of the IEEE EMBS, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1109/IEMBS.2011.6090794>.
- ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Revista Chemkeys, n. 3, p. 1–21, 2018. DOI: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9609>.
- ARAÚJO, D. A. G.; CAMARGO, J. R.; PRADELA-FILHO, L. A.; LIMA, A. P.; MUÑOZ, R. A. A.; TAKEUCHI, R. M.; JANEGITZ, B. C.; SANTOS, A. L. **A lab-made screen-printed electrode as a platform to study the effect of the size and functionalization of carbon nanotubes on the voltammetric determination of caffeic acid**. Microchemical Journal, v. 158, n. July, p. 105297, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105297>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105297>.
- BARROZO, S.; BENEDETTI, A. V. **MATHEMATICAL APPROACH OF DIFFUSION IN THE ELECTROCHEMICAL CONTEXT**. Química Nova, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150179>. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20150179>.
- BROWNE, M. P.; NOVOTNÝ, F.; SOFER, Z.; PUMERA, M. **3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation**. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 10, n. 46, p. 40294–40301, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14701>.
- CAMARGO, J. R.; SILVA, T. A.; RIVAS, G. A.; JANEGITZ, B. C. **Novel eco-friendly water-based conductive ink for the preparation of disposable screen-printed electrodes for sensing and biosensing applications**. Electrochimica Acta, v. 409, p. 139968, 2022. DOI: [10.1016/j.electacta.2022.139968](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139968). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139968>.
- CARDOSO, R. M. et al. **Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review**. Analytica Chimica Acta, v. 1118, p. 73–91, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.028>.
- CARVALHO, J. H. S.; GOGOLA, J. L.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; JANEGITZ, B. C. **Disposable and low-cost lab-made screen-printed electrodes for voltammetric determination of L-dopa**. Sensors and Actuators Reports, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snr.2021.100056>.
- CHANG, H., WANG, G., YANG, A., TAO, X., LIU, X., SHEN, Y., ZHENG, Z. **A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode**. Adv. Funct. Mater., v. 20, p. 2893-2902, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201000900>.
- CLAUDINO, G. W. M. **Processos de preparação de celulose para a obtenção de nitrocelulose**. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.
- DANIELE, G. G. et al. **Development of Disposable and Flexible Supercapacitor Based on Carbonaceous and Ecofriendly Materials**. C, v. 8, n. 2, p. 32, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/c8020032>.

FANJUL-BOLADO, P.; HERNÁNDEZ-SANTOS, D.; LAMAS-ARDISANA, P. J.; MARTÍN-PERNÍA, A.; COSTA-GARCÍA, A. **Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes**. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 10, p. 3635–3642, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.044>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468607014909>.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

ISLAM, R.; KHAIR, N.; AHMED, D. M.; SHAHARIAR, H. **Fabrication of low cost and scalable carbon-based conductive ink for E-textile applications**. *Materials Today Communications*, v. 19, p. 32–38, 2019. DOI: [10.1016/j.mtcomm.2018.12.009](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.12.009). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.12.009>.

KANNAN, A.; SEVELL, R. **A highly selective and simultaneous determination of paracetamol and dopamine using poly-4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine (Poly-AHMP) film modified glassy carbon electrode**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 791, p. 8–16, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.03.002>.

KINNER, L., BAUCH, M., WIBOWO, R. A., LIGORIO, G., LIST-KRATOCHVIL, E. J.W., DIMOPOULOS, T. **Polymer interlayers on flexible PET substrates enabling ultra-high performance, ITO-free dielectric/metal/dielectric transparent electrode**. *Material & Design*, v. 168, p. 107663, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107663>.

LIAO, Y.; ZHANG, R.; WANG, H.; YE, S.; ZHOU, Y.; MA, T.; ZHU, J.; PFEFFERLE, L. D.; QIAN, J. **Highly conductive carbon-based aqueous inks toward electroluminescent devices, printed capacitive sensors and flexible wearable electronics**. *RSC Advances*, v. 9, n. 27, p. 15184–15189, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra01721f>.

MANI, V.; GOVINDASAMY, M.; CHEN, S. M.; KARTHIK, R.; HUANG, S. T. **Determination of dopamine using a glassy carbon electrode modified with a graphene and carbon nanotube hybrid decorated with molybdenum disulfide flowers**. *Microchimica Acta*, v. 183, n. 7, p. 2267–2275, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1864-x>.

