

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

LÍVIA MARIA PEREIRA TEODORO

**ELETROPOLIMERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS
DERIVADOS DE ÁCIDO 3-AMINOSALICÍLICO EM ELETRODOS DE CARBONO
IMPRESSOS**

PATOS DE MINAS
SETEMBRO DE 2025

LÍVIA MARIA PEREIRA TEODORO

**ELETROPOLIMERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS
DERIVADOS DE ÁCIDO 3-AMINOSALICÍLICO EM ELETRODOS DE CARBONO
IMPRESSOS**

Monografia apresentada ao Instituto de
Biotecnologia da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito final para a obtenção
do título de Bacharel em Biotecnologia

Orientador: Prof. Dr. Diego Leoni Franco

**PATOS DE MINAS
SETEMBRO DE 2025**

LÍVIA MARIA PEREIRA TEODORO

Eletropolimerização e caracterização de filmes poliméricos derivados de ácido 3-aminosalicílico em eletrodos de carbono impressos

Monografia apresentada ao Instituto de Biotecnologia da Universidade Federal de Uberlândia como requisito final para a obtenção do título de Bacharel em Biotecnologia.

Banca Examinadora:

Diego Leoni Franco – IQ – UFU

Presidente

Claudilene Ribeiro Chaves – IBTEC – UFU

Membro

Sabrina Nunes Vieira – IQ – UFU

Membro

Os membros da Comissão Examinadora acima assinaram a Ata de Defesa que se encontra no Sistema Eletrônico de Informações (SEI) da Universidade Federal de Uberlândia.

Patos de Minas, 3 de setembro de 2025.

RESUMO

A eletroanalítica, ramo da química analítica que fundamenta processos de transferência de carga em eletrodos, possibilita análises sensíveis e seletivas para aplicação em diversas áreas. Dentre suas técnicas, a voltametria se destaca pelo estudo de processos redox e pela base que fornece ao desenvolvimento de metodologias inovadoras. Nesse contexto, a eletropolimerização surge como método eficiente para a síntese de filmes poliméricos com características condutoras diretamente sobre eletrodos. Os polímeros condutores, obtidos a partir da oxidação de monômeros heteroaromáticos, combinam condutividade elétrica com propriedades mecânicas e químicas, favorecendo sua aplicação em biossensores. O ácido 3-aminosalicílico apresenta potencial promissor nesse processo, devido às suas características estruturais que facilitam processos redox e imobilização de biomoléculas. A integração entre polímeros condutores e nanomateriais, como nanotubos de carbono, amplia a sensibilidade, seletividade e estabilidade do sistema ao aumentar a área superficial disponível para a adsorção do filme polimérico. O presente trabalho aborda a construção de eletrodos modificados por eletropolimerização, realizada através da técnica de Voltametria Cíclica, do ácido 3-aminosalicílico, associado a nanotubos de carbono, visando a detecção futura do fungicida fenpropimorfe. Embora eficaz no controle de pragas agrícolas, o uso indiscriminado do fungicida acarreta impactos à saúde humana, ao meio ambiente e à biodiversidade, alinhando este estudo à necessidade de soluções que promovam monitoramento seguro e contribuam para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Os resultados mostraram que, para medidas eletroquímicas, os eletrodos necessitam de um pré-tratamento com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio em tampão fosfato salino. O sistema em ferricianeto de potássio apresentou características difusionais; já com o monômero, houve a formação do cátion-radical provindo da oxidação em meio ácido do ácido 3-aminosalicílico, que resulta na remoção de um elétron e um próton, indicando um material formado com características condutoras, adsorptivas, mas com certo caráter difusional em velocidades altas – o que indica uma cinética lenta na transferência de elétrons entre eletrodo e polímero em formação –, e irreversível. Uma proposta de mecanismo é apresentada baseando-se no mecanismo já conhecido do 2-aminofenol. A estabilidade do filme polimérico foi avaliada por 14 dias e a atividade do polímero caiu cerca de 20%. Por fim, a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas aumentaram a área superficial e condutividade do sistema, e pode ser uma estratégia interessante no momento da imobilização de uma biomolécula, etapa conseguinte deste trabalho.

Palavras-chave: Ácido 3-aminosalicílico. Eletroanalítica. Eletropolimerização. Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Electroanalytical, a branch of analytical chemistry that justifies charge transfer processes in electrodes, enables sensitive and selective analyses for application in a variety of fields. Among its techniques, voltammetry stands out for its study of redox processes and the basis it provides for the development of innovative methodologies. In this context, electropolymerization emerges as an efficient method for synthesizing polymers with conductive characteristics directly on electrodes. Conductive polymers, obtained from the oxidation of heteroaromatic monomers, combine electrical conductivity with mechanical and chemical properties, favoring their application in biosensors. 3-Aminosalicylic acid shows promising potential in this process due to its structural characteristics that facilitate redox processes and biomolecule immobilization. The integration of conductive polymers and nanomaterials, such as carbon nanotubes, enhances the sensitivity, selectivity, and stability of the system by increasing the surface area available for adsorption of the polymer film. This work addresses the construction of electrodes modified by electropolymerization, performed through the Cyclic Voltammetry technique, of 3-aminosalicylic acid, associated with carbon nanotubes, promoting the future detection of the fungicide fenpropimorph. Although effective in controlling agricultural pests, the indiscriminate use of fungicides has impacts on human health, the environment, and biodiversity, aligning this study with the need for solutions that promote safe monitoring and contribute to the Sustainable Development Goals. The results showed that, for electrochemical measurements, electrodes require pretreatment with sulfuric acid and hydrogen peroxide in a saline phosphate buffer. The results showed that, for electrochemical measurements, electrodes require pretreatment with sulfuric acid and hydrogen peroxide in a phosphate buffered saline solution. The potassium ferricyanide system exhibited diffusional characteristics; with the monomer, the radical cation was formed from the oxidation of 3-aminosalicylic acid in an acidic medium, resulting in the removal of one electron and one proton, indicating a formed material with conductive, irreversible and adsorptive characteristics, but with a certain diffusional nature at high velocities—indicating slow kinetics in electron transfer between the electrode and the forming polymer. A proposed mechanism is presented based on the already known mechanism of 2-aminophenol. The stability of the polymer film was evaluated for 14 days and the polymer activity dropped by approximately 20%. Finally, the presence of multiwalled carbon nanotubes increased the surface area and conductivity of the system and may be an interesting strategy for immobilizing a biomolecule, a subsequent step in this work.

Keywords: 3-aminosalicylic acid. Carbon nanotubes. Electroanalytics. Electropolymerization.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-AF: 2-aminofenol
3-AS: Ácido 3-aminosalicílico
5-AS: Ácido 5-aminosalicílico
 μ A: Microampere
ANVISA: Agência de Vigilância Nacional Sanitária
BR: Britton-Robinson
CE: Contra eletrodo
CNTs: Nanotubos de carbono
DNA: Ácido desoxirribonucleico
DL₅₀: Dose letal
DRfA: Dose de Referência Aguda
EC: Concentrado emulsificável
EFSA: European Food Safety Authority
EIC: Eletrodos impressos de carbono
EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{1/2}: Potencial de meia onda
E_p: Potencial de pico
ER: Eletrodo de referência
ET: Eletrodo de trabalho
fM: femtomolar
FRAC: Comitê de Ação a Resistência a Fungicidas
FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IDA: Ingestão Diária Aceitável
I_p: Corrente de pico
IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
LEABE: Laboratório de Eletroquímica Aplicada a Biotecnologia e Engenharia de Alimentos
LMR: Limite Máximo de Resíduo
LOD: Limite de detecção
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
MNPs: Nanopartículas magnéticas
MWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
ODS: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU: Organização das Nações Unidas
PBS: Solução salina tamponada com fosfato
pH: Potencial hidrogeniônico
pK_a: constante de acidez
PPA: Potencial de Periculosidade Ambiental
RNA: Ácido ribonucleico
SBIs: Inibidores da Biossíntese de Esteróis
SC: Concentrado solúvel
SWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes simples
SWV: Voltametria de Onda Quadrada
UFU: Universidade Federal de Uberlândia
VC: Voltametria Cíclica
VPN: Voltametria de Pulso Normal
VPD: Voltametria de Pulso Diferencial
WP: Pó molhável

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação esquemática de (A) circuito elétrico de uma típica célula eletroquímica de três eletrodos em um potenciostato, (B) configuração experimental para a célula de três eletrodos; CE = contra eletrodo; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. Elaborado pela autora. Adaptado de Kožejová <i>et al.</i> (2017)..... | 11 |
| Figura 2. Estrutura química do Ácido 3-aminosalicílico. Elaborado pela autora..... | 15 |
| Figura 3. Representação esquemática do princípio de funcionamento dos biossensores: (a) Unidade de Processamento de Dados, (b) Transdutor, (c) Componente biológico e (d) Amostra com analito de interesse. Elaborado pela autora..... | 16 |
| Figura 4. Fórmula estrutural do fenpropimorfe. Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). Elaborado pela autora..... | 18 |
| Figura 5. Mecanismo de ação das morfolinás afetando a rota biossintética do ergosterol. Adaptado de Lupetti <i>et al.</i> (2002)..... | 19 |
| Figura 6. Eletrodo impresso de carbono da Metrohm DropSens..... | 23 |
| Figura 7. Fotografia do esquema experimental da célula eletroquímica (eletrodo impresso de carbono em solução) no conector..... | 23 |
| Figura 8. Voltamograma cíclico sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,5 M, 50 $mV s^{-1}$ | 26 |
| Figura 9. Voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 $mV s^{-1}$. Curva em destaque em marrom para o procedimento com melhores respostas..... | 28 |
| Figura 10. Perfis de (A) velocidade de varredura versus corrente de pico, (B) raiz da velocidade de varredura versus corrente de pico e (C) log da velocidade de varredura versus log da corrente de pico. Sinais anódicos representados em azul e sinais catódicos em vermelho. As linhas representam o resultado da regressão linear. Velocidades de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 175, 190, 205, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 $mV s^{-1}$ obtidos de voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M. <i>Inset</i> : equações obtidas por regressão linear..... | 30 |
| Figura 11. Dez voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de 3-AS 1,0 mM contendo H_2SO_4 0,5 M, 50 $mV s^{-1}$. Primeira varredura em azul e varreduras 2 a 10 em vermelho. As setas indicam sentido de aumento/diminuição dos valores de corrente e potencial..... | 32 |
| Figura 12. Perfis de (A) velocidade de varredura versus corrente de pico, (B) raiz da velocidade de varredura versus corrente de pico, (C) log da velocidade de varredura versus log da corrente de pico, (D) log da corrente de pico versus potencial e (E) potencial versus log da velocidade de varredura. Sinais obtidos em azul e regressão linear em vermelho. Velocidades de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 175, 190, 205, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 $mV s^{-1}$ obtido em solução aquosa de 3-AS 1,0 mM contendo H_2SO_4 0,5 M, 50 $mV s^{-1}$. <i>Inset</i> : equações obtidas das regressões lineares..... | 33 |
| Figura 13. Diferentes estruturas do monômero 3-AS em relação aos valores de pKa. Valores obtidos de (Chemicalize)..... | 35 |
| Figura 14. (A) primeiro voltamograma cíclico em solução de 3-AS 1,0 mM em tampão Britton-Robinson (BR) 0,04 M, 50,0 $mV s^{-1}$ em diferentes valores de pH (a seta indica o sentido de deslocamento do pico anódico), (B) perfil do potencial de pico versus | |

| | |
|--|----|
| pH obtidos de (A). <i>Inset</i> : equações obtidas pelas regressões lineares da primeira porção do pH 1 à 5 (linha azul) e da segunda porção do pH 6 à 11 (linha vermelha)..... | 38 |
| Figura 15. Cátion radical e possíveis estruturas de ressonância para o 3-AS..... | 41 |
| Figura 16. Possível representação de mecanismo redox de 4-amino-2'-3-dihidroxi-difenilamina formada a partir da electrooxidação do monômero 2-AF e consequente ciclização e comportamento redox de 3-aminofenoxazona, precursor da formação do polímero derivado do 2-AF. Adaptado das referências (BARBERO; SILBER; SERENO, 1989; KUNIMURA; OHSAKA; OYAMA, 1988)..... | 41 |
| Figura 17. Segunda etapa do mecanismo proposto para a polimerização do monômero 3-AS... | 42 |
| Figura 18. Possibilidade de formação de dímero na segunda etapa do mecanismo proposto para a polimerização do monômero 3-AS..... | 43 |
| Figura 19. Proposta de mecanismo para a formação de polímero derivado de 3-AS..... | 43 |
| Figura 20. Voltamograma cíclico sobre EIC obtido em (A) solução aquosa de H ₂ SO ₄ 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ , (B) solução aquosa de KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ (resultado indicado pela seta preta) e solução aquosa de K ₄ Fe(CN) ₆ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ e (C) solução aquosa de KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ (curvas pontilhadas) e solução aquosa de azul de metileno contendo KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ . Curvas em azul eletrodo limpo e em vermelho eletrodos modificados com polímero..... | 44 |
| Figura 21. Diagramas de Nyquist obtidos para eletrodo sem condicionamento (quadrado preto), condicionado (círculo azul) e após eletropolimerização (triângulo vermelho) em solução aquosa de K ₄ Fe(CN) ₆ 5,0 mM contendo KCl 0,1 M. Potencial de circuito aberto, ΔE = 10,0 mV, faixa de frequência de 100,0 kHz à 10,0 mHz..... | 46 |
| Figura 22. Estabilidade do filme polimérico formado sobre EIC (solução aquosa de 3-AS 1,0 mM em H ₂ SO ₄ 0,5 M, 10 varreduras, 50 mV s ⁻¹) por tempo de armazenamento (4°C em congelador), avaliado diariamente através de VC em solução aquosa de K ₃ Fe(CN) ₆ 5,0 mM em KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ | 47 |
| Figura 23. Voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de (A) K ₄ Fe(CN) ₆ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ e (B) H ₂ SO ₄ 0,5 M. EIC condicionado em preto, eletrodo após polimerização em azul, eletrodo com nanotubo imobilizado seguido de eletropolimerização em vermelho, eletrodo modificado em solução com o monômero e nanotubo em verde, eletrodo modificado com polímero seguido de imobilização com nanotubo em roxo..... | 48 |
| Figura 24. Micrografias obtidas para EIC sem pré-tratamento (A e D), EIC modificados com 10 varreduras em solução monomérica ácida (B e E) e EIC modificados com 10 varreduras em solução monomérica básica (C e F). Magnitude de 10000x (A, B e C) e magnitude de 1000x (D, E e F)..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Transdutores empregados em biossensores. Adaptado de Salomão (2018)..... | 16 |
| Tabela 2. Soluções e suas configurações na Voltametria Cíclica..... | 24 |
| Tabela 3. Dados obtidos de voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s ⁻¹ . Correntes dadas em μA e potenciais dados em V..... | 28 |
| Tabela 4. Valores de pKa respectivos a diferentes compostos orgânicos..... | 36 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 1.1 Eletroanalítica..... | 10 |
| 1.2 Eletropolimerização..... | 12 |
| 1.3 Polímeros condutores..... | 13 |
| 1.3.1 Ácido 3-Aminosalicílico..... | 14 |
| 1.4 Biossensores Eletroquímicos..... | 15 |
| 1.5 Nanotubos de carbono..... | 17 |
| 1.6 Fenpropimorfe..... | 18 |
| 2 OBJETIVOS..... | 21 |
| 2.1 Objetivo geral..... | 21 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 21 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS..... | 21 |
| 3.1 Reagentes..... | 21 |
| 3.2 Eletrodos de trabalho..... | 22 |
| 3.3. Eletropolimerização e caracterização eletroquímica do 3-AS..... | 23 |
| 3.3.1 Condicionamento do EIC e eletropolimerização | 23 |
| 3.3.2 Estudo de velocidade..... | 24 |
| 3.3.3 Estudo de pH..... | 24 |
| 3.3.4 Estudo da estabilidade..... | 24 |
| 3.3.5 Nanotubos de carbono..... | 25 |
| 3.3.6 Caracterização morfológica..... | 25 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 25 |
| 4.1 Condicionamento do EIC..... | 25 |
| 4.2 Eletropolimerização..... | 31 |
| 4.3 Estudo de velocidade em solução monomérica..... | 33 |
| 4.4 Estudo de pH..... | 35 |
| 4.5 Proposta de mecanismo de eletropolimerização..... | 39 |
| 4.6 Caracterização Eletroquímica..... | 44 |
| 4.7 Estabilidade do EIC..... | 47 |
| 4.8 Nanotubos de carbono..... | 48 |
| 4.9 Caracterização morfológica..... | 49 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 50 |
| REFERÊNCIAS..... | 52 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletroanalítica

A eletroanalítica é um ramo da química analítica que utiliza princípios e técnicas eletroquímicas para identificar e quantificar espécies químicas. Seu funcionamento está relacionado aos processos de transferência de carga entre a superfície de um eletrodo e o analito em solução, permitindo a obtenção de informações qualitativas e quantitativas. A eletroanalítica é a base para o desenvolvimento de metodologias sensíveis, seletivas e de baixo custo para diversas aplicações nas áreas química, ambiental, farmacêutica, biotecnológica, de alimentos e energética (BARD; FAULKNER, 2001).

A química eletroanalítica abrange um grupo de métodos analíticos quantitativos que se baseiam nas propriedades elétricas de uma solução do analito, quando integrada a uma célula eletroquímica. Esses métodos são capazes de produzir baixos limites de detecção (LOD) e uma riqueza de informações de caracterização que descrevem sistemas eletroquimicamente acessíveis. Entre as informações, estão: a taxa de transferência de massa, a extensão da adsorção ou quimissorção, a estequiometria, a taxa de transferência de carga interfacial e as taxas e constantes de equilíbrio para as reações químicas (SKOOG *et al.*, 2013).

Entre os principais métodos eletroanalíticos destacam-se: a potenciometria, baseada na medida de diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e um de referência, sem fluxo significativo de corrente; a coulometria, que mede a carga elétrica total envolvida em processos de oxidação ou redução; a voltametria, que avalia a corrente em função do potencial aplicado e fornece informações sobre mecanismos redox; e a condutometria, que mensura variações na condutividade elétrica da solução (WANG, 2006).

As técnicas voltamétricas se destacam por detectar uma gama de analitos desde que apresente eletroatividade ou reaja com outro composto químico que forneça uma reação eletroativa (SELVA, 2017). A voltametria estuda os processos de oxirredução em eletrodos, a partir de uma corrente medida em função da tensão, ou seja, do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. O voltamograma, gráfico de corrente *versus* potencial, fornece o potencial de pico (E_p), relacionado a natureza química da espécie oxidada ou reduzida, e a corrente de pico (I_p), associada à concentração da espécie eletroativa e ao mecanismo de transporte (difusão, migração ou convecção) (KISSINGER; HEINEMAN, 1996). As principais técnicas eletroquímicas utilizadas, que envolvem voltametria, são: Voltametria de Onda Quadrada

(SWV), Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), Voltametria de Pulso Normal (VPN) e Voltametria Cíclica (VC) (GALLI *et al.*, 2006).

Para obter medidas confiáveis, uma célula eletroquímica (Figura 1) necessita de dois eletrodos: o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo). Em muitos experimentos, um terceiro eletrodo é empregado para garantir que o potencial do contra eletrodo não interfira na reação, chamado de eletrodo de referência. Este, possui potencial estável e conhecido, e em conjunto com o potenciostato, define com precisão o potencial do eletrodo de trabalho (SCHOLZ, 2015).

