



**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



DAYANE VASCONCELOS PETINE

**ELETRODOS IMPRESSOS FABRICADOS COM UMA TINTA CONDUTORA DE
GRAFITE E ACETATO DE CELULOSE: EFEITO DO ENVELHECIMENTO DOS
ELETRODOS NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

ITUIUTABA

2023

DAYANE VASCONCELOS PETINE

**ELETRODOS IMPRESSOS FABRICADOS COM UMA TINTA CONDUTORA DE
GRAFITE E ACETATO DE CELULOSE: EFEITO DO ENVELHECIMENTO DOS
ELETRODOS NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

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

2023

DAYANE VASCONCELOS PETINE

**ELETRODOS IMPRESSOS FABRICADOS COM UMA TINTA CONDUTORA DE
GRAFITE E ACETATO DE CELULOSE: EFEITO DO ENVELHECIMENTO DOS
ELETRODOS NAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS**

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:

Dra. Diele Aparecida Gouveia Araújo

Prof. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Prof. Dr. André Luiz dos Santos (Orientador)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Benedito e Neusa, que sempre apoiaram meus sonhos e que nunca duvidaram da minha capacidade.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus que sempre me deu forças, esperança e me proporcionou tudo o que eu tenho de bom na minha vida, principalmente a minha família.

Aos meus pais, Benedito e Neusa, minha base, que nunca duvidaram da minha capacidade e sempre me deram amor, carinho e incentivo. Agradeço por todas as vezes que vieram ficar comigo sempre que eu ligava pedindo ajuda nas minhas crises, fosse de madrugada, noite ou dia.

Ao meu pai por me proporcionar a possibilidade de estudar nas melhores escolas, mesmo, muitas vezes, tendo que pegar turnos extras, levar o cansaço ao extremo e até se aposentar para conseguir pagar os meus estudos, para que eu conseguisse ter todas as oportunidades que ele não conseguiu em sua época, pai você realmente é o herói da vida real.

À minha mãe, minha heroína, por nunca deixar eu desistir mesmo nos meus piores dias, insistir na minha capacidade, sempre me ajudar e me apoiar nos momentos mais difíceis da minha vida que eu passei principalmente nestes anos da faculdade, por ser minha âncora e inspiração, deixar meus dias mais leves com a sua presença mesmo que fosse tantas vezes por uma simples chamada de vídeo. Amo muito vocês!

Ao meu irmão Danilo, minha sobrinha e minha alegria/meu pedacinho Alice, minha tia Leonilda, minha vó Josefa e minha vó Angélica que está olhando por mim do céu. Agradeço todo o amor e carinho, sem vocês eu não iria conseguir continuar!

À escola Sesi-110, meus colegas de classe e todos os meus professores que me proporcionaram a base do meu conhecimento.

À escola Delta, meus amigos e a todos os meus professores muito queridos, principalmente aos meus professores de química, Gão, Edu, Zan e Renata cujos quais foram essenciais para a minha escolha de profissão e que me apoiam até hoje.

Aos meus orientadores, André e Regina, por terem compartilhado seus conhecimentos comigo durante toda a graduação e por terem me ajudado durante estes 4 anos e meio, muito obrigada que Deus abençoe muito vocês sempre!

Aos integrantes do grupo GPMEL, em especial aos antigos membros e aos ex membros Diele, Lauro, Letícia, Ana, Vinícius e Vitoria, por todo apoio e ajuda compartilhada.

Aos meus amigos Débora e Giovanne, agradeço muito pela possibilidade de ter conhecido vocês e de toda a ajuda nos momentos de dificuldade, tristeza e lágrimas, compartilhando o fardo da faculdade comigo, além dos vários momentos de felicidade que vocês me proporcionaram, vou levar vocês para sempre na minha memória e no meu coração!

Aos meus amigos do CT-Infra III e da graduação que sempre me auxiliaram.

Aos membros da minha banca Dra Rosana Maria Nascimento de Assunção e Dra. Diele Aparecida Gouveia Araújo.

Ao ICENP/UFU pela infraestrutura concedida para a realização deste trabalho. Ao CNPq e a UFU pelas bolsas de Iniciação Científica.

À mim mesma por não ter desistido durante as inúmeras dificuldades enfrentadas devido ao meu transtorno bipolar, descoberto recentemente. Por todos os tratamentos efetuados de modo incorreto, por todos os remédios prescritos sem necessidade e seus piores efeitos adversos, por todas as humilhações que eu passei diante a sociedade devido a doença mental ainda ser tratada como “frescura”, “falta de Deus”, “ser mimada pelos pais” e entre outros comentários que tive que ouvir desde os meus 17 anos, ditos pela minha própria família, colegas de sala e professores. Muito obrigada Dayane por não desistir da vida, mesmo o fardo sendo impossível, posso dizer agora a todos que duvidaram da minha capacidade, eu consegui!

À CAPES, FAPEMIG (Proc. APQ-01316-22) e ao CNPq pelo financiamento e bolsas concedidas ao GPMEL.

EPÍGRAFE

“A sabedoria é o uso correto do conhecimento. Saber não é ser sábio. Muitos homens sabem muito, e são os maiores tolos por isso. Não existe um tolo tão grande como um tolo sabedor. Mas saber como usar o conhecimento é ter sabedoria”

Charles Spurgeon.

RESUMO

A técnica de “*screen-printing*” tem sido amplamente explorada no campo da eletroanálise, pois permite que sensores eletroquímicos sejam construídos de forma reprodutível, em larga escala e a baixo custo. Dentre os materiais utilizados para a construção destes sensores, tintas de condutoras de carbono têm recebido destaque devido às excelentes propriedades elétricas, mecânicas e químicas dos materiais a base de carbono. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de eletrodos impressos de carbono fabricados com uma tinta condutora preparada a partir de pó de grafite, acetato de celulose e acetona. A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos, usando o íon ferrocianeto como sonda redox. Os resultados revelaram que os eletrodos recém-preparados apresentaram um perfil voltamétrico satisfatório para a sonda redox. No entanto, à medida que os eletrodos envelheciam, uma alteração gradual no perfil voltamétrico foi observada, melhorando os resultados e sugerindo que o envelhecimento dos eletrodos afeta as propriedades eletroquímicas. Visando fabricar eletrodos com propriedades eletroquímicas mais estáveis, uma etapa de secagem em estufa foi incluída no procedimento de fabricação, obtendo-se $\Delta E_p = 103 \pm 1$ mV, RSD = 1 % e $i_{pa} = 32 \pm 1$ μ A, RSD = 3 %, em comparação com o primeiro lote construído com resultados de 116 ± 18 mV, com RSD = 16 % e $i_{pa} = 27 \pm 2$ μ A, RSD = 7 %. Apesar de resultar em uma ligeira melhora nas propriedades eletroquímicas, estas ainda se alteraram ao longo do tempo. Porém, não sofreram variações significativas em um período de dez dias, sendo este um intervalo de tempo seguro para a utilização reprodutível dos eletrodos impressos. Os eletrodos impressos fabricados neste estudo apresentaram, qualitativamente, uma área eletroquimicamente ativa consideravelmente maior do que eletrodos impressos comerciais e a reprodutibilidade de fabricação dos dispositivos foi similar à dos eletrodos comerciais. Desta forma, este trabalho demonstrou que a tinta condutora de carbono desenvolvida, composta por pó de grafite, acetato de celulose e acetona, apresenta um grande potencial para a produção de eletrodos impressos de carbono por meio da técnica de “*screen-printing*”. Os resultados indicaram a importância do controle do envelhecimento dos eletrodos para manter suas propriedades eletroquímicas ao longo do tempo. Os eletrodos impressos fabricados neste estudo mostraram-se promissores devido à sua maior área eletroquimicamente ativa, no entanto, são necessários estudos adicionais para otimizar o processo de fabricação e melhorar a estabilidade dos eletrodos a longo prazo.

