



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
CENTRO TECNOLÓGICO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Gabriele Smanhotto Malvessi

Desenvolvimento de tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono e construção de eletrodos impressos descartáveis para análise simultânea de bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol em águas

Blumenau

2022

Gabriele Smanhotto Malvessi

Desenvolvimento de tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono e construção de eletrodos impressos descartáveis para análise simultânea de bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol em águas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientadora: Profa. Dra. Daniela Brondani

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Malvessi, Gabriele Smanhotto

Desenvolvimento de tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono e construção de eletrodos impressos descartáveis para análise simultânea de bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol em águas / Gabriele Smanhotto Malvessi ; orientador, Daniela Brondani, 2022.

98 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Eletrodos impressos. 3. Nanomateriais de carbono. 4. Sensores eletroquímicos. 5. Poluentes ambientais. I. Brondani, Daniela. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. III. Título.

Gabriele Smanhotto Malvessi

Desenvolvimento de tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono e construção de eletrodos impressos descartáveis para análise simultânea de bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol em águas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva
Universidade Regional de Blumenau

Prof.^a Dr.^a Iolanda da Cruz Vieira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Daniela Brondani
Orientador(a)

Blumenau, 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, meus exemplos de vida, Anor e Fabiana, pelo carinho, amor, confiança e conforto;

À minha orientadora professora Dr.^a Daniela Brondani pela orientação e amizade durante estes 8 anos, desde a iniciação científica até o mestrado, por ser paciente, pela ajuda financeira, pelo incentivo e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho;

À minha irmã Daniele pela parceria e constante ajuda durante todos esses anos que estive sempre ao meu lado, até nos momentos mais difíceis;

Aos meus nonos Neoclides e Nadir pelo constante apoio e incentivo, e à minha nona Aldina, que não está mais entre nós, sua lembrança me inspira e me faz persistir, sinto muita saudade;

Aos professores da banca examinadora da defesa desta dissertação, Prof.^a Dr.^a Iolanda da Cruz Vieira, Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva e Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior, pela disponibilidade em contribuir nesse momento importante;

À banca de qualificação, Profa. Dra. Cláudia Merlini, Prof. Dr. Eduardo Guilherme Cividini Neiva e Prof. Dr. José Wilmo da Cruz Júnior, por todas as contribuições e sugestões para aperfeiçoar esse projeto;

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de fomento e apoio financeiro para esta pesquisa;

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial o campus Blumenau, e a todos os professores, especialmente àqueles que contribuíram para minha formação e realização deste trabalho;

Ao Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Sensores (LAEES) pelo espaço e materiais cedidos para a realização deste trabalho;

Aos meus amigos, colegas, ex-colegas, técnicos e servidores pelo incentivo na conclusão deste trabalho. Em especial a Thaynara, amiga e companheira de laboratório, que não mediu esforços para auxiliar na execução de vários experimentos deste trabalho e pelas infundáveis discussões. E as minhas amigas Allana, Aline, Eduarda, Prófe Fernanda, Gabriela, Thaina, Morgana, Pâmela e Raquel, agradeço por todas as conversas de todos os assuntos possíveis, risadas, companhias e pelo constante incentivo para a conclusão desse trabalho;

A todas as demais pessoas que direta ou indiretamente possibilitaram a realização deste trabalho.

"Mesmo que um de nós não possa fazer muito, cada um talvez possa pegar um pouco de sabedoria, ainda que modesto e insuficiente, mas que pode despertar o sonho do homem [e da mulher] de alcançar a verdade. Por meio dessas pequenas luzes em nossas trevas, é que veremos pouco a pouco os esboços desse grande projeto que dá forma ao universo. E eu estou entre aqueles que pensam que por este motivo, a ciência tem grande beleza e com sua grande força espiritual limpará um dia este mundo de seus males, sua ignorância, pobreza, doenças, guerras e mágoas. Procurem a clara luz da verdade. Procurem estradas novas desconhecidas, mesmo quando a visão dos homens [e das mulheres] alcançar mais longe que agora. A maravilha divina nunca nos falhará. Cada época tem seus próprios sonhos. Deixe então os sonhos de ontem para trás [ou não]. Você, tome a tocha do conhecimento e construa o palácio do futuro."

(Marie Curie, 1911)

RESUMO

Os sensores eletroquímicos impressos têm recebido grande atenção nas últimas décadas por apresentarem características atrativas, tais como facilidade de uso, portabilidade, elevada seletividade e sensibilidade, resultados rápidos, redução do volume de amostra, relativo baixo custo e podem também ser descartáveis. Estes dispositivos impressos vêm sendo construídos e/ou modificados com diferentes nanomateriais para a melhoria de seus desempenhos em aplicações de sensoriamento. Neste contexto, foi proposto desenvolver sensores impressos produzidos em laboratório utilizando tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono para a aplicação na detecção de poluentes ambientais. Para isso, empregou-se a técnica de serigrafia na construção de eletrodos impressos, com 2 tipos de arquitetura (*design*): SPE (*Screen Printed Electrode*) e SPETA (*Screen Printed Electrode Type Alligator*). Para a construção dos eletrodos, foram testadas 40 composições de tintas condutoras produzidas em laboratório, variando os constituintes da formulação, a porcentagem do material condutor e do material polimérico e a adição de solvente. Inicialmente, as tintas condutoras foram avaliadas usando o par redox ferrocianeto/ferricianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$), e as tintas mais promissoras foram selecionadas para caracterização e avaliação do desempenho analítico usando compostos fenólicos de interesse ambiental. As análises de caracterização dos eletrodos impressos produzidos com as tintas selecionadas foram realizadas por técnicas voltamétricas, espectroscopia de impedância eletroquímica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. A partir da avaliação das respostas voltamétricas para compostos fenólicos tóxicos, os melhores resultados foram obtidos com a tinta T26, composta por nanografite em pó, nanoplaquetas de grafeno e verniz vitral (nas proporções 40:10:50% em massa). Foram realizados estudos de otimização das condições experimentais (eletrólito suporte e parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada) para a detecção dos analitos bisfenol A (BPA), catecol (CC) e 4-nitrofenol (4-NP). Sob condições otimizadas, foram construídas as curvas de calibração (de forma individual e simultânea), a partir das quais os intervalos de resposta linear obtidos para BPA, CC e 4-NP foram 2,5–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 10–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, com limites de detecção (LOD) de 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 6,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 2,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os sensores produzidos com a tinta selecionada (T26) foram avaliados em relação ao seu desempenho analítico, incluindo estabilidade, reprodutibilidade e potenciais interferentes. Por fim, os sensores propostos foram aplicados na análise de amostras de águas fortificadas com poluentes fenólicos, apresentando erro relativo aceitável (não superior a 10,0%).

Palavras-chaves: Eletrodos impressos; Nanomateriais de carbono; Sensores eletroquímicos; Poluentes ambientais.

ABSTRACT

Screen-printed electrochemical sensors have received great attention in recent decades because of their attractive features, such as easy to use, portable, high selectivity and sensitivity, fast results, reduced sample volume, relatively low cost, and they can also be disposable. These printed devices have been built and/or modified with different nanomaterials to improve their performance in sensing applications. In this context, it was proposed to develop screen-printed sensors produced in the laboratory using conductive inks based on carbon nanomaterials for application in the detection of environmental pollutants. For this, the silk-screen technique was used in the construction of electrochemical sensors, with 2 types of design: SPE (Screen-Printed Electrode) and SPETA (Screen-Printed Electrode Type Alligator. For the construction of the electrodes, 40 compositions of homemade inks were tested, varying the constituents of the formulation, the percentage of conductive material and polymeric material, and the addition of solvent. Initially, the conductive inks were evaluated using the ferrocyanide-ferricyanide redox couple ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$), and the most promising inks were selected for characterization and analytical performance evaluation using phenolic compounds of environmental interest. The characterization analysis of the screen-printed electrodes produced with the selected inks were carried out by voltammetric techniques, electrochemical impedance spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. From the evaluation of the voltammetric response to toxic phenolic compounds, the best results were obtained with the T26 ink, composed of powder nanographite, graphene nanoplatelets and glass varnish (40:10:50 wt%). Studies were carried out to optimize the experimental conditions (supporting electrolyte and square wave voltammetry parameters) for the detection of bisphenol A (BPA), catechol (CC) and 4-nitrophenol (4-NP). Under optimal conditions, calibration curves were constructed (individually and simultaneously), from which linear response ranges for BPA, CC and 4-NP were 2,5–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 10–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10–200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, with limits of detection (LOD) of 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 6,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 2,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Sensors produced with the selected conductive ink (T26) were evaluated for their analytical performance, including stability, reproducibility and potential interference. Finally, the proposed sensors were applied in the analysis of water samples fortified with phenolic pollutants, presenting an acceptable relative error (not greater than 10.0%).

Keywords: Screen-Printed electrodes, Carbon nanomaterials, Electrochemical sensors, Environmental pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações elencadas pela base de dados <i>Web of Science</i> para os termos “ <i>screen-printed electrodes and electrochemical</i> ” no período de 1993 a 2022*, divididas por quinquênios, baseado em pesquisa realizada em 15/06/2022. (*ano 2022 incompleto).	19
Figura 2 – Esquema da estrutura e princípio operacional de um sensor/biossensor eletroquímico.	22
Figura 3 – Representação esquemática de (A) um eletrodo impresso (<i>screen-printed electrode</i> - SPE) e (B) um sistema eletroquímico convencional de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo).	23
Figura 4 – Representação das etapas de preparação de (A) estêncis (tela de malha) e (B) moldes adesivos vazados para produção de eletrodos impressos.	25
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura do grafite.	28
Figura 6 – Representação de dois tipos de estratégia de modificação de um SPE: (a) adição do modificador na tinta que será usada na fabricação do eletrodo e (b) formação de filme do modificador sobre a superfície do SPE (por <i>drop-casting</i> , por exemplo).	29
Figura 7 – Alótropos de carbono de acordo com sua dimensionalidade.	30
Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de grafeno e grafites e seus derivados, classificados quanto ao número de camadas e espessura máxima.	31
Figura 9 – Representação gráfica de algumas aplicações de (bio)sensores eletroquímicos para as áreas da saúde, ambiental e de alimentos.	32
Figura 10 – Estruturas químicas dos poluentes fenólicos investigados: bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol.	34
Figura 11 – Representações esquemáticas de: (a) um sistema impresso com arranjo de 3 eletrodos; moldes das máscaras empregadas na produção dos eletrodos impressos do tipo (b) SPE, (c) SPE com uma fração do caminho elétrico mais largo e (d) SPETA, com WE de diferentes diâmetros.	39
Figura 12 – Representação das etapas de produção dos eletrodos impressos pela técnica de serigrafia. ETAPA 1 - Deposição das máscaras na superfície do substrato; ETAPA 2 - Deposição da tinta condutora sobre cada máscara; ETAPA 3 - Distribuição da tinta condutora ao longo da máscara vazada com auxílio de uma espátula; ETAPA 4 - Remoção das máscaras; ETAPA 5 - Secagem completa da superfície.	42
Figura 13 – Representações esquemáticas dos (A) adesivos isolantes: (a) modelo compacto (b) modelo com base na literatura, e (B) eletrodos impressos com os respectivos adesivos.	42
Figura 14 – Representação esquemática dos modelos de eletrodos desenvolvidos e imagens fotográficas das máscaras vazadas e dos eletrodos impressos: (a) SPE, (b) SPE com uma fração do caminho elétrico mais largo e (c) SPETA, com a variação da área do WE.	49
Figura 15 – Imagens dos sensores com diferentes materiais isolantes. A) esmalte de unhas e B) adesivos isolantes: (a) modelo compacto (b) modelo baseado na literatura.	49
Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes modelos de eletrodos impressos: (a) SPETA e (b) SPE, em KCl 0,3 mol L ⁻¹ contendo [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ , v = 100	