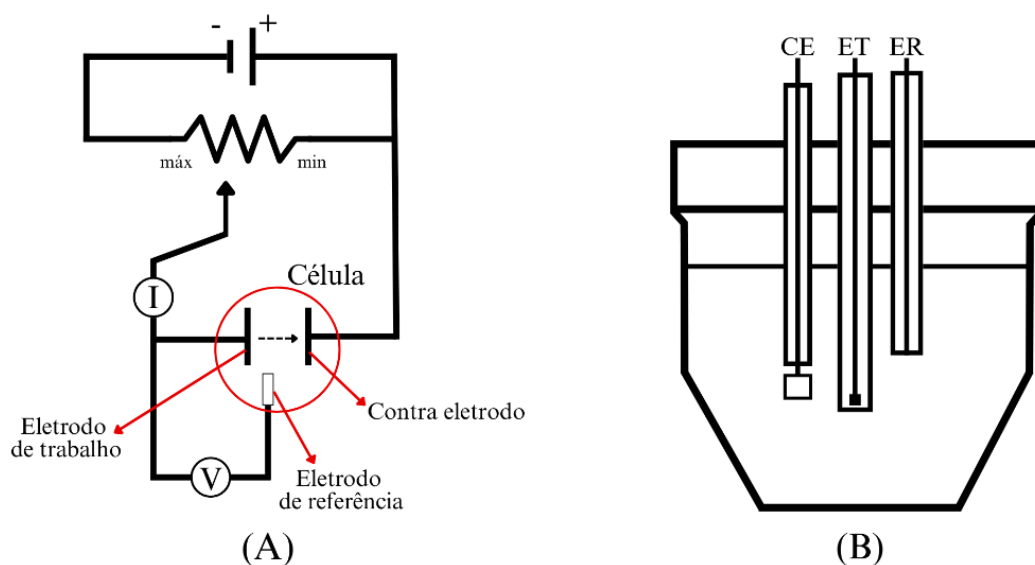


Figura 1. Representação esquemática de (A) circuito elétrico de uma típica célula eletroquímica de três eletrodos em um potenciostato, (B) configuração experimental para a célula de três eletrodos; CE = contra eletrodo; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. Elaborado pela autora. Adaptado de Kožejová *et al.* (2017).

Nos experimentos voltamétricos, a resposta de corrente obtida no eletrodo de trabalho resulta da soma de duas contribuições principais: a corrente faradaica e a corrente capacitiva (também chamada de não-faradaica). A primeira envolve transferência direta de elétrons por meio de uma reação de oxirredução, regida pela Lei de Faraday, que afirma que a quantidade de reação química em um eletrodo é proporcional à corrente. Em voltamogramas, é representada pelos picos anódico e catódico. A segunda envolve processos diferentes das reações redox; por exemplo, ao aplicar o potencial pela primeira vez ao eletrodo, ocorre a redistribuição de íons perto da sua superfície afim de neutralizar a carga. Em outras palavras, quando o elétron atinge a interface da solução, ele pode permanecer na superfície do eletrodo e aumentar a carga na dupla camada elétrica formada entre o eletrodo e a solução (corrente

capacitiva) ou pode deixar a superfície do eletrodo e se transferir para uma espécie na solução (corrente faradaica) (MABBOTT, 2020).

Dessa forma, a eletroanalítica se consolida como um campo essencial para a compreensão e aplicação dos fenômenos de oxirredução, fornecendo ferramentas capazes de investigar mecanismos, quantificar espécies químicas e desenvolver dispositivos de alta seletividade e sensibilidade. Essa base conceitual e instrumental abre espaço para abordagens mais avançadas, como a eletropolimerização, processo no qual monômeros são oxidados ou reduzidos na superfície de um eletrodo, originando filmes poliméricos condutores ou semicondutores. O desenvolvimento de eletrodos modificados amplia sua aplicação na eletroanálise, eletrocatalise e nos biossensores eletroquímicos.

1.2 Eletropolimerização

A eletropolimerização é uma rota promissora para projetar novas superfícies funcionais (ARYA; GANGWAR; KUMAR, 2019). Consiste na produção de filmes poliméricos (a técnica também é empregada na formação de filmes inorgânicos) sobre a superfície do eletrodo de trabalho empregando uma célula eletroquímica de três eletrodos. Após a aplicação do potencial em cada ciclo voltamétrico, uma fina película polimérica é formada na superfície do eletrodo de trabalho (MAJI; BARIK; DASH, 2021).

Existem três tipos de polímeros amplamente utilizados para preparar eletrodos de filme polimérico: polímeros redox, polímeros de troca iônica e coordenação e polímeros eletronicamente condutores. Resumidamente, os polímeros redox contêm funcionalidades eletroativas na cadeia principal ou nos grupos laterais pedentes da cadeia; o poli(vinilferroceno) é um exemplo. Os polímeros de troca iônica e coordenação, embora não sejam eletroativos, incorporam moléculas hóspedes eletroativas; por exemplo, contra-íons eletroativos são agregados ao filme de poli(vinilpiridina) por meio de troca iônica. Por fim, os polímeros eletroquimicamente condutores apresentam cadeias eletroativas e são conjugativos, ou seja, os sítios catiônicos resultantes da oxidação do monômero seriam deslocalizados ao longo da cadeia polimérica; alguns exemplos bastante conhecidos e estudados são polianilina, polipirrol e politiofeno (DONG; PENG, 2005).

A formação do filme polimérico depende do potencial ou da corrente aplicada, que pode ser potenciostática ou galvanostática quando a corrente é constante em ambos os casos. A diferença entre elas é que na segunda, a taxa de formação do polímero é constante quando não há alterações na condutividade elétrica. No caso potenciostático, a taxa de polimerização é

constante mesmo que haja pequenas variações no potencial (LAMAOU *et al.*, 2021; MAZURYK; SHARMA; KUTNER, 2021).

Com o uso da técnica de VC, que aplica potenciais cíclicos entre o eletrodo de trabalho e o de referência, ocorre a polimerização potenciodinâmica e, por meio dela, é possível compreender o mecanismo de formação do filme e sua cinética. Outros parâmetros morfológicos do filme podem ser determinados ao avaliar a faixa de potencial empregado e velocidade e número de varreduras de polimerização. Para a solubilização do monômero, uma solução eletrocatalítica deve ser cuidadosamente escolhida para garantir a constante condutividade elétrica na solução e a dopagem do polímero formado, que o caracteriza como polímero condutor. Condições durante a polimerização, incluindo temperatura, pH, concentração do monômero, natureza do meio eletrocatalítico e estabilidade do cátion radical formado, são fatores importantes na determinação de propriedades físico-químicas do filme polimérico (GORUP *et al.*, 2020; MAJI; BARIK; DASH, 2021).

A eletropolimerização eletroquímica sintetiza polímeros *in situ*, obtidos por reações anódicas ou catódicas no eletrodo de trabalho, embora a primeira seja mais utilizada, pois permite o revestimento do eletrodo. A vantagem dos filmes poliméricos obtidos eletroquimicamente é que os parâmetros de síntese podem ser controlados, permitindo a deposição seletiva e obtenção de espessura desejada, sem a necessidade de processos adicionais de recobrimento (GORUP *et al.*, 2020).

A polimerização eletroquímica anódica é o método mais adequado para oxidar espécies monoméricas e formar compostos condutores. O processo se inicia com a formação de um cátion radical a partir do monômero oxidado, que reage com cátion radicais vizinhos, geralmente estabilizados por ressonância, que se acoplam para formar oligômeros e, em seguida, o polímero. A polimerização eletroquímica catódica raramente é utilizada na síntese de polímeros condutores, pois envolve processos eletrossintéticos redutivos e baixo rendimento condutivo (FOMO *et al.*, 2019; LUONG *et al.*, 2020).

1.3 Polímeros condutores

Polímeros baseados em monômeros heteroaromáticos têm recebido considerável atenção devido às suas interessantes propriedades elétricas, eletroquímicas, estruturais, mecânicas e ópticas (GONZÁLEZ-TEJERA; DE LA BLANCA; CARRILLO, 2008). Desde a década de 1960, já era conhecido na comunidade científica que moléculas orgânicas com ligações duplas conjugadas exibiam propriedades semicondutoras (MAIA *et al.*, 2000), mas

apenas em 1977 foi descoberta que a exposição a agentes dopantes poderia aumentar a condutividade, dando origem aos polímeros condutores (HANSEN, 2011). A descoberta concedeu aos autores o Prêmio Nobel de Química em 2000. Desde então, têm sido empregados em diversas áreas, especialmente como parte de biossensores eletroquímicos, devido à facilidade de incorporação no eletrodo. Além disso, a utilização de polímeros condutores melhora o sinal analítico gerado pela reação, pois garante que a imobilização do componente biológico seja efetiva (TKACH; VASYL', 2012).

Os polímeros condutores combinam as propriedades mecânicas dos polímeros (processabilidade e estabilidade química) com a capacidade de condução elétrica semelhante à dos metais. Apresentam ligações simples (sigma, σ), que são fortes e contém elétrons mais localizados, e ligações π , que são mais fracas e com menos elétrons localizados, permitindo uma deslocação dos elétrons π quando comparados aos σ . Porém, a condução depende do processo de dopagem e da formação de vacâncias, ou seja, quando um elétron se move, deixa uma vacância que será ocupada por um elétron próximo, que deixará outra vacância (MEDEIROS *et al.*, 2012).

A dopagem promove a inserção ou remoção de elétrons ou lacunas, portadores de carga que se movimentam ao longo da estrutura do filme polimérico, e ampliam a condutividade elétrica. A dopagem p (oxidativa) consiste na remoção de elétrons da cadeia polimérica, criando estados de energia no band gap e aumentando a mobilidade eletrônica. A dopagem n (redutiva) envolve a adição de elétrons à cadeia (processo de redução), o que gera ânions radicais capazes de transportar carga (CHIANG *et al.*, 1977).

O monômero escolhido para eletropolimerização foi o ácido 3-aminosalicílico (3-AS), devido à sua estrutura semelhante ao ácido 2-aminofenol, estudado anteriormente pelo orientador do trabalho. O 3-AS ainda apresenta um grupo carboxílico em sua estrutura, que será trabalhado para posterior imobilização de biomoléculas, etapa conseguinte à conclusão deste trabalho.

1.3.1 Ácido 3-Aminosalicílico

O ácido 3-aminosalicílico (3-AS), ou ácido 3-amino-2-hidroxibenzóico (IUPAC), é um derivado da classe dos ácidos aminosalicílicos, compostos aromáticos que apresentam simultaneamente grupos amino ($-\text{NH}_2$), fenólico ($-\text{OH}$) e carboxílico ($-\text{COOH}$) em sua estrutura, conferindo-lhes caráter anfótero e potencial de interação tanto por ligações de hidrogênio quanto por processos de oxidação eletroquímica. A presença do grupo fenólico e

amino favorece processos redox, o que torna o 3-AS um monômero promissor para síntese de polímeros funcionais com propriedades condutoras e de modificação superficial. É um subproduto na síntese do ácido 5-aminosalicílico (5-AS), um importante fármaco utilizado no tratamento da doença de Crohn e na melhora dos sintomas da retocolite ulcerativa (HASSAN; JADO; ZUBAIR, 1981; MORADI *et al.*, 2020; SHEIKHI-SOVARI *et al.*, 2021).

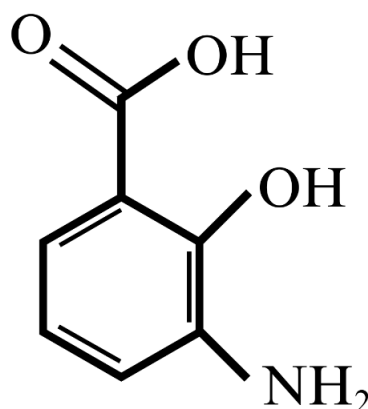


Figura 2. Estrutura química do Ácido 3-aminosalicílico. Elaborado pela autora.

A utilização de polímeros condutores é uma estratégia indispensável na construção dos biossensores eletroquímicos. São essenciais para garantir a imobilização eficiente de biomoléculas, preservar sua atividade biológica e facilitar a transferência eletrônica no sistema devido a criação de superfícies ativas com alta seletividade. Dessa forma, a integração dos polímeros condutores em plataformas de biossensores representa uma estratégia eficaz para o aprimoramento do desempenho analítico e a expansão em diversas áreas (ALVES; COELHO; PEREIRA, 2020).

1.4 Biossensores Eletroquímicos

Os métodos eletroanalíticos clássicos constituem a base teórica e experimental para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos. Enquanto a eletroanalítica tradicional é aplicada em ambientes laboratoriais, os sensores e biossensores permitem análises descentralizadas, rápidas, baratas e de alta especificidade, representando uma tendência global em direção à portabilidade e monitoramento em tempo real em setores como saúde, meio ambiente e indústria (BARD; FAULKNER, 2001).

Um sensor eletroquímico é um dispositivo que detecta e mede a concentração do analito analisado através de um sinal elétrico. Os biossensores são dispositivos receptores-transdutores que geram um sinal elétrico convertido de respostas bioquímicas entre o analito e o componente biológico acoplado ao transdutor (Figura 3). A intensidade do sinal é proporcional à concentração ou presença do analito (EJIGU; TEFERA; GUADIE, 2024).

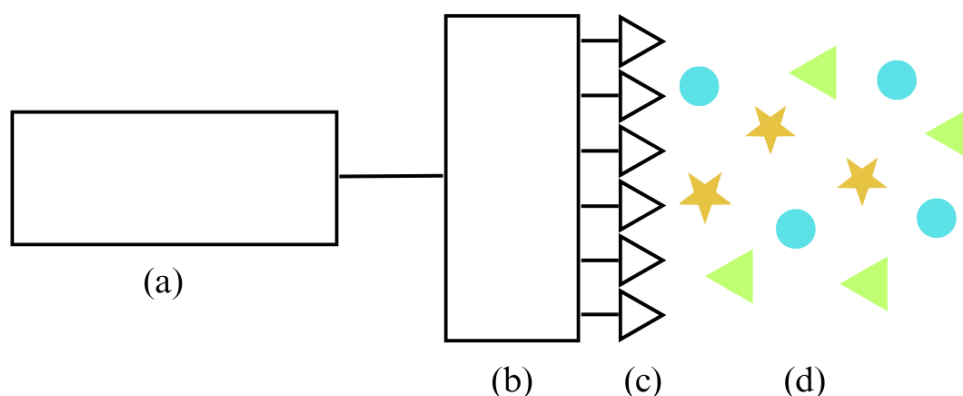


Figura 3. Representação esquemática do princípio de funcionamento dos biossensores: (a) Unidade de Processamento de Dados, (b) Transdutor, (c) Componente biológico e (d) Amostra com analito de interesse. Elaborado pela autora.

A classificação dos biossensores eletroquímicos depende do parâmetro adotado como base: tipo de reconhecimento biológico ou o sistema de transdução eletroquímica. A escolha do transdutor depende da característica de cada material, pensando na interação com os outros elementos do biossensor. A tabela 1 apresenta os diferentes sistemas de transdução empregados, as possíveis medições eletroquímicas e suas mais comuns aplicações (SALOMÃO, 2018).

Tabela 1. Transdutores empregados em biossensores. Adaptado de Salomão (2018).

| Biossensor | Sistema de transdução | Medição | Aplicações |
|---------------|-----------------------|-------------|------------------------|
| Eletroquímico | Amperométrico | Corrente | Substratos enzimáticos |
| | Potenciométrico | Voltagem | Íons e espécies redox |
| | Condutimétrico | Condutância | Reações catalíticas |
| | Impedimétrico | Impedância | Imunossensores |

A especificidade dos biossensores eletroquímicos é garantida pela escolha do elemento de reconhecimento biológico. O uso de enzimas, anticorpos monoclonais, aptâmeros, fragmentos de DNA e RNA, e até células inteiras, permite que o biossensor diferencie moléculas estruturalmente semelhantes (BARANWAL *et al.*, 2022). Os aptâmeros, em especial,

têm se mostrado promissores por sua estabilidade, e possibilidade de modificação química estável e síntese, de baixo custo, com alta pureza e reprodutibilidade, ampliando o campo de aplicação em comparação com anticorpos tradicionais (SONG *et al.*, 2008).

Já a sensibilidade do sistema vai depender da eficiência, por parte do transdutor, em converter a interação bioquímica em sinal elétrico. Estratégias estão sendo empregadas, buscando limites de detecção cada vez menores. Nesse sentido, a incorporação de nanomateriais, como nanopartículas metálicas (MNPs), grafeno e nanotubos de carbono, tem melhorado a transferência de elétrons no sistema e ampliado a área superficial dos eletrodo, permitindo identificar analitos em concentrações de ordem até femtomolar, algo inviável para dispositivos convencionais (HEINEMAN; KISSINGER; WEHMEYER, 2021; SHAHID *et al.*, 2023).

1.5 Nanotubos de carbono

A nanotecnologia é a ciência que envolve o estudo e uso de materiais e dispositivos com dimensões menores que 100 nm (0,1µm). Essa restrição de tamanho permite que as propriedades físicas, químicas, mecânicas, magnéticas e ópticas dos materiais sejam diferentes comparadas aos mesmos em grande escala. Na fabricação de biossensores eficientes, diversos tipos de nanomateriais, como nanopartículas metálicas, magnéticas, nanotubos de carbono (CNTs) e pontos quânticos, têm sido empregados por apresentarem alta condutividade elétrica, elevada razão área superficial/volume e maior área disponível para imobilização da biomolécula, que facilitam a transferência eletrônica e a estabilidade do sistema, permitindo rápidas detecções com alta sensibilidade e especificidade, atingindo baixos LOD (JIANRONG *et al.*, 2004; NIKOLELI *et al.*, 2018; ZHANG; GUO; CUI, 2009).

Os CNTs vêm ganhando destaque na aplicação em biossensores devido a suas propriedades estruturais, químicas e elétricas excepcionais. São estruturas cilíndricas compostas por folhas “enroladas” de uma única camada de átomos de carbono e podem ser classificados em nanotubos de parede simples (*single-walled carbon nanotubes* – SWCNTs) e de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes* – MWCNTs). Ambos são materiais seguros e biocompatíveis quando funcionalizados, apresentam elevada condutividade elétrica, resistência mecânica e alta área superficial, características que os tornam excelentes candidatos para modificação de eletrodos para aplicação em biossensores (KOUR *et al.*, 2020; MESKHER *et al.*, 2024).

A incorporação de CNTs em eletrodos vem melhorando a cinética de transferência de elétrons entre o analito e o transdutor, reduz o sobrepotencial de oxidação ou redução de espécies eletroativas e amplia a sensibilidade do dispositivo. Além disso, a superfície dos nanotubos pode ser funcionalizada com grupos químicos ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), favorecendo a imobilização estável e direcionada de enzimas, anticorpos ou outras biomoléculas, o que potencializa a seletividade do biossensor (DUBEY *et al.*, 2021; GAZZATO; FRASCONI, 2025).

A matriz construída neste trabalho, a partir da estratégia de eletropolimerização de 3-AS com nanotubos de carbono, será a base para o desenvolvimento de um dispositivo para a detecção do pesticida fenpropimorfe.

1.6 Fenpropimorfe

O fenpropimorfe ($\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$) (Figura 4) é um fungicida da classe das morfolinas, compostos orgânicos heteromonocíclicos que contém um átomo de nitrogênio e um de oxigênio opostos. De acordo com a classificação proposta pelo Comitê de Ação a Resistência a Fungicidas (FRAC), as morfolinas são da classe G2 dos Inibidores da Biossíntese de Esteróis (SBIs) (“SBI Fungicides”). Ao impedir o mecanismo de ação de duas enzimas (Figura 5), ocorre a depleção de ergosterol e o acúmulo de esteróis tóxicos, que alteram a permeabilidade da membrana dos fungos, podendo levar à morte celular (GROLL; PISCITELLI; WALSH, 1998).