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

ABSTRACT

The screen-printing technique has been widely explored in the field of electroanalysis as it enables the reproducible, large-scale, and cost-effective fabrication of electrochemical sensors. Among the materials used for constructing these sensors, carbon-based conductive inks have attracted significant attention due to their excellent electrical, mechanical, and chemical properties. In this context, the objective of this study was to evaluate the performance of screen-printed carbon electrodes manufactured with a conductive ink prepared from graphite powder, cellulose acetate, and acetone. The cyclic voltammetry technique was employed to investigate the electrochemical properties of the electrodes, utilizing the ferrocyanide ion as a redox probe. The results revealed that the freshly prepared electrodes exhibited a satisfactory voltammetric profile for the redox probe. However, as the electrodes aged, a gradual alteration in the voltammetric profile was observed, indicating that electrode aging influences the electrochemical properties. To produce electrodes with more stable electrochemical properties, a drying step in an oven was introduced during the fabrication process, obtaining $\Delta E_p = 103 \pm 1$ mV, RSD = 1 % and $i_{pa} = 32 \pm 1$ μ A, RSD = 3 %, compared to the first batch built with results of 116 ± 18 mV, with RSD = 16 % and $i_{pa} = 27 \pm 2$ μ A, RSD = 7%. Although this resulted in a slight improvement in the electrochemical properties, they still exhibited variations over time. Nevertheless, no significant variations were observed within a period of ten days, indicating this period is suitable for the reproducible utilization of the screen-printed electrodes. The screen-printed electrodes fabricated in this study demonstrated, qualitatively, a considerably larger electrochemically active area compared to commercial electrodes, and the reproducibility of device fabrication was similar to that of commercial electrodes. Thus, this work demonstrated the great potential of the developed carbon conductive ink, composed of graphite powder, cellulose acetate, and acetone, for the production of printed carbon electrodes using the screen-printing technique. The results we have obtained showed the importance of controlling electrode aging to maintain their electrochemical properties over time. The screen-printed electrodes fabricated in this study were promising devices due to their larger electrochemically active area, however, further studies are necessary to optimize the fabrication process and improve the long-term stability of the electrodes.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria cíclica para um processo reversível.....	15
Figura 2: A) Representação esquemática do sinal de excitação. B) Resposta obtida para a técnica de voltametria de pulso diferencial.	17
Figura 3: Representação esquemática do preparo dos eletrodos.....	21
Figura 4: Imagem do sensor de detecção eletroquímica após o processo de fabricação	22
Figura 5: Aparelhagem do sistema eletroquímico para a caracterização dos eletrodos.....	23
Figura 6: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na ausência (—) e na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto (—) a 50 mV/s.....	25
Figura 7: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s (—) Eletrodo A testado 1 dia após o preparo, (—) Eletrodo B testado 60 dias após o preparo e (—) Eletrodo C testado 300 dias após o preparo. Os três eletrodos foram preparados em um mesmo lote.....	26
Figura 8: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na ausência (—) e na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto (—) a 50 mV/s.....	27
Figura 9: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s (—) Eletrodo A testado 1 dia após o preparo, (—) Eletrodo B testado 120 dias após o preparo e (—) Eletrodo C testado 240 dias após o preparo. Os três eletrodos foram preparados em um mesmo lote.....	28
Figure 10: Efeito do envelhecimento dos CPE sobre os parâmetros voltamétricos do íon ferrocianeto. Condições voltamétricas apresentadas na Figura 7.....	29
Figura 11: Efeito do envelhecimento dos CPE sobre os parâmetros voltamétricos do íon ferrocianeto. Condições voltamétricas apresentadas na Figura 9.....	29
Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente. Eletrodos avaliados 1 dia após o preparo.....	30
Figura 13: Voltamogramas cíclicos registrados com CPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s. (—) Eletrodo A testado em 12/04/23, (—) Eletrodo B	

testado em 13/04/23, (—) Eletrodo C testado em 14/04/23 e (—) Eletrodo D testado em 19/04/23 preparados no mesmo lote e secados na estufa a 75°C..... 31

Figura 14: Voltamogramas cíclicos registrado com o CPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa após 1 dia do preparo, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente após 1 dia de preparo. (—) Eletrodo comercial. 32

Figura 15: Voltamogramas cíclicos com as correntes normalizadas por ipa registrados na presença de 2 mmol/L de ferrocianeto a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa após 1 dia do preparo, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente após 1 dia de preparo. (—) Eletrodo comercial. 33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a construção dos dispositivos.....	20
Tabela 2: Comparação entre os parâmetros voltamétricos obtidos entre os três Lotes utilizados	32
Tabela 3: Comparação entre os parâmetros voltamétricos para a sonda redox obtidos com os eletrodos fabricados neste trabalho e com um eletrodo comercial.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Técnicas Eletroanalíticas.....	14
1.2. Técnicas voltamétricas.....	14
1.3. Técnicas para a fabricação dos eletrodos.....	17
2. OBJETIVO	19
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1. Reagentes e soluções	20
3.2. Preparo das tintas condutoras	20
3.3. Confeção dos eletrodos	20
3.4. Caracterização dos eletrodos	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Aprimoramento da etapa de preparo da tinta condutora de carbono e acetato de celulose	24
4.2. Análise da repetibilidade para diferentes lotes	24
4.3. Comparação com um eletrodo comercial	32
5. CONCLUSÕES	35
6. REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

1.1. Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas representam um conjunto de métodos quantitativos e qualitativos os quais se fundamentam nas propriedades elétricas de um analito em solução. Os parâmetros utilizados para a realização de tais medidas consistem em: potencial, carga e corrente relacionados de acordo com a concentração de cada analito presente na solução (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Estas técnicas oferecem limites de detecção baixos em torno de 10 nmol L^{-1} em relação a voltametria de pulso diferencial, retratando informações sobre o sistema eletroquímico como a estequiometria (MOREIRA et al., 2014), velocidade de transferência da carga interfacial, velocidade de transferência de massa (BARROZO; BENEDETTI, 2015), extensão de adsorção e de quimissorção e entre outros (SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002).

A química eletroanalítica possui como base compostos que apresentam centros eletroativos, permitindo a ocorrência de processos de oxirredução na superfície de eletrodos e, conseqüente detecção. De modo geral, as técnicas eletroanalíticas são técnicas que possibilitam análises rápidas, utilizam instrumentação simples e que são compatíveis com soluções coloridas e suspensões, o que minimiza os requisitos destas quanto aos procedimentos de preparo de amostras, além da utilização de baixos volumes de solução o que a caracteriza como ecologicamente correto, diminuindo os resíduos gerados (SIDDIQUI et al., 2017).

Dentre as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas na eletroanálise, como por exemplo a voltametria de pulso, a voltametria de onda quadrada, a potenciometria e entre outras, as técnicas voltamétricas são mais utilizadas para a quantificação de compostos em baixos níveis de concentração. Essas técnicas baseiam-se na variação contínua do potencial aplicado através da interface eletrodo/solução; por fim, a corrente resultante registrada referente ao processo de oxidação ou redução do analito é utilizada para fornecer informações quantitativas sobre esta espécie química (WANG, 2001).

1.2. Técnicas voltamétricas

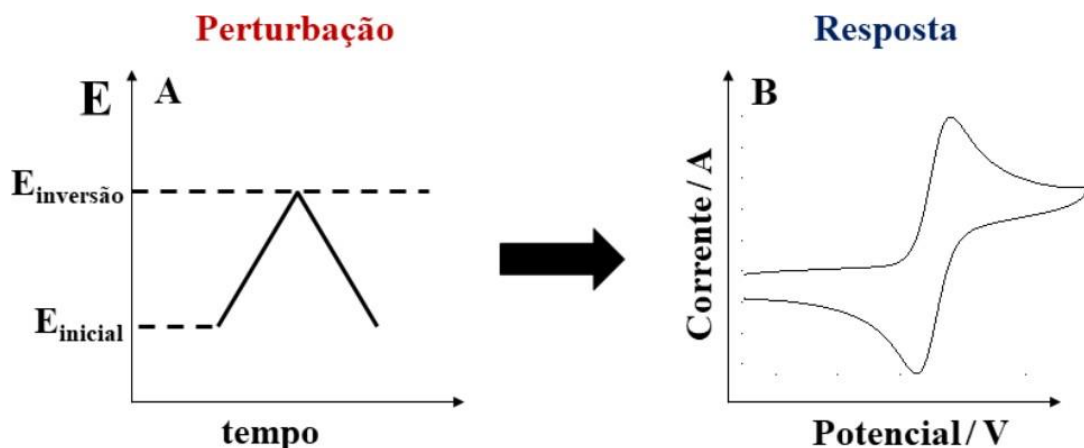
A voltametria consiste em uma técnica eletroquímica com o objetivo de obter informações quantitativas e qualitativas sobre a espécie química em questão por meio da utilização de curvas de corrente e potencial aplicados durante a eletrólise. Esta é realizada por meio de uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho, no qual ocorrerá a polarização, um eletrodo de referência que permitirá um potencial constante e um contra

eletrodo (eletrodo auxiliar) que fecha o circuito elétrico de eletrólise com o eletrodo de trabalho, permitindo que a corrente elétrica flua pela célula eletroquímica (ALEIXO, 2018).