mV s ⁻¹ . Eletrodos produzidos com tinta T9 (40% Grafite Asbury e 60% verniz vitral, em massa). Inserido: Imagens dos dois modelos de eletrodos impressos investigados.	50
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos impressos SPETA produzidos com WE de diferentes diâmetros: (a) 3 mm e (b) 4 mm, em KCl 0,3 mol L ⁻¹ contendo [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ , v = 100 mV s ⁻¹ . Eletrodos produzidos com tinta T9 (40% Grafite Asbury e 60% verniz vitral, em massa). Inserido: Imagens dos eletrodos impressos investigados.	52
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹ , empregando SPE produzidos com tintas à base de diferentes materiais poliméricos: T8 (50% grafite Asbury + 50% esmalte Drica); T13 (50% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T15 (40% grafite Asbury + 60% cola de tecido); T40 (50% grafite Asbury + 50% esmalte Risqué) e T43 (50% grafite Asbury + 50% cola para EVA).	53
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹ , empregando SPE produzidos com tintas de carbono à base de verniz vitral com a adição de diferentes aditivos: T13 (50% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T21 (50% grafite Asbury + 2% carboximetilcelulose + 48% verniz vitral); T22 (50% grafite Asbury + 2% propilenoglicol + 48 % verniz vitral); T23 (50% grafite Asbury + 2% polietilenoimina + 48% verniz vitral), T24 (50% grafite Asbury + 1% SPAN 80 + 49% verniz vitral).	54
Figura 20 – Estudo de variação mássica de verniz vitral e material condutor. As porcentagens testadas foram de 30% (T20), 40% (T9), 50% (T13), 60% (T18) e 70% (T19) de verniz vitral, em massa. Correntes de pico obtidas em uma solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹	55
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹ , empregando (a) SPE comercial (DropSens) e SPE produzidos com tintas condutoras à base de diferentes materiais carbonáceos: (b) grafite Asbury (T13), (c) GNP (T30) e (d) grafite Fisher (T31).	56
Figura 22 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 materiais condutores (grafite Fisher e GNP), nas seguintes composições: 5% GNP e 45% grafite Fisher (T32), 10% GNP e 40% grafite Fisher (T33), 20% GNP e 30% grafite Fisher (T34); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo. Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹	57
Figura 23 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 grafites em pó (Fisher e Asbury), nas seguintes composições: 10% Asbury e 40% Fisher (T37), 20% Asbury e 30% Fisher (T38), 30% Asbury e 20% Fisher (T39); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo. Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹	58
Figura 24 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 materiais condutores (GNP e grafite Asbury), nas seguintes composições: 5% GNP e 45% grafite Asbury (T25), 10% GNP e 40% grafite Asbury (T26), 20% GNP e 30% grafite Asbury (T27), 30% GNP e 20% grafite Asbury (T28), 40% GNP e 10% grafite Asbury (T29); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo (T13 e T30). Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 5,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ em KCl (0,3 mol L ⁻¹), v = 100 mV s ⁻¹	60
Figura 25 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos em solução equimolar de CC e BPA (1,0×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) em tampão fosfato pH 3,0 (0,2 mol L ⁻¹),	

empregando eletrodos impressos com diferentes materiais como eletrodos de pseudo-referência: (a) tinta de grafite (tinta T26), (b) tinta de prata, (c) tinta de prata mais uma camada de AgCl por cima e (d) tinta de prata misturada com precipitados de AgCl. (B) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , empregando: (a) eletrodo impresso com pseudo-RE de grafite (tinta T26) e (b) eletrodo impresso comercial com RE de prata (DropSens)..... 61

Figura 26 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), em tampão fosfato pH 3,0 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), amplitude de 80 mV, incremento de 8 mV e frequência de 100 Hz, obtidos utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas selecionadas: a) T34 (20% GNP + 30% grafite Fisher + 50 % verniz vitral); b) T30 (50 % GNP + 50% verniz vitral); c) T31 (50 % grafite Fisher + 50 % verniz vitral); d) T13 (50 % grafite Asbury + 50 % verniz vitral) e e) T26 (10 % GNP + 40% grafite Asbury + 50% verniz vitral). (B) Gráfico das correntes de pico resultantes para cada tinta avaliada na detecção de CC e BPA (média \pm desvio padrão, $n=3$)..... 63

Figura 27 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), em tampão fosfato pH 3,0 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), amplitude de 80 mV, incremento de 8 mV e frequência de 100 Hz, obtidos utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas a) T25 (5% GNP), b) T26 (10% GNP) e c) T27 (20% GNP). (B) Gráfico das correntes de pico resultantes para cada tinta avaliada na detecção de CC e BPA (média \pm desvio padrão, $n=3$). 64

Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas das tintas T13, T26, T30 e T31 impressas sobre filme de PVC, em diferentes ampliações..... 66

Figura 29 – Espectros de FTIR do verniz vitral, tinta condutora (T26) e grafite em pó. 67

Figura 30 – Representação da estrutura molecular de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo..... 67

Figura 31 – (A) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e (B) Diagramas de Nyquist em OCP, 10 mV de amplitude e faixa de frequência de 0,1–100.000 Hz, obtidos com os eletrodos impressos selecionados (T13, T26, T30 e T31) e solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido (parte superior): Representação do circuito equivalente de Randles, onde R_{ct} : resistência à transferência de carga, C_d : capacitância da dupla camada elétrica, R_s : resistência da solução eletrolítica e Z_w : impedância de Warburg..... 69

Figura 32 – (A) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e (B) Diagramas de Nyquist em OCP, 10 mV de amplitude e faixa de frequência de 0,1–100.000 Hz, obtidos com: a) eletrodo impresso produzido com a tinta T26 e b) eletrodo comercial (DropSens) em solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido: Circuito de Randles proposto. 70

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 50, 75, 100 e 150 mV s^{-1}), empregando os eletrodos impressos produzidos com as tintas selecionadas: (A1) T13, (B1) T26, (C1) T30 e (D1) T31. Gráfico de corrente de pico *versus* raiz quadrada da velocidade referente aos voltamogramas obtidos com os eletrodos impressos com as tintas (A2) T13, (B2) T26, (C2) T30 e (D2) T31. Inseridas: equações das retas. 71

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de (A1) CC $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (B1) BPA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (C1) 4-NP $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0), em diferentes velocidades de varredura (10 a 150 mV s^{-1}), empregando os SPE produzidos com a tinta T26.

Gráficos de $\log i_{pa}$ versus $\log v$ referente aos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades com os analitos: (A2) CC, (B2) BPA e (C2) 4-NP. Inseridas: equações das retas.....	73
Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de (A) CC $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (B) BPA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (C) 4-NP $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0), em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , empregando os SPE produzidos com a tinta T26.	75
Figura 36 – Resultados da otimização dos parâmetros de SWV, obtidos com eletrodo impresso SPE (tinta T26) em solução equimolar de CC e BPA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0). (A) Estudo da frequência; (B) Estudo da amplitude; (C) Estudo do incremento.	76
Figura 37 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando os eletrodos SPE (tinta T26) para solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em soluções tampão com diferentes valores de pH (3,0 a 10,0). (B) Gráfico de correntes e potenciais de pico para os analitos CC e BPA, em função da variação do pH.	77
Figura 38 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos para o estudo de reprodutibilidade, empregando 10 eletrodos SPE (tinta T26), em solução equimolar de BPA e CC ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato (pH 3,0; $0,2 \text{ mol L}^{-1}$).....	78
Figura 39 – Respostas relativas obtidas por SWV com SPE em BPA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), dentro em um período de 70 dias.	79
Figura 40 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos durante o estudo de interferentes para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), (A) na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente HQ (voltamograma verde), e (B) na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente EE2 (voltamograma verde).	80
Figura 41 – Respostas relativas do sensor para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), na ausência e na presença de potenciais interferentes. Razão molar (BPA/CC:interferente) testada: ibuprofeno (1:1), glicose (1:10), 4-nitrofenol (1:2) e resorcinol (1:1).....	81
Figura 42 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos durante a estudo de interferente para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente 4-NP (voltamograma verde).....	82
Figura 43 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos com o sensor proposto para as soluções de BPA em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170,0; 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e CC em concentração fixa ($50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o BP. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).....	83
Figura 44 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos com o sensor proposto para as soluções de CC em diferentes concentrações (10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e BPA em concentração fixa ($50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o CC. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).....	83
Figura 45 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com <i>baseline</i>) obtidos com o sensor proposto para as soluções de 4-NP em diferentes concentrações (10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e BPA e CC em concentração fixa ($50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o 4-NP. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).....	84

Figura 46 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos com o sensor proposto para as soluções de CC, BPA e 4-NP em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. Curvas de calibração para (B) CC, (C) BPA e (D) 4-NP. 85

Figura 47 – Representação esquemática do procedimento de aplicação de amostra e eletrólito em uma determinação simulação para análise *in loco* de águas naturais. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das tintas condutoras preparadas: porcentagem mássica dos materiais utilizados (condutor e aglutinante) e solvente.	40
Tabela 2 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 16), empregando-se dois modelos de eletrodo impresso: SPETA e SPE.	51
Tabela 3 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 17), empregando-se eletrodos impressos SPETA com WE de diferentes diâmetros.....	52
Tabela 4 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 21), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T30 e T31 e SPE comercial (DropSens).....	56
Tabela 5 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 22), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T31, T32, T33, T34 e T30.....	58
Tabela 6 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 23), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T31, T37, T38, T39 e T13.....	59
Tabela 7 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 24), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T25, T26, T27, T28, T29 e T30.	60
Tabela 8 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0 (Figura 26), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T26, T30, T31 e T34.	63
Tabela 9 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0 (Figura 27), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T25, T26 e T27.	64
Tabela 10 – Valores obtidos nos estudos de caracterização eletroquímica dos eletrodos impressos com as tintas selecionadas (T13, T26, T30 e T31) e um eletrodo comercial (DropSens, ref. 110): correntes de pico anódico e catódico (i_{pa} e i_{pc}), separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e resistência à transferência de carga (R_{ct}).....	69
Tabela 11 – Efeito da presença de potenciais interferentes sobre as respostas do sensor para uma solução contendo BPA e CC (ambos na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), expresso em erro relativo percentual (E_R , %).	80
Tabela 12 – Parâmetros analíticos para determinação individual e simultânea de CC, BPA e 4-NP.	86
Tabela 13 – Comparação de desempenho do sensor proposto com outros sensores relatados na literatura para determinação de CC, BPA e 4-NP.	87
Tabela 14 – Resultados das análises de quantificação de CC e BPA em amostras de águas fortificadas, empregando o sensor proposto.	88
Tabela 15 – Relação de materiais utilizados na produção de eletrodos impressos com a tinta T26 e seus respectivos custos aproximados (em reais).	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Bisfenol A (do inglês, <i>bisphenol A</i>)
CC	Catecol (do inglês, <i>catechol</i>)
CE	Contra eletrodo (do inglês, <i>counter electrode</i>)
CV	Voltametria cíclica (do inglês, <i>cyclic voltammetry</i>)
E	Potencial
ΔE_p	Separação dos potenciais de pico de oxidação e redução
E_p	Potencial de pico
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
$E_R(\%)$	Erro relativo
ATR-FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (do inglês, <i>attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GNP	Nanoplaquetas de grafeno/grafite (do inglês, <i>graphene/graphite nanoplatelets</i>)
i	Corrente
i_p	Corrente de pico
i_{p_a}	Corrente de pico anódica
i_{p_c}	Corrente de pico catódica
LOD	Limite de detecção (do inglês, <i>limit of detection</i>)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês, <i>limit of quantification</i>)
4-NP	4-Nitrofenol (do inglês, <i>4-nitrophenol</i>)
POC	Ponto de atendimento (do inglês, <i>point-of-care</i>)
R_{ct}	Resistência à transferência de carga (do inglês, <i>charge-transfer resistance</i>)
RE	Eletrodo de referência (do inglês, <i>reference electrode</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês, <i>relative standard deviation</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, <i>scanning electron microscopy</i>)
SPE	Eletrodo impresso (do inglês, <i>screen-printed electrode</i>)
SPETA	Eletrodo impresso tipo jacaré (do inglês, <i>screen-printed electrode type alligator</i>)
SWV	Voltametria de onda quadrada (do inglês, <i>square wave voltammetry</i>)
WE	Eletrodo de trabalho (do inglês, <i>working electrode</i>)
v	Velocidade de varredura de potencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	20
1.1.1	Objetivo geral.....	20
1.1.2	Objetivos específicos.....	20
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	SENSORES E BIOSSENSORES ELETROQUÍMICOS.....	21
2.1.1	Construção de eletrodos impressos	23
<i>2.1.1.1</i>	<i>Serigrafia.....</i>	<i>24</i>
2.1.2	Tintas condutoras à base de carbono.....	26
2.1.3	Modificadores.....	28
<i>2.1.3.1</i>	<i>Nanomateriais de carbono</i>	<i>30</i>
2.1.4	Aplicações de sensores eletroquímicos.....	32
<i>2.1.4.1</i>	<i>Monitoramento de poluentes fenólicos em águas.....</i>	<i>33</i>
<i>2.1.4.2</i>	<i>Detecção eletroquímica de poluentes fenólicos</i>	<i>35</i>
3	METODOLOGIA.....	37
3.1	REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS	37
3.2	EQUIPAMENTOS	38
3.3	DESENVOLVIMENTO DOS ELETRODOS IMPRESSOS	38
3.3.1	Criação das máscaras.....	38
3.3.2	Produção de tintas condutoras de carbono	39
3.3.3	Construção dos eletrodos impressos	41
3.3.4	Avaliação e seleção das tintas condutoras	42
3.4	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	43
3.5	CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS IMPRESSOS.....	43
3.5.1	Voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	44
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	44
3.5.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR-FTIR).....	44
3.6	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS	44
3.6.1	Otimização dos parâmetros da técnica de SWV.....	44
3.6.2	Estudo do efeito da variação do pH	45
3.7	ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE	45

3.8	ESTUDO DE POTENCIAIS INTERFERENTES	46
3.9	DESEMPENHO ANALÍTICO DO SENSOR	46
3.9.1	Construção de curvas de calibração para análise de BPA, CC e 4-NP	46
3.9.2	Aplicação na análise de águas.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	PRODUÇÃO DAS MÁSCARAS E OTIMIZAÇÃO DOS ELETRODOS	48
4.2	AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DAS TINTAS CONDUTORAS	52
4.2.1	Avaliação visual e eletroquímica das tintas condutoras.....	52
4.2.2	Avaliação de diferentes materiais como eletrodos de pseudo-referência	61
4.2.3	Avaliação das tintas condutoras mais promissoras para detecção de poluentes fenólicos.....	62
4.3	CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS IMPRESSOS.....	65
4.3.1	Caracterização morfológica.....	65
4.3.2	Caracterização por FTIR-ATR.....	66
4.3.3	Caracterização eletroquímica.....	68
4.3.4	Comportamento eletroquímico dos analitos BPA, CC e 4-NP	72
4.4	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA E PH DA SOLUÇÃO TAMPÃO	76
4.5	ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE	78
4.6	ESTUDO DE POTENCIAIS INTERFERENTES	79
4.7	DESEMPENHO ANALITICO DO SENSOR	82
4.7.1	Construção de curvas de calibração para análise de BPA, CC e 4-NP	82
4.7.2	Aplicação do sensor proposto na análise de águas	87
4.8	PRECIFICAÇÃO DOS SPE PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO	89
5	CONCLUSÃO.....	90
6	CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS DO TRABALHO	90
	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Os rápidos avanços nos setores da saúde e as crescentes preocupações ambientais, como a necessidade de monitorar os diferentes tipos e níveis de poluição, por exemplo, apontam para a necessidade de estudos e desenvolvimento de sensores químicos. Os dados apresentados no *Transparency Market Research* (2020) estimam um crescimento da demanda por estes dispositivos e esse aumento está impulsionado principalmente pela área da saúde, além do monitoramento ambiental. Os sensores químicos são dispositivos que permitem a obtenção de informações analíticas (de um ou mais analitos) com manipulação mínima do sistema estudado (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). De acordo com o relatório *Chemical Sensors Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast* (2019 – 2027), o mercado mundial de sensores químicos foi avaliado em US\$ 18,9 bilhões em 2018 e estima-se que alcance US\$ 29,3 bilhões em 2027.