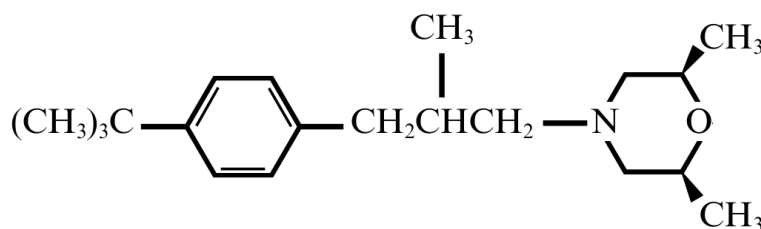


Figura 4. Fórmula estrutural do fenpropimorfe. Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021). Elaborado pela autora.

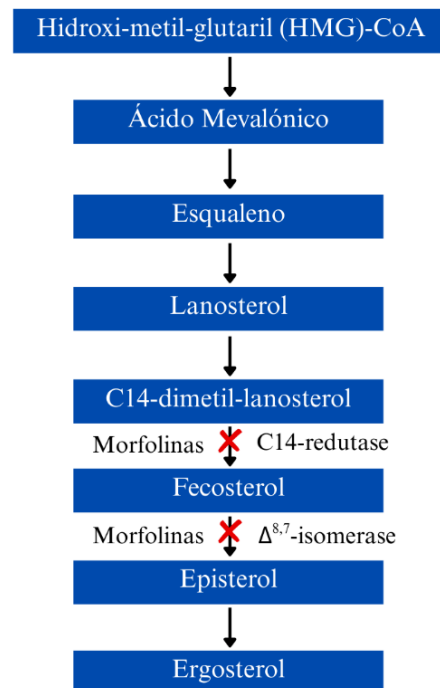


Figura 5. Mecanismo de ação das morfolinas afetando a rota biossintética do ergosterol. Adaptado de Lupetti *et al.* (2002).

O fenpropimorfe é um produto formulado em 49 outros produtos fungicidas, isoladamente como concentrado emulsificável (EC), solúvel (SC) ou pó molhável (WP) (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 1995). Possui uso liberado pela ANVISA e é amplamente utilizado no controle de doenças em algodão, banana, cevada, soja e trigo, principalmente, seja com aplicação terrestre ou aérea. Uma de suas formulações, o *Versatilis*, é classificado como pouco tóxico segundo a DL_{50} , porém é um produto muito tóxico ao meio ambiente, segundo a Classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) (BASF, 2016).

De acordo com a legislação brasileira, os Limites Máximos de Resíduos (LMR), ou seja, quantidade máxima de resíduos de agrotóxicos permitida nos alimentos, para o fenpropimorfe, varia entre 0,15 mg/kg, para culturas de algodão, a 2 mg/kg para culturas de banana. Para culturas de aveia, centeio, cevada, trigo e triticale, o LMR é de 0,3 mg/kg. A ANVISA ainda apresenta a Ingestão Diária Aceitável (IDA) igual a 0,003 mg/kg p.c. e Dose de Referência Aguda (DRfA) igual a 0,03 mg/kg de p.c./dia (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

Apesar de sua eficácia, o uso do fenpropimorfe levanta preocupações ambientais e de saúde pública, especialmente em regiões onde a aplicação é feita de forma indiscriminada, sem considerar limites seguros de concentração, frequência de uso e tempo de carência. Esse comportamento resulta na presença de resíduos em alimentos e no solo, além da possibilidade

de contaminação de recursos hídricos próximos às áreas de cultivo. Estudos apontam que resíduos de fungicidas morfolínicos podem acumular-se em vegetais destinados ao consumo humano, representando risco de efeitos tóxicos crônicos devido à exposição prolongada (EFSA, 2008).

Além disso, efeitos adversos já foram observados, após utilização de morfolinas, na biossíntese de esteróis em mamíferos e plantas vasculares. A hipótese é potencializada pela presença de resíduos em produtos de origem animal, que ingerem grãos tratados pelo defensivo agrícola (HESSELINK *et al.*, 1990). Segundo a European Food Safety Authority (EFSA, 2008), há evidências de toxicidade aguda e potencial disruptor endócrino em mamíferos, além de atingir outros organismos não-alvos, incluindo polinizadores, microrganismos benéficos do solo e organismos aquáticos.

A resistência fúngica é outro aspecto relevante a ser considerado quando há uso indiscriminado. Altas doses de fungicidas com o mesmo mecanismo de ação aceleram a seleção de populações resistentes, o que reduz a eficácia do combate às pragas e exige doses ainda maiores, ou combinadas com outros químicos. Além de prejudicar o manejo sustentável, os custos de produção elevam-se e mais impactos ambientais são esperados causado pelo acúmulo de pesticidas (LUCAS; HAWKINS; FRAAIJE, 2015)

A determinação do fungicida fenpropiforme, realizada a partir do desenvolvimento de um biossensor eletroquímico construído com base na eletropolimerização do monômero 3-AS em eletrodos, contribui com alguns Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela ONU. No campo da segurança alimentar (ODS 2), o fungicida protege lavouras, mas seu uso excessivo compromete a sustentabilidade da produção e favorece resistência fúngica; na saúde humana (ODS 3), resíduos em alimentos e a exposição ocupacional colocam em risco agricultores e consumidores; o escoamento de pesticidas para corpos d'água e a lixiviação prejudicam a qualidade e disponibilidade de água potável (ODS 6), além de afetarem comunidades urbanas e rurais que dependem desses recursos (ODS 11).

Do ponto de vista econômico e ambiental, o uso excessivo de pesticidas aumenta custos de produção e ameaça o trabalho seguro devido à frequente exposição (ODS 8) e simultaneamente reforça práticas insustentáveis (ODS 12). Os impactos se estendem também à biodiversidade: em ambientes aquáticos, prejudica peixes, algas e microcrustáceos (ODS 14), enquanto em ecossistemas terrestres compromete polinizadores e organismos do solo (ODS 15).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar filmes poliméricos derivados do monômero ácido 3-aminosalicílico em eletrodos de carbono impressos, avaliar a resposta eletroquímica e estudar a influência de CNTs associados aos eletrodos e à matriz, para uma futura aplicação em biossensores para detecção do fenpropimorfe.

2.2 Objetivos específicos

1. Pré-tratar e condicionar os eletrodos de carbono impressos para os experimentos;
2. Realizar a eletropolimerização do ácido 3-aminosalicílico em eletrodos de carbono impressos.
3. Realizar o estudo de pH e de velocidade de varredura em solução monomérica para conhecer o possível mecanismo de reação;
4. Propor um mecanismo de reação para o ácido 3-aminosalicílico;
5. Estudar a estabilidade do polímero por tempo;
6. Associar nanotubos de carbono de paredes múltiplas à matriz polimérica para verificar o efeito sinérgico na resposta eletroquímica do eletrodo com polímero;
7. Caracterizar morfologicamente os eletrodos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada a Biotecnologia e Engenharia de Alimentos (LEABE), na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), campus Patos de Minas. Os experimentos foram feitos em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT204 e software NOVA 2.1.0, obtidos da Metrohm®.

3.1 Reagentes

- Ácido 3-aminosalicílico ($C_7H_7NO_3$) 97%, da Sigma-Aldrich ®;
- Ácido acético (CH_3COOH) 99,7%, da Synth ®;
- Ácido bórico (H_3BO_3) 99,5%, da Vetec Química Fina ®;
- Ácido clorídrico (HCl) 37%, da Neon ®;
- Ácido fosfórico orto (H_3PO_4) 85%, da Sigma-Aldrich ®;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95%, da LS Chemicals ®;
- Água deionizada obtida de osmose reversa (0550LX-Gehaka ®);
- Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$), da Isofar ®;
- Cloreto de Potássio (KCl), da Dinâmica ®;
- Dimetilformamida (C_3H_7NO) 99,8%, da Isofar ®;
- Ferricianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6$) 99%, da Vetec Química Fina ®;
- Hidróxido de sódio (NaOH) 99%, da Alphatec ®;
- Nanotubos de carbono de múltiplas paredes
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35%, da Dinâmica ®;
- Tampão BR;
- Tampão PBS, pH 7,4.

3.2 Eletrodo de trabalho

Os eletrodos descartáveis utilizados neste trabalho são eletrodos impressos de carbono (EIC) (do inglês *screen-printed carbon electrodes*) (Figura 6) da Metrohm DropSens DRP-110-U75 contendo uma região central de 0,40 cm de diâmetro (0,125 cm² de área geométrica) como eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar de carbono e eletrodo de referência de prata (ambos no semicírculo em torno do eletrodo de trabalho). O substrato é feito de cerâmica e os conectores, isolados por uma máscara na coloração azul, são feitos de prata. O eletrodo possui 3,38 cm de comprimento por 1,02 cm de largura e 0,05 cm de espessura. Os eletrodos são totalmente recobertos com 50 µL de soluções líquidas. O conector para a célula eletroquímica (Figura 7) são da Metrohm, modelo DRP-DSC4MM.

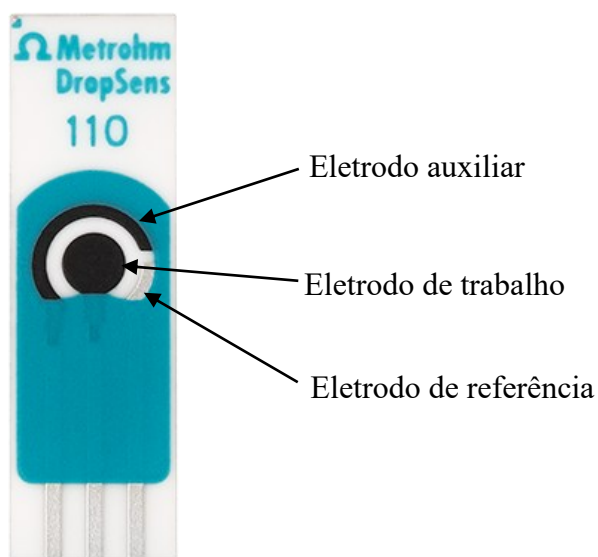


Figura 6. Eletrodo impresso de carbono da Metrohm DropSens.



Figura 7. Fotografia do esquema experimental da célula eletroquímica (eletrodo impresso de carbono em solução) no conector.

3.3 Eletropolimerização e caracterização eletroquímica do 3-AS

3.3.1 Condicionamento do EIC e eletropolimerização

A técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica (VC) foi empregada no condicionamento e eletropolimerização sobre os EIC.

Tabela 2. Soluções e suas configurações na Voltametria Cíclica.

| Solução | Nº de varreduras | Faixa de potencial | Velocidade |
|--|------------------|--------------------|--------------------------|
| $K_3Fe(CN)_6$ (5,0 mM) em meio KCl (0,5 M) | 3 | -0,3 V – +0,6 V | 50,0 mV s ⁻¹ |
| KCl (0,5 M) em meio aquoso | 3 | -0,3 V – +0,6 V | 50,0 mV s ⁻¹ |
| H_2SO_4 (0,5 M) em meio aquoso | 5 | -0,2 V – +0,6 V | 50,0 mV s ⁻¹ |
| | 1 | -2,5 V – +2,5 V | 100,0 mV s ⁻¹ |
| | 10 | -0,5 V – +1,0 V | 100,0 mV s ⁻¹ |
| | 10 | +2,0 V – -0,3 V | 100,0 mV s ⁻¹ |
| H_2O_2 (0,01 M) em tampão PBS | 2 | +1,0 V – -0,7 V | 10,0 mV s ⁻¹ |
| 3-AS (1,0 mM) em meio H_2SO_4 (0,5 M) | 10 | -0,2 V – +0,6 V | 50,0 mV s ⁻¹ |
| Azul de metileno (5,0 mM) em meio KCl | 3 | -0,6 V – 0,0 V | 50,0 mV s ⁻¹ |

3.3.2 Estudo de velocidade

Foram realizados dois estudos da velocidade de varredura para conhecer alguns parâmetros cinéticos: $K_3Fe(CN)_6$ (5,0 mM) em meio KCl (0,5 M), e 3-AS (1,0 mM) em meio H_2SO_4 (0,5 M). A análise foi feita empregando, no mesmo eletrodo, as velocidades de 5 mV s⁻¹, seguida de 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 175, 190, 205, 250, 300, 400 e 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mV s⁻¹.

3.3.3 Estudo de pH

Foram preparadas soluções de tampão BR (0,04 M) e de 3-AS (1,0 mM) em meio tampão BR (0,04 M) para os pHs 2 a 12. A polimerização foi feita com 10 varreduras, em triplicata para cada valor de pH, a 50,0 mV s⁻¹.

3.3.4 Estudo da estabilidade

3 eletrodos foram submetidos ao pré-condicionamento, caracterização com $K_3Fe(CN)_6$ (5,0 mM) em meio KCl (0,5 M) e H_2SO_4 (0,5 M) (5 varreduras), modificação com 3-AS e finalização com H_2SO_4 e $K_3Fe(CN)_6$. Após secar em temperatura ambiente, os eletrodos foram colocados no congelador. No outro dia, retirados e avaliados em solução de $K_3Fe(CN)_6$ por VC, secos e guardados. O mesmo experimento se repetiu pelos próximos 13 dias.

3.3.5 Nanotubos de carbono

Uma solução foi preparada contendo 1,0 mg de MWCNT em 1,0 mL da mistura DMF:água (1:1). A solução foi submetida a Lavadora Ultrassônica Q3.8/40 da Ecosonics por 3 h. 5,0 µL da dispersão resultante foram colocadas sobre os eletrodos de trabalho e secas em temperatura ambiente antes de submeter à VC (FANJUL-BOLADO *et al.*, 2007). Três análises em EIC foram realizadas: imobilização de MWCNT seguido da polimerização com 3-AS (1mM); 45,0 µL de 3-AS (1mM) misturado com 5,0 µL MWCNT; polimerização com 3-AS (1mM) seguido da imobilização dos MWCNT.

3.3.6 Caracterização morfológica

Foram realizadas três caracterizações morfológicas: EIC de fábrica, EIC modificado com 10 varreduras de polimerização com 3-AS (1,0 mM) em meio H₂SO₄ (0,5 M) e EIC modificado com 10 varreduras de polimerização com 3-AS (1,0 mM) em meio Tampão BR (0,04 M) pH 8. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram realizadas no RELAM (Rede de Laboratórios Multiusuários) da UFU localizado no Instituto de Química da UFU, campus Santa Mônica, Uberlândia, da marca Tescam, modelo VEGA 3 LMU. Para a análise MEV, realizou-se primeiramente o procedimento de *sputtering*, que permitiu vaporizar uma camada de ouro sobre os eletrodos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Condicionamento do EIC

Inicialmente, foi testada a eficiência dos eletrodos impressos frente à solução de ferricianeto de potássio, para verificar se o comportamento eletroquímico padrão redox Fe²⁺/Fe³⁺ através da técnica de voltametria cíclica (VC) é apresentado ou se o eletrodo necessita de algum pré-tratamento (condicionamento) (Figura 8).

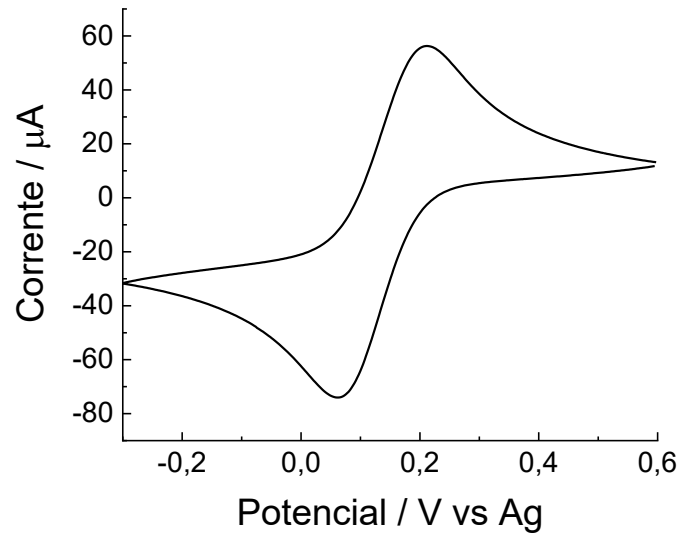


Figura 8. Voltamograma cíclico sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,5 M, 50 $mV s^{-1}$

Analisando os valores de corrente e picos de potencial obtidos pelo voltamograma, mesmo o eletrodo sendo comercial e pronto para uso, algum pré-tratamento químico e/ou eletroquímico é necessário para se obter melhores resultados. De acordo com a literatura (BARD; FAULKNER, 2001; BROWNSON; BANKS, 2014; WANG, 2006), um sistema é considerado reversível quando a taxa de transferência eletrônica é significativamente maior do que o transporte de massa mantendo, assim, o equilíbrio Nernstiano durante todo o experimento. Alguns diagnósticos de reversibilidade podem ser realizados através da análise dos voltamogramas cíclicos:

$$a) \Delta E = E_{pa} - E_{pc} = \frac{2,303RT}{nF} \quad (1)$$

$$b) |E_{pa} - E_{1/2}| = \frac{2,218RT}{nF} \quad (2)$$

$$c) |i_{pa} / i_{pc}| = 1 \quad (3)$$

$$d) I_p = \pm 0.046nFAC (nFDv / RT)^{0,5} \quad (4)$$

$$e) E_p \text{ é independente de } v$$

,sendo E_{pa} o potencial de pico anódico (V), E_{pc} o potencial de pico catódico (V), ΔE a variação entre os potenciais de pico anódico e catódico (V), $E_{1/2}$ é o potencial de meia onda (V), R é a constante real dos gases ($8,3145 J K^{-1} mol^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin, n é o número de elétrons envolvido na reação, F é a constante de Faraday ($96485,3321 C mol^{-1}$), i_{pa} é a

corrente de pico anódica (A), i_{pc} é a corrente de pico catódica (A), C é a concentração da espécie eletroativa em solução (mol cm^{-3}), A é a área eletroquimicamente ativa do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Os itens d) e e) são idealmente utilizados em experimentos alterando a velocidade de varredura (especialmente d), principalmente devido a não sabermos de fato o valor correto da área. Desta forma, analisa-se a relação diretamente proporcional entre a corrente e a velocidade de varredura.

Assim, foi observado pelo gráfico da figura 8 um valor de i_{pa} de $5,63 \times 10^{-5}$ A e um valor de i_{pc} de $-7,40 \times 10^{-5}$ A. A relação i_{pa}/i_{pc} deu um valor igual a 0,76, o que não é um valor satisfatório para um sistema reversível. O valor de E_{pa} foi de +0,211 V e o valor de E_{pc} foi de +0,062 V. Para um sistema reversível envolvendo a transferência de 1 elétron ($\text{Fe}^{2+} + 1e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$), a diferença entre os dois potenciais (ΔE) idealmente é de 59,0 mV. Como pode ser observado, o valor de ΔE foi igual a 148 mV, bem maior. O mesmo valor de 59 mV é obtido para sistemas reversíveis pela diferença, em módulo, entre E_p e $E_{1/2}$. Para o estudo, um valor de 73,0 mV para a região anódica e 67,0 mV para a região catódica foi encontrado. Desta forma, os experimentos indicam uma necessidade de condicionamento dos eletrodos impressos, falta de reversibilidade ou ambos.