METTERS, J. P.; HOUSSEIN, S. M.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. **Paper-based electroanalytical sensing platforms**. *Analytical Methods*, v. 5, n. 1, p. 103–110, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ay26396c>.

METTERS, J. P.; KADARA, R. O.; BANKS, C. E. **New directions in screen printed electroanalytical sensors: An overview of recent developments**. *Analyst*, v. 136, n. 6, p. 1067–1076, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0an00894j>.

MOREIRA, B. C. S.; TAKEUCHI, R. M.; RICHTER, E. M.; SANTOS, A. L. **DEVELOPMENT OF A FLOW INJECTION ANALYSIS SYSTEM EMPLOYING ALTERNATIVE AND LOW-COST MATERIALS FOR DIDACTIC PURPOSES**. *Química Nova*, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140194>.

NARAYANASAMY, S.; JAYAPRAKASH, J. **Application of carbon-polymer based composite electrodes for Microbial fuel cells**. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 19, n. 3, p. 595–620, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09545-x>.

OLIVEIRA, A. C. M. **Desenvolvimento de um sistema miniaturizado para detecção eletroquímica em microvolumes**. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2019.

OZTEKIN, Y.; TOK, M.; BILICI, E.; MIKOLIUNAITE, L.; YAZICIGIL, Z.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. **Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine**. *Electrochimica Acta*, v. 76, p. 201–207, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.105>.

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C. A.; ARAÚJO, D. A. G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. **Miniaturizing an electrochemical cell on a cyclic voltammetry didactic experiment: Saving chemicals and minimizing waste generation**. *Revista Virtual de Quimica*, v. 9, n. 3, p. 953–973, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170062>.

PAIXÃO, G. A.; SOUZA, T. G.; PRADELA FILHO, L. A.; FERREIRA, M. V.; TAKEUCHI, R. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; KIKUTI, E. **Low-cost conductive films based on graphite and cellulose acetate as promising electroanalytical platforms**. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 32, n. 9, p. 3714–3723, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5391>.

PRADELA-FILHO, L. A.; ARAÚJO, D. A. G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. **Nail polish and carbon powder: An attractive mixture to prepare paper-based electrodes**. *Electrochimica Acta*, v. 258, p. 786–792, 2017. DOI: [10.1016/j.electacta.2017.11.127](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.127). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.127>.

PRADELA-FILHO, L. A.; ANDREOTTI, I. A. A.; CARVALHO, J. H. S.; ARAÚJO, D. A. G.; ORZARI, L. O.; GATTI, A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; JANEGITZ, B. C. **Glass varnish-based carbon conductive ink: A new way to produce disposable electrochemical sensors**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 305, n. November 2019, p. 127433, 2020. DOI: [10.1016/j.snb.2019.127433](https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127433). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127433>.

ROCHA, D. P.; ROCHA, R. G.; CASTRO, S. V. F.; TRINDADE, M. A. G.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. **Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols**. *Electrochemical Science Advances*, n. July, p. 1–15, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsa.202100136>.

RUNGSAWANG, T.; PUNRAT, E.; ADKINS, J.; HENRY, C.; CHAILAPAKUL, O. **Development of Electrochemical Paper-based Glucose Sensor Using Cellulose-4-aminophenylboronic Acid-modified Screen-printed Carbon Electrode**. *Electroanalysis*, v. 28, n. 3, p. 462–468, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.201500406>.

SKOOG, A. G.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLE, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

TANGKUARAM, T.; PONCHIO, C.; KANGKASOMBOON, T.; KATIKAWONG, P.; VEERASAI, W. **Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 22, n. 9–10, p. 2071–2078, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.09.011>.

ZHANG, Y. M.; XU, P. L.; ZENG, Q.; LIU, Y. M.; LIAO, X.; HOU, M. F. **Magnetism-assisted modification of screen printed electrode with magnetic multi-walled carbon nanotubes for electrochemical determination of dopamine.** *Materials Science and Engineering C*, v. 74, p. 62–69, 2017. DOI: 10.1016/j.msec.2017.01.005. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.01.005>.