O programa de aplicação de potencial pode variar dependendo das subdivisões que a voltametria possui, como, voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, e este potencial é aplicado através de uma varredura com a velocidade constante em função do tempo, obtendo-se uma curva corrente vs. potencial nominada de voltamograma (ALEIXO, 2018; SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002).

Na voltametria cíclica a perturbação é aplicada na forma de uma variação “triangular” do potencial em função do tempo (Figura 1), de modo a englobar o intervalo de potencial no qual o analito é eletroativo, desta forma o sinal analítico será na forma de picos anódicos e/ou catódicos, devido ao processo de oxirredução (ALEIXO, 2018; SKOOG; HOLLE; NIEMAN, 2002). Desta forma, a voltametria cíclica pode fornecer informações tais como sistemas com probabilidade de possuir espécies eletroativas, pH, solventes, detecção de intermediários de reações e a verificação de possíveis influências do eletrólito de suporte (SKOOG et al., 2015).

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



Fonte: Adaptado de SILVA, 2011

Na voltametria cíclica, ocorre a varredura do potencial de um determinado eletrodo de trabalho estacionário em uma solução sem agitação, que corresponde a uma onda triangular, cujo potencial será medido através do eletrodo de referência (SKOOG et al., 2015). Com isso, o potencial aplicado entre ambos irá gerar uma perturbação, resultando em um sinal de excitação, e sua corrente, em um sinal de resposta, ou seja, o sinal de excitação irá delimitar a varredura linear do potencial positivo por meio de um valor inicial até um valor de potencial de

retorno. Neste valor de retorno, o sentido da varredura será invertido, transformando-se em um novo varrimento linear até o valor final que pode ou não corresponder com o valor inicial e este ciclo pode ser repetido (CARDOSO, *et al.*, 2020), como observado na Figura 1A.

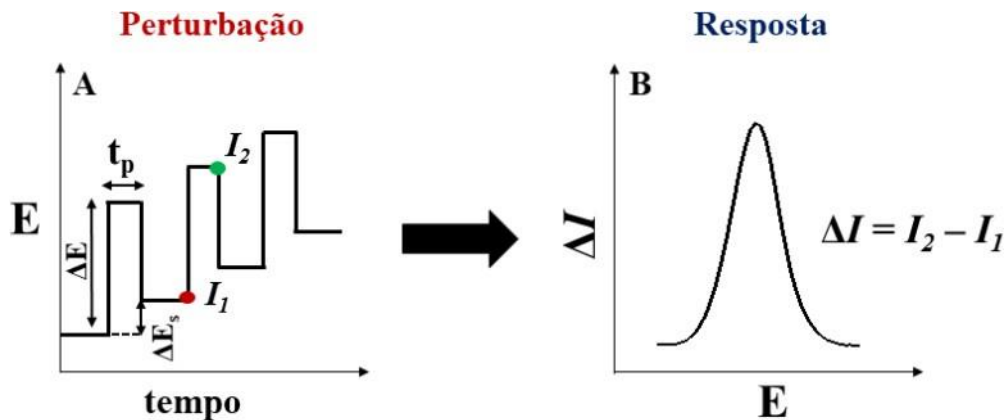
A Figura 1B representa a resposta esperada de um processo redox reversível no qual a velocidade de transferência de carga heterogênea é tão elevada que se estabelece um equilíbrio dinâmico na superfície do eletrodo, com a obtenção de um pico anódico e catódico com ΔE_p igual a $60/n$ mV, cuja razão das correntes de ambos são iguais a 1 (CARDOSO, *et al.*, 2020; PAIOLA, *et al.*, 2017). Com isso, um processo reversível consiste na rápida cinética de transferência de elétrons, contudo, um processo irreversível a cinética de transferência eletrônica é baixa exibindo 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).

Deste modo, para melhorar/suprir a falta de sensibilidade da voltametria cíclica foram desenvolvidas as técnicas de voltametria de pulso, já que estas conseguem obter as correntes faradaicas e de fundo com consequente subtração de ambas. Com isso, os valores significativos da corrente de fundo são eliminadas, resultando no maior desempenho da corrente faradaica nas medidas (CARDOSO, *et al.*, 2020).

As técnicas de pulso consistem na voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada. A voltametria de pulso diferencial realiza as medidas de corrente e a aplicação do potencial em forma de pulsos em intervalos de tempo menores, como apresentado na Figura 2 (SILVA, 2011).

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



Fonte: Adaptado de SILVA, 2011.

De acordo com a Figura 2A a voltametria de pulso diferencial exibe pulsos de potencial com amplitude ΔE e com duração fixa (t_p) aplicados, criando uma perturbação de potencial na forma de escada, com cada degrau tendo amplitude ΔE_s . Em seguida, duas medidas são realizadas: a corrente antes da aplicação do pulso de potencial (I_1) e ao final do pulso de potencial (I_2), o que resulta no gráfico da Figura 2B exibindo a subtração de ambas as correntes em função do potencial aplicado, formando um pico na altura proporcional à concentração utilizada. Além do mais, também é notório, a diminuição da corrente não-faradaica com o declínio exponencial ao tempo aproximando-se de zero, atribuindo-se uma maior sensibilidade por meio do aumento da razão sinal/ruído. (SKOOG et al., 2015).

1.3. Técnicas para a fabricação dos eletrodos

Os sensores eletroquímicos são atrativos por causa de suas inúmeras vantagens tais como: alta sensibilidade, instrumentação barata, possibilidade de miniaturização, portabilidade e sua composição ter a possibilidade de conter materiais alternativos e de baixo custo, além de requerer baixo volume de amostra e de reagentes (ARAÚJO, et al. 2020; PRADELA-FILHO et al., 2020; METTERS, et al., 2011).

Uma das técnicas que apresentam as vantagens citadas anteriormente remete-se à técnica denominada de *screen-printing*, cujos sensores eletroquímicos são portáteis e descartáveis, com a capacidade de produção em grande escala através de um método simples, rápido e reprodutível. Sua preparação equivale-se ao espalhamento de uma tinta condutora em

um determinado substrato como plástico, cerâmica ou vidro (METTERS, *et al.*, 2011), delimitado por um molde que irá definir o tamanho e forma do eletrodo final. Os componentes da tinta condutora podem incluir grafite, negro de fumo, solventes (MORRIN, *et al.*, 2021; KADARA, *et al.*, 2009; WANG, *et al.*, 1998) e aglutinantes poliméricos como por exemplo o acetato de celulose que possui grande importância comercial, devido as suas propriedades de ser um polímero neutro, ter capacidade de formar filmes transparentes e possuir um baixo custo (ISLAM, 2019; CERQUEIRA, *et al.*, 2010), ou até mesmo materiais alternativos como esmalte de unhas (PRADELA-FILHO *et al.*, 2017) pela secagem rápida e resistência à água.

Além do mais, os substratos utilizados podem ser alternativos como o papel (METTERS *et al.*, 2013; RUNGSAWANG *et al.*, 2016) que apresenta baixo custo, possibilidade de ser reciclado, biodegradável, e sua rugosidade cuja maior área superficial resulta na melhor aderência da tinta ao suporte. Contudo, substratos de papel são susceptíveis à infiltração da solução eletrolítica pela ação capilar, o que pode danificar os contatos elétricos com o potenciostato e levar à falta de reprodutibilidade, uma vez que a infiltração do eletrólito de suporte causa um gradual e contínuo aumento da área eletroativa. Além disso, substratos de papel apresentam baixa resistência mecânica o que pode limitar as aplicações práticas de eletrodos impressos sobre substratos de papel (ARAÚJO, *et al.* 2020).

Também há a possibilidade de utilizar-se a folha de retroprojeter como substrato, pois esta transparência é feita de um material denominado filme de poliéster cristal, o qual é um polímero derivado da polimerização de um hidrocarboneto estireno com outros elementos químicos. A folha é flexível o que gera uma maleabilidade dos dispositivos construídos, além de possuir a vantagem de apresentar duas camadas, uma lisa e uma rugosa, a qual será o suporte de confecção dos eletrodos (KLEIN, 2009; JOSEPH, *et al.*, 1999.)

Com isso, neste trabalho, foi utilizado a técnica de *screen-printing*, que está em constante desenvolvimento e aprimoramento pelo seu baixo custo e ótimo desempenho para a fabricação de sensores eletroquímicos, em conjunto com o aglutinante polimérico de acetato de celulose, havendo como base a folha de retroprojeter para a construção dos eletrodos.