O investimento em pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias de análise portáteis, rápidas e com custo acessível é de fundamental relevância (MOHAMED, 2016), especialmente na área ambiental, que exige análises *in loco* e resultados rápidos para tomada de decisões. Nesses últimos anos de pandemia da COVID-19, causada por um novo coronavírus (SARS-COV-2), colocou-se em destaque a importância da pesquisa científica para resolução eficiente de problemas desta magnitude. Mundialmente, estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de medicamentos e vacinas específicas para a COVID-19, considerando também as novas variantes do vírus (MOUSAVI et al., 2020). Porém, além disso, diagnósticos rápidos, ampla testagem e adequado manejo são cruciais para conter uma pandemia, apontando para necessidade de se desenvolver tecnologias diagnósticas nacionais, de qualidade, e se possível competitivas, a fim de não dependermos quase que totalmente de produtos importados (XU et al., 2020).

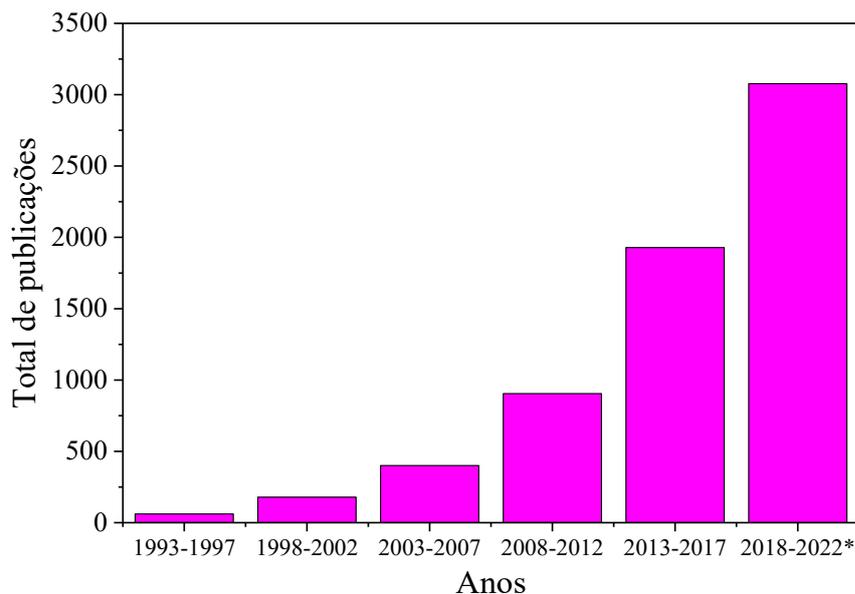
Essa busca por novas tecnologias de sensoriamento e diagnóstico vem resultando na criação de dispositivos analíticos cada vez mais sensíveis e robustos. Dentre os sensores químicos, destacam-se os sensores eletroquímicos, os quais têm apresentado precisão e exatidão comparáveis a outros métodos instrumentais (BIZZOTTO et al., 2018). A demanda por dispositivos que permitem a realização das análises *in loco* (ou *in situ*), sem a necessidade de transporte para um laboratório, tem aberto um importante espaço para os sensores e biossensores eletroquímicos portáteis, tais como os dispositivos *point-of-care* (POC) que permitem a realização de diagnósticos em um curto tempo e no local de atendimento

(HATAMLUYI et al., 2022; KAMPEERA et al., 2019; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018)

Os eletrodos impressos, conhecidos também pela sigla em inglês SPE (*screen-printed electrodes*), vêm sendo amplamente empregados para dispositivos portáteis em função do seu tamanho compacto (CINTI; ARDUINI, 2017). Estes eletrodos apresentam características importantes para o desenvolvimento de sensores, tais como a possibilidade da produção em larga escala, resultados rápidos, fácil uso, redução do volume de amostra e relativo baixo custo (SANTOS et al., 2017; SHIN LOW et al., 2020).

Uma pesquisa na base de dados *Web of Science* com os termos “*screen-printed electrodes and electrochemical*” mostrou um aumento exponencial de publicações nos últimos anos (Figura 1). A busca abrangeu trabalhos publicados dentro do período 1993 a 2022, totalizando 6.552 publicações, sendo que nos últimos 5 anos (2018-atual) as publicações equivaleram a 3.077 publicações, ou seja, 47,0% do total, confirmando o grande interesse no desenvolvimento e modificação de SPE para aplicação em sistemas eletroquímicos.

Figura 1 – Publicações elencadas pela base de dados *Web of Science* para os termos “*screen-printed electrodes and electrochemical*” no período de 1993 a 2022*, divididas por quinquênios, baseado em pesquisa realizada em 15/06/2022. (*ano 2022 incompleto).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

As pesquisas voltadas ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos portáteis que empregam como base o SPE, têm como principais focos: a produção de tintas condutoras e de modificadores (por exemplo, catalisadores, polímeros molecularmente impressos, nanomateriais, etc.), a própria construção dos dispositivos impressos, o emprego de

modificadores biológicos (enzimas, anticorpos, DNA, RNA, etc.) e a aplicação destes dispositivos de análise em diferentes tipos de amostras, entre os quais fluídos biológicos, alimentos, águas, efluentes, etc. (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016).

Além disso, nos últimos anos, o desenvolvimento de metodologias de análise baseados em nanomateriais tem despertado grande atenção para uma ampla série de aplicações, incluindo diagnóstico clínico, análise farmacêutica, segurança alimentar e monitoramento ambiental (MADURAIVEERAN; JIN, 2020). Devido às suas propriedades físico-químicas excepcionais, os nanomateriais têm contribuído para a obtenção de metodologias com aumento considerável de sensibilidade (BAIG; SAJID; SALEH, 2019; MADURAIVEERAN; JIN, 2020). Entre os nanomateriais empregados em sensores eletroquímicos, destacam-se as nanopartículas metálicas (NPM), nanomateriais de carbono, nanoargilas, nanoestruturas poliméricas e nanoestruturas híbridas (orgânica-inorgânicas) (BAIG; SAJID; SALEH, 2019; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018).

Diante deste contexto, esse trabalho buscou desenvolver tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono e realizar a construção de eletrodos impressos de baixo custo e fácil uso para detecção rápida e seletiva de poluentes para monitoramento ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver tintas condutoras à base de nanomateriais de carbono para construção de sensores impressos descartáveis para análise simultânea de poluentes fenólicos em amostras de águas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar tintas condutoras a partir de diferentes materiais carbonáceos e aglutinantes;
- Investigar diferentes arquiteturas e tintas condutoras produzidas em laboratório para a construção de eletrodos impressos, por meio da técnica de serigrafia, e realizar a seleção das tintas mais promissoras;
- Otimizar o preparo das tintas condutoras, investigando as proporções mássicas de cada componente, com inclusão ou não de aditivos;

- Caracterizar as superfícies dos eletrodos impressos produzidos com as tintas condutoras selecionadas, empregando técnicas microscópicas e eletroquímicas;
- Avaliar a resposta eletroquímica dos sensores utilizando diferentes poluentes fenólicos de interesse ambiental;
- Averiguar as melhores condições experimentais de trabalho, tais como os parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada e pH do eletrólito suporte;
- Determinar os limites de detecção (*limit of detection* – LOD) e quantificação (*limit of quantitation* – LOQ) dos poluentes fenólicos previamente selecionados (bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol), empregando o sensor selecionado, nas condições experimentais otimizadas;
- Avaliar a reprodutibilidade e estabilidade do sensor proposto, bem como o efeito da presença de potenciais interferentes nas medidas eletroquímicas;
- Aplicar o sensor proposto na detecção e quantificação de poluentes fenólicos em amostras de águas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

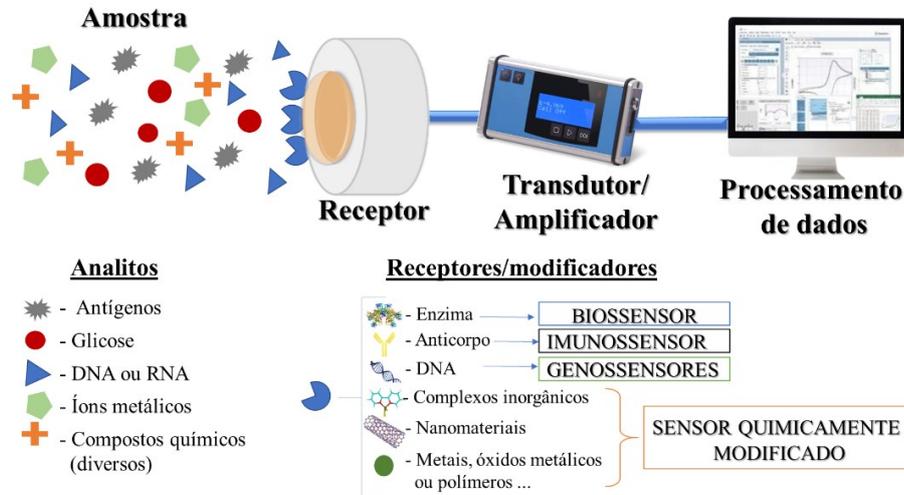
2.1 SENSORES E BIOSSENSORES ELETROQUÍMICOS

Os sensores químicos (denominados também como dispositivos ou plataformas de sensoriamento) são capazes de reconhecer um alvo específico e transformar/traduzir as informações químicas em sinais analíticos mensuráveis (HULANICKI; GLAB; INGMAN, 1991). Esses dispositivos são compostos por dois componentes: um sistema molecular de reconhecimento (receptor) e um transdutor físico-químico. O papel principal do receptor é fornecer alta seletividade em relação ao analito desejado na presença de espécies químicas potencialmente interferentes e o transdutor serve para converter o sinal gerado pela interação receptor-analito em um valor que possa ser medido (BANDODKAR; WANG, 2014), conforme ilustrado na Figura 2.

Dentre a gama de sensores químicos, os sensores eletroquímicos consistem em uma das classes de maior avanço, no que se refere à versatilidade de aplicação em diversas áreas de interesse (como saúde, indústria, meio ambiente, entre outras), e que permitem respostas em tempo real (JI et al., 2019). Sensores eletroquímicos podem ser fabricados a partir de diferentes arquiteturas e empregando diferentes materiais, incluindo receptores/modificadores. A escolha adequada destes materiais é de grande importância para obtenção de uma camada/superfície

seletiva que possa detectar as espécies de interesse, convertendo o sinal redox gerado em um sinal mensurável (ASHLEY, 2003; ASHLEY; MAPP; MILLSON, 1998).

Figura 2 – Esquema da estrutura e princípio operacional de um sensor/biossensor eletroquímico.



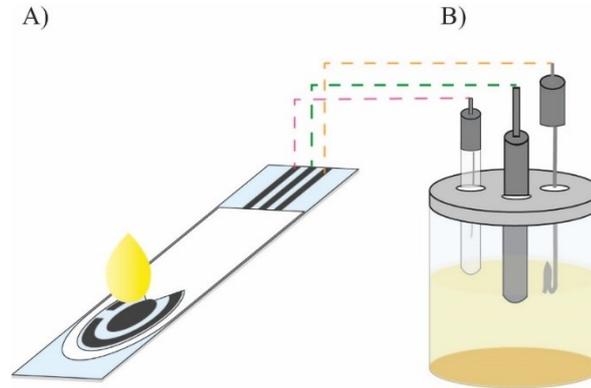
Fonte: adaptada de SOLANKI et al., 2011.