Ao contrário do que é encontrado na literatura, cabe ressaltar que, de acordo com (TRACHIOTI; LAZANAS; PRODRUMIDIS, 2023), estruturas como o ferrocianeto de potássio e o ferricianeto de potássio apresentam, na maioria dos casos, comportamento quase-reversível ao invés de reversível, onde não necessariamente uma razão de corrente é igual a 1 e um ΔE tipicamente varia entre 63 e 200 mV, especialmente em eletrodos do tipo *screen-printed*. Desta forma, os parâmetros obtidos do eletrodo comercial sem nenhum condicionamento poderiam ser utilizados para posteriores análises. Porém, visando uma melhoria nas respostas eletroquímicas, realizamos uma sequência de tratamentos específicos, adaptados da literatura, especialmente para este tipo de eletrodo, utilizando o mesmo padrão de ferricianeto de potássio e VC para avaliação da performance do sistema.

Segundo Jiménez-Pérez *et al.* (2021), um pré-tratamento interessante e funcional é de se utilizar uma solução de ácido sulfúrico 0,5 M para um condicionamento eletroquímico por VC. Uma alternativa também é de se utilizar uma solução diluída de peróxido de hidrogênio através de VC em velocidades mais lentas (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2018; STAN *et al.*, 2022). A combinação dos dois tratamentos já foi demonstrada como a mais eficiente (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2019) em outro estudo. Como a intenção deste trabalho é fazer a eletropolimerização utilizando o mesmo ácido sulfúrico em soluções aquosas, e o fato de que

o tratamento com peróxido pode introduzir grupos cetônicos, hidroxílicos e/ou carboxílicos sobre o eletrodo – os quais podem aumentar a eficiência nos experimentos de eletropolimerização e de desenvolvimento de biossensores devido à possibilidade de se gerar uma superfície ativa para imobilização/adsorção – utilizamos ambas as soluções e tratamentos, com o objetivo de buscar a melhor alternativa de condicionamento. As respostas foram analisadas novamente em solução de ferricianeto de potássio buscando uma melhor relação entre os picos de corrente e os picos de potencial. Como o gráfico com todos os experimentos fica visivelmente comprometido pela quantidade de experimentos similares (Figura 9) e de não ser possível de se avaliar com precisão os valores de pico de corrente e potenciais de pico, optamos também por apresentar os dados na Tabela 3, abaixo, para cada tratamento.

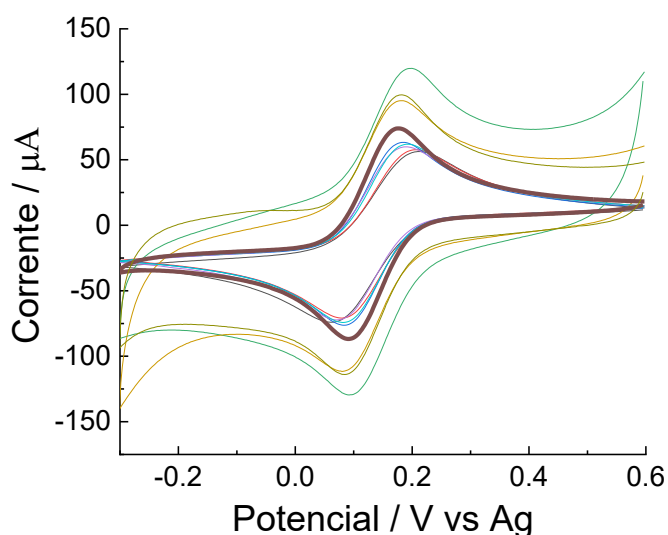


Figura 9. Voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} . Curva em destaque em marrom para o procedimento com melhores respostas.

Tabela 3. Dados obtidos de voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} . Correntes dadas em μA e potenciais dados em V.

| | Condicionamento | i_{pa} | $-i_{pc}$ | $ i_{pa}/i_{pc} $ | E_{pa} | E_{pc} | ΔE | $E_{pa} - E_{1/2}$ | $ E_{pc} - E_{1/2} $ |
|---|--|------------|-----------|-------------------|----------|----------|------------|--------------------|----------------------|
| A | Sem pré-condicionamento | 56,3 | 74,0 | 0,76 | 0,211 | 0,062 | 0,148 | 0,079 | 0,073 |
| B | H_2SO_4 (0,5 M), 50 mV s^{-1} (-0,2 à +0,6 V), 5 ciclos | 57,7 | 70,8 | 0,81 | 0,206 | 0,080 | 0,126 | 0,072 | 0,067 |
| C | H_2SO_4 (0,5 M), 100 mV s^{-1} (-0,5 à +1,0 V), 10 ciclos | 63,3 | 76,32 | 0,83 | 0,185 | 0,082 | 0,102 | 0,065 | 0,062 |
| D | H_2SO_4 (0,5 M), 100 mV s^{-1} (-2,5 à +2,5 V), 1 ciclo | 119,7 2 | 129,40 | 0,92 | 0,197 | 0,095 | 0,102 | 0,063 | 0,067 |
| E | H_2O_2 (0,01 M em PBS, pH 7,4), 10 mV s^{-1} (+1,0 à -0,7 V), 2 ciclos | 59,9 | 72,23 | 0,83 | 0,190 | 0,070 | 0,120 | 0,068 | 0,068 |

| | | | | | | | | | |
|------------|---|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| F | H ₂ SO ₄ (0,5 M), 100 mV s ⁻¹ (+2,0 à -0,3 V), 10 ciclos | 95,10 | 111,60 | 0,85 | 0,181 | 0,080 | 0,101 | 0,062 | 0,058 |
| D+E | H₂SO₄ seguido de H₂O₂ | 74,00 | 86,80 | 0,85 | 0,176 | 0,091 | 0,085 | 0,058 | 0,061 |
| C+E | H ₂ SO ₄ seguido de H ₂ O ₂ | 61,92 | 74,20 | 0,83 | 0,192 | 0,082 | 0,110 | 0,068 | 0,066 |
| F+E | H ₂ SO ₄ seguido de H ₂ O ₂ | 99,58 | 113,92 | 0,87 | 0,182 | 0,085 | 0,097 | 0,060 | 0,061 |

Observa-se que, mesmo com os diversos tipos de tratamento, a razão entre as correntes não chegou ao valor unitário, nem o ΔE se aproximou de 0,059 V, o que realmente é indicativo de um sistema quase-reversível. Todos apresentaram um valor de diferença de E_{pc} e $E_{1/2}$ próximos do valor padrão de 0,059, à exceção para o eletrodo sem nenhum condicionamento que apresentou os piores resultados frente a qualquer outro tipo de tratamento. Experimentos que apresentam uma maior resposta de corrente de pico (D, F e F+E) poderiam facilmente ser escolhidos para a sequência experimental do trabalho, além do fato de todos estarem bem próximos de 100 mV de ΔE , uma melhora significativa frente a 148 mV do eletrodo sem condicionamento. Porém, outros fatores importantes devem ser analisados. Os três experimentos se destacam na figura 9 por serem os que apresentam maiores valores de corrente. Entretanto, a contribuição da corrente capacitiva é tão grande quanto a corrente faradaica, o que dá a falsa impressão de um valor de “corrente” maior. Ao traçar uma linha de base no início e no fim de cada um desses três picos de oxidação e de redução, os valores de corrente faradaica efetivos resultantes são menores do que os valores obtidos nos outros experimentos. Assim, tais experimentos não são atrativos para análises de reações redox. A melhor resposta foi obtida pela junção de dois condicionamentos, ácido sulfúrico seguido de peróxido de hidrogênio (D+E destacado em negrito na tabela). Com exceção da razão entre as correntes que não chegou à 0,9, todos os outros parâmetros ficaram mais próximos dos valores padrão das equações eletroquímicas. O condicionamento leva um tempo de 100 s para a metodologia D seguida de 11 minutos e 20 segundos para a parte E.

Em uma busca pela literatura, encontramos que parte das dificuldades em obter melhores respostas são resultantes da configuração do eletrodo (WANG *et al.*, 1998) mais do que um procedimento de limpeza ou pré-condicionamento por utilizar tintas de grafite e prata sobre a matriz de cerâmica, que não são tão efetivas quanto os contatos e os eletrodos com altíssimo grau de pureza e contatos elétricos específicos. Informações adicionais sobre os eletrodos utilizando VC em solução de ferricianeto de potássio podem ser obtidas alterando a velocidade de varredura (Figura 10), como reversibilidade e processos difusionais/adsortivos. O condicionamento D+E foi aplicado antes dos experimentos.

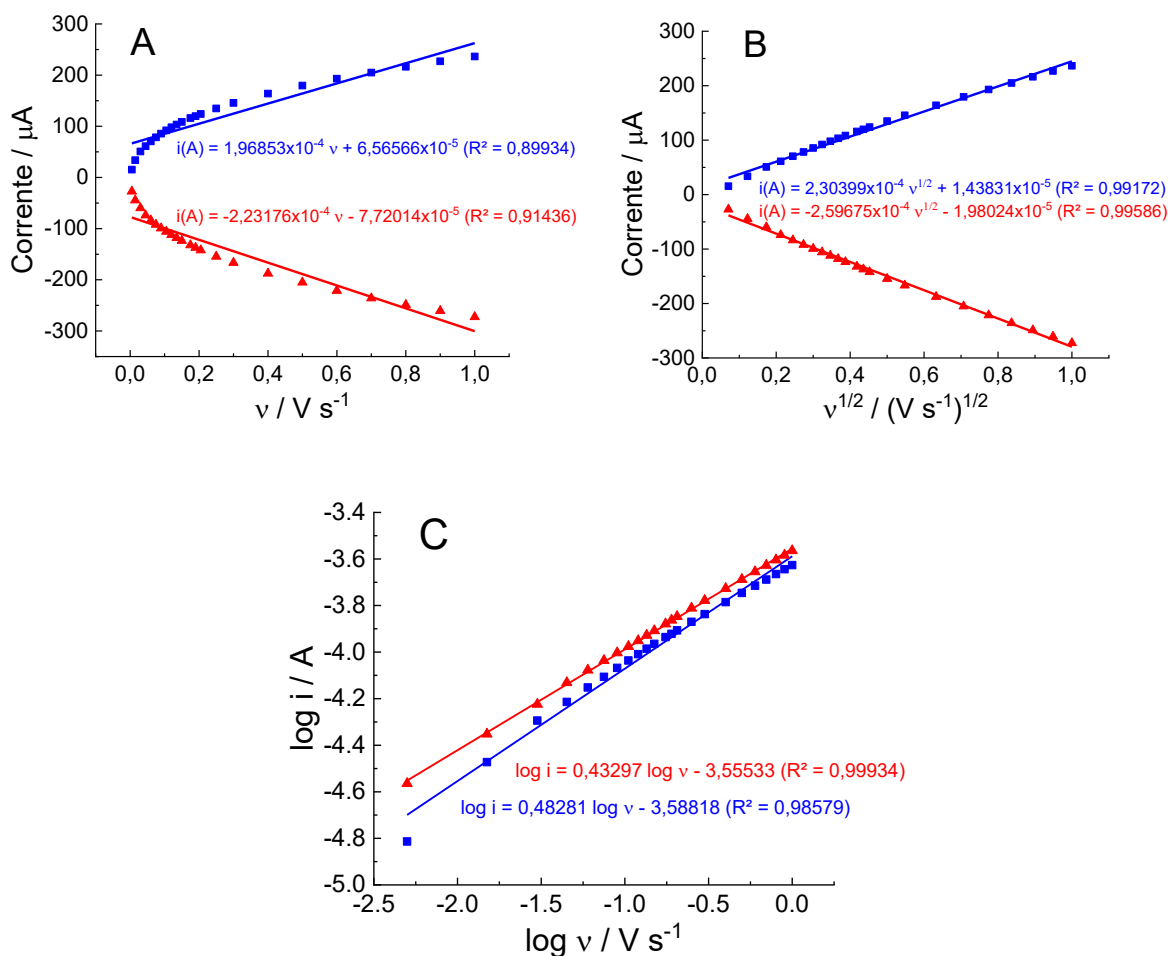


Figura 10. Perfis de (A) velocidade de varredura versus corrente de pico, (B) raiz da velocidade de varredura versus corrente de pico e (C) log da velocidade de varredura versus log da corrente de pico. Sinais **anódicos representados em azul** e **sinais catódicos em vermelho**. As linhas representam o resultado da regressão linear. Velocidades de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 175, 190, 205, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mV s^{-1} obtidos de voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M. *Inset*: equações obtidas por regressão linear.

Os eletrodos apresentaram um comportamento não-linear (Figura 10A) com $R^2 = 0,89934$ (corrente de pico anódica) e $0,91436$ (corrente de pico catódica) em relação à crescente velocidade de varredura, porém linear com a raiz da velocidade de varredura (Figura 10B) com $R^2 = 0,99172$ (corrente de pico anódica) e $0,99586$ (corrente de pico catódica). O aumento nos valores de corrente de pico em ambas as análises é esperado porque o aumento de velocidade faz com que as espécies eletroativas sejam rapidamente oxidadas ou reduzidas sobre a superfície do eletrodo dificultando o efeito de difusão para o seio da solução. Desta forma, as espécies eletroativas estarão cada vez mais concentradas sobre o eletrodo, aumentando a taxa de transferência de elétrons e, consequentemente, o valor da corrente.

A equação (4) é chamada de equação de Randles-Sevcik (BARD; FAULKNER, 2001). Neste caso, nosso interesse ao utilizá-la não é estritamente numérico, como cálculo de n , D ou

A, mas de entender a relação entre a corrente e a raiz da velocidade de varredura. A linearidade obtida reflete que os parâmetros envolvidos na equação são constantes (que poderiam ser calculados como a inclinação da curva de regressão linear). Nesse caso, podemos dizer que o sistema utilizado apresenta características difusionais, que há um fluxo de espécies eletroativas da superfície do eletrodo para a solução e vice-versa devido ao gradiente de concentração à medida que o experimento está sendo realizado. Caso contrário, se a linearidade é obtida pela proporcionalidade entre o valor de corrente de pico e a velocidade de varredura (sem a raiz), o sistema apresenta características adsorptivas, e as espécies eletroativas estão “contaminando” o eletrodo. Isso é particularmente interessante em processos de modificação de eletrodo, onde esperamos que substâncias se adsorvam sobre a superfície, como polímeros, por exemplo. Porém, isso não é o caso da solução de ferricianeto de potássio, onde esperamos que as espécies não se adsorvam sobre o eletrodo. Desta forma, a resposta esperada foi obtida com o aumento linear do gráfico da figura 10B e não linear com o gráfico da figura 10A.

O gráfico da Figura 10C mostra um perfil de log da corrente de pico com o log da velocidade de varredura. Este gráfico é construído com os mesmos dados obtidos do experimento de alteração de velocidade de varredura. Isso é feito para obter o valor obtido da inclinação da reta proveniente do estudo com valores pré-estabelecidos: valores próximos a 0,5 indicam sistemas difusionais; próximos a 1 indicam sistemas adsorptivos; entre 0,5 e 1 indicam sistemas mistos. Os valores da inclinação obtidos por regressão linear de 0,43 (anódico) e 0,48 (catódico) estão muito próximos do valor previsto de 0,5, demonstrando se tratar definitivamente de um processo difusional, como esperado (LAVIRON, 1982; MURRAY, 1982).

Com certeza outras soluções como bases e tampões poderiam resultar em condições similares de condicionamento do eletrodo e respostas eletroquímicas ainda melhores, mas como o resultado em meio ácido seguido de peróxido foi padronizado por outros trabalhos da literatura e tivemos excelentes respostas, mantivemos esse padrão. Condicionamento químicos também são uma opção, porém optamos por não os utilizar por poder danificar a fina camada dos eletrodos ou atacar a máscara polimérica em algum grau específico. Como não há informações de qual material esta máscara é feita, o tratamento eletroquímico D+E foi escolhido como a melhor opção e o perfil de resposta em solução de ferricianeto de potássio foi adotado como padrão de qualidade para os próximos estudos (Figura 9, linha marrom).

4.2 Eletropolimerização

Antes de realizarmos a eletropolimerização do monômero, os EIC foram condicionados e analisados eletroquimicamente seguindo a seguinte ordem: condicionamento D+E, VC em solução aquosa contendo somente ácido sulfúrico na faixa de potencial de polimerização, VC em solução aquosa contendo somente cloreto de potássio na faixa de potencial de redução de ferricianeto de potássio e VC em solução aquosa contendo ferricianeto de potássio e cloreto de potássio. Com as condições padronizadas, o eletrodo foi modificado com 10 ciclos em solução aquosa do monômero em meio de ácido sulfúrico (Figura 11).

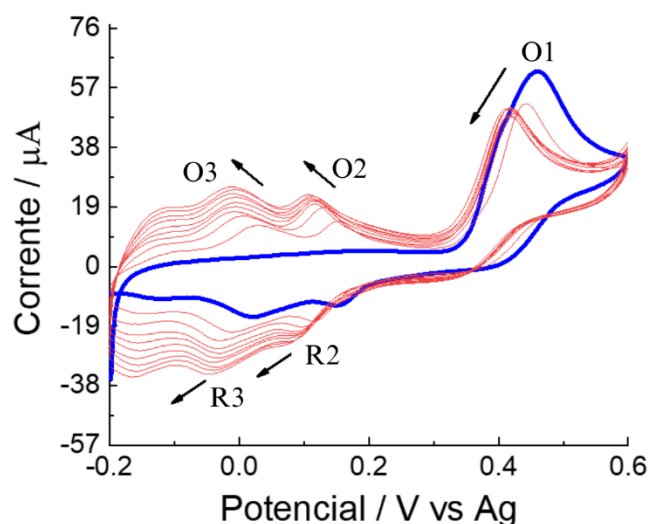


Figura 11. Dez voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de 3-AS 1,0 mM contendo H_2SO_4 0,5 M, 50 mV s^{-1} . Primeira varredura em azul e varreduras 2 a 10 em vermelho. As setas indicam sentido de aumento/diminuição dos valores de corrente e potencial.

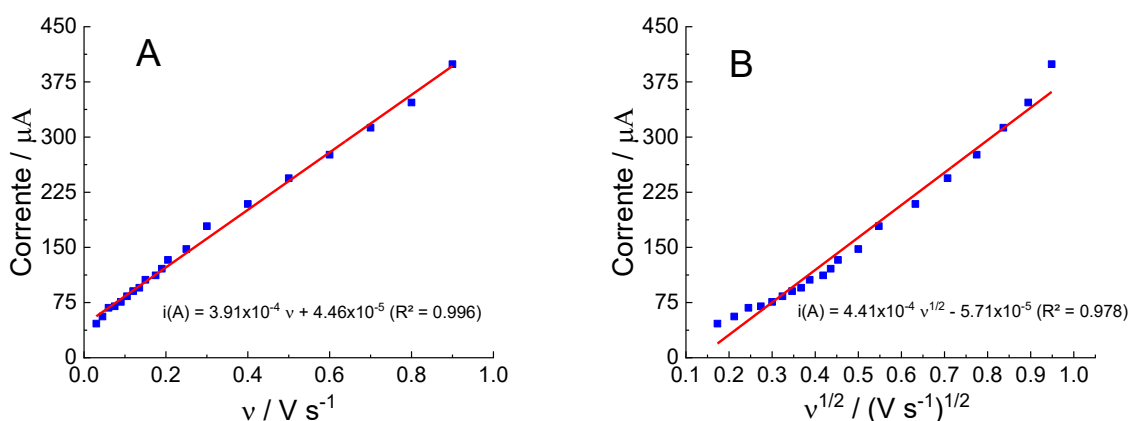
Observa-se que o monômero apresenta, no primeiro ciclo, apenas um pico de oxidação à $+0,462 \text{ V}$ (O1), aparentemente irreversível (pela ausência de um pico de redução correspondente à potenciais catódicos próximos), seguido de dois pequenos picos catódicos à $+0,1492 \text{ V}$ (R2) e $+0,0197 \text{ V}$ (R3) e um pequeno “ombro” abaixo de $-0,1 \text{ V}$. No segundo voltamograma, dois picos de oxidação complementares aos dois picos de redução em potenciais mais catódicos aparecem à $+0,0306 \text{ V}$ (O3) e $+0,1515 \text{ V}$ (O2). Do primeiro para o segundo ciclo, o pico O1 sofre uma queda de corrente ($62,0 \mu\text{A}$ para $51,9 \mu\text{A}$) e uma queda no valor de potencial ($+0,462 \text{ V}$ para $+0,442 \text{ V}$). Um aumento de corrente é observado para os picos R2 ($-12,4 \mu\text{A}$ para $-17,4 \mu\text{A}$) e R3 ($-16,1 \mu\text{A}$ para $-21,0 \mu\text{A}$) e um deslocamento de potencial para potenciais mais catódicos para o pico R2 ($+0,1492 \text{ V}$ para $+0,115 \text{ V}$) e para o pico R3 ($+0,0197 \text{ V}$ para $-0,012 \text{ V}$). Este perfil continua sendo alterado nos mesmos sentidos de valores de corrente e potencial até o décimo ciclo.