2. OBJETIVO

Avaliar o desempenho de uma tinta condutora de carbono preparada com pó de grafite e acetato de celulose como aglutinante para a fabricação de eletrodos impressos de carbono. Estudar o efeito do envelhecimento da tinta condutora de carbono sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos impressos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

No presente trabalho, foram utilizados reagentes de pureza analítica. As preparações das soluções aquosas foram realizadas por meio da água ultrapura (ASTM tipo I, resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), obtida com um ultrapurificador da marca Megapurity[®]. As tintas condutoras de carbono foram preparadas com pó de grafite de tamanho de partícula inferior à $20 \mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) e acetato de celulose (CA), massa molar de $70.000 \text{ g mol}^{-1}$, fornecido pela Sigma-Aldrich[®] (São Paulo, Brasil). Como sonda eletroquímica, utilizou-se o ferrocianeto de potássio adquirido da empresa ECIBRA[®] (São Paulo, Brasil). Folhas de retroprojeto obtidas em papelarias da cidade de Ituiutaba-MG foram utilizadas como substrato para a fabricação dos sensores eletroquímicos construídos.

3.2. Preparo das tintas condutoras

A elaboração da tinta baseou-se no trabalho de Islam (2019), cujo aprimoramento de sua construção foi realizado por meio do trabalho inicial de Oliveira (2022):

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a construção dos dispositivos

	<i>Parâmetros</i>	<i>(%)*</i>
<i>Polímero</i>	1,25 g de acetato de celulose	5,07
<i>Solvente</i>	25,0 mL de acetona	-----
<i>Material condutor</i>	4,00 g de grafite	16,2
<i>Tempo de evaporação do solvente</i>	24 h	-----
<i>Tempo de estocagem</i>	1 a 300 dias	-----
<i>Tratamento térmico</i>	25 e 75°C	-----

*porcentagem calculada em relação a massa total da solução.

Houve a solubilização de 1,25 g de acetato de celulose em 25,0 mL de acetona, em agitação magnética constante durante 1 h. Com a completa dissolução do polímero, este é armazenado no congelador no período de 24 h para a sua utilização no dia seguinte. Logo, para a montagem da tinta condutora de carbono, é retirada uma alíquota de 10,0 mL do polímero para misturar-se com 4,00 g de pó de grafite.

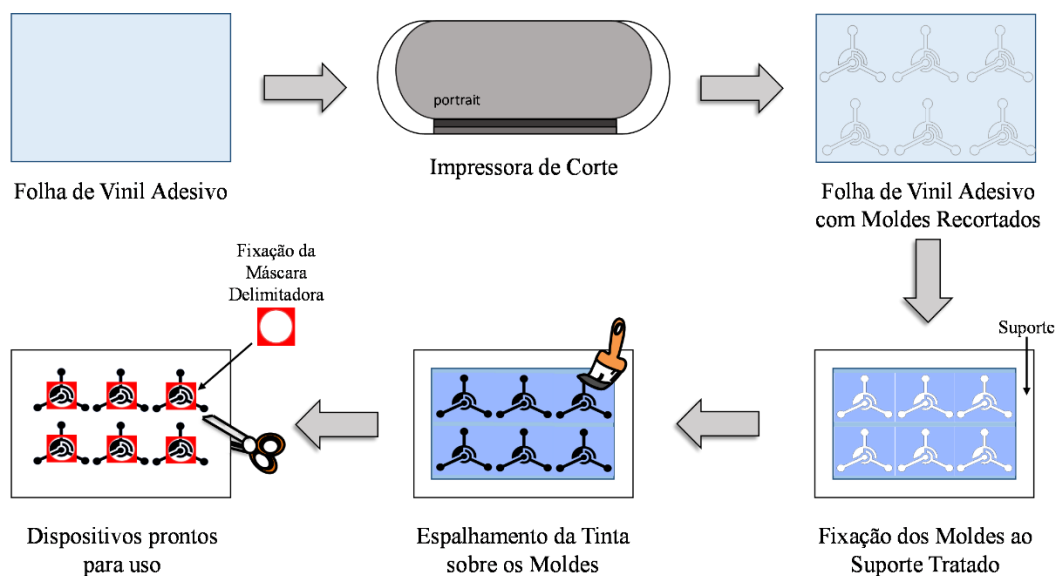
3.3. Confecção dos eletrodos

Preparou-se eletrodos retangulares com dimensões $1,0 \times 2,3 \text{ cm}$, com área geométrica

de 4 mm, através da utilização do software Silhouette Studio[®]. O pré-tratamento das folhas de retroprojeto, usadas como substrato do eletrodo, consistiu na imersão destas em água com detergente durante 15 min para a remoção da película presente na parte rugosa da folha. Para auxiliar na remoção desta película, utilizou-se uma esponja normalmente usada para lavar louça, com a conseguinte secagem das transparências durante 30 min. Os moldes foram cortados em uma folha de vinil adesivo com o auxílio da impressora de corte modelo Silhouette Portrait[®] 1, com a remoção da parte interna adesiva resultando no molde. Ocorreu a transferência do molde para a folha de retroprojeto, fixando-a na parte rugosa. A tinta preparada no item anterior 3.2 foi espalhada no molde utilizando-se a parte de silicone de um “rodo de pia”. Depois de 10 min de secagem dos dispositivos, os adesivos foram retirados e os eletrodos recortados, seguidos da secagem em temperatura ambiente durante 24h.

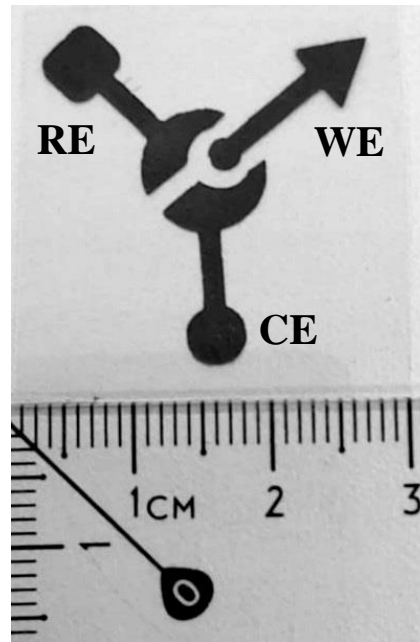
Para a realização das medidas eletroquímicas utilizou-se graxa de silicone para a delimitação da área de trabalho para o depósito da solução, cujo processo está apresentado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3. Representação esquemática do preparo dos eletrodos



Autor: OLIVEIRA, 2022.

Figura 4. Imagem do sensor de detecção eletroquímica após o processo de fabricação



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

Com a construção do último Lote também foi realizado o mesmo passo a passo anterior, contudo, ao invés de secar os eletrodos, depois de finalizados, em temperatura ambiente, foi utilizado a estufa durante 20 h a 75°C, um período e temperatura que não influenciam nos componentes do material da folha de retroprojeto, para aprimoramento das medidas voltamétricas.

3.4. Caracterização dos eletrodos

Foram realizadas medidas voltamétricas no potenciostato/galvanostato μ Autolab III (Eco Chemie, Utrecht, Netherlands), acoplado a um laptop e gerenciado pelo software NOVA 2.1.2 para a caracterização dos sensores fabricados. Para os experimentos eletroquímicos, utilizaram-se 100 μ L de solução para a realização das medidas, cujo sistema é apresentado na Figura 7. Utilizou-se a técnica de voltametria cíclica, como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KCl e o íon ferrocianeto foi utilizado como sonda eletroquímica. As varreduras foram feitas no intervalo de -0,5 a 0,8 V na velocidade de varredura de 50 mV/s.

Figura 5. Aparelhagem do sistema eletroquímico para a caracterização dos eletrodos



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aprimoramento da etapa de preparo da tinta condutora de carbono e acetato de celulose

As condições iniciais utilizadas pelo Grupo de Pesquisa em Métodos Eletroanalíticos (GPMEL) para preparar a tinta à base de carbono foi baseada no trabalho de Islam et al. (2019). Estes autores utilizaram uma mistura de 0,08 g de PVA, 10 mL de água com a adição sob agitação de 4,00 g de grafite e adição de dodecil sulfato de sódio. A mistura foi deixada em banho ultrassônico por 6 horas e agitação magnética durante 30 minutos. Contudo, seguindo este procedimento, não foram obtidos resultados satisfatórios em relação a dispersão da tinta nos substratos, com a formação de duas fases levando a formação de eletrodos com uma área não uniforme e alta condutividade elétrica.

Deste modo, Oliveira (2022) realizou testes com o intuito de determinar as proporções entre pó de grafite e aglutinante mais adequada para a fabricação de tintas condutoras mais satisfatórias. Com isto, constatou-se que a melhor condição foi a utilização de 20 mL de acetato de celulose e 8,02 g de pó de grafite. O preparo da tinta envolveu a solubilização da massa de acetato de celulose em acetona sob agitação magnética durante 2 h, deixando o polímero na geladeira durante 24 h, para estocagem e consequente diminuição da evaporação da acetona.