A possibilidade de incorporar modificadores na superfície dos sensores tem permitido grandes avanços no desempenho analítico, especialmente quanto a sensibilidade e a seletividade, destes dispositivos eletroquímicos. Diferentes metodologias têm sido utilizadas para realizar a modificação da superfície dos eletrodos/sensores. Diversos nanomateriais vêm sendo explorados como interfaces promissoras para imobilização de biorreceptores, especialmente os materiais que podem auxiliar e/ou potencializar os processos de transferência de elétrons, melhorando assim as características eletroquímicas do sistema (MADURAIVEERAN; JIN, 2017; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018). Estas nanoestruturas também têm permitido a produção de nanosensores com elevado desempenho para aplicações em amostras de maior dificuldade operacional, como o interior das células (RIPOLL et al., 2019).

Além do grande interesse em pesquisas empregando nanomateriais no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos, outra área que vem apresentando destaque é a produção de dispositivos portáteis para análise. Para isso, os eletrodos convencionais (Figura 3-B) estão sendo substituídos por eletrodos impressos (Figura 3-A), os quais permitem a obtenção de um sistema completo (contendo três eletrodos, por exemplo) em um mesmo suporte de tamanho reduzido. Os eletrodos impressos têm possibilitado um grande progresso no desenvolvimento de dispositivos POC, especialmente para auxiliar em diagnósticos rápidos e

monitoramento de marcadores (DENMARK; MOHAPATRA; MOHAPATRA, 2020; QUESADA-GONZÁLEZ; MERKOÇI, 2018).

Figura 3 – Representação esquemática de (A) um eletrodo impresso (*screen-printed electrode* - SPE) e (B) um sistema eletroquímico convencional de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

A miniaturização dos eletrodos possibilita obter importantes vantagens práticas, como uma redução drástica no volume requerido de amostra, bem como uma melhor relação custo-benefício da análise. A fabricação de dispositivos impressos permite o desenvolvimento de uma ampla gama de novos sistemas de sensoriamento para diferentes áreas de aplicação, especialmente aquelas que demandam análises *in loco*. A investigação de novas técnicas de fabricação (ou aperfeiçoamento das já existentes) possibilita a substituição das células eletroquímicas tradicionais (do tipo célula/béquer e eletrodos volumosos) por sensores práticos de usar e miniaturizados (HAYAT; MARTY, 2014; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018; SANTOS et al., 2017).

2.1.1 Construção de eletrodos impressos

Diferentes técnicas têm sido empregadas para a construção de eletrodos impressos, tais como: impressão por litografia (OLIVEIRA et al., 2020), impressão por jato de tinta (COSTA et al., 2015; PAVINATTO; PASCHOAL; ARIAS, 2015), serigrafia (CAMARGO et al., 2020; PRADELA-FILHO et al., 2020), entre outras. A escolha da técnica, juntamente com a arquitetura (geometria e configuração) e a composição do material usado na construção dos eletrodos impressos, permite a obtenção de dispositivos de análise com características específicas para diferentes tipos de aplicações (SANTOS et al., 2017). A serigrafia vem sendo

explorada com sucesso desde 1990 (WRING et al., 1990) e está entre as técnicas mais utilizadas atualmente para a produção de eletrodos impressos, principalmente por ser simples e versátil.

2.1.1.1 Serigrafia

A serigrafia é uma técnica bem estabelecida para a fabricação de sistemas de eletrodos econômicos, portáteis e descartáveis, além de permitir a produção em grande escala (HAYAT; MARTY, 2014; METTAKOONPITAK et al., 2016). O processo de serigrafia ou impressão em tela (também conhecido pelo termo em inglês *screen-printed* ou *silk-screen*) permite a fabricação de uma ampla variedade de geometrias de eletrodos (arranjos ou eletrodos individuais) com características customizadas (SQUISSATO et al., 2018). Essa técnica pode ser aplicada facilmente em qualquer laboratório, uma vez que não exige equipamentos sofisticados e que grande parte do processo de fabricação pode ser adaptado com materiais alternativos (para produção manual) ou ainda algumas etapas podem ser automatizadas e/ou terceirizadas (SANTOS et al., 2017).

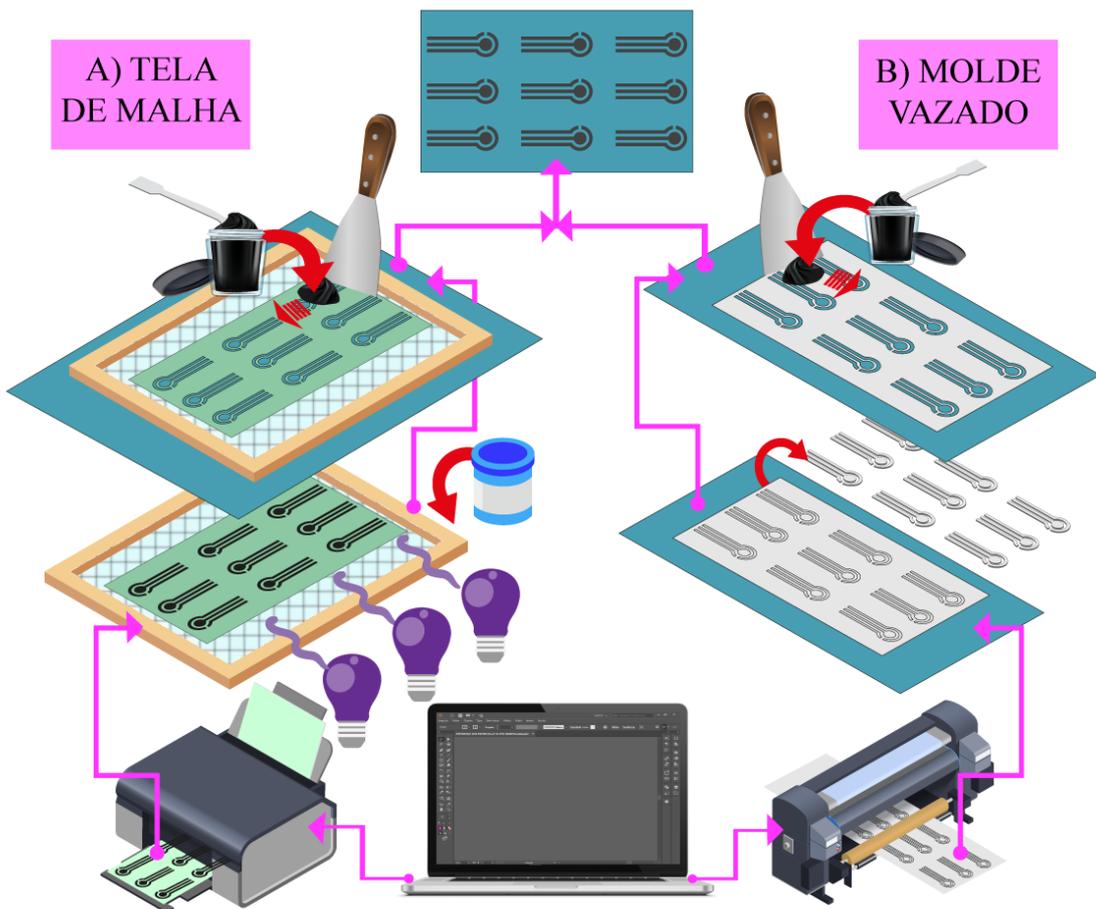
Os SPE produzidos por serigrafia têm recebido grande atenção por integrarem sistemas eletroquímicos em uma pequena plataforma. Ademais, o baixo custo de produção deste tipo de eletrodo, associado à redução expressiva da quantidade dos materiais empregados, traz muitos benefícios, especialmente a sua possibilidade de manipulação de forma descartável, permitindo a eliminação da necessidade de regeneração superficial em decorrência de problemas de contaminação, que são muito comuns em eletrodos sólidos convencionais (ORZARI et al., 2018). Nesse sentido, os SPE vêm demonstrando inúmeras vantagens, tais como a viabilidade para análises *in loco*, respostas rápidas, alta sensibilidade e ampla faixa linear de trabalho (SQUISSATO et al., 2018).

Em geral, um SPE constitui-se em um substrato quimicamente inerte no qual três ou mais eletrodos são impressos por serigrafia (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016). O processo de “*screen-printed*” consiste basicamente em forçar a tinta a passar através de um estêncil, que pode ser uma tela de malha (feita de poliéster, nylon, etc.) ou um molde vazado (máscara aberta) (Figura 4), para ser depositada sobre um substrato (sólido e não condutor). Os estênceis do tipo máscara aberta podem ser feitos de diferentes materiais (por exemplo, poliméricos, metálicos e têxteis) (SQUISSATO et al., 2018). A fabricação de máscaras poliméricas (como por exemplo, empregando fita/folha adesiva ou filme transparente) é geralmente realizada em impressoras de corte com navalha ou a laser. As principais vantagens dessa técnica de fabricação é a geração

fácil de máscaras para prototipagem rápida e de baixo custo (METTAKOONPITAK et al., 2016).

Como pode-se observar na Figura 4-A, a preparação do estêncil (tela de malha) consiste na criação e impressão do fotolito, seguido da deposição da emulsão fotossensível sobre a tela, exposição sob luz UV e lavagem para remoção das regiões solúveis (cobertas pelo desenho do fotolito). Para uso deste estêncil na produção de SPE, a tela é colocada sobre o substrato, realiza-se a deposição da tinta, remoção da tela e secagem. Já outra opção bastante prática para impressão de eletrodos é baseada no uso de moldes vazados (adesivos, por exemplo). Observa-se na Figura 4-B que a preparação do molde vazado consiste na criação e corte dos caminhos que ficarão vazados, seguido de colagem da máscara no substrato e retirada das partes internas da máscara. Então, realiza-se a distribuição da tinta ao longo da máscara vazada, remoção da máscara e secagem, obtendo-se um conjunto de eletrodos impressos que podem ser recortados e utilizados em diversos tipos de análises eletroquímicas.

Figura 4 – Representação das etapas de preparação de (A) estêncis (tela de malha) e (B) moldes adesivos vazados para produção de eletrodos impressos.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

A produção de SPE passa por uma série de etapas básicas, as quais: (i) seleção/produção do estêncil, que definirá a geometria e o tamanho do SPE; (ii) seleção/preparação das tintas condutoras; (iii) seleção do material do substrato; (iv) impressão; e (v) etapas de secagem e cura (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016). Cada etapa apresenta diversos parâmetros técnicos e experimentais que podem contribuir (favoravelmente ou não) no resultado final, ou seja, na qualidade do SPE produzido, pois muitos fatores podem afetar o processo de impressão, como composição da tinta, força de tração, viscosidade da tinta, etc. (SQUISSATO et al., 2018).

Em geral, os SPE são feitos de tintas condutoras comerciais (como tintas de carbono, prata, ouro, platina, etc.). No entanto, existem diferentes substâncias não condutoras nas tintas comerciais, o que pode resultar na redução da condutividade e em um desempenho eletroquímico inferior e, conseqüentemente, a sensibilidade dos SPE torna-se limitada (LIU et al., 2019). A grande maioria das tintas condutoras comerciais são adquiridas por importação, o que torna seu custo ainda mais alto e dificulta sua ampla utilização (SANTOS et al., 2017). Além disso, as informações a respeito da composição destas tintas são pouco divulgadas e geralmente se encontram sob proteção de patentes (SILVA et al., 2010).

Portanto, inúmeros esforços estão sendo feitos para superar essas limitações, no que tange a preparação de tintas condutoras com composições conhecidas e bem estabelecidas, além de um melhor custo-benefício. Para isso, o preparo de tintas caseiras (*homemade inks*) tem se mostrado uma alternativa viável e atrativa (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017; ANDREOTTI et al., 2019; FARSHCHI; SAADATI; HASANZADEH, 2020; HE et al., 2019; PRADELA-FILHO et al., 2020; SANTOS, 2017). O controle da composição e de todas as etapas envolvidas no processo de preparação da tinta, permite grandes vantagens como a investigação de formulações com propriedades específicas para viabilizar ou otimizar sua utilização, por exemplo, para a imobilização de um dado componente biológico no desenvolvimento de biossensores. Além disso, é possível estudar o efeito de cada componente da tinta sobre o desempenho eletroquímico do sensor (MOHAMED, 2016), o que é de grande interesse principalmente para avaliação de modificadores (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016).