O pico O1 representa a formação do cátion-radical oriundo da oxidação do monômero. Com o passar dos ciclos, é esperado a formação de um polímero sobre a superfície do eletrodo. A formação desse polímero, em parte, dificulta a transferência eletrônica de novos monômeros

para o eletrodo, o que resulta em um decréscimo de corrente, visto que a concentração de espécie eletroativa é menor em uma área eletroquimicamente disponível também menor. Interessantemente, esse efeito é acompanhando de um aumento nos potenciais anódicos devido a um sobrepotencial necessário para novas oxidações devido à dificuldade mencionada na transferência de elétrons. Porém, o contrário ocorreu, o que pode ser indicativo de um material formado sobre a superfície com características condutoras. Isso explica a facilidade com que novas moléculas podem ser oxidadas mesmo com uma área menor, pelo fato do material se comportar de forma condutora auxiliando tais transferências. Em contrapartida, os dois pares redox (R2-O2 e R3-O3) apresentam aumentos de corrente ao passar dos ciclos, o que é indicativo de um novo material sendo formado na superfície do eletrodo. Os potenciais também se deslocam para potenciais mais catódicos, evidenciando uma maior facilidade na transferência eletrônica. Como, nesse momento, há a formação de possíveis dímeros, trímeros, oligômeros e, em sequência, polímero, os efeitos mesoméricos das novas estruturas são maiores do que do monômero isolado, promovendo uma melhor distribuição de elétrons por todo o composto gerado, o que explica potenciais menores para oxidação/redução em comparação ao sinal O1.

4.3 Estudo de velocidade em solução monomérica

A fim de obter mais informações a respeito do processo de polimerização para ampliar a discussão, como processos difusionais/adsortivos, taxa de transferência de elétrons (α) e cálculo de número de elétrons (n), o mesmo estudo de velocidade de varredura feito para o eletrodo recém condicionado em solução de ferricianeto de potássio foi realizado em solução contendo o monômero (Figura 12) utilizando os valores de potencial de pico e corrente de pico de O1.



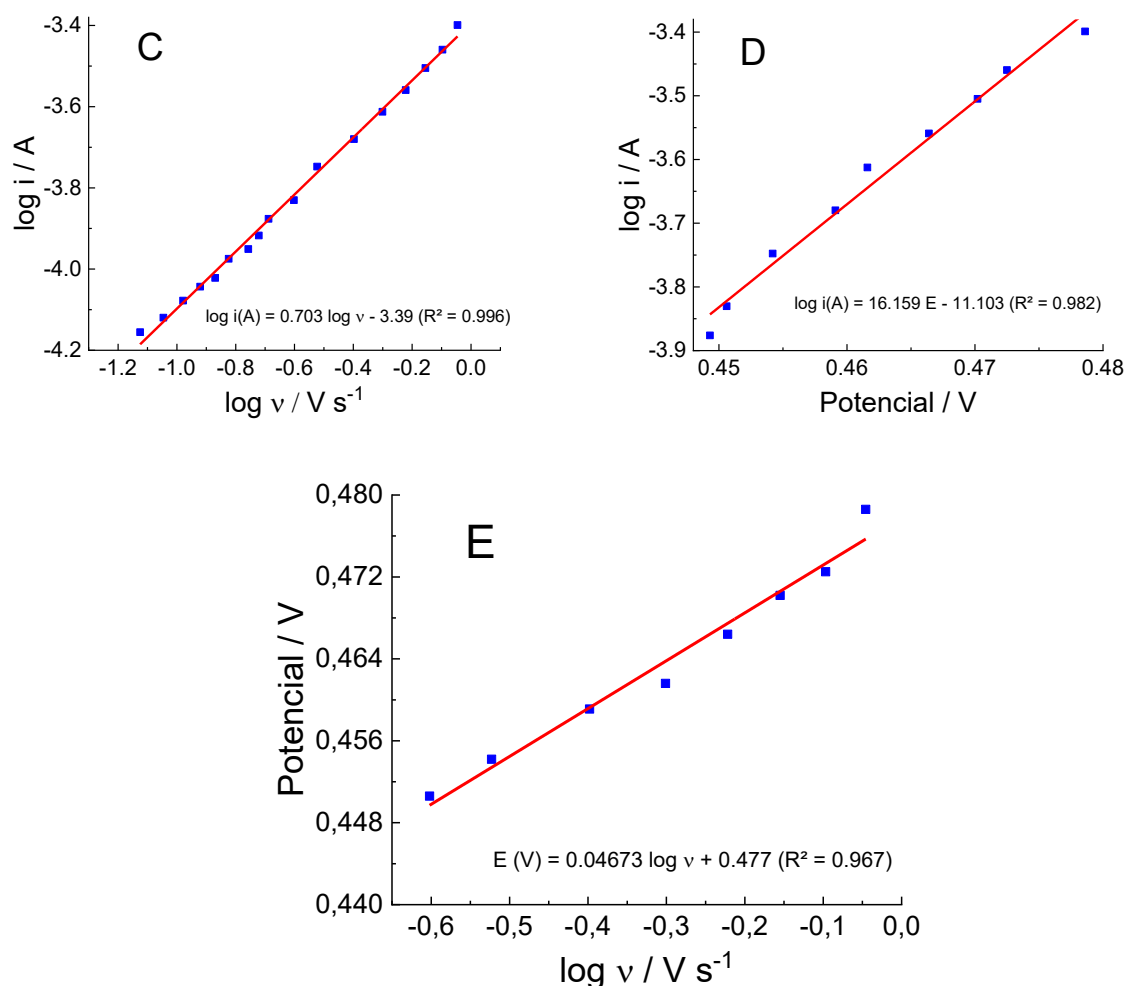


Figura 12. Perfis de (A) velocidade de varredura versus corrente de pico, (B) raiz da velocidade de varredura versus corrente de pico, (C) log da velocidade de varredura versus log da corrente de pico, (D) log da corrente de pico versus potencial e (E) potencial versus log da velocidade de varredura. Sinais obtidos em azul e regressão linear em vermelho. Velocidades de 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 175, 190, 205, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mV s^{-1} obtido em solução aquosa de 3-AS 1,0 mM contendo H_2SO_4 0,5 M, 50 mV s^{-1} . Inset: equações obtidas das regressões lineares.

O sistema apresentou um comportamento linear (Figura 12A) com $R^2 = 0,996$ e crescente velocidade de varredura e não-linear com a raiz da velocidade de varredura (Figura 12B) com $R^2 = 0,978$. O valor da inclinação da reta pela regressão obtida no gráfico da Figura 12C mostram um valor igual a 0,703. Esses dados resultam em um sistema com tendências adsorptivas sobre a superfície do eletrodo, porém, com certo caráter difusional (quase linearidade na Figura 12B e valor da inclinação na Figura 12C entre 0,5 e 1). Isso pode estar acontecendo devido ao fato de que a taxa de transferência de elétrons pode ser baixa o suficiente para a oxidação do monômero sobre o eletrodo. Desta forma, em velocidade de varredura muito altas é possível que o material tenha uma tendência maior de difundir para o eletrodo do que realizar a transferência de elétrons. Isso pode ser facilmente verificado no gráfico da figura 12B. A partir

de valores de velocidade (na forma de raiz) maiores que 0,5, há uma maior linearidade em comparação do resto do gráfico ($R^2 = 0,994$ obtida da regressão linear: $0,5 < v^{1/2} < 0,94868$), o que indica a dificuldade de adsorção de material e uma maior facilidade de difusão. É possível de se prever que α do monômero deve ser baixo e que velocidades de varredura menores precisam ser realizadas para efetivar a polimerização.

Para descobrir informações sobre a reversibilidade do sistema, estabeleceu-se uma relação entre o potencial e o log da corrente do pico de oxidação do 3-AS (Figura 12D). De acordo com Bard e Faulkner (BARD; FAULKNER, 2001), o coeficiente angular da reta pode ser calculado pelas equações de Tafel:

$$a = (1-\alpha) \frac{F}{2,3RT} \quad (\text{pico anódico}) \quad (5)$$

, sendo a = coeficiente angular da reta (adimensional), α = grau de reversibilidade do sistema (adimensional). Outras unidades já apresentadas anteriormente.

Valores de α próximos a 0 tendem a mostrar sistemas irreversíveis e mais próximos a 1, processos reversíveis. Através do resultado da regressão do gráfico da Figura 12D, podemos obter o valor do coeficiente angular (16.15). Utilizando a equação de Tafel, isso resulta em um valor de $\alpha = 0,045$. O valor obtido de α é realmente muito baixo, indicando irreversibilidade do sistema (já previsto pela presença de apenas um pico de oxidação O1 sem um pico de redução correspondente). Além disso, o valor baixo corrobora o resultado obtido pela figura 12B, em que em velocidades maiores, o sistema se comporta como difusional. Isso porque um baixo valor de α indica uma reação com cinética mais lenta entre a espécie eletroativa e o eletrodo, necessitando mais tempo de contato entre ambos para a efetiva transferência de elétrons.

Com o valor de α determinado, podemos nos valer da equação de Laviron (LAVIRON; ROULLIER; DEGRAND, 1980) para o cálculo do número de elétrons envolvido na oxidação do monômero. Isso é possível com a obtenção do coeficiente angular da regressão de um gráfico de potencial versus log da velocidade de varredura (Figura 12E).

$$a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{pico anódico}) \quad (6)$$

Utilizando o valor de $\alpha = 0,045$ e a inclinação obtida da regressão linear do gráfico da figura 12E (0,04673), foi encontrado um $n = 1,32$, valor que pode ser aproximado do valor unitário, como já feito na literatura (STÉFANNE E SILVA *et al.*, 2020). Desta forma, uma oxidação irreversível (O1) com cinética de transferência de elétrons baixa envolve apenas 1 elétron, como esperado para a formação de cátions radicais.

4.4 Estudo de pH

Estudos eletroquímicos envolvendo alteração de pH auxiliam na identificação da influência dos cátions H^+ possivelmente envolvidos nas reações. O monômero 3-AS apresenta ao mesmo tempo um grupo carboxílico, um grupo fenol e anilina. De acordo com a literatura, o primeiro pKa envolve a desprotonação do ácido carboxílico, seguido de um segundo pKa relativo à desprotonação do grupo anilínio e, por fim, um terceiro pKa referente ao fenol (Figura 13). A tabela 4 abaixo apresenta os valores de pKa de diversas estruturas similares ao monômero para ampliar a discussão:

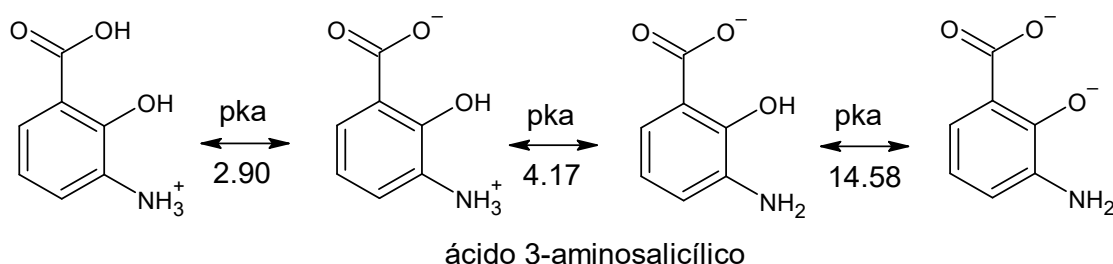


Figura 13. Diferentes estruturas do monômero 3-AS em relação aos valores de pKa. Valores obtidos de (Chemicalize).

Tabela 4. Valores de pKa respectivos a diferentes compostos orgânicos

| Estrutura | pKa | | | Ref |
|-----------------------------|-------|-------------------------------|-------|--------------------------|
| | -COOH | -NH ₃ ⁺ | -OH | |
| Ácido cicloexanocarboxílico | 4,82 | - | - | (Chemicalize) |
| Ácido benzóico | 4,19 | - | - | (MCMURRY, 2008) |
| Cicloexanol | 18,0 | - | - | (SOLOMONS; FRYHLE, 2011) |
| Fenol | - | - | 9,89 | (SOLOMONS; FRYHLE, 2011) |
| Cicloexanamina | - | 10,64 | - | (SOLOMONS; FRYHLE, 2011) |
| Anilina | - | 4,58 | - | (SOLOMONS; FRYHLE, 2011) |
| 2-aminofenol | - | 4,78 | 9,97 | (LIDE, 2005) |
| Ácido 2-hidroxibenzóico | 2,98 | - | 13,6 | (LIDE, 2005) |
| Ácido 3-aminobenzóico | 4,81 | 3,27 | - | (Chemicalize) |
| 3-AS | 2,90 | 4,17 | 14,58 | (Chemicalize) |

A presença de um anel aromático ligado a cada uma das funções apresentadas na tabela 4 afeta a acidez das estruturas, principalmente pelo efeito de ressonância, o que não é observado nos correspondentes compostos cíclicos alifáticos (cicloexanol, cicloexanamina e ácido cicloexanocarboxílico). O fenol apresenta uma acidez maior que o correspondente álcool devido ao fato de um dos pares de elétrons do átomo de oxigênio estar distribuído nas formas de ressonância com o anel, deixando o átomo de oxigênio com carga positiva. Desta forma, há

uma maior possibilidade da perda do hidrogênio fenólico, para estabilizar a estrutura. Situação similar ocorre com a anilina. Na forma carregada, não há possibilidade de haver ressonância com o anel aromático. Uma vez que o hidrogênio ácido é removido, a forma neutra da anilina é gerada, com um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio que é estabilizado por ressonância com o anel aromático. Desta forma, a acidez do cátion anilínio é alta por gerar um produto com maior estabilidade eletrônica. Em relação ao ácido benzóico, as formas de ressonância no grupamento carboxílico se limitam ao do próprio grupo, não tendo opções viáveis de formas adicionais com o anel aromático, como o fenol e a anilina. Porém, devido à presença de carbonos sp^2 nos anéis, mais eletronegativos que carbonos sp^3 de hidrocarbonetos alifáticos, o anel do ácido benzóico apresenta um efeito indutivo retirador de elétrons, que, em parte, atrai os elétrons do grupo carboxílico para um vetor direcionado ao anel aromático. Desta forma, a acidez do composto aromático é levemente maior que o composto alifático.

Em relação aos compostos aromáticos dissubstituídos, modificações nos valores de pK_a ocorrem. Para o 2-aminofenol, há pequenas variações em relação aos dois grupos, com valores de pK_a levemente acima dos respectivos derivados monosubstituídos (fenol e anilina). Isso deve ocorrer provavelmente pelo fato de que ambos os grupos competem entre si com suas respectivas formas de ressonância com o anel. Dessa forma, quando um grupo apresenta ressonância, deixando seu átomo (O ou N) com carga positiva, o outro mantém-se na forma neutra, menos ácido e menos básico, embora o efeito seja muito pequeno. Já o ácido 2-hidróxibenzóico apresenta valores bem diferentes dos seus respectivos derivados monosubstituídos (ácido benzóico e fenol). O valor do pK_a do grupo carboxílico é bem menor (2,98) e do grupo fenólico é bem maior (13,6). Esse valor é explicado devido ao fato de os grupos estarem em posições 1,2 com o anel. Com a proximidade, ocorre uma interação intramolecular do tipo interação de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio do grupo fenólico e o átomo de oxigênio do grupamento acila em uma forma estável similar a um anel de 6 átomos. Com isso, a forma de ressonância do grupo carbonila apresenta uma estabilidade extra com a perda do átomo de hidrogênio, enquanto o átomo de hidrogênio do grupo fenol fica “indisponível” para uma reação ácido-base devido à sua função na estabilização pela interação de hidrogênio. Já o ácido 3-aminobenzóico apresenta valores de acidez referente ao grupo carboxílico levemente menor que o ácido benzóico devido ao fato de haver um grupo doador de elétrons ($-NH_2$) na estrutura. Mesmo estando em posição 1,3, em que não há a presença de carga negativa no carbono do anel adjacente à carboxila, o efeito retirador é observado com um pequeno aumento no valor de pK_a comparado ao ácido benzóico. Já o grupo anilínio apresenta o menor valor de pK_a dentre os pares apresentados na tabela 4. Provavelmente, além das formas

de ressonância normais do par de elétrons do átomo de nitrogênio estabilizar a estrutura neutra, a presença do grupo ácido carboxílico (novamente, mesmo na posição 1,3) como um grupo retirador de elétrons pode estar favorecendo a atração do par de elétrons do átomo de nitrogênio para as devidas formas de ressonância citadas.

Com esta discussão, não é difícil explicar os valores de pKa do monômero 3-AS. O baixo valor do pKa para o grupo carboxílico é reflexo da interação intramolecular com o grupo fenol (ambos em posição 1,2) no anel, estabilizando o ânion carboxilato. O alto valor do pKa do fenol é resultante da mesma interação, onde o átomo de hidrogênio fenólico está “indisponível” para ser removido em uma reação ácido-base. Já o valor de pKa do grupo anilínio é intermediário entre o valor do 2-aminofenol e do ácido 3-aminobenzóico devido a uma competição entre os grupos retiradores de elétrons (ácido) e doadores de elétrons (fenol) na estrutura. Desta forma, um estudo eletroquímico variando o pH das soluções monoméricas de 3-AS foi realizado para se determinar a razão de número de elétrons e número de prótons envolvido na reação eletroquímica (Figura 14).