Por meio deste trabalho, novos ajustes se mostraram necessários, principalmente em relação a diminuição da utilização de reagentes e diminuição do tempo de preparo. Um novo modelo para o molde do eletrodo foi proposto com a finalidade de aumentar a área de trabalho e diminuir a distância deste com o contra-eletrodo e o de referência, além dos ajustes no modo de preparo e nas concentrações da tinta. Desta forma, a solução do polímero foi preparada dissolvendo-se 1,25 g de acetato de celulose em 25,00 mL de acetona sob agitação constante durante o período de 1 h, seguido pelo armazenamento na geladeira por 24 h. Posteriormente, com a solução do polímero pronto, misturou-se 4,00 g de pó de carbono e 10,00 mL da solução do polímero.

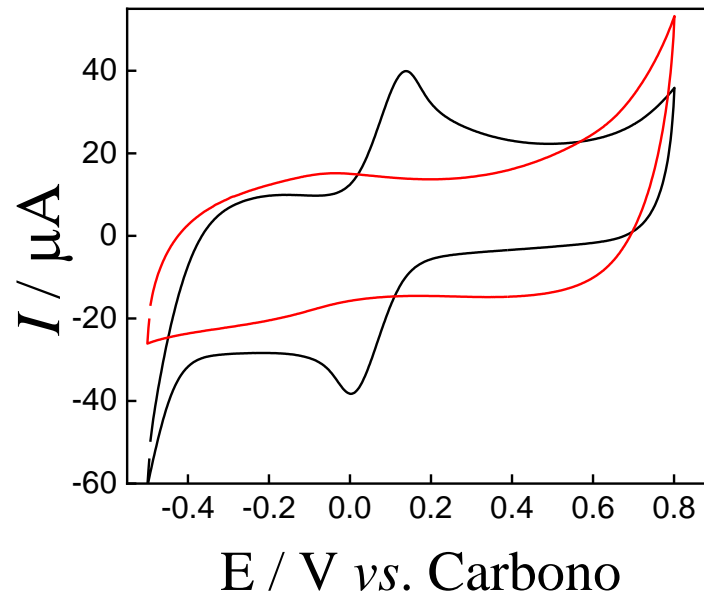
4.2. Análise da repetibilidade para diferentes lotes

O primeiro problema notado foi o vazamento da solução, de 100 μ L inserida no eletrodo, ao se utilizar um demarcador de área adesivo para realizar as medidas voltamétricas. Com isto, foi necessária sua substituição pela graxa de silicone, pois esta é quimicamente inerte e não influencia nas medidas voltamétricas, resolvendo-se o problema inicial.

Deste modo, para a avaliação da reprodutibilidade e repetibilidade houve a preparação de 2 lotes distintos em diferentes datas, denominando-os de Lote 1 (Figura 6) e Lote 2 (Figura

8).

Figura 6. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na ausência (—) e na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (—) a 50 mV/s para o Lote 1.

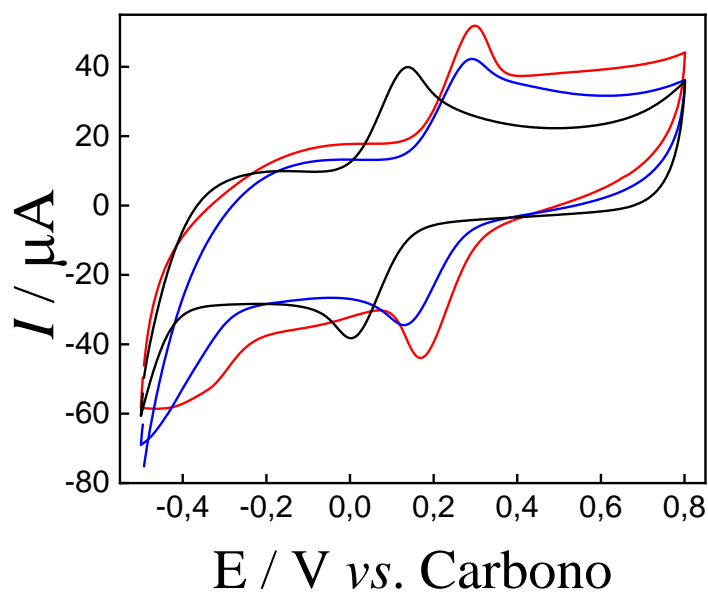


A Figura 6 mostra que nenhum pico voltamétrico é observado na ausência da sonda redox, demonstrando que a tinta condutora não possui nenhum componente eletroativo neste intervalo de potenciais, além de que, provavelmente, não apresentarão picos voltamétricos que possam se sobrepor aos sinais voltamétricos dos analitos. Na presença da sonda redox (Figura 6, curva em preto) observou-se um par de picos com $\Delta E_p = 100$ mV. Embora este valor seja consideravelmente maior do que o esperado para um processo reversível monoeletrônico, ele é compatível com os obtidos para eletrodos impressos descritos na literatura para um processo redox reversível cujos valores de ΔE_p devem estar próximos a 60 mV, contudo, as utilizações de materiais poliméricos para a fabricação do eletrodo podem influenciar nos valores e aumentá-los em até 200 mV (CAMARGO *et al.*, 2022; CARVALHO *et al.*, 2021; PRADELA-FILHO *et al.*, 2020; OLIVEIRA, 2022). O aglutinante é um isolante elétrico, cujo qual pode ter a possibilidade de revestir o eletrodo de trabalho, ocasionando o aumento da resistência elétrica com o conseguinte aumento do ΔE_p (CARDOSO *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2021; OLIVEIRA, 2022), indicando que os eletrodos preparados estejam funcionando satisfatoriamente bem.

No entanto, à medida que os eletrodos foram sendo usados, foram verificadas alterações significativas no perfil voltamétrico da sonda redox, sendo constatado que as alterações iam se

acentuando conforme os eletrodos iam “envelhecendo”. A Figura 7 mostra os voltamogramas cíclicos registrados na presença da sonda eletroquímica com eletrodos preparados em um mesmo lote decorridos diferentes períodos após o preparo.

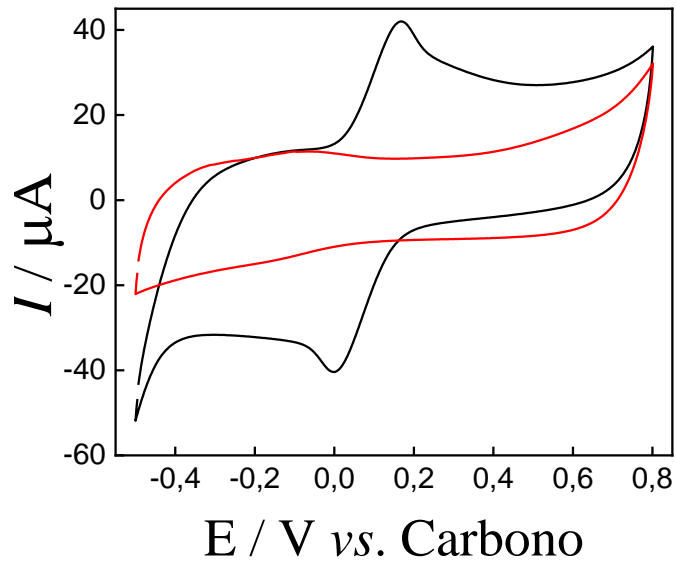
Figura 7. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s (—) Eletrodo A testado 1 dia após o preparo, (—) Eletrodo B testado 60 dias após o preparo e (—) Eletrodo C testado 300 dias após o preparo. Os três eletrodos foram preparados em um mesmo lote denominado Lote 1.



A Figura 7 mostra que o $E^{1/2}$ para a sonda redox se aproxima de 0 V vs. Carbono, conforme os eletrodos “envelhecem”. A média obtida para os valores de ΔE_p para o Lote 1 foi 116 ± 18 mV, com RSD = 16 %. O valor médio para a corrente de pico anódica (i_{pa}) foi de 35 ± 6 μ A com RSD = 7 %. Embora o valor de RSD para a i_{pa} não tenha sido tão elevado, observou-se maior dispersão para os valores de potencial de pico, o que poderia gerar problemas de reprodutibilidade durante as aplicações analíticas dos eletrodos.