2.1.2 Tintas condutoras à base de carbono

As tintas condutoras são compósitos baseados em fases condutoras (geralmente constituídas por carbono, em suas variáveis formas alotrópicas e granulares) envolvidas por matrizes poliméricas (geralmente isolantes), também chamadas de aglutinantes (SILVA et al., 2010). Por definição, compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais que

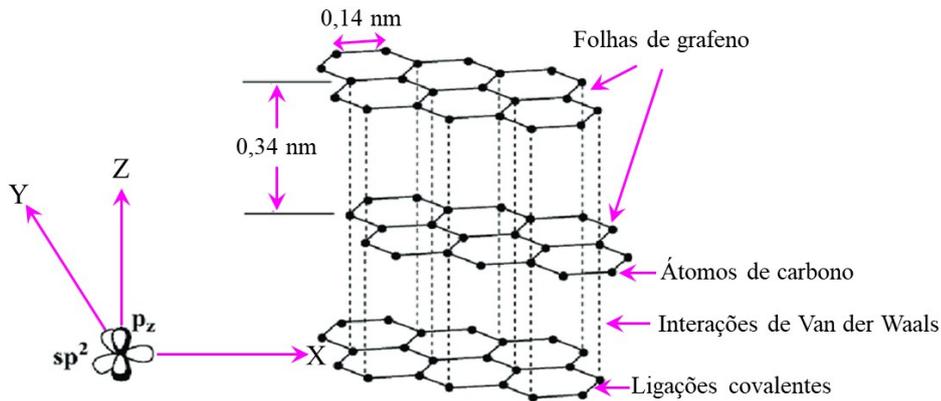
diferem na forma e na composição química, resultando em características físicas, químicas, elétricas e mecânicas diferentes dos componentes iniciais (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). A propriedade elétrica do compósito é dependente da natureza de cada componente, suas quantidades relativas e sua distribuição. A resistência elétrica é determinada pela conectividade das partículas condutoras no aglutinante (SILVA et al., 2010).

Para a produção das tintas condutoras são utilizadas diversas matrizes poliméricas, tais como: resinas epóxi (SILVA et al., 2010), resinas vinílicas (HE et al., 2019), resinas alquídicas (PRADELA-FILHO et al., 2020), resinas acrílicas (ORZARI et al., 2019), resinas de poliuretano (CERVINI; MATTIOLI; CAVALHEIRO, 2019), nitrocelulose com resinas termoplásticas (ANDREOTTI et al., 2019), acetato de celulose (SANTOS et al., 2017), borracha de silicone (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017), entre outros. Estes aglutinantes definem a viscosidade do compósito e devem ser compatíveis com o material condutor. Sua escolha vai de acordo com a temperatura de cura, o substrato a ser impresso e aplicação desejada (SQUISSATO et al., 2018). Além dos aglutinantes, alguns aditivos como plastificantes, são incorporados às tintas para melhorar o desempenho e flexibilidade, pois podem alterar a viscosidade da tinta, a adesão e a espessura. Também são usados solventes orgânicos para aumentar a dispersibilidade e manter a tinta condutora líquida até executar o processo de impressão (MOHAMED, 2016; SILVA et al., 2010; SQUISSATO et al., 2018).

Dentre a gama de materiais que podem ser utilizados como condutores nas tintas, o carbono destaca-se por ser um material quimicamente inerte, com boa condutividade elétrica, ampla faixa linear de trabalho, estabilidade em longo prazo e baixa corrente residual (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016; HUANG et al., 2011; LI et al., 2012; SQUISSATO et al., 2018). Dentre as formas alotrópicas do carbono, o grafite é o material mais amplamente empregado na produção de tintas condutoras, devido às suas características e, não menos importante, seu baixo custo e facilidade de obtenção. O grafite (Figura 5) é um material tridimensional (3D) sendo a forma alotrópica mais estável do carbono e sua estrutura consiste em folhas de grafeno bidimensionais (2D) empilhadas, por interação de Van der Waals, em um padrão de repetição anisotrópico. As folhas de grafeno são compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 unidos por ligações covalentes para formar uma superfície composta de anéis hexagonais planos (SENGUPTA et al., 2011).

As tintas condutoras à base de carbono têm sido amplamente empregadas na produção de SPE, especialmente por apresentarem relativo baixo custo e serem facilmente modificáveis, por diferentes metodologias e materiais (MOHAMED, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura do grafite.



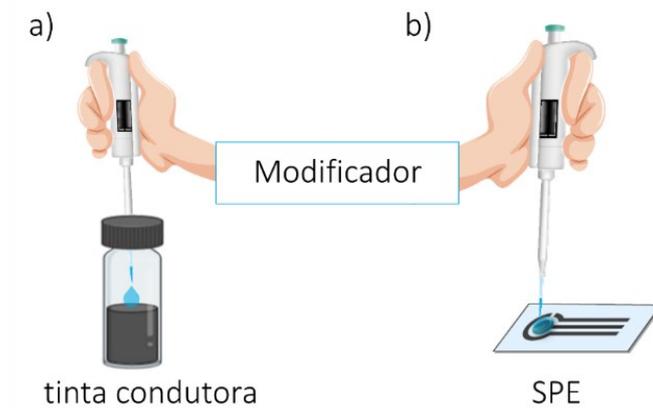
Fonte: Adaptada e traduzida de KHALID et al., 2018.

2.1.3 Modificadores

Nos últimos anos, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos vem sendo baseado em diferentes materiais modificadores, destacando-se o uso de nanomateriais com propriedades exclusivas, para aplicações em análises médicas *in vivo* e *in vitro*, e análises *in situ* para aplicações e monitoramento na área da saúde, ambiental e industrial, entre outras (MADURAIVEERAN; JIN, 2017; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018). Os modificadores apresentam um papel crucial no desenvolvimento de plataformas sensoras de alto desempenho, pois podem conferir maior sensibilidade, potencializar a transferência de elétrons, aumentar a seletividade e a área superficial eletroativa. Ademais, os modificadores também podem atuar como (bio)receptores, sondas ou mediadores, oferecendo vantagens significativas, incluindo propriedades biológicas e físico-químicas (MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018).

O processo de adição de materiais modificadores aos eletrodos, depende primeiramente do tipo de eletrodo a ser modificado. No caso de SPE, a modificação pode ser realizada principalmente por duas estratégias distintas: i) adição do(s) modificador(es) à tinta (durante seu preparo), permitindo a produção de SPE modificados em uma única etapa; ou ii) formação de um filme do modificador sobre a superfície do SPE “limpo” (COUTO; LIMA; QUINAZ, 2016), conforme ilustrado na Figura 6. Para obtenção de filmes, pode-se usar diferentes técnicas, tais como: *spin-coating*, *drop-casting*, *layer-by-layer*, eletrodeposição, eletrofiação e deposição por *electrospray* (CINTI; ARDUINI, 2017).

Figura 6 – Representação de dois tipos de estratégia de modificação de um SPE: (a) adição do modificador na tinta que será usada na fabricação do eletrodo e (b) formação de filme do modificador sobre a superfície do SPE (por *drop-casting*, por exemplo).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

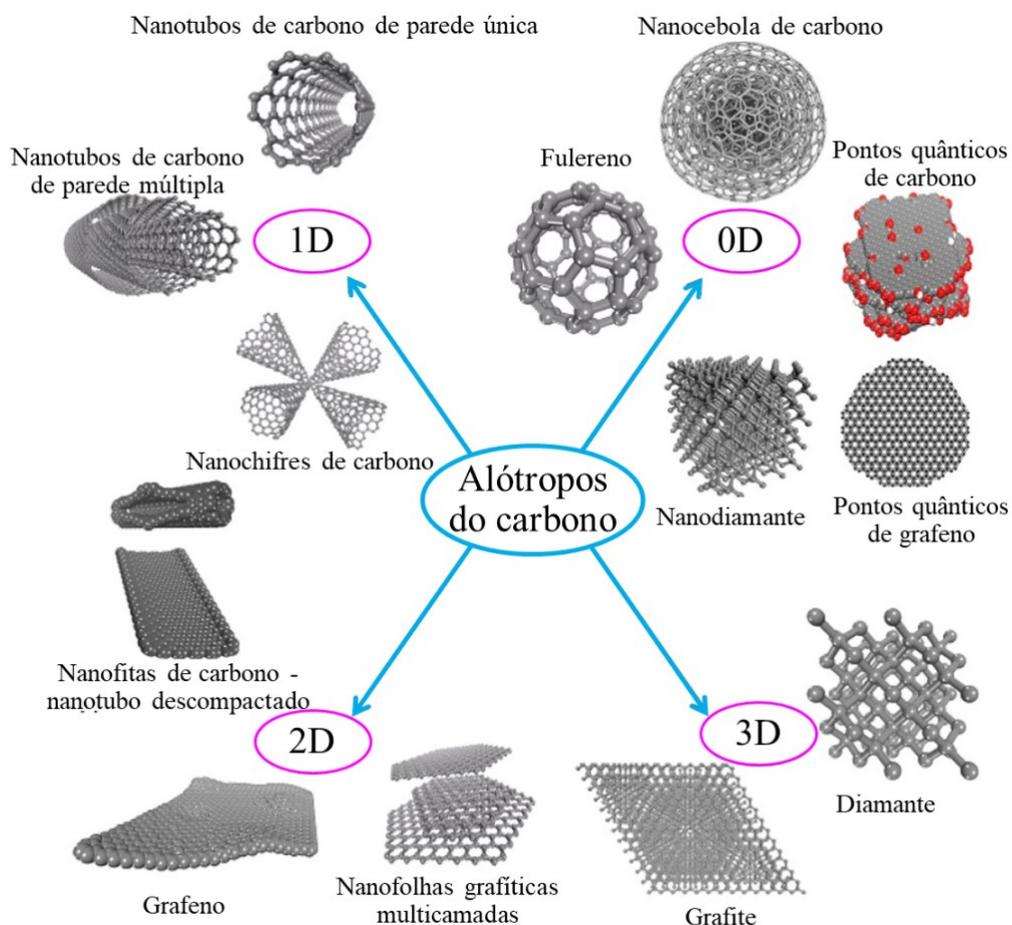
Na literatura, grande parte dos trabalhos concentram-se na modificação do eletrodo já serigrafado (muitas vezes comercial) com um filme de modificador(es), obtido por *drop-casting*. Trata-se de uma técnica de deposição simples, que consiste em gotear a solução/dispersão do material sobre a superfície do eletrodo (de trabalho), seguido de evaporação do solvente. A deposição direta de modificadores sobre a tinta de impressão requer mais etapas, além de, em geral, resultar em uma adesão relativamente mais fraca entre o material depositado e o SPE (CHU; PENG; JIN, 2017). Logo, se o modificador puder ser incorporado diretamente no preparo da tinta de serigrafia, o processo será simplificado, com redução de etapas e de tempo para a fabricação dos eletrodos. Contudo, esta estratégia é pouco explorada na preparação de tintas condutoras contendo, por exemplo, óxidos e complexos metálicos e biomoléculas (CHU; PENG; JIN, 2017). Nestes casos, é importante avaliar as quantidades de modificador empregado (e seu custo), sua (bio)compatibilidade, estabilidade e distribuição (organização) no material eletródico, bem como o desempenho final obtido.

Diversos materiais são utilizados como modificadores para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos, podem-se destacar os nanomateriais de carbono, nanoestruturas metálicas e não metálicas, óxidos metálicos, líquidos iônicos, polímeros condutores, polímeros molecularmente impressos, complexos inorgânicos e biomoléculas. A combinação de diferentes materiais modificadores (e/ou bio(receptores)) é amplamente utilizada, pois permite reunir diferentes propriedades físicas, químicas e/ou biológicas que auxiliam na seletividade e sensibilidade do (bio)sensor, além de poder resultar em efeitos sinérgicos (JUSTINO et al., 2015; SAJID; BAIG; ALHOOSHANI, 2019).

2.1.3.1 Nanomateriais de carbono

O carbono apresenta um número expressivo de formas alotrópicas estáveis (Figura 7), e isso pode ser atribuído às características únicas das ligações carbono-carbono e suas geometrias. As nanoestruturas de carbono merecem destaque por serem amplamente exploradas como materiais modificadores de eletrodos em sistemas de sensoriamento. Os nanomateriais de carbono exibem características interessantes, tais como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, biocompatibilidade, estabilidade química e alta relação superfície/volume (BAIG; SAJID; SALEH, 2019; ZHAO et al., 2018). Além disso, é possível combiná-los com outros materiais para obter materiais híbridos ou compostos que derivam suas propriedades sinergicamente, podendo resultar em melhoria na sensibilidade e seletividade das superfícies modificadas (EISSA et al., 2018).

Figura 7 – Alótropos de carbono de acordo com sua dimensionalidade.



Fonte: Adaptada e traduzida de GEORGAKILAS et al., 2015.

O grafeno tem sido considerado um material altamente eficaz para aplicações eletroquímicas e vem sendo empregado como material de eletrodo primário ou aditivo para promover a transferência de elétrons entre um analito alvo e a superfície do eletrodo, resultando em alta sensibilidade eletroquímica (KAMSONG et al., 2022). O grafeno é o material 2D mais conhecido e o primeiro a ser isolado em laboratório, o qual é constituído por uma única camada monocristalina de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal. Pode-se encontrar na literatura diversas formas de classificar amostras de grafeno, sendo que o mais popular usa a classificação por camadas: grafeno de poucas camadas (2-5 camadas) (FLG, *few layers graphene*); grafeno de multicamadas (2-10 camadas) (MLG, *multilayer graphene*); nanoplaquetas de grafeno/grafite (GNP, *graphene/graphite nanoplatelets*) com mais de 10 camadas (KAULING et al., 2018), como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de grafeno e grafites e seus derivados, classificados quanto ao número de camadas e espessura máxima.

	Grafeno e derivados			Grafite e derivados		
Tipo de grafeno	SLG	FLG	MLG	Nanoplaquetas	Microplaquetas	Pó de grafite
Número de camadas	1	2-5	< 10	< 250	< 250000	< 1 million
Espessura máxima	< 1nm	1nm	3nm	< 100nm	< 10µm	> 100µm

Fonte: Adaptada e traduzida de CARBON WATERS, 2020.