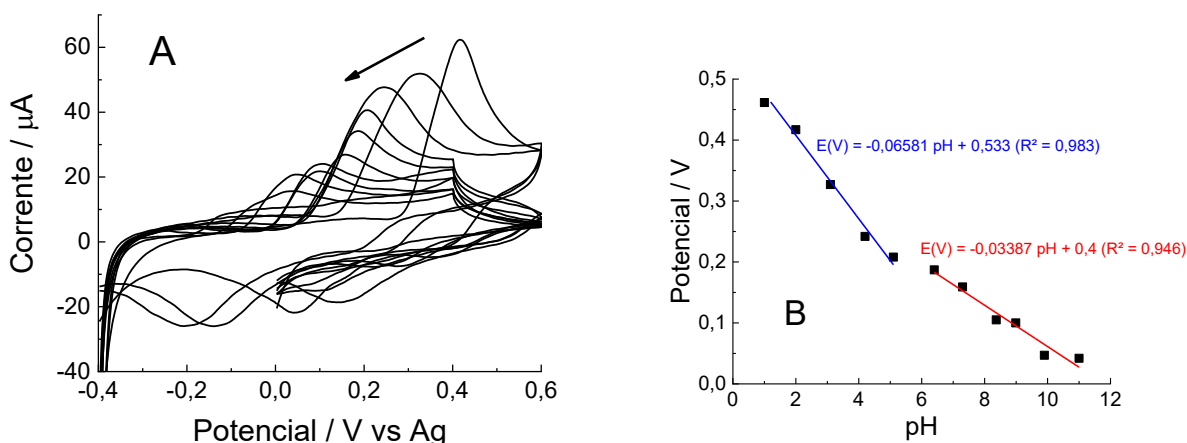


Figura 14. (A) primeiro voltamograma cíclico em solução de 3-AS 1,0 mM em tampão Britton-Robinson (BR) 0,04 M, 50 mV^{-1} em diferentes valores de pH (a seta indica o sentido de deslocamento do pico anódico), (B) perfil do potencial de pico versus pH obtidos de (A). *Inset*: equações obtidas pelas regressões lineares da primeira porção do pH 1 à 5 (linha azul) e da segunda porção do pH 6 à 11 (linha vermelha).

O aumento nos valores de pH resulta em uma alteração estrutural do monômero apresentada na Figura 13. O monômero, em meios altamente ácidos apresenta todas as funções protonadas. O primeiro pKa (2,90) refere-se ao equilíbrio entre ácido carboxílico e ânion carboxilato. É possível de se observar que a remoção do átomo de hidrogênio mais ácido não interferiu na resposta do perfil de pH versus potencial. O gráfico gerado é similar ao obtido em titulações potenciométricas, onde uma inflexão na curva de pH pela concentração de base adicionada ao ácido resulta no valor de pKa da estrutura. Neste caso, o valor de potencial versus

pH pode resultar na mesma inflexão em um procedimento eletroquímico onde o átomo de hidrogênio ácido apresenta função relevante no processo. Até aproximadamente valor de pH em torno de 4, não houve uma alteração na inclinação da curva, o que mostra que, mesmo atingindo a região de alteração do primeiro pKa da estrutura, não houve variação no perfil eletroquímico. Isso é resultado do fato de que o grupo carboxílico não faz parte do mecanismo de oxidação do monômero e estar ou não protonado não interfere no processo. Isso é extremamente importante, visto que desejamos obter o grupo carboxílico inalterado (não fazendo parte do processo de eletropolimerização) para utilizá-lo como grupo funcional para imobilização de biomoléculas. Entre o pH 4 e 6 há uma pequena inclinação no perfil eletroquímico, o que coincide exatamente com o valor do segundo pKa da estrutura (4,17) referente ao grupo anilínio. Isso demonstra que o átomo de hidrogênio ácido presente neste grupo funcional está envolvido na etapa de oxidação do monômero de forma efetiva. Do valor do pH 6 a 11 não houve outra inflexão, visto que o terceiro valor de pKa (14,58) está muito fora da faixa de atuação do tampão BR (até 12). Independente disso, não foi possível, no gráfico obtido em solução à pH 12 observar qualquer pico anódico de oxidação do monômero, o que indica uma baixa eficiência na polimerização ou formação de reações químicas paralelas devido à alta reatividade do composto desprotonado. De acordo com a equação de Nernst modificada (troca de log de Q para pH):

$$E = E^{\circ} - 0,059 \left(\frac{n}{n} \right) \text{pH} \quad (7)$$

, podemos calcular a razão entre o número de elétrons e o número de prótons pela inclinação da reta de potencial versus pH (CLARE *et al.*, 2019). O valor obtido entre pH 1 e 5 foi de -0,065, muito próximo do valor teórica de -0,059, o que mostra que, em meios ácidos, o mecanismo de oxidação ocorre com a proporção de 1 elétron para cada próton. Já para meios neutros a básicos, a inclinação da reta deu um valor de -0,034, referente a um mecanismo envolvendo dois elétrons e um próton (SILVA; DE SOUZA, 2018).

Como o estudo de velocidade de varredura indicou que o processo envolve provavelmente 1 elétron (em meio ácido), pelo estudo de pH pode-se dizer que a oxidação em meio ácido resulta na remoção de um elétron e um próton, gerando o cátion-radical. Também foi possível inferir que o grupo ácido carboxílico permanece inalterado nesse processo de oxidação. Desta forma, uma proposta mecanística pode ser apresentada.

4.5 Proposta de mecanismo de eletropolimerização

O monômero foi escolhido para este estudo devido a propriedades e características importantes: ser um derivado do 2-aminofenol (2-AF), já estudado extensivamente na literatura, que apresenta conhecidas propriedades condutoras; e a presença de um grupo carboxílico que pode ser utilizado para realizar fortes ligações covalentes com biomoléculas. Tais possibilidades, caso presentes no polímero em estudo, são vantagens estratégicas para imobilização de biomoléculas além de aumentar a sensibilidade do eletrodo para aplicações em biossensores. A presença de um grupo carboxílico ligado diretamente a um anel aromático não costuma apresentar respostas eletroquímicas em potenciais baixos. Boulbaba Louhichi e colaboradores (LOUHICHI; BENSALASH; GADRI, 2006) conseguiram obter um sinal de oxidação do ácido benzóico somente utilizando eletrodos de diamante dopado com boro em soluções ácidas por VC com potenciais acima de +2,0 V. Desta forma, como também avaliado pelo estudo de pH, a presença do grupo carboxílico no monômero 3-AS não deve alterar significativamente a resposta em comparação com o 2-AF. De fato, ao comparar os voltamogramas da eletropolimerização do 3-AS com os voltamogramas da literatura do 2-AF (FRANCO *et al.*, 2008a; GONÇALVES *et al.*, 2000; SALAVAGIONE *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 1994), o perfil eletroquímico é praticamente idêntico (um pico de oxidação seguido de dois pares redox em potenciais mais catódicos), com valores de potencial diferentes devido a diferentes condições experimentais. Isso mostra que a formação de um polímero derivado de 3-AS pode seguir o mesmo caminho da polimerização do 2-AF.

Cesar Barbero e colaboradores (BARBERO; SILBER; SERENO, 1989) juntamente com Kunitura e colaboradores (KUNIMURA; OHSAKA; OYAMA, 1988) realizaram os primeiros estudos eletroquímicos de polimerização do 2-AF e obtiveram respostas e interpretações que foram motivo de debate por vários anos em relação a mecanismo e identificação de espécies. De acordo com esses estudos, a oxidação O1 do 2-AF (o que podemos, nesse primeiro momento, correlacionar com o monômero 3-AS) refere-se à geração do cátion radical no átomo de nitrogênio. O átomo de oxigênio do fenol pode também ter seu elétron removido e formar um cátion radical. Porém, a remoção do elétron é favorecida no átomo de nitrogênio da anilina devido ao fato da diferença de eletronegatividade entre ambos. O átomo de nitrogênio apresenta menor eletronegatividade que o átomo de oxigênio, o que permite que cargas positivas sejam mais bem acomodadas do que no átomo de oxigênio. Desta forma, os mecanismos apresentados na literatura para o 2-AF se iniciam normalmente pelo átomo de nitrogênio em meios ácidos. Com os resultados desse trabalho, a etapa inicial do mecanismo de eletropolimerização para o 3-AS é apresentada na Figura 15, baseando-se na

remoção de 1 próton e 1 elétron do monômero, o que está em conformidade com os estudos já feitos para o 2-AF.

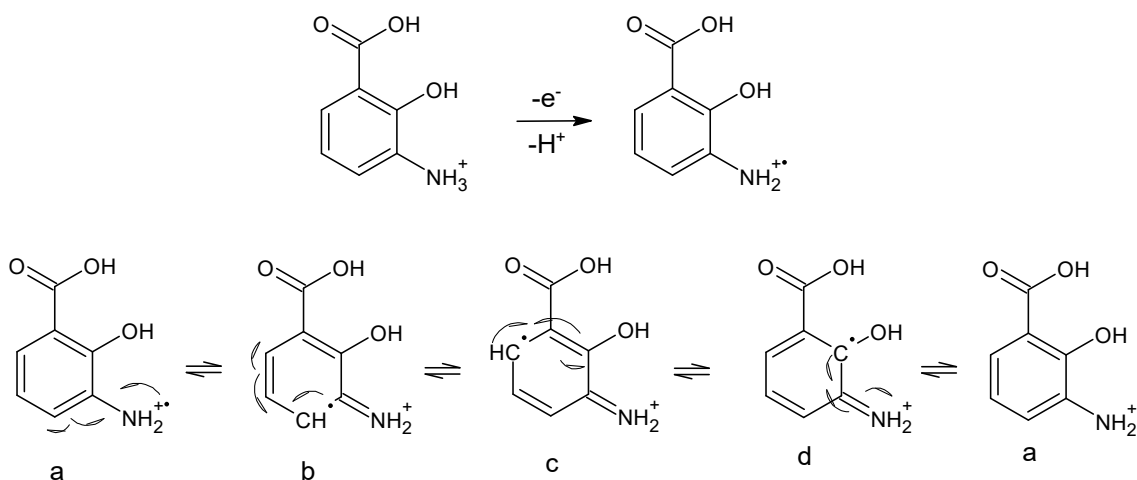


Figura 15. Cátion radical e possíveis estruturas de ressonância para o 3-AS.

Observa-se que foi iniciado a partir do monômero com estrutura referente àquela apresentada abaixo do primeiro valor de pK_a , visto que a polimerização é feita em ácido sulfúrico 0,5 M ($\text{pH } 1,0$). A remoção de 1 elétron e 1 próton referente ao grupo anilínio foi realizada gerando um cátion radical na estrutura, que é estabilizado por ressonância nas formas **a** à **d**. De acordo com a literatura (BARBERO; SILBER; SERENO, 1989; KUNIMURA; OHSAKA; OYAMA, 1988), o par redox (também obtido na Figura 11) O2-R2 foi identificado como a reação redox envolvendo o dímero 4-amino-2',3-dihidroxdifenilamina que, posteriormente sofre ciclização gerando o produto 3-aminofenoxazona que, também apresenta sinal redox (O3-R3, apresentado também na Figura 11 para o 3-AS), responsável pelo crescimento de um polímero linear (Figura 16).

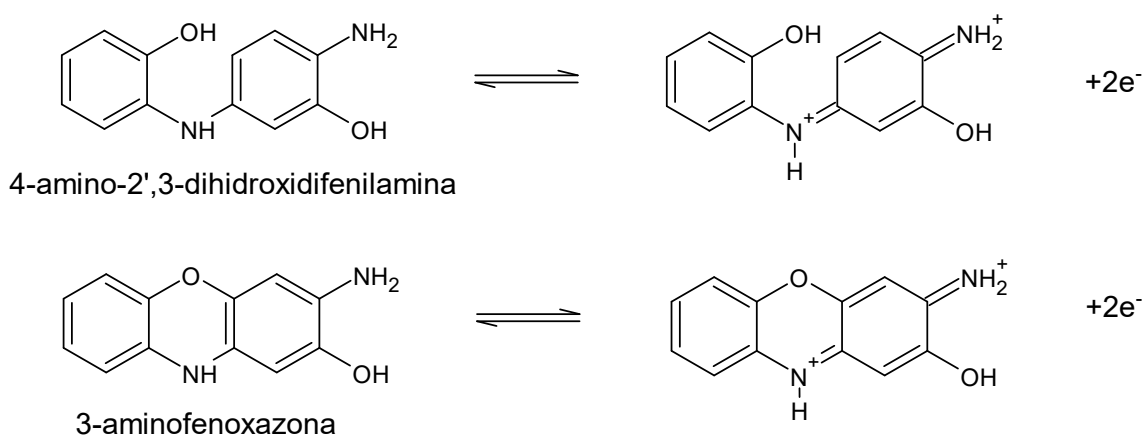


Figura 16. Possível representação de mecanismo redox de 4-amino-2'-3-dihidroxidifenilamina formada a partir da eletrooxidação do monômero 2-AF e consequente ciclização e comportamento redox de 3-aminofenoxazona, precursor da formação do polímero derivado do 2-AF. Adaptado de (BARBERO; SILBER; SERENO, 1989; KUNIMURA; OHSAKA; OYAMA, 1988).

Desta forma, como os mesmos resultados para o 2-AF foram encontrados para o 3-AS (perfis voltamétricos O2-R2 e O3-R3 na Figura 11), foi realizado a continuação do mecanismo de eletropolimerização do 3-AS levando em consideração a possível formação do dímero derivado de 4-amino-2'-3-dihidroxidifenilamina e consequente ciclização no dímero derivado da 3-aminofenoxazona (Figura 17).

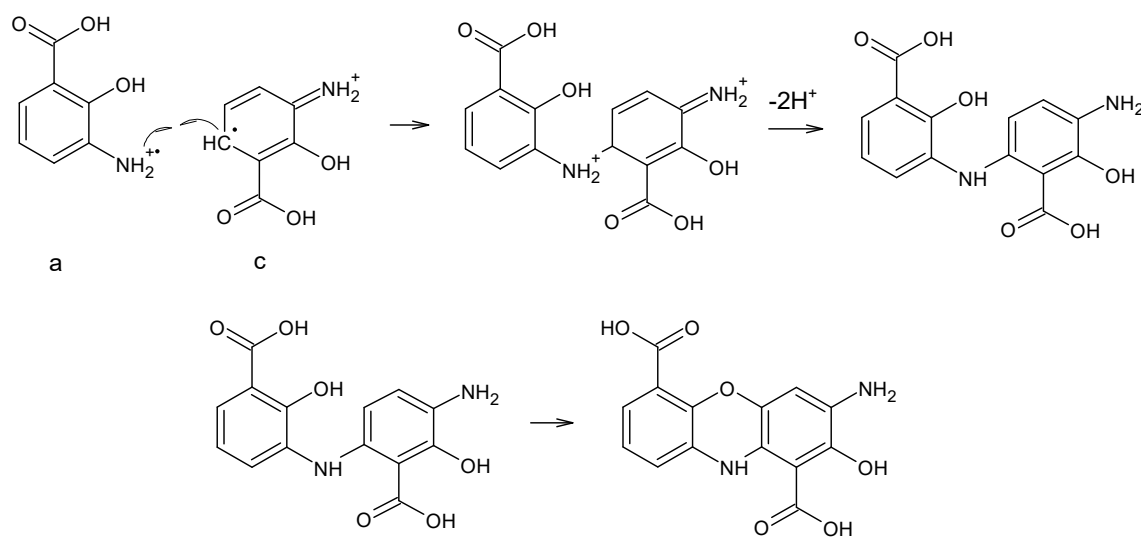


Figura 17. Segunda etapa do mecanismo proposto para a polimerização do monômero 3-AS.

Para a formação do dímero (etapa química da reação), as estruturas **a** (cátion radical gerado pela oxidação do monômero) e **c** (estrutura de ressonância deixando o radical no anel na posição 1,4 em referência ao átomo de nitrogênio) obtidas na Figura 15 reagem entre si para formar um dímero carregado. Pela presença da ação do solvente, há a remoção de dois prótons gerando o dímero neutro ácido 3-amino-6-(3-carboxi-2-hidroxianilínio)-2-hidroxibenzóico seguido da ciclização gerando o composto cíclico linear ácido 3-amino-10*H*-fenoxazina-2-hidroxi-1,6-dicarboxílico. Observa-se, pela figura 18 que é estericamente possível de se gerar um dímero também pela reação entre as estruturas **a** e **b**. Porém, o possível dímero gerado após a remoção de dois prótons não apresenta a mesma possibilidade estrutural do dímero obtido na Figura 17, pela falta de linearidade polimérica. Como uma estrutura linear é mais provável por ser mais favorável ao possuir menor valor de energia fundamental, pelo fato da estrutura do dímero cíclico derivado da fenoxazina já ter sido identificado e caracterizado para o 2-AF e os resultados para o 3-AS são extremamente similares ao 2-AF, o mecanismo foi continuado com a opção apresentada na Figura 17 e não na Figura 18. O acoplamento entre as formas de

ressonância **a** e **d** (Figura 15) não são possíveis devido a impedimento estérico com o átomo de oxigênio do fenol.

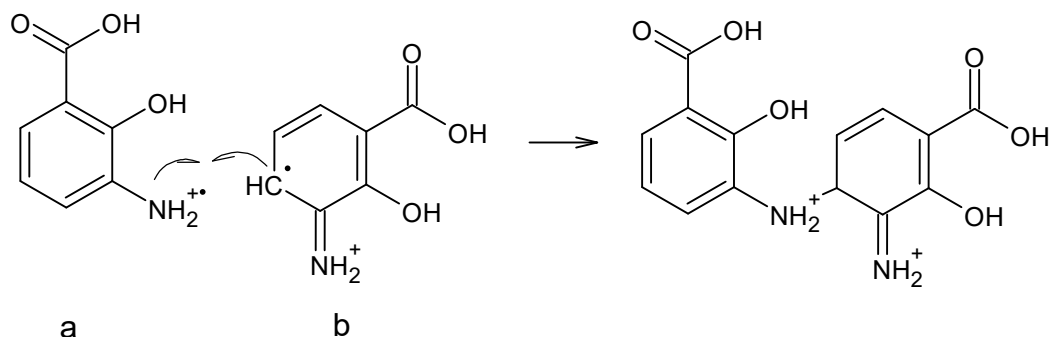


Figura 18. Possibilidade de formação de dímero na segunda etapa do mecanismo proposto para a polimerização do monômero 3-AS.

O dímero formado na Figura 17 também corrobora com a análise feita dos dados apresentados na Figura 11. Devido à estrutura apresentada, tal dímero possui mais formas de ressonância do que o monômero, o que resulta em um composto com menor necessidade energética para transferências eletrônicas. Desse modo, como previsto, os valores de potencial redox dos compostos ocorrem em potenciais mais catódicos, como observado. Ciclos subsequentes geram o processo de polimerização através de reações adicionais redox do dímero em trímero, tetrâmero, oligômero, até o polímero final (Figura 19).

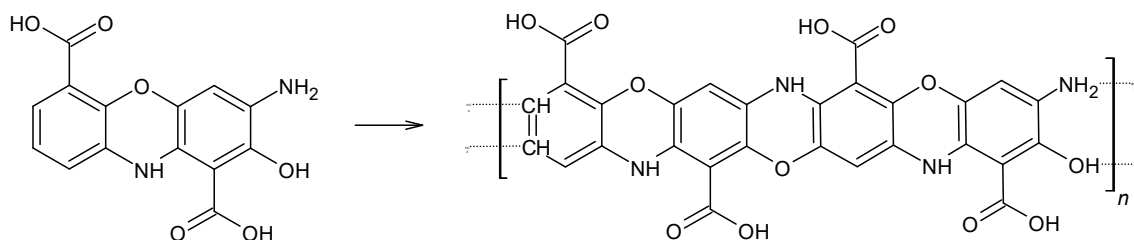


Figura 19. Proposta de mecanismo para a formação de polímero derivado de 3-AS.

Assim, a proposta mecanística apresentada para polimerização em meio ácido se baseia em fundamentação teórica comparativa com os resultados obtidos para o monômero 2-AF, pelos resultados eletroquímicos obtidos para o monômero 3-AS referente à velocidade de varredura e o estudo de pH. Dados necessários para confirmação do polímero podem ser obtidos através da técnica de espectroscopia de infravermelho, principalmente para formação de aminas secundárias, éteres e a presença do grupo carboxílico inalterado. Esse experimento não foi possível de ser feito durante a realização deste trabalho por falta de tempo hábil. Porém, com os dados obtidos até o momento, pode-se dizer que o polímero atende às necessidades estruturais necessários frente à linearidade e disponibilidade de grupos carboxílicos. Para

avaliar possível características condutoras além do perfil eletroquímico, o polímero também foi caracterizado em outras soluções.