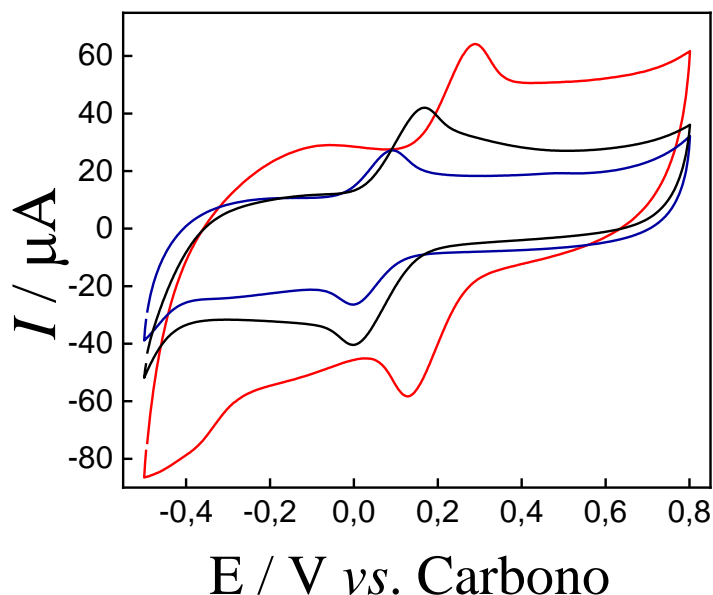
Para verificar a hipótese de que o envelhecimento e estocagem dos eletrodos estava alterando a resposta voltamétrica dos eletrodos, os experimentos foram repetidos com eletrodos preparados em um novo lote, sendo os resultados apresentados na Figura 8.

Figura 8. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na ausência (—) e na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (—) a 50 mV/s para o Lote 2.



O mesmo comportamento foi observado para o segundo lote em relação a ausência e a presença dos íons ferrocianeto durante a realização da voltametria cíclica no intervalo de -0,5 a 0,8 V. Deste modo, foram feitas as medidas sucessivas em diferentes datas de estocagem como apresentado na Figura 9, cuja primeira data refere-se a um dia após a fabricação do eletrodo em questão.

Figura 9. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s (—) Eletrodo A testado 1 dia após o preparo, (—) Eletrodo B testado 120 dias após o preparo e (—) Eletrodo C testado 240 dias após o preparo. Os três eletrodos foram preparados em um mesmo lote denominado Lote 2.



Os valores de ΔE_p também apresentaram um valor superior a 60 mV, confirmando a influência do polímero na medida da corrente elétrica. As médias para os valores de ΔE_p e i_{pa} foram, respectivamente, 134 ± 12 mV com RSD = 9 % e 32 ± 4 μ A com RSD = 13 %. Os resultados observados foram semelhantes ao observado para o lote 1, pois também foi notório que os picos de redução e oxidação com o passar do tempo se aproximam de 0,0 V e a distância entre ambos diminuíram com o maior tempo de estocagem. A justificativa em questão para este acontecimento se consiste no envelhecimento do polímero, já que logo quando preparado este não se apresenta em um estado de estabilidade devido as relaxações moleculares poliméricas. Tal efeito é comum em termoplásticos, como o acetato de celulose utilizado, pois quando este material é preparado, ocorre sua dissolução no solvente, resultando em cadeias amorfas mais livres. Todavia, durante a formação do filme há a evaporação do solvente, resultando em um volume final diferente ao inicial por causa da relaxação molecular, principalmente da região amorfa, o que controlará a densidade. Portanto, para que se alcance a estabilidade da mistura com o polímero necessita-se de um tempo maior para a diminuição do volume das cadeias poliméricas, fazendo com que de fato o pó de grafite e o polímero se misturem, resultando em uma área de trabalho mais uniforme e como consequência uma melhora nas suas características de contato, o que ocasiona um resultado mais satisfatório em relação ao potencial de pico e a

corrente anódica (GEZOVICH, 1968).

Para melhor visualização do efeito do envelhecimento dos eletrodos impressos sobre os parâmetros voltamétricos para o íon ferrocianeto foram construídos gráficos de barras mostrando os valores de ΔE_p , i_{pa} e seus respectivos desvios padrão para o lote 1 (Figura 10) e lote 2 (Figura 11).

Figure 10. Efeito do envelhecimento dos SPE sobre os parâmetros voltamétricos do íon ferrocianeto. Condições voltamétricas apresentadas na Figura 7 para o Lote 1.

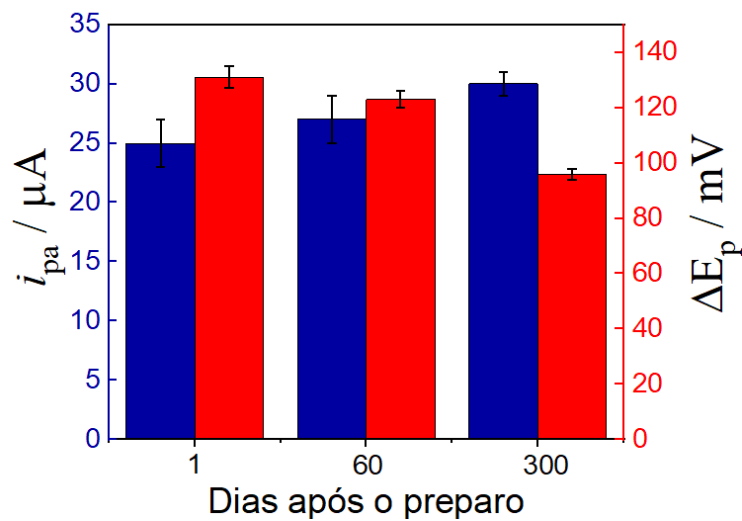
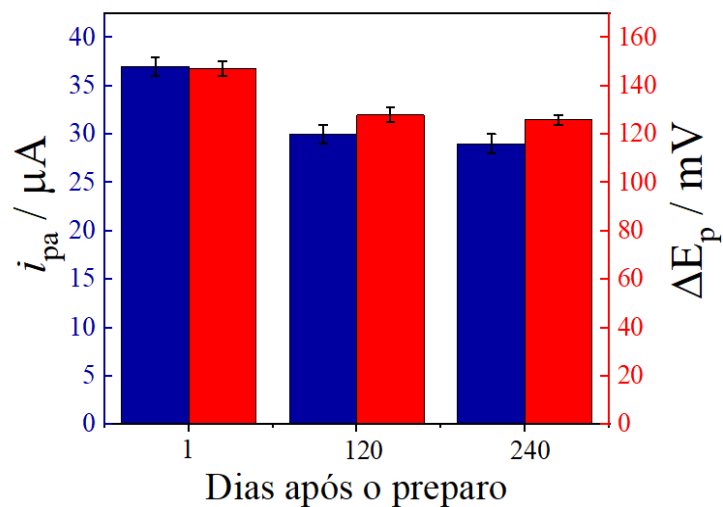


Figura 11. Efeito do envelhecimento dos SPE sobre os parâmetros voltamétricos do íon ferrocianeto. Condições voltamétricas apresentadas na Figura 9 para o Lote 2.

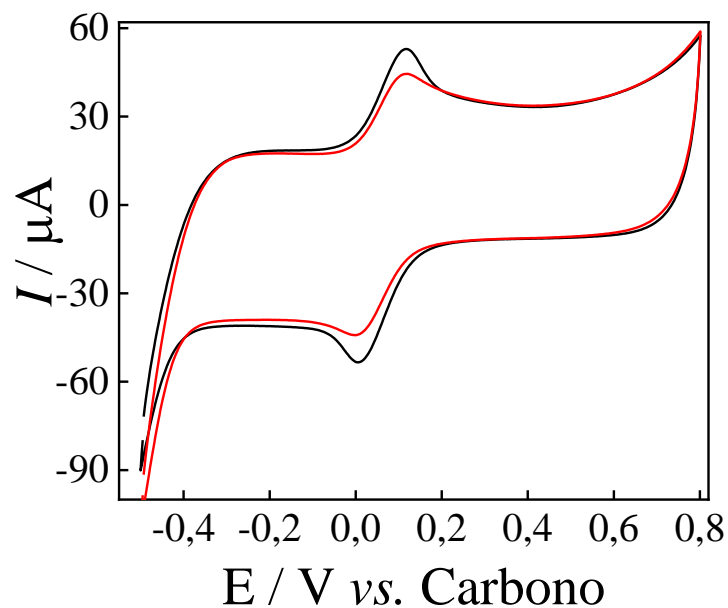


Os resultados apresentados nas Figuras 10 e 11 são uma evidência consistente de que o desempenho dos eletrodos melhora com o tempo de estocagem, sendo observado uma

diminuição gradativo dos valores de i_{pa} e uma diminuição nos valores de ΔE_p e na dispersão dos resultados (barras de erro). Por um lado, esta melhora de desempenho é um resultado promissor e desejável, mas por outro lado, a mudança lenta das propriedades do eletrodo ao longo do tempo pode ocasionar falta de reprodutibilidade durante as aplicações analíticas destes eletrodos.