Recentemente, diferentes nanomateriais de carbono têm sido explorados na produção de tintas condutoras com desempenho superior, tais como: nanotubos de carbono (LUO et al., 2018), negro de fumo (*carbon black*) (SANTOS et al., 2017), grafeno (JIANG et al., 2018), pontos quânticos de carbono (FARSHCHI; SAADATI; HASANZADEH, 2020), óxido de grafeno (HUANG et al., 2011), óxido de grafeno reduzido (ARADHANA; MOHANTY; NAYAK, 2019) e nanoplaquetas de grafeno (HE et al., 2019). Estes nanomateriais de carbono têm sido usados como modificadores e na substituição parcial (ou total) do grafite em pó, resultando em uma tinta condutora com características e propriedades diferenciadas.

2.1.4 Aplicações de sensores eletroquímicos

Diversas pesquisas vêm demonstrando seus esforços para o desenvolvimento de dispositivos de análise portáteis que tragam benefícios diretos e/ou indiretos para a população, buscando reduzir custos e aumentar a eficiência e a confiabilidade destes sistemas. A versatilidade dos sensores e biossensores eletroquímicos tem permitido que eles sejam explorados para diversas aplicações, como: detecção de resíduos tóxicos, poluentes emergentes e patógenos, em alimentos e no meio ambiente (CESEWSKI; JOHNSON, 2020; LI et al., 2012; MADURAIVEERAN; JIN, 2017) determinação de metabólitos, DNA/RNA, (bio)marcadores de doenças (tumoriais, virais, etc.), entre outros analitos que podem contribuir em diagnósticos médicos, com destaque importante para as detecções precoces de doenças, entre outras (AZZOUZ et al., 2019; MADURAIVEERAN; JIN, 2020; MADURAIVEERAN; SASIDHARAN; GANESAN, 2018), como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Representação gráfica de algumas aplicações de (bio)sensores eletroquímicos para as áreas da saúde, ambiental e de alimentos.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

2.1.4.1 Monitoramento de poluentes fenólicos em águas

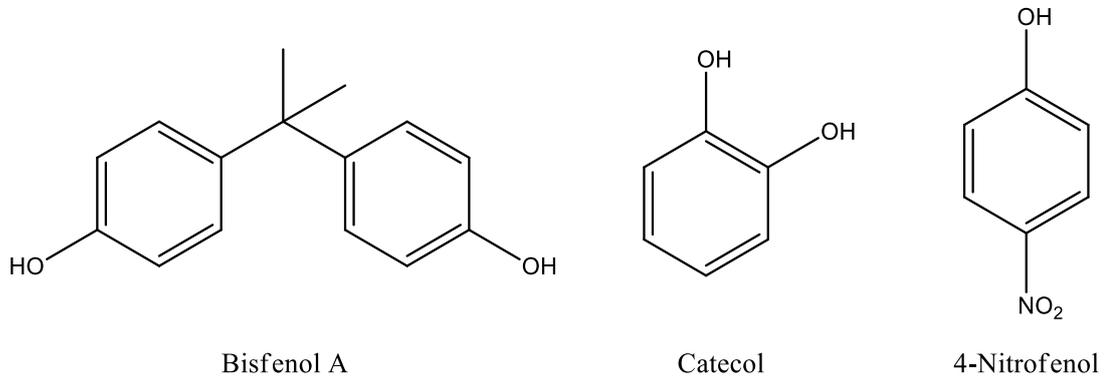
A água desempenha um papel vital no mundo, sendo imprescindível para o desenvolvimento humano e diversos processos ambientais e industriais (PATEL; NOROOZIFAR; KERMAN, 2020). As atividades antrópicas têm provocado um aumento na quantidade e variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos em recursos hídricos e, conseqüentemente, ocasionando efeitos nocivos aos seres vivos que habitam nestes ambientes e/ou consomem destas águas (HOJJATI-NAJAFABADI et al., 2022).

Nos últimos anos aumentou-se a preocupação com a ocorrência dos contaminantes ambientais, em especial com aqueles que interferem no sistema endócrino dos seres vivos, denominados de desreguladores endócrinos (*Endocrine disrupting chemicals* – EDC) (EZOJI; RAHIMNEJAD; NAJAFPOUR-DARZI, 2020; SCOGNAMIGLIO et al., 2016). Estudos têm apontado que os EDC contribuem para o câncer, diabetes, obesidade, síndrome metabólica, infertilidade, além de doenças ligadas ao sistema nervoso, cardíaco e pulmonar. Esses compostos têm sido amplamente aplicados na produção de vários produtos químicos industriais, incluindo pesticidas, corantes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, entre outros (SCOGNAMIGLIO et al., 2016). A liberação dos EDC para os corpos d'água ocorre principalmente por meio de descarte inadequado de efluentes industriais e domésticos, uma vez que os tratamentos convencionais não são capazes de remover completamente essas substâncias (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020).

Os compostos fenólicos são uma das principais classes de poluentes que tem requerido um adequado monitoramento dos recursos hídricos, uma vez que são amplamente utilizados como matéria-prima em diversos ramos industriais e, em função disso, encontrados comumente em águas residuais industriais e agrícolas, mas também em águas naturais (GOVINDHAN et al., 2015; CALAM, 2020). Entre os compostos fenólicos perigosos, destacam-se: bisfenol A (*bisphenol A*, BPA), catecol (*catechol*, CC) e 4-nitrofenol (*4-nitrophenol*, 4-NP) (Figura 10), devido à alta toxicidade no ecossistema (EZOJI; RAHIMNEJAD; NAJAFPOUR-DARZI, 2020; GOULART; MASCARO, 2016; PATEL; NOROOZIFAR; KERMAN, 2020; SCOGNAMIGLIO et al., 2016). Estes poluentes fenólicos também são enquadrados como EDC (SCOGNAMIGLIO et al., 2016; WU et al., 2016), o que tem demandado por metodologias de análise mais seletivas e com baixos LOD. Entre as técnicas analíticas frequentemente empregadas para quantificação de compostos fenólicos estão: cromatografia,

espectrofotometria, espectroscopia, eletroforese capilar, quimioluminescência, fluorescência e técnicas eletroquímicas (PATEL; NOROOZIFAR; KERMAN, 2020).

Figura 10 – Estruturas químicas dos poluentes fenólicos investigados: bisfenol A, catecol e 4-nitrofenol.

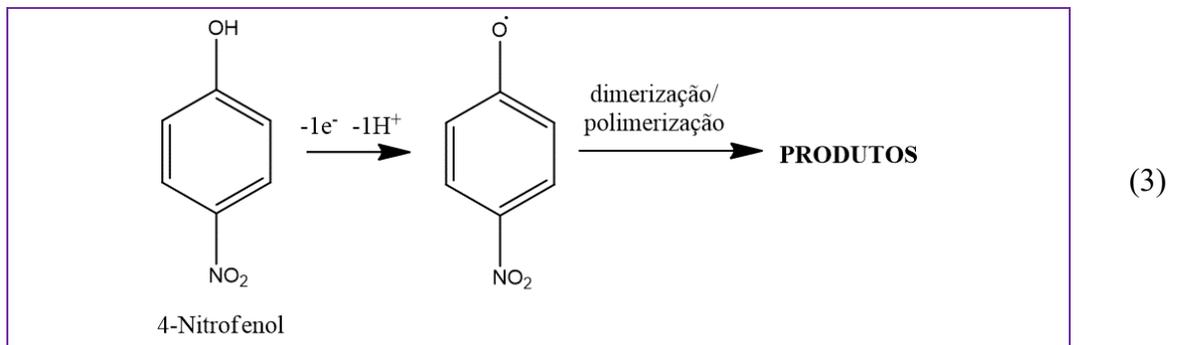
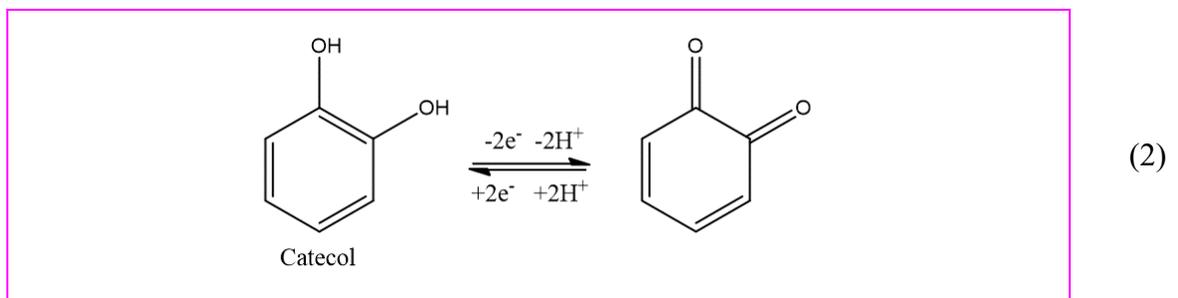
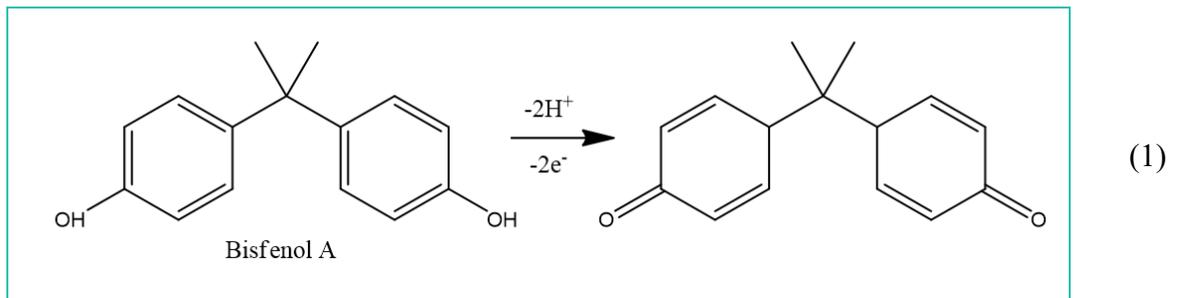


Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Em razão da toxicidade dos poluentes fenólicos, vários países vêm tomando medidas de segurança e controle destes compostos, a fim de garantir a saúde de sua população. O BPA, o CC e o 4-NP estão na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) (USEPA, 1988). A USEPA classificou o 4-NP com limite máximo de concentração de $0,43 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água potável, já para a Comissão das Comunidades Europeias, a concentração máxima aceitável é de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CALAM, 2020; NAROUIE et al., 2022; ZHU et al., 2020). Uma avaliação de risco, realizada pela União Europeia, para o BPA em água doce estabeleceu uma concentração prevista sem efeito de $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, acima deste valor ocorrem efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos (EU, 2008). No Brasil não há legislação específica para BPA, CC e 4-NP em águas naturais e água potável. Contudo, as Resoluções N° 357/2005 e N° 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõem sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, regulamentam a concentração de fenóis totais, considerando as substâncias que reagem com 4-aminoantipirina. Para o lançamento de efluentes em corpos de água a concentração máxima de fenóis totais é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Já a tolerância em relação à concentração de fenóis totais em águas naturais varia de acordo com o tipo de água, sendo que em águas doces e salobras (classe 1), destinadas ao consumo humano após um tratamento adequado, a concentração máxima permitida de compostos fenólicos é $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

2.1.4.2 Detecção eletroquímica de poluentes fenólicos

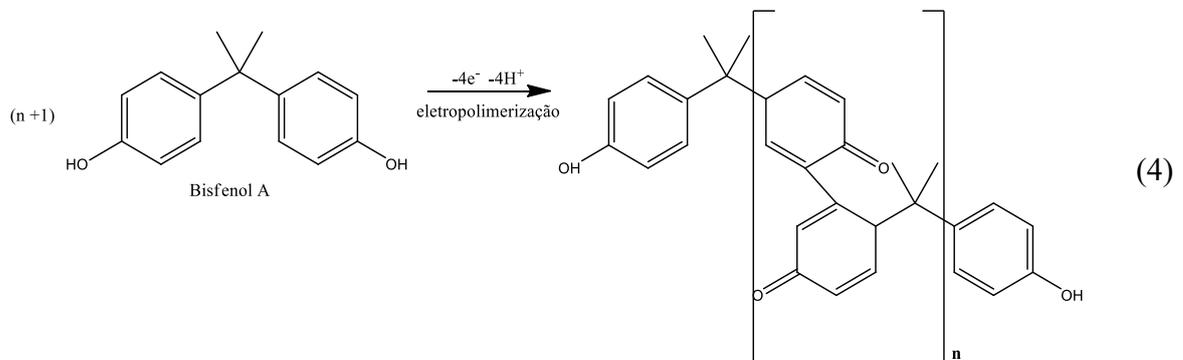
Conforme já relatado na literatura, é possível realizar a determinação de poluentes fenólicos, tais como BPA, CC e 4-NP, por meio de reações de oxidação eletroquímica, empregando sensores à base de carbono. Os mecanismos propostos para as reações eletroquímicas de BPA, CC e 4-NP estão apresentados nas equações 1, 2 e 3, respectivamente (PATEL; NOROOZIFAR; KERMAN, 2020).