4.6 Caracterização eletroquímica

O material polimérico formado sobre EIC foi caracterizado eletroquimicamente através de soluções aquosas padrão de ferricianeto de potássio (sonda aniônica), azul de metileno (sonda catiônica), cloreto de potássio (eletrólito utilizado para as duas sondas), e ácido sulfúrico na ausência do monômero (Figura 20):

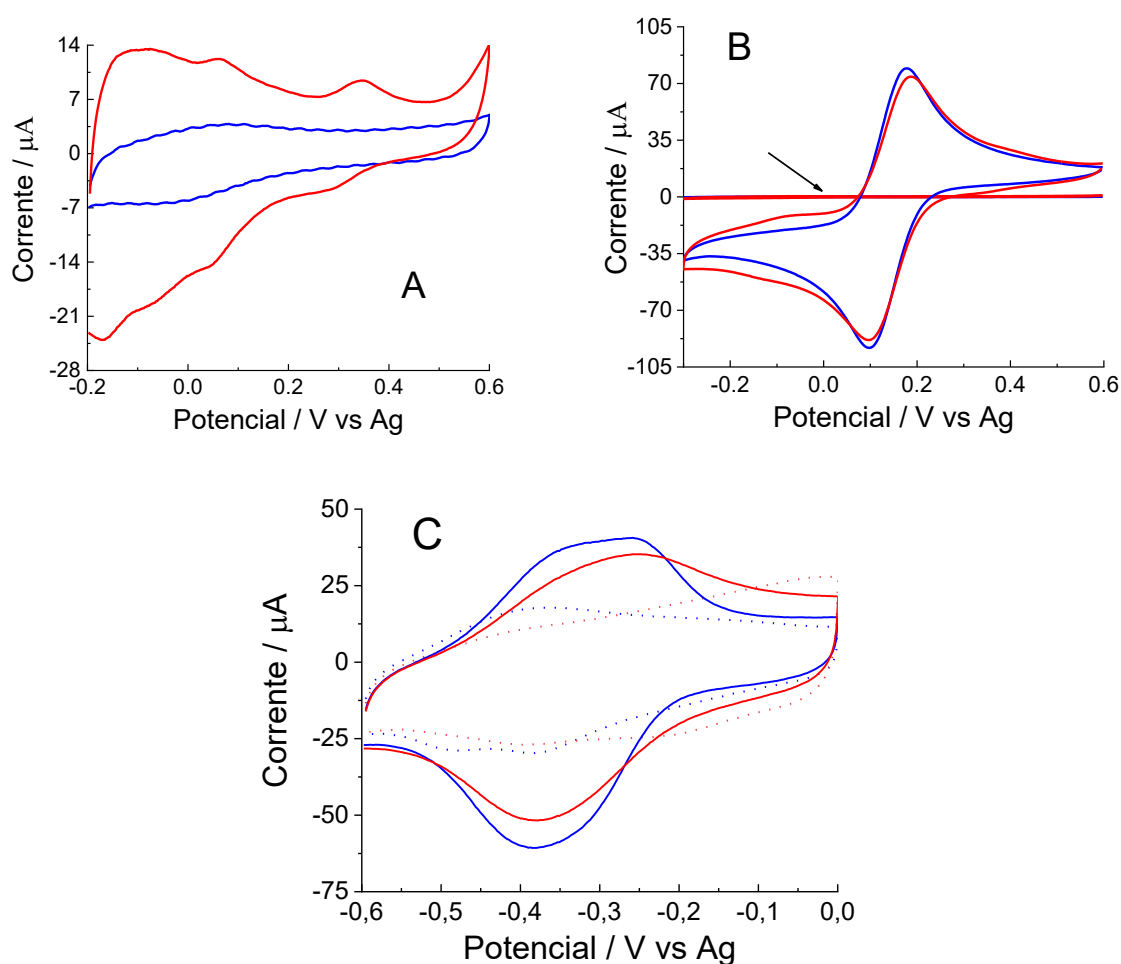


Figura 20. Voltamograma cíclico sobre EIC obtido em (A) solução aquosa de H_2SO_4 0,5 M, 50 mV s^{-1} , (B) solução aquosa de KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} (resultado indicado pela seta preta) e solução aquosa de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} e (C) solução aquosa de KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} (curvas pontilhadas) e solução aquosa de azul de metileno contendo KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} . Curvas em azul eletrodo limpo e em vermelho eletrodos modificados com polímero.

Pelo gráfico da figura 20A, observamos que, para o eletrodo sem modificação, na faixa de polimerização do monômero, não há a presença de picos de oxidação ou redução significativos para interferir nos experimentos. Apesar de termos um pequeno sinal redox entre

aproximadamente 0,0 e +0,1 V, os valores de corrente estão em uma escala de corrente menor, muito baixo frente às medidas sobre o eletrodo modificado. Isto demonstra que o ácido sulfúrico e a água utilizadas para o preparo de soluções está livre de contaminantes eletroativos nesta região. Após 10 varreduras, é possível de se ver pela curva em vermelho que resquícios de monômero ainda podem estar presentes entre a malha polimérica que não se difundiram ou não foram oxidados, mesmo após 5 varreduras para estabilização. Também estão presentes, em pequena escala, as respostas proporcionais aos sinais O2-R2 e O3-R3 redox do dímero e do derivado de fenoxazina. A escala de corrente é baixa, em torno de 10 microAmpéres, devido ao fato de apenas 10 varreduras terem sido realizadas para o processo de polimerização. O estudo, nesse caso não foi de encontrar um máximo de resposta de corrente com crescimento de polímero, visto que a aplicação futura é no desenvolvimento de biossensores, mas sim, de entender o perfil eletroquímico para caracterização e comprovação da adsorção polimérica sobre EIC. O grupo de pesquisa pretende continuar a pesquisa quando a enzima colesterol oxidase comprada chegar e o peptídeo sintetizado pelo Laboratório de Genética e Biotecnologia estiver pronto para uso; assim, estudos completos de otimização dos parâmetros de polimerização (número de varreduras, concentração do monômero, velocidade de varredura, faixa de potencial e pH) deverão ser feitos visando a melhor performance de detecção da espécie desejada pelo biossensor. Os resultados da análise desse gráfico permitem dizer que um material está sendo depositado sobre a superfície de EIC com respostas eletroquímicas em região de potencial similares ao do processo de eletropolimerização (-0,2V–0,6V).

Ferricianeto de potássio é um padrão eletroquímico utilizado tanto para se avaliar qualidade do eletrodo, solução, mas também modificação de superfície (Figura 20B). Porém, o analito apresenta cargas negativas, pois é proveniente do ânion ferricianeto. A fim de interpretar as mudanças elétricas do eletrodo na presença de um polímero pela transferência eletrônica e não somente pela repulsão/atração eletrostática entre os grupos funcionais do polímero (majoritariamente ânions carboxilatos, devido ao pH da solução ser perto da neutralidade) e a solução, também foi utilizado uma sonda catiônica, azul de metileno (Figura 20C). Primeiramente, as análises em ambas as figuras (B e C) foram feitas somente utilizando soluções de KCl na região redox tanto da sonda aniônica quanto a catiônica. Pode-se observar um perfil de corrente muito baixo, principalmente na sonda aniônica, em que nem a água, nem o KCl estão contaminados a ponto de afetar as respostas eletroquímicas, nem apresentam sinais poliméricos que possam ser confundidos com a resposta das sondas. A região mais negativa (potenciais mais catódicos) para a sonda catiônica resulta em um sinal baixo de corrente, porém com alta contribuição de corrente capacitiva inerente às características do eletrodo e do baixo

potencial, região não muito utilizada para sistemas à base de carbono, onde respostas como essa podem aparecer. De qualquer forma, são respostas de baixo valor de corrente que não interferem no resultado prático das sondas como um todo.

Em ambos os voltamogramas (ferricianeto e azul de metileno) houve pouca alteração nos perfis eletroquímicos do eletrodo sem modificação com o eletrodo modificado. Um menor sinal de corrente foi obtido em ambos, mas em pequena escala. Polímeros com características passivantes, tem por propriedade, diminuir consideravelmente o sinal de corrente de ambas as sondas (FRANCO *et al.*, 2008b) por formar uma camada isolante sobre as superfícies dos eletrodos. Esse fato não ocorre para o polímero derivado do 3-AS. Ao mesmo tempo, grupos ácidos carboxílicos na forma de ânions carboxilatos, tendem a atrair eletrostaticamente cargas de sinal opostos (azul de metileno) e repelir cargas de mesmo sinal (ferricianeto de potássio). Isso resultaria em uma menor resposta de corrente para o gráfico da Figura 20B e uma maior corrente no gráfico da Figura 20C, o que não ocorreu. Desse modo, é possível dizer que o material polimérico, mesmo com poucas varreduras, apresenta um comportamento de caráter condutor sobre o eletrodo que supera, inclusive, a repulsão eletrostática entre a superfície carregada negativamente e a sonda aniônica em solução.

Caracterização do eletrodo e do polímero também podem ser realizadas através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (Figura 21).

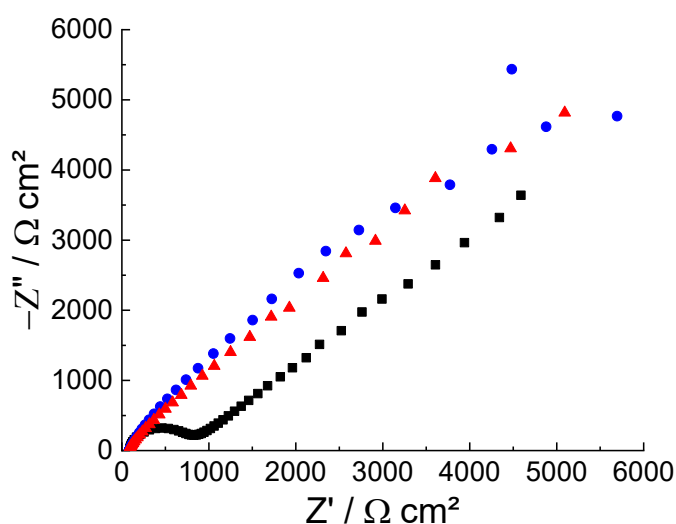


Figura 21. Diagramas de Nyquist obtidos para eletrodo sem condicionamento (quadrado preto), condicionado (círculo azul) e após eletropolimerização (triângulo vermelho) em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,1 M. Potencial de circuito aberto, $\Delta E = 10,0$ mV, faixa de frequência de 100,0 kHz à 10,0 mHz.

É possível de se observar que o condicionamento do eletrodo teve um impacto inclusive na técnica de EIE. EIC sem condicionamento apresenta um grande semicírculo com provável

resistência à transferência de carga em torno de 900 ohms. O eletrodo condicionado apresentou praticamente uma supressão do sinal de resistência do semicírculo ao ponto de não ser possível de ser observado visualmente. Isso comprova, mais uma vez, sem uma avaliação mais extensa sobre os parâmetros obtidos, que o processo de condicionamento foi efetivo para EIC. A resposta do eletrodo modificado após 10 ciclos em solução aquosa ácida do monômero apresentou o mesmo sinal do eletrodo apenas com o condicionamento, o que corrobora a resposta obtida por VC em solução de ferricianeto com valores de corrente muito similares. Infelizmente, nas medidas realizadas neste trabalho, os eletrodos não apresentaram um perfil impedimétrico adequado para gerar um ajuste “*fitting*” apropriado com o circuito de Randles, impossibilitando a obtenção de valores numéricos referentes às resistências e capacitâncias. Um trabalho extra será realizado frente a esta medida, porque a maioria das análises eletroquímicas envolvendo imunossensores e biossensores baseados em peptídeos dependem desta técnica para detecção de analitos alvo em solução. De qualquer forma, melhorias e otimizações dos sistemas só serão realizadas quando da aquisição das biomoléculas, para que todos os parâmetros possam ser avaliados em relação à performance do biossensor.

4.7 Estabilidade do EIC

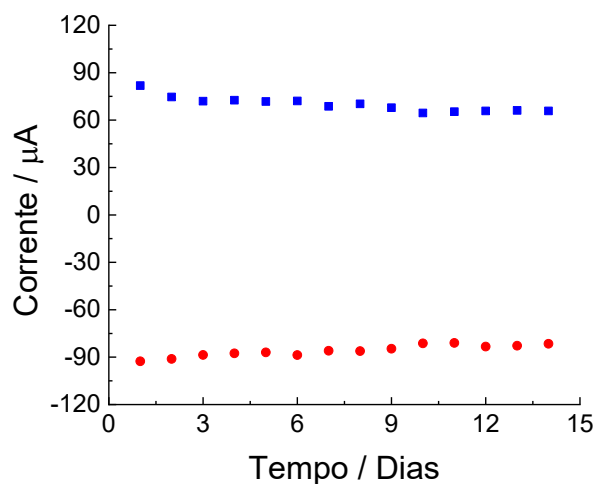


Figura 22. Estabilidade do filme polimérico formado sobre EIC (solução aquosa de 3-AS 1,0 mM em H_2SO_4 0,5 M, 10 varreduras, 50 mV s^{-1}) por tempo de armazenamento (4°C em congelador), avaliado diariamente através de VC em solução aquosa de K_3FeCN_6 5,0 mM em KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} .

A figura 22 apresenta os resultados da estabilidade do filme polimérico. Houve queda de 19,56 % do sinal de oxidação (81,80 μA para 65,80 μA) e queda de 11,94 % (em módulo) do sinal de redução (-92,60 μA para -81,54 μA), mostrando que o filme mantém cerca de 80 % de sua atividade após 14 dias de armazenamento.

4.8 Nanotubos de carbono

Os EIC foram, então, modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas através de três procedimentos diferentes: imobilizando os nanotubos sobre o eletrodo seguido de polimerização; polimerização do monômero em conjunto com os nanotubos e; polimerização seguida de imobilização dos nanotubos. Desta forma, buscamos avaliar qual a melhor alternativa para termos um material com características condutoras sobre a superfície do EIC que possa ser utilizado para a fabricação de biossensores. A Figura 23 abaixo mostra os resultados de ferricianeto de potássio após o processo de eletropolimerização:

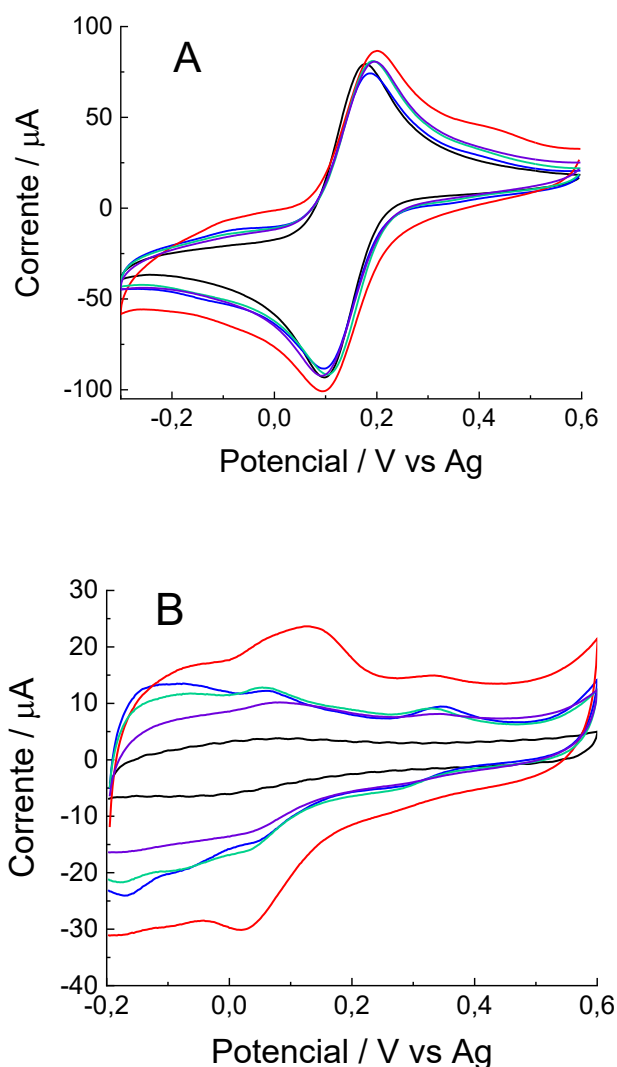


Figura 23. Voltamogramas cíclicos sobre EIC obtido em solução aquosa de (A) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM contendo KCl 0,5 M, 50 mV s^{-1} e (B) H_2SO_4 0,5 M. EIC condicionado em preto, eletrodo após polimerização em azul, eletrodo com nanotubo imobilizado seguido de eletropolimerização em vermelho (E1), eletrodo modificado em solução com o monômero e nanotubo em verde (E2), eletrodo modificado com polímero seguido de imobilização com nanotubo em roxo (E3).

Observa-se que, em ambos os gráficos A e B da Figura 23, que há pouca alteração nos valores de corrente e potencial referentes às duas soluções quando os eletrodos foram modificados com nanotubos de carbono. Porém, cabe destacar que o sistema utilizando prévia modificação do EIC com os nanotubos gerou uma maior resposta de corrente, principalmente na região redox do polímero formado. Isso pode ser interessante, do ponto de vista estratégico em aplicação, porque a presença de nanotubos sobre a superfície dos EIC aumentam a área superficial e condutividade, observados nas respostas dos sistemas acima. A estratégia de eletropolimerização em solução contendo o monômero mais o nanotubo e a estratégia de se adicionar o nanotubo sobre o polímero previamente formado não se mostraram eficientes para esse estudo. Porém a inserção desses nanomateriais sobre a superfície de EIC será trabalhada com mais afinco durante as etapas de otimização do sistema para o desenvolvimento de uma plataforma funcional com condutividade para a segunda etapa do trabalho, no desenvolvimento de sensores biológicos. A concentração de 1mg/mL do nanotubo se mostrou excessiva para o experimento após 3h de sonicação, uma vez que precipitados não dispersados foram visualizados. Propõe-se então que uma menor concentração seja empregada em experimentos futuros.

4.9 Caracterização morfológica

Os eletrodos foram analisados via microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 24). Infelizmente, para o número de varreduras realizado nos eletrodos, a técnica não foi suficiente para verificação de alterações morfológicas sobre as superfícies dos EIC. 10 varreduras, apesar de aparentemente serem efetivas eletroquimicamente na modificação dos eletrodos, não formam material suficiente a nível de análise por MEV. Todos os perfis, independente da magnificação (1000 e 10000x) ficaram extremamente semelhantes. Desta forma, após a otimização de número de varreduras frente à utilização da matriz para construção de biossensores, supondo número otimizado acima de 10 varreduras serão levados novamente à técnica além de buscar alternativas com microscopia de força atômica.