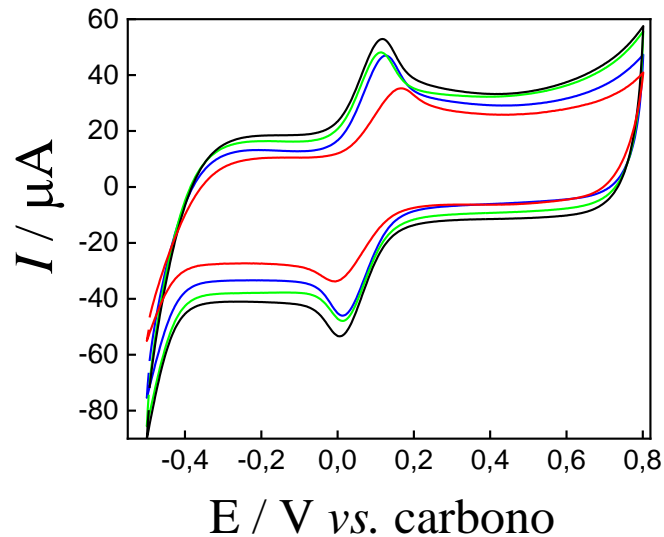
Visando atingir uma condição na qual as propriedades dos eletrodos se estabilizem mais rapidamente, um terceiro lote de eletrodos foi fabricado. Metade dos eletrodos deste lote foi seca à temperatura ambiente e a outra metade foi seca em estufa por 20 h a 75 °C. A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados na presença do íon ferrocianeto para um eletrodo seco em estufa e outro seco à temperatura ambiente.

Figura 12. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente. Eletrodos avaliados 1 dia após o preparo.



A Figura 12 mostra que o eletrodo seco em estufa forneceu um perfil voltamétrico para o íon ferrocianeto ligeiramente melhor, com maiores valores de corrente de pico anódica e catódica, porém, os valores de ΔE_p foram similares nas duas condições experimentais. Além disso, continuou-se observando variações no perfil voltamétrico dos eletrodos conforme estes envelheciam, como mostrado na Figura 13.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados com SPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s. (—) Eletrodo A testado em 12/04/23/ 1 dia após o preparo, (—) Eletrodo B testado em 13/04/23, (—) Eletrodo C testado em 14/04/23 e (—) Eletrodo D testado em 19/04/23 preparados no mesmo lote e secados na estufa a 75°C.



Desta forma, verifica-se que a secagem em estufa foi suficiente para estabilizar as propriedades dos eletrodos durante o período testado. Os parâmetros voltamétricos obtidos para 4 eletrodos preparados em um mesmo lote e secos em estufa foram calculados durante 10 dias de envelhecimento. Os valores médios encontrados nestas condições foram $\Delta E_p = 103 \pm 1$ mV, RSD = 1 % e $i_{pa} = 32 \pm 1$ μ A, RSD = 3 %. Quando comparados aos resultados obtidos para o mesmo lote seco à temperatura ambiente, os seguintes parâmetros voltamétricos foram obtidos: $\Delta E_p = 109 \pm 2$ mV, RSD = 2 % $i_{pa} = 33 \pm 5$ μ A, RSD = 15 %. Desta forma, verifica-se que, após 10 dias de envelhecimento, os eletrodos secos em estufa ou à temperatura ambiente forneceram parâmetros voltamétricos similares. Os desvios padrão obtidos para ΔE_p e i_{pa} foram comparáveis aos observados na literatura (METTAKOONPITAK *et al.*, 2016), independentemente da forma de secagem. Estes resultados indicam que os eletrodos mantêm suas propriedades satisfatoriamente constantes mesmo após 10 dias de seu preparo, sendo este, portanto, um período considerado seguro para sua utilização sem variações significativas nas respostas voltamétricas, além da possibilidade de haver um tempo necessário para que ocorra as relaxações moleculares das cadeias poliméricas e deste modo acomodar melhor o compósito do filme polimérico com o grafite. Os valores de ΔE_p obtidos com este novo lote foram comparáveis aos obtidos nos lotes anteriores (Figuras 7 e 9). Isso sugere que, apesar do procedimento de fabricação dos eletrodos ser artesanal, ele ainda é satisfatoriamente reprodutível.

Com isto foi obtido os seguintes resultados para os três lotes preparados de acordo com a Tabela 2:

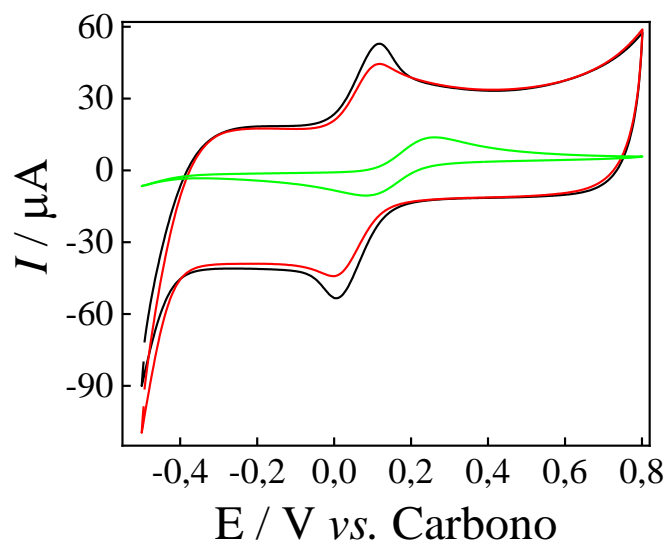
Tabela 2: Comparação entre os parâmetros voltamétricos obtidos entre os três Lotes utilizados

SPE	ΔE_p / mV	RSD $_{\Delta E_p}$ / %	i_{pa} / μA	RSD $_{i_{pa}}$ / %
Lote 1	116	16	35	6
Lote 2	134	9	32	13
Lote 3 (estufa)	103	1	32	3
Lote 3 (ambiente)	109	2	33	15

4.3. Comparação com um eletrodo comercial

Visando avaliar as propriedades eletroquímicas e a reprodutibilidade do processo de fabricação, foi realizado um estudo comparativo com um eletrodo impresso comercial. Nestes estudos, três eletrodos impressos de um mesmo lote produzidos pela empresa Metrohm/Dropsens foram submetidos a estudos voltamétricos na presença do íon ferrocianeto. O eletrodo de trabalho ($\Phi = 4$ mm) e o eletrodo auxiliar do dispositivo comercial são de carbono enquanto o eletrodo de referência é de prata. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com um eletrodo comercial e com os dispositivos construídos neste trabalho, seco em estufa e à temperatura ambiente.

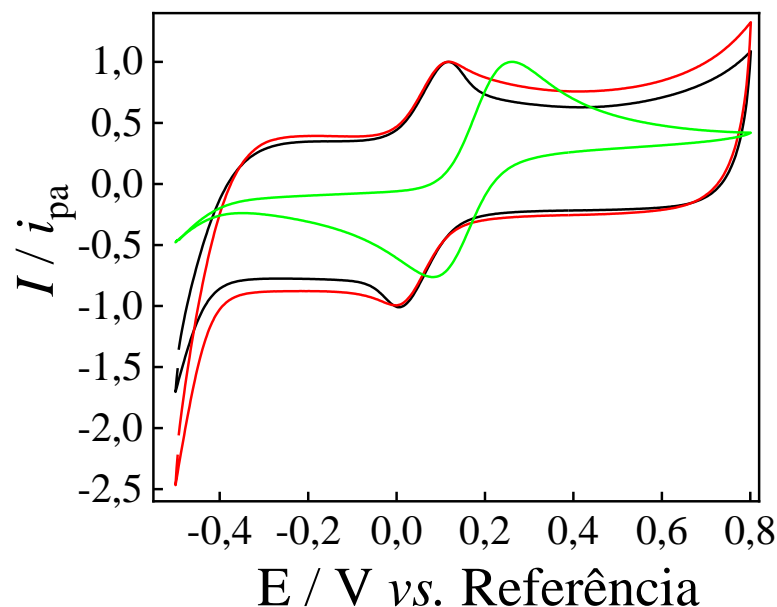
Figura 14. Voltamogramas cíclicos registrado com o SPE em KCl 0,1 mol/L na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa após 1 dia do preparo, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente após 1 dia de preparo. (—) Eletrodo comercial.