A Equação 1 representa a reação irreversível de oxidação do BPA (EZOJI; RAHIMNEJAD; NAJAFPOUR-DARZI, 2020). A equação 2 mostra a reação reversível de oxidação do CC formando uma *o*-benzoquinona (PATEL; NOROOZIFAR; KERMAN, 2020). A terceira equação se refere a reação irreversível de oxidação do 4-NP formando um radical 4-nitrofenolato que na sequência pode se dimerizar e/ou polimerizar gerando outros produtos da oxidação do *p*-NP (dímeros ou polímeros) na superfície do eletrodo. Este processo de

dimerização/polimerização, em geral, causa um bloqueio na superfície do eletrodo, impedindo a eletro-oxidação adicional de *p*-NP. Por este motivo, em estudos que visam a quantificação de *p*-NP por oxidação, opta-se comumente por utilizar a corrente de pico de oxidação registrada na primeira varredura anódica para adquirir maior sensibilidade e melhor reprodutibilidade (ARVINTE et al., 2011), ou ainda pode-se empregar eletrodos descartáveis na realização das medidas.

Da mesma forma que na eletro-oxidação do *p*-NP, o BPA sofre um processo de eletro-oxidação irreversível, que é acompanhado pela formação de um filme polimérico passivador que diminui a sensibilidade do método, no caso de reutilização dos eletrodos. Conforme apresentado na Equação 4, uma proposta de mecanismo desta reação é baseada na oxidação do anel aromático da estrutura do BPA para íons radicais fenoxila. Durante as medições eletroquímicas, esses íons radicais ficam sujeitos ao processo de polimerização e formam um filme isolante na superfície do eletrodo, afetando a eletro-oxidação adicional do BPA (GROSS et al., 2021; GUGOASA, 2020; YU et al., 2013).



Por esta razão, é importante enfatizar a necessidade do desenvolvimento de metodologias de baixo custo para a produção de sensores eletroquímicos descartáveis, como foi proposto no presente trabalho. Uma vez que dispositivos de uso descartável podem ser uma boa alternativa para a detecção e quantificação de analitos, como os citados anteriormente, que polimerizam na superfície do sensor durante as medidas eletroquímicas, o que acaba inviabilizando a reutilização do sensor.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico, sem qualquer purificação adicional. A água utilizada para o preparo de todas as soluções foi purificada através de um deionizador.

As tintas condutoras foram preparadas com diferentes materiais poliméricos comerciais como: verniz vitral (Acrilex®), esmaltes incolores para unhas (extra-brilho Drica®, BIG® Risqué®), cola para tecidos Jeans (Acrilex®), cola madeira (Acrilex®), cola para EVA e isopor (Acrilex®), verniz acrílico brilhante (Acrilex®). Os materiais condutores avaliados foram: grafite em pó (Acheson grade #38, Fisher Scientific); nanografite em pó de alta área superficial ($\sim 175 \text{ m}^2/\text{g}$) (*Surface Enhanced Flake Graphite* - SEFG, Grau 3725, Asbury Carbons) e nanoplaquetas de grafeno (xGnP® categoria M-5, espessura média de ~ 6 a 8 nm , área superficial de 120 a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio de partícula de 5 microns (μm), XG Sciences). Para melhorar as características da tinta, como flexibilidade, fluidez e compatibilidade com diferentes substratos, foram investigados diferentes aditivos, incluindo: propilenoglicol, polietilenoimina, SPAN 80 e carboximetilcelulose.

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos impressos, foi utilizada uma solução de KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (como eletrólito de suporte), contendo como sonda eletroquímica uma mistura equimolar de hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Uma alíquota de $70 \mu\text{L}$ desta solução foi utilizada sobre os eletrodos impressos para realização das medidas eletroquímicas.

Foram selecionados os seguintes analitos de interesse ambiental: catecol (CC), bisfenol A (BPA) e 4-nitrofenol (4-NP), para a avaliação do desempenho analítico do sensor proposto. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0, previamente otimizado para os três analitos). As soluções estoques de BPA e 4-NP foram preparadas em etanol e de CC foi preparada em água deionizada, ambas na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, as soluções estoques dos poluentes fenólicos foram diluídas em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) para se obter as concentrações necessárias para os diferentes estudos de otimização e avaliação de desempenho dos sensores propostos.

Para o estudo de otimização de pH, as soluções tampão foram preparadas da seguinte forma: para o tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) foi usado H_3PO_4 e NaH_2PO_4 (ajustando o pH

com H_3PO_4 ou NaOH); para o tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0; 5,0) foi usado CH_3COOH e NaCH_3COO (ajustando o pH com CH_3COOH ou NaOH); para o tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0; 7,0; 8,0) foi usado NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 (ajustando o pH com H_3PO_4 ou NaOH); o tampão ácido bórico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,0; 10,0) foi usando H_3BO_3 (adicionando NaOH até alcançar o pH desejado).

3.2 EQUIPAMENTOS

Para a realização das medidas de voltametria cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*) e voltametria de onda quadrada (SWV – *Square Wave Voltammetry*) foi utilizado um potenciostato portátil PalmSens3, conectado ao software PStrace 4.8. Para a execução das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foi utilizado o potenciostato Autolab PGSTAT204, com módulo analisador de resposta de frequência (FRA32M), gerenciado pelo software NOVA 2.0. Ambos potenciostatos estão localizados no Laboratório de Química Analítica e Físico-Química (B113), da UFSC – Campus Blumenau.

A tinta selecionada e seus precursores (grafite e verniz vitral) foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflectância total atenuada (ATR-FTIR), empregando um espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier, do Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia, da UFSC – Campus Blumenau.

As características morfológicas das superfícies dos eletrodos impressos selecionados foram investigadas por meio de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), empregando um microscópio JEOL JSM-6390LV. Estas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC – Campus Florianópolis.

3.3 DESENVOLVIMENTO DOS ELETRODOS IMPRESSOS

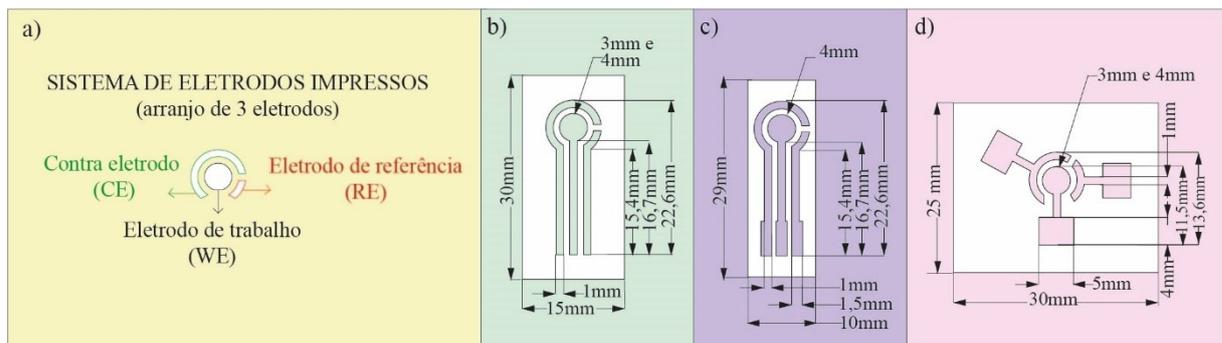
3.3.1 Criação das máscaras

Para a fabricação dos eletrodos impressos, inicialmente, as máscaras foram produzidas com diferentes modelos (*designs*), baseadas em protótipos reportados na literatura e eletrodos comerciais. Os eletrodos impressos foram constituídos por um arranjo de três eletrodos (Figura 11-a): o contra eletrodo (CE – *counter electrode*) do lado esquerdo, o eletrodo de pseudo-

referência (pseudo-RE – *pseudo-reference electrode*) do lado direito e o eletrodo de trabalho (WE – *work electrode*) no centro. As máscaras foram desenhadas com auxílio do programa Adobe Illustrator® (versão disponível na área remota da UFSC) e foram recortadas em uma gráfica na cidade de Blumenau (serviço terceirizado), que utilizou uma impressora de corte Graphtec CE5000 e folhas de vinil adesivo branco (0,1 mm).

Foram desenvolvidos dois modelos de eletrodos impressos: o primeiro baseado no modelo clássico comercial, denominado de SPE (*Screen-Printed Electrode*) (Figura 11-b), o qual necessita de um conector de sensor impresso para conexão ao potenciostato. Entretanto, durante o andamento desse trabalho viu-se a necessidade de adaptar o modelo SPE, no qual uma fração do caminho elétrico foi engrossada para facilitar a conexão com o conector (Figura 11-c). O segundo baseado em protótipos da literatura, denominado de SPETA (*Screen-Printed Electrode Type Alligator*) (Figura 11-d), que emprega *plugs* do tipo jacaré para fazer o contato elétrico com o potenciostato. Além disso, avaliou-se a produção de SPE e SPETA com WE de diâmetros de 3 e 4 mm.

Figura 11 – Representações esquemáticas de: (a) um sistema impresso com arranjo de 3 eletrodos; moldes das máscaras empregadas na produção dos eletrodos impressos do tipo (b) SPE, (c) SPE com uma fração do caminho elétrico mais largo e (d) SPETA, com WE de diferentes diâmetros.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

3.3.2 Produção de tintas condutoras de carbono

As tintas condutoras foram preparadas a partir da mistura de diferentes proporções de materiais poliméricos (aglutinantes) e materiais condutores. Também foram utilizados solventes apropriados para cada material, os quais auxiliaram na tenacidade, viscosidade e fluidez das tintas. Estes materiais foram transferidos em quantidades adequadas para recipientes com tampas, sendo primeiramente misturados com auxílio de um agitador magnético por 1h30 e depois mantidos em banho de ultrassom por pelo menos 15 min.

A Tabela 1 apresenta as 40 composições de tintas condutoras preparadas, ou seja, os materiais constituintes da formulação, com a percentagem mássica do material condutor e do material aglutinante utilizados, bem como a adição ou não de solvente.

Tabela 1 – Composição das tintas condutoras preparadas: percentagem mássica dos materiais utilizados (condutor e aglutinante) e solvente.

Código da tinta	Material condutor (em massa)	Material aglutinante (em massa)	Adição de Solvente
T1	50% Grafite Fisher	50% esmalte Drica	-
T2	50% Grafite Fisher	50% esmalte Drica	Acetona
T3	50% Grafite Asbury	50% esmalte Drica	-
T6	50% Grafite Asbury	50% esmalte Drica	Acetona
T8	40% Grafite Asbury	60% esmalte Drica	Acetona
T9	40% Grafite Asbury	60% verniz vitral	Acetona
T10	40% Grafite Asbury	60% esmalte Big	Acetona
T11	40 % GNP	60% verniz vitral	Acetona
T12	20% GNP + 20% grafite Asbury	60% verniz vitral	Acetona
T13	50% Grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T14	50% Grafite Asbury	50% verniz vitral	Diluyente acrílex
T15	40% Grafite Asbury	60% cola de tecido	Acetona
T16	40% Carvão ativado	60% verniz vitral	Acetona
T17	40% Grafite Asbury	60% carboximetilcelulose	Água
T18	60% Grafite Asbury	40% verniz vitral	Acetona
T19	70% Grafite Asbury	30% verniz vitral	Acetona
T20	30% grafite Asbury	70% verniz vitral	Acetona
T21	50% Grafite Asbury	48% verniz vitral + 2% carboximetilcelulose	Acetona
T22	50% Grafite Asbury	48% verniz vitral + 2% propilenoglicol	Acetona
T23	50% Grafite Asbury	48% verniz vitral + 2% polietilenoimina	Acetona
T24	50% Grafite Asbury	49% verniz vitral + 1% SPAN 80	Acetona
T25	5% GNP + 45% grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T26	10% GNP + 40% grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T27	20% GNP + 30% grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T28	30% GNP + 20% grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T29	40% GNP + 10% grafite Asbury	50% verniz vitral	Acetona
T30	50% GNP	50% verniz vitral	Acetona
T31	50% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T32	5% GNP + 45% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T33	10% GNP + 40% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T34	20% GNP + 30% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T35	30% GNP + 20% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T36	5% grafite Asbury + 45% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T37	10% grafite Asbury + 40% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T38	20% grafite Asbury + 30% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T39	30% grafite Asbury + 20% grafite Fisher	50% verniz vitral	Acetona
T40	10% GNP + 40% grafite Asbury	50% esmalte Risqué	Acetona
T41	10% GNP + 40% grafite Asbury	50% verniz acrílico	Acetona
T42	10% GNP + 40% grafite Asbury	50% cola madeira	Acetona
T43	10% GNP + 40% grafite Asbury	50% cola para EVA	Acetona

Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Os códigos T4, T5 e T7 não aparecem na Tabela 1 por terem sido numerados erroneamente como tintas diferentes, mas tratou-se de testes com as mesmas tintas de carbono, com a diferença que os eletrodos tiveram os caminhos dos contatos elétricos pintados com tinta de prata. Tais testes foram abandonados em função de problemas de desempenho da tinta de prata, que posteriormente foi substituída pelo fornecedor.