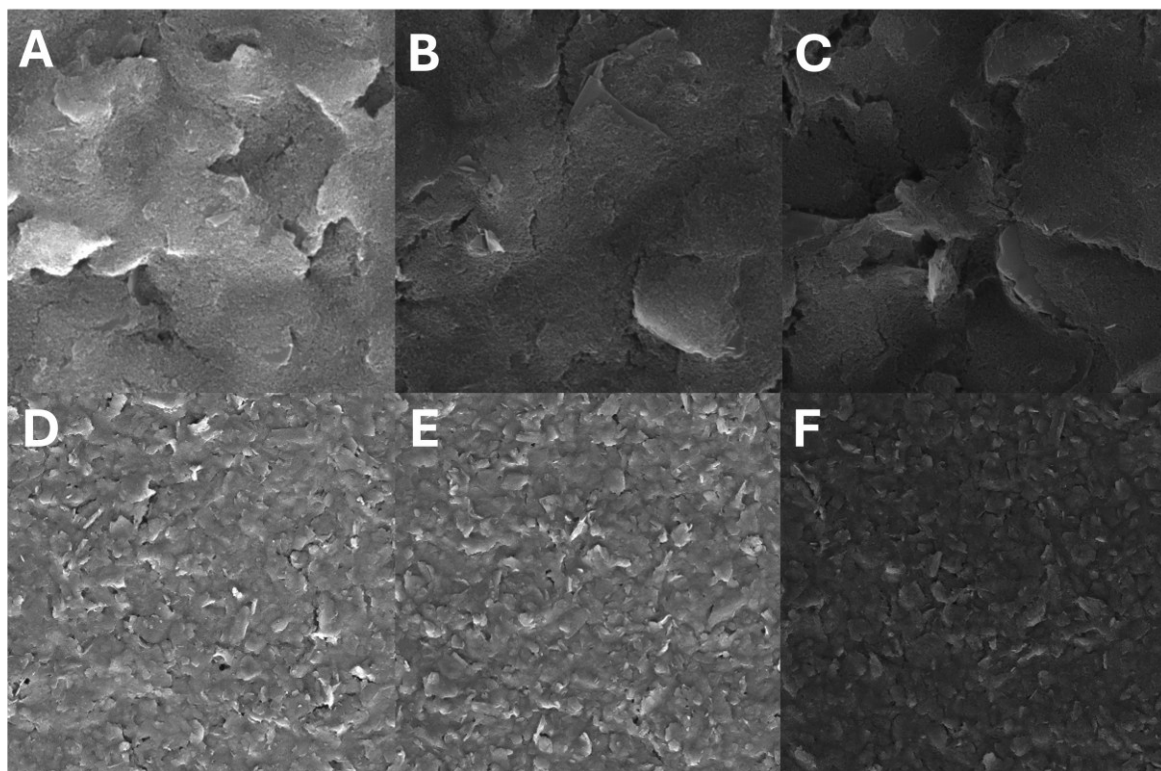


Figura 24. Micrografias obtidas para EIC sem pré-tratamento (A e D), EIC modificados com 10 varreduras em solução monomérica ácida (B e E) e EIC modificados com 10 varreduras em solução monomérica básica (C e F). Magnitude de 10000x (A, B e C) e magnitude de 1000x (D, E e F).

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho alcançou resultados significativos ao investigar a eletropolimerização do 3-AS em eletrodos de carbono impressos, revelando com clareza os fatores que influenciam a formação do polímero com características condutoras e seu comportamento eletroquímico. Os ensaios em solução de ferricianeto de potássio, realizados com diferentes velocidades de varredura, foram fundamentais para compreender a cinética do sistema e destacar a importância de um pré-tratamento para otimizar as respostas eletroquímicas.

O estudo em diferentes valores de pH trouxe evidências marcantes da natureza irreversível e adsortiva do processo, mas com certo caráter difusional em velocidades superiores a 400mV, permitindo propor um mecanismo de reação consistente para a eletropolimerização do 3-AS, fundamentado no 2-aminofenol, e compreender que o sistema de adsorção do polímero apresenta cinética lenta. Esse estudo representa um passo relevante para a

compreensão do comportamento desse monômero em sistemas desenvolvidos para a construção de biossensores.

Além disso, a incorporação de nanotubos de carbono mostrou-se altamente promissora, elevando significativamente o desempenho eletroquímico dos eletrodos e evidenciando o potencial desses nanomateriais em ampliar a área superficial e intensificar sinais. A sinergia entre o polímero derivado do 3-AS e os nanotubos de carbono reforça a perspectiva de criação de plataformas sensoriais mais eficientes e inovadoras.

Assim, os resultados não apenas confirmam a viabilidade da utilização do 3-AS como monômero na formação de filmes poliméricos com características condutoras, como também abrem caminho para futuras otimizações, especialmente no contexto da imobilização de biomoléculas. Recomenda-se, portanto, a aplicação de técnicas avançadas, como a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a Espectroscopia Raman, para elucidar de forma definitiva a estrutura do polímero formado. Esses achados destacam o enorme potencial do 3-AS como sistema para imobilização de biomoléculas para detecção do fenpropimorfe.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Fenpropimorfe**. [s.l: s.n.].

ALVES, C. C.; COELHO, M. K. L.; PEREIRA, A. C. Sensores Eletroquímicos à Base de Diferentes Materiais Voltados para a Determinação de Pesticidas. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1599–1625, 2020. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=1274&nomeArquivo=v12n6a18.pdf>.

ARYA, A.; GANGWAR, A.; KUMAR, A. Biosensors in Animal Biotechnology. *In*: **Nanotechnology in Modern Animal Biotechnology**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 75–95.

BARANWAL, J.; BARSE, B.; GATTO, G.; BRONCOVA, G.; KUMAR, A. Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9040/10/9/363>>.

BARBERO, C.; SILBER, J. J.; SERENO, L. Formation of a novel electroactive film by electropolymerization of o-aminophenol. **Electroanalytical Chemistry**, v. 263, p. 333–352, 1989.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]

BASF. **Versatilis®**. [s.l: s.n.].

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. **The Handbook of Graphene Electrochemistry**. London: Springer London, 2014.

CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 24 out. 1977. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.39.1098>>.

CLARE, L. A.; PHAM, T. D.; RAFOU, L.; BUENAVENTURA, A.; MIKHAYLOVA, V.; SMITH, D. K. The Role of H-Bonding in Non-Concerted Proton-Coupled Electron Transfer: Explaining the Voltammetry of Phenylenediamines in the Presence of Weak Bases in Acetonitrile. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2019-01, n. 36, p. 1861–1861, 1 maio 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2019-01/36/1861>>.

DONG, S.; PENG, Z. SENSORS | Chemically Modified Electrodes. *In: Encyclopedia of Analytical Science*. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 245–254.

DUBEY, R.; DUTTA, D.; SARKAR, A.; CHATTOPADHYAY, P. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 20, p. 5722–5744, 2021. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=D1NA00293G>>.

EFSA. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fenpropimorph. **EFSA Journal**, v. 6, n. 7, jul. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.2903/j.efsa.2008.144r>>.

EJIGU, A.; TEFERA, M.; GUADIE, A. Electrochemical detection of pesticides: A comprehensive review on voltammetric determination of malathion, 2,4-D, carbaryl, and glyphosate. **Electrochemistry Communications**, v. 169, p. 107839, dez. 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248124001826>>.

FANJUL-BOLADO, P.; QUEIPO, P.; LAMAS-ARDISANA, P.; COSTA-GARCÍA, A. Manufacture and evaluation of carbon nanotube modified screen-printed electrodes as electrochemical tools. **Talanta**, v. 74, n. 3, p. 427–433, 15 dez. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914007005395>>.

FOMO, G.; WARYO, T.; FELENI, U.; BAKER, P.; IWUOHA, E. Electrochemical Polymerization. *In: [s.l.: s.n.]* p. 1–28.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Fenpropimorph**. [s.l.: s.n.].

FRANCO, D. L.; AFONSO, A. S.; FERREIRA, L. F.; GONÇALVES, R. A.; BOODTS, J. F. C.; BRITO-MADURRO, A. G.; MADURRO, J. M. Electrodes modified with polyaminophenols: Immobilization of purines and pyrimidines. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 10, p. 2043–2050, 25 out. 2008a. Disponível em: <<https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.21044>>.

FRANCO, D. L.; AFONSO, A. S.; VIEIRA, S. N.; FERREIRA, L. F.; GONÇALVES, R. A.; BRITO-MADURRO, A. G.; MADURRO, J. M. Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, n. 2–3, p. 404–409, fev. 2008b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058407005044>>.

GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação

de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105–112, fev. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

GAZZATO, L.; FRASCONI, M. Carbon Nanotubes and Their Composites for Flexible Electrochemical Biosensors. **Analysis & Sensing**, v. 5, n. 1, 18 jan. 2025. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anse.202400038>>.

GONÇALVES, D.; FARIA, R. .; YONASHIRO, M.; BULHÕES, L. O. . Electrochemical oxidation of o-aminophenol in aqueous acidic medium: formation of film and soluble products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, n. 2, p. 90–99, jun. 2000. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072800001510>>.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, M. I.; GÓMEZ-MONEDERO, B.; AGRISUELAS, J.; INIESTA, J.; VALERO, E. Highly activated screen-printed carbon electrodes by electrochemical treatment with hydrogen peroxide. **Electrochemistry Communications**, v. 91, p. 36–40, jun. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248118301012>>.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, M. I.; GÓMEZ-MONEDERO, B.; AGRISUELAS, J.; INIESTA, J.; VALERO, E. Electrochemical performance of activated screen printed carbon electrodes for hydrogen peroxide and phenol derivatives sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 839, p. 75–82, abr. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665719301870>>.

GONZÁLEZ-TEJERA, M. J.; DE LA BLANCA, E. S.; CARRILLO, I. Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 5, p. 165–189, mar. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677907002706>>.

GORUP, L. F.; AMORIN, L. H.; CAMARGO, E. R.; SEQUINEL, T.; CINCOTTO, F. H.; BIASOTTO, G.; RAMESAR, N.; LA PORTA, F. de A. Methods for design and fabrication of nanosensors: the case of ZnO-based nanosensor. In: **Nanosensors for Smart Cities**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 9–30.

GROLL, A. H.; PISCITELLI, S. C.; WALSH, T. J. Clinical Pharmacology of Systemic Antifungal Agents: A Comprehensive Review of Agents in Clinical Use, Current Investigational Compounds, and Putative Targets for Antifungal Drug Development. In: [s.l.: s.n.]p. 343–500.

HANSEN, B. **Metodologia para produção de biossensores amperométricos enzimáticos utilizando polímeros condutores: caso polianilina**. 2011. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

HASSAN, M. M. A.; JADO, A. I.; ZUBAIR, M. U. Aminosalicic Acid. *In*: [s.l.: s.n.]p. 1–27.

HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T.; WEHMEYER, K. R. Editors' Choice—Review—From Polarography to Electrochemical Biosensors: The 100-Year Quest for Selectivity and Sensitivity. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 11, p. 116504, 1 nov. 2021. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ac33e3>>.

HESSELINK, P. G. M.; KERKENAAR, A.; WITHOLT, B. Inhibition of microbial cholesterol oxidases by dimethylmorpholines. **Journal of Steroid Biochemistry**, v. 35, n. 1, p. 107–113, 1990.

JIANRONG, C.; YUQING, M.; NONGYUE, H.; XIAOHUA, W.; SIJIAO, L. Nanotechnology and biosensors. **Biotechnology Advances**, v. 22, n. 7, p. 505–518, set. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S073497500400028X>>.

JIMÉNEZ-PÉREZ, R.; INIESTA, J.; BAEZA-ROMERO, M. T.; VALERO, E. On the performance of carbon-based screen-printed electrodes for (in)organic hydroperoxides sensing in rainwater. **Talanta**, v. 234, p. 122699, nov. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914021006202>>.

KISSINGER, P.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. [s.l.] CRC Press, 1996. 1008 p.

KOUR, R.; ARYA, S.; YOUNG, S.-J.; GUPTA, V.; BANDHORIA, P.; KHOSLA, A. Review—Recent Advances in Carbon Nanomaterials as Electrochemical Biosensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037555, 1 fev. 2020. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab6bc4>>.

KOŽEJOVÁ, M.; HLOŽNÁ, D.; HUA LIU, Y.; RÁCZOVÁ, K.; ČIŽMÁR, E.; ORENDÁČ, M.; KOMANICKÝ, V. Growth of Pt-Ni Nanoparticles of Different Composition using Electrodeposition and Characterization of Their Magnetic Properties. **Acta Physica Polonica A**, v. 131, n. 4, p. 839–841, abr. 2017. Disponível em: <<http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/131/a131z4p075.pdf>>.

KUNIMURA, S.; OHSAKA, T.; OYAMA, N. Preparation of Thin Polymeric Films on Electrode Surfaces by Electropolymerization of o-Aminophenol. **Macromolecules**, v. 21, 1988.

LAMAOU, A.; GARCÍA-GUZMÁN, J. J.; AMINE, A.; PALACIOS-SANTANDER, J. M.; CUBILLANA-AGUILERA, L. Synthesis techniques of molecularly imprinted polymer

composites. *In: Molecularly Imprinted Polymer Composites*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 49–91.

LAVIRON, E. Voltammetric methods for the study of adsorbed species. **Electroanalytical Chemistry**, v. 12, p. 53–234, 1982.

LAVIRON, E.; ROULLIER, L.; DEGRAND, C. A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. **Electroanalytical Chemistry**, v. 112, p. 11–23, 1980.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [s.l.] CRC Press, 2005.

LOUHICHI, B.; BENSALASH, N.; GADRI, A. Electrochemical Oxidation of Benzoic Acid Derivatives on Boron Doped Diamond: Voltammetric Study and Galvanostatic Electrolyses. **Chemical Engineering & Technology**, v. 29, n. 8, p. 944–950, ago. 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.200500342>>.

LUCAS, J. A.; HAWKINS, N. J.; FRAAIJE, B. A. The Evolution of Fungicide Resistance. *In: [s.l.: s.n.]* p. 29–92.

LUONG, J. H. T.; NARAYAN, T.; SOLANKI, S.; MALHOTRA, B. D. Recent Advances of Conducting Polymers and Their Composites for Electrochemical Biosensing Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 11, n. 4, p. 71, 25 set. 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4983/11/4/71>>.

LUPETTI, A.; DANESI, R.; CAMPA, M.; TACCA, M. Del; KELLY, S. Molecular basis of resistance to azole antifungals. **Trends in Molecular Medicine**, v. 8, n. 2, p. 76–81, 2002.

MABBOTT, G. **Electroanalytical Chemistry**. [s.l.] Wiley, 2020.

MAIA, D. J.; DE PAOLI, M.-A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. das. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, abr. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000200011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

MAJI, B.; BARIK, B.; DASH, P. Methods for design and fabrication of nanosensors. *In: Nanosensors for Smart Manufacturing*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 3–18.

MAZURYK, J.; SHARMA, P. S.; KUTNER, W. Molecularly imprinted polymer composites

in drug delivery. *In: Molecularly Imprinted Polymer Composites*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 173–226.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MESKHER, H.; RAGDI, T.; THAKUR, A. K.; HA, S.; KHELFAOUI, I.; SATHYAMURTHY, R.; SHARSHIR, S. W.; PANDEY, A. K.; SAIDUR, R.; SINGH, P.; SHARIFIAN JAZI, F.; LYNCH, I. A Review on CNTs-Based Electrochemical Sensors and Biosensors: Unique Properties and Potential Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2398–2421, 2 out. 2024. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408347.2023.2171277>>.

MORADI, M.; RAHIMPOUR, E.; HEMMATI, S.; KUENTZ, M.; MARTINEZ, F.; JOUYBAN, A. Solubility of 3-aminosalicylic acid in ethanol + water mixtures at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 114310, nov. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220352417>>.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. **Electroanalytical Chemistry**, v. 13, p. 191–368, 1982.

NIKOLELI, G.-P.; SIONTOROU, C. G.; NIKOLELIS, D. P.; KARAPETIS, S.; BRATAKOU, S. Prototype Biosensing Devices. *In: Nanotechnology and Biosensors*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–28.

Chemicalize. Disponível em: <<https://chemicalize.com/welcome>>. Acesso em: 25 ago. 2025.

SALAVAGIONE, H. J.; ARIAS, J.; GARCÉS, P.; MORALLÓN, E.; BARBERO, C.; VÁZQUEZ, J. L. Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminophenols on platinum electrode in acid medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, n. 2, p. 375–383, abr. 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072803006922>>.

SALOMÃO, P. E. A. Produção e Aplicação de Biossensores: Uma Breve Revisão. **Research, Society and Development**, v. 7, p. 1–11, 2018.

SBI Fungicides. Disponível em: <<https://www.frac.info/frac-teams/working-groups/sbi->

fungicidas>. Acesso em: 25 ago. 2025.

SCHOLZ, F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **ChemTexts**, v. 1, n. 4, p. 17, 9 dez. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s40828-015-0016-y>>.

SELVA, T. M. G. **Métodos eletroanalíticos visando análises qualitativa e quantitativa de pesticidas usando eletrodo de diamante dopado com boro visando análises qualitativa e quantitativas**. 2017. Universidade de São Paulo, 2017.

SHAHID, A.; NAZIR, F.; KHAN, M. J.; SABAHAAT, S.; NAEEM, A. A concise overview of advancements in ultrasensitive biosensor development. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, 28 nov. 2023. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2023.1288049/full>>.

SHEIKHI-SOVARI, A.; JOUYBAN, A.; MARTINEZ, F.; HEMMATI, S.; RAHIMPOUR, E. Solubility of 3-aminosalicylic acid in 1-propanol + water mixtures at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115095, mar. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220373372>>.

SILVA, C. C. G.; DE SOUZA, D. Polished silver solid amalgam electrode and cationic surfactant as tool in electroanalytical determination of methomyl pesticide. **Talanta**, v. 189, p. 389–396, nov. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018307380>>.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. [s.l.] Cengage Learning, 2013. 1072 p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. [s.l.] Wiley, 2011.

SONG, S.; WANG, L.; LI, J.; FAN, C.; ZHAO, J. Aptamer-based biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 108–117, fev. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993607002658>>.

STAN, D.; MIRICA, A.-C.; IOSUB, R.; STAN, D.; MINCU, N. B.; GHEORGHE, M.; AVRAM, M.; ADIACONITA, B.; CRACIUN, G.; BOCANCIA MATEESCU, A. L. What Is the Optimal Method for Cleaning Screen-Printed Electrodes? **Processes**, v. 10, n. 4, p. 723, 8 abr. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9717/10/4/723>>.

STÉFANNE E SILVA, T.; SOARES, I. P.; GONÇALVES LACERDA, L. R.; REIS CORDEIRO, T. A.; FERREIRA, L. F.; FRANCO, D. L. Electrochemical modification of

electrodes with polymers derived from of hydroxybenzoic acid isomers: Optimized platforms for an alkaline phosphatase biosensor for pesticide detection. **Materials Chemistry and Physics**, v. 252, p. 123221, set. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058420305927>>.

TKACH, V. V.; VASYL', V. '. A investigação matemática do desempenho de biossensores eletroquímicos enzimáticos baseados nos polímeros condutores. **Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm**, v. 41, n. 2, p. 203–216, 2012. Disponível em: <www.farmacia.unal.edu.co>.

TRACHIOTI, M. G.; LAZANAS, A. C.; PRODRONIDIS, M. I. Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes. **Microchimica Acta**, v. 190, n. 7, p. 251, 7 jul. 2023. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s00604-023-05832-w>>.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. [s.l.] Wiley, 2006.

WANG, J.; TIAN, B.; NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 23, p. 3459–3465, jul. 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468698000929>>.

ZHANG, A. Q.; CUI, C. Q.; CHEN, Y. Z.; LEE, J. Y. Synthesis and electrochromic properties of poly-o-aminophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 373, n. 1–2, p. 115–121, ago. 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072894033293>>.

ZHANG, X.; GUO, Q.; CUI, D. Recent Advances in Nanotechnology Applied to Biosensors. **Sensors**, v. 9, n. 2, p. 1033–1053, 17 fev. 2009. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/9/2/1033>>.