A Figura 14 mostra que a corrente capacitiva apresentada pelos dispositivos fabricados neste trabalho é consideravelmente maior do que a observada para o eletrodo comercial. Este resultado, indica que os dispositivos fabricados possuem uma área eletroquimicamente ativa muito maior do que a do eletrodo comercial. É importante ressaltar que essa diferença de área ativa não é devido a diferenças na área geométrica do eletrodo de trabalho, uma vez que o diâmetro dos eletrodos de trabalho fabricados era idêntico ao do comercial. Portanto, essa diferença nas áreas eletroquimicamente ativas deve estar relacionada a uma maior rugosidade do eletrodo de trabalho do dispositivo fabricado em comparação ao comercial, porém, técnicas de caracterização de superfície devem ser utilizadas para confirmar ou rechaçar esta hipótese.

Para que as diferenças nos perfis voltamétricos apresentados pelo eletrodo comercial e os fabricados neste trabalho possam ser visualizadas mais facilmente os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 14 foram normalizados, dividindo-se as correntes pelos valores de i_{pa} . Os voltamogramas normalizados são apresentados na Figura 15.

Figura 15. Voltamogramas cíclicos com as correntes normalizadas por i_{pa} registrados na presença de 2 mmol/L de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a 50 mV/s (—) Eletrodo seco em estufa após 1 dia do preparo, (—) Eletrodo seco em temperatura ambiente após 1 dia de preparo. (—) Eletrodo comercial.



Como pode-se observar na Figura 15, a maior corrente capacitiva dos eletrodos fabricados, leva a um menor valor de corrente máxima comparado ao eletrodo comercial, o qual também apresentou picos voltamétricos mais definidos. Porém, se por um lado, a maior corrente capacitiva pode comprometer a detectabilidade, por outro ela é um indicativo qualitativo de

uma maior área superficial. Esta maior área superficial poderia levar à maior sensibilidade e maior facilidade para imobilizar modificadores químicos por adsorção, o que poderia produzir sensores eletroquímicos de melhor desempenho. A Tabela 3 apresenta a comparação entre os parâmetros voltamétricos obtidos com o eletrodo impresso comercial e os fabricados neste trabalho secos em estufa e à temperatura ambiente.

Tabela 3: Comparação entre os parâmetros voltamétricos para a sonda redox obtidos com os eletrodos fabricados neste trabalho e com um eletrodo comercial.

SPE	ΔE_p / mV	RSD $_{\Delta E_p}$ / %	i_{pa} / μA	RSD $_{i_{pa}}$ / %
Comercial	162	1	11	9
Seco em estufa	103	1	32	3
Seco à temperatura ambiente	109	2	33	15

A Tabela 3 mostra que os valores de ΔE_p obtidos com os eletrodos fabricados neste trabalho são consideravelmente menores do que o ΔE_p obtido com o eletrodo comercial. Este resultado indica que os eletrodos fabricados possuem melhores propriedades elétricas do que o eletrodo comercial o que leva à maiores velocidades de transferência eletrônica e, conseqüentemente, menores valores de ΔE_p para a sonda redox. Além disso, verifica-se que os valores de RSD obtidos tanto para ΔE_p quanto para i_{pa} foram similares para os três eletrodos, com destaque para o eletrodo seco em estufa cujos valores de RSD foram ligeiramente menores. Assim, embora o processo de preparo dos eletrodos seja totalmente artesanal, a reprodutibilidade de fabricação dos dispositivos é similar à obtida com um processo comercial.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo avaliar o desempenho de uma tinta condutora de carbono preparada com pó de grafite e acetato de celulose como aglutinante para a fabricação de eletrodos impressos de carbono. Além disso, foi investigado o efeito do envelhecimento da tinta condutora de carbono sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos impressos. Os resultados obtidos forneceram informações valiosas sobre as propriedades eletroquímicas dos eletrodos e sua estabilidade ao longo do tempo.

Os eletrodos recém-preparados forneceram um perfil voltamétrico satisfatório para o íon ferrocianeto, indicando uma resposta eletroquímica adequada. No entanto, à medida que os eletrodos envelheciam, observou-se uma alteração gradual no perfil voltamétrico da sonda redox, sugerindo uma influência do envelhecimento nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos. Embora o envelhecimento tenha melhorado o perfil voltamétrico para a sonda redox, diminuindo a separação entre os picos anódico e catódico e aumentando a corrente de pico, essas mudanças contínuas ao longo do tempo podem resultar em problemas de reprodutibilidade durante as aplicações eletroanalíticas.

Para mitigar esses problemas, um novo lote de eletrodos foi preparado e uma parte desses eletrodos foi submetida a uma secagem em estufa, o que promoveu uma ligeira melhora nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos impressos, embora ainda tenham variado com o passar do tempo. No entanto, observou-se que as propriedades eletroquímicas permaneceram satisfatoriamente constantes por um período de dez dias, sendo este, portanto, um período seguro para a utilização reprodutível dos eletrodos impressos.

Comparando os eletrodos fabricados com eletrodos impressos comerciais, constatou-se que os eletrodos fabricados neste trabalho apresentaram uma área eletroquimicamente ativa consideravelmente maior. Embora essa maior área possa limitar a detectabilidade devido às maiores correntes capacitivas, ela também pode proporcionar maior sensibilidade e facilidade de modificação da superfície eletródica por adsorção de modificadores químicos. Além disso, a reprodutibilidade de fabricação dos dispositivos foi similar à observada para o eletrodo comercial, indicando que, apesar de ser um processo artesanal, o procedimento de fabricação dos eletrodos é satisfatoriamente reprodutível.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo demonstram que a tinta condutora de carbono desenvolvida, composta pela mistura de pó de grafite, acetato de celulose e acetona, apresenta um grande potencial para a produção de sensores eletroquímicos descartáveis usando a técnica de “*screen-printing*”. No entanto, é importante ressaltar que são necessários estudos

adicionais para otimizar o processo de fabricação, a fim de aprimorar ainda mais as propriedades eletroquímicas dos eletrodos e garantir uma maior estabilidade ao longo do tempo.

6. REFERÊNCIAS

- 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>.
- 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>.
- CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES, G. F.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. **¹H-NMR characterization of cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse**. Polímeros 20 (2), 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000017>.
- GEZOVICH, P.H. **Morphology of quenched polypropylene**. Eng. Sci., 8, p. 202, 1968. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760080305>.
- GEZOVICH, P.H. **Mechanical rejuvenation in polymer glasses: Fact or fallacy?**. Eng. Sci., 8, p. 210, 1968. DOI: [10.1088/0953-8984/15/11/301](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/11/301).
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6a 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>.
- JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. **Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal**. Polímeros, v. 9, p. 136-141, 1999.
- KADARA, R. O.; JENKINSON, N.; BANKS, C. E. **Characterisation of commercially available electrochemical sensing platforms**. Sens. Actuators, 137, 556, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.044>.

KLEIN, C. D. F. **Síntese e caracterização de poliésteres termoplásticos**. 2009. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

METTAKOONPITAK, J.; BOEHLE, K.; NANTAPHOL, S.; TEENGAM, P.; ADKINS, J. A.; SRISA-ART M.; HENRY C. S. **Eletroquímica em dispositivos analíticos baseados em papel: uma revisão**. *Eletroanálise*. 2016, p. 1420 – 1436. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.201501143>.

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>.

MORRIN, A.; KILLARD, A. J.; SMYTH, M. R. **Electrochemical Characterization of Commercial and Home-Made Screen-Printed Carbon Electrodes**. *Anal. Lett.*, 2003, 36, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1081/AL-120023627>.

OLIVEIRA, V. C. **Desenvolvimento de tintas condutoras a base de carbono para a fabricação de dispositivos eletroquímicos**. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2022.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G.; RITTA, A. G. S.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos**. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040.

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 Química*, v. 9, n. 3, p. 953–973, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170062>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127433>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127433>.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.127>.

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>.

SIDDIQUI, K. M.; GAO, W.; NAEEM, M.; REHMAN, A. N. **Topological Characterization of Carbon Graphite and Crystal Cubic Carbon Structures**. *Molecules* 2017, 22(9), 1496. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules22091496>.

SILVA, D. H. **Determinação simultânea e rápida de Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de água utilizando um eletrodo de pasta de carbono a base de parafina sólida quimicamente modificado com sílica funcionalizada com 2-aminotiazol**. 2011. 40f. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2011.

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.

WANG, J.; TIAN, B.; NASCIMENTO, V. B.; ANGES, L. **Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks**. *Electrochim. Acta*, 43, 3459, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00092-9).

WANG, Z. L.; PAN, Z.; GAO, R. **Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes**. *Appl. Phys. Lett.* 78, 1757–1759, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1356442>.

WHITE, J. R. **Origins and measurements of internal stress in plastics**. *Polymer Testing*, 4, p. 165, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(84\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0142-9418(84)90010-2).