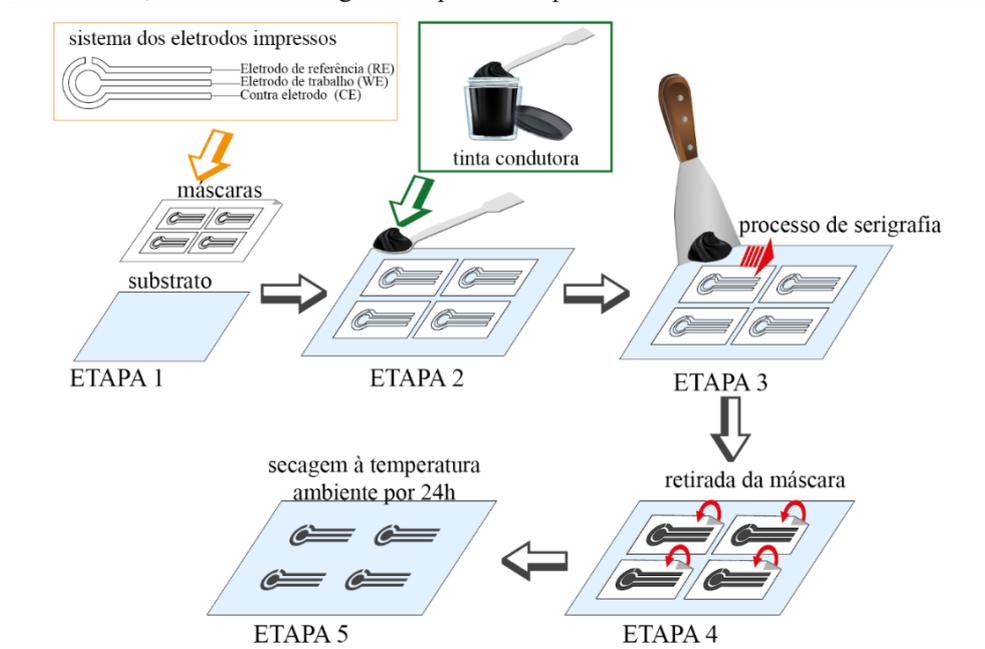
3.3.3 Construção dos eletrodos impressos

Para a fabricação dos eletrodos impressos foi utilizado como substrato folhas rígidas de policloreto de vinila (PVC), com 0,30 mm de espessura, adquiridas comercialmente. Antes do uso, as folhas foram lavadas com álcool etílico 70% para retirar possíveis impurezas.

As cinco etapas para a construção dos eletrodos impressos estão representadas na Figura 12. A produção dos dispositivos inicia-se pela deposição das máscaras na superfície do substrato previamente limpo (Figura 12 - Etapa 1), posteriormente é realizada a retirada das partes internas das máscaras com o uso de uma pinça. Na sequência, uma pequena quantidade de tinta condutora é depositada sobre cada máscara (Figura 12 - Etapa 2). Com auxílio de uma espátula, a tinta é distribuída ao longo da máscara vazada (Figura 12 - Etapa 3). Logo em seguida, as máscaras são removidas para evitar que a tinta condutora seque e dificulte a retirada das máscaras (Figura 12 - Etapa 4). Para a secagem completa da superfície, os eletrodos impressos foram mantidos em repouso em temperatura ambiente por cerca de 24 h (Figura 12 - Etapa 5). Por fim, os dispositivos foram recortados individualmente com o auxílio de uma tesoura, para a formação de um único sensor.

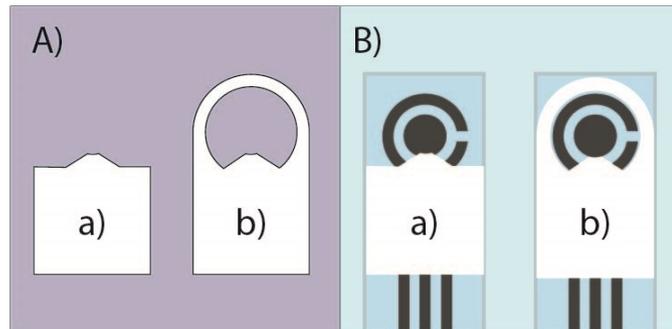
Para utilização dos eletrodos impressos, visando impedir que as soluções/amostras avancem até a região do contato elétrico, foram investigados diferentes materiais isolantes, incluindo esmalte de unha e etiquetas adesivas. No caso das etiquetas, foram desenvolvidos dois modelos (Figura 13) para avaliar qual teria maior efetividade e facilidade no uso. O material isolante também tem a função de demarcar a área do WE, a qual é de extrema importância, pois a sua variação prejudica a reprodutibilidade das análises.

Figura 12 – Representação das etapas de produção dos eletrodos impressos pela técnica de serigrafia. ETAPA 1 - Deposição das máscaras na superfície do substrato; ETAPA 2 - Deposição da tinta condutora sobre cada máscara; ETAPA 3 - Distribuição da tinta condutora ao longo da máscara vazada com auxílio de uma espátula; ETAPA 4 - Remoção das máscaras; ETAPA 5 - Secagem completa da superfície.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Figura 13 – Representações esquemáticas dos (A) adesivos isolantes: (a) modelo compacto (b) modelo com base na literatura, e (B) eletrodos impressos com os respectivos adesivos.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

3.3.4 Avaliação e seleção das tintas condutoras

Inicialmente, para cada tinta produzida em laboratório, foram realizadas 2 etapas de análises:

- Etapa 1 – Análises visuais da tinta: Logo após cada preparo, as tintas foram avaliadas de forma visual, considerando a sua viscosidade e homogeneidade. A viscosidade foi avaliada observando-se a facilidade de espalhamento da tinta durante o processo de

serigrafia, e a homogeneidade foi observada pela uniformidade das tintas aplicadas. Esta foi uma etapa eliminatória, visto que os eletrodos produzidos com tintas que apresentaram muitos defeitos não apresentariam resultados úteis na próxima etapa.

- Etapa 2 – Investigações do comportamento eletroquímico: Após secagem, os eletrodos impressos, produzidos com as respectivas tintas em avaliação, foram submetidos a análises por VC usando o par redox hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio, comparando-se as suas respostas quanto à intensidade das correntes de pico e reversibilidade do processo redox (razões i_{pa}/i_{pc} mais próximas de 1,0 e menores separações de pico (ΔE_p)).

Adicionalmente, para a seleção da melhor tinta, entre as tintas mais promissoras, realizou-se a avaliação de suas respostas eletroquímicas quando aplicadas na análise de contaminantes ambientais (BPA e CC).

A partir destes estudos, a tinta com melhor resposta foi selecionada para produção de alguns lotes de SPE para a realização de otimização dos parâmetros analíticos, estudos de reprodutibilidade, estabilidade e interferentes, desempenho analítico do sensor e aplicação em amostras ambientais.

3.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas, CV, SWV e EIS, foram realizadas utilizando-se um sistema de três eletrodos impressos na superfície de uma lâmina de PVC. Para isso, uma alíquota de 70 μL de solução padrão ou amostra foi gotejada sobre os sensores impressos para subsequente obtenção das medidas voltamétricas ou de impedância.

Tendo em vista que os sensores impressos possuíam um pseudo-RE de tinta de carbono, todos os potenciais (E, em volts) medidos ao longo deste trabalho foram *versus* carbono/grafite.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS IMPRESSOS

Os eletrodos impressos produzidos com as tintas previamente selecionadas foram submetidos a estudos de caracterização por SEM, ATR-FTIR, EIS e CV.

3.5.1 Voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os eletrodos impressos produzidos com as tintas previamente selecionadas foram investigados quanto ao seu comportamento frente ao par redox hexacianoferrato(II) de potássio ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) e hexacianoferrato(III) de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio a cloreto de potássio (KCl) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ por CV. Os experimentos de CV foram realizados em um intervalo de potencial de $-0,7$ a $1,0 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A partir dos voltamogramas obtidos, foram calculados os valores de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) e a razão i_{pa}/i_{pc} . Os eletrodos também foram avaliados por EIS, sendo as medidas realizadas em potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*), com intervalo de frequência de 100 kHz a $0,1 \text{ Hz}$, com amplitude de 10 mV , obtendo-se o diagrama de Nyquist e o circuito mais adequado.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Os eletrodos impressos com as tintas mais promissoras foram caracterizados morfolologicamente por SEM, sendo as amostras analisadas sem recobrimento de ouro ou qualquer outro tratamento prévio. Uma pequena região dos eletrodos foi cuidadosamente recortada e transferida para o porta-amostra. As imagens foram obtidas com uma voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação entre $500x$ e $15.000x$.

3.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (ATR-FTIR)

Análises de ATR-FTIR foram utilizadas para identificação dos grupos funcionais presentes na tinta de carbono selecionada (compósito) e nos componentes individuais da tinta (grafite e verniz vitral). As análises foram realizadas com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ no modo de absorbância na faixa de 450 a 4.000 cm^{-1} .

3.6 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

3.6.1 Otimização dos parâmetros da técnica de SWV

Os estudos de otimização dos principais parâmetros da SWV foram realizados a fim de se avaliar a influência de cada um deles na resposta do sensor para os analitos BPA e CC, em

tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0). Os parâmetros avaliados foram: frequência (10 a 100 Hz), amplitude de pulso (10 a 100 mV) e incremento de potencial (1 a 10 mV).

3.6.2 Estudo do efeito da variação do pH

Para o estudo da variação do pH foram empregadas as seguintes soluções tampão: fosfato (pH 3,0), acetato (pH 4,0 e 5,0), fosfato (pH 6,0 a 8,0) e ácido bórico (pH 9,0 e 10,0). O efeito do pH foi avaliado por SWV, em função da corrente e do perfil voltamétrico, para a análise simultânea dos compostos BPA e CC, ambos com concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e a partir da melhor resposta o pH foi escolhido.

3.7 ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE

Para o estudo de reprodutibilidade, os SPE produzidos com a tinta selecionada foram avaliados empregando-se a técnica SWV e os analitos BPA e CC (solução equimolar $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0). Este estudo teve como finalidade principal a avaliação da reprodutibilidade de construção dos SPE, que envolve desde a produção da tinta até a impressão e finalização dos sensores, uma vez que a produção é manual, bem como avaliar também os desvios da medida instrumental. A reprodutibilidade foi avaliada empregando-se 10 SPE, sendo realizada uma medida eletroquímica com cada eletrodo ($n = 10$) e o resultado apresentado na forma de desvio padrão relativo (RSD, *relative standard deviation*), conforme a equação 5.

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

s = desvio padrão das correntes de pico

\bar{x} = média das correntes de pico

Para o estudo de estabilidade, foram preparados 18 SPE com a tinta selecionada e armazenados em local arejado e temperatura ambiente (não controlada). Dentro de um período de 70 dias, os SPE foram avaliados utilizando a técnica SWV e o analito BPA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0). Os SPE foram avaliados em triplicata ($n = 3$), ou seja, 3 eletrodos foram usados em cada data de acompanhamento, sendo o resultado apresentado na forma de resposta relativa (RR, *relative response*), conforme a equação 6:

$$RR\% = \frac{i_2}{i_1} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde:

i_1 = média das correntes de pico para o 1º dia (considerada 100%)

i_2 = média das correntes de pico para os demais dias

3.8 ESTUDO DE POTENCIAIS INTERFERENTES

Com a finalidade de avaliar possíveis efeitos de interferência sobre medidas realizadas com o sensor para a detecção dos analitos BPA e CC, alguns dos principais compostos potencialmente interferentes e possivelmente encontrados em amostras ambientais foram testados. O estudo de interferentes foi realizado por meio da medida da intensidade do sinal analítico (corrente de pico) para BPA e CC utilizando a técnica de SWV, mantendo-se a concentração destes compostos fenólicos constante e variando a concentração dos possíveis interferentes. Assim, foi avaliada a corrente de pico para BPA e CC na ausência de interferentes (denominado de pico base) e depois na presença de cada composto potencial interferente. Os compostos selecionados para o estudo foram: glicose, resorcinol, hidroquinona, 4-nitrofenol, 17 α -etinilestradiol e ibuprofeno. O estudo foi realizado sob condições experimentais e operacionais otimizadas e as medidas foram obtidas em triplicata para maior confiabilidade dos resultados. As correntes médias dos picos base (i_1) foram comparadas aos valores obtidos na presença dos potenciais interferentes (i_2) e os resultados foram expressos na forma de erro relativo (E_R), conforme a equação 7:

$$E_R\% = \frac{i_2 - i_1}{i_1} \times 100\% \quad (7)$$

Onde:

i_1 = média das correntes de pico na ausência de potenciais interferentes (considerada 100%)

i_2 = média das correntes de pico na presença de potenciais interferentes

3.9 DESEMPENHO ANALÍTICO DO SENSOR

3.9.1 Construção de curvas de calibração para análise de BPA, CC e 4-NP

Foram construídas 4 diferentes curvas de calibração para análise de BPA, CC e 4-NP, sendo uma curva para BPA (na presença de CC em concentração fixa), uma curva para CC (na presença de BPA em concentração fixa), uma curva para 4-NP (na presença de CC e BPA em

concentrações fixas) e uma curva para análise simultânea de BPA, CC e 4-NP (variando-se a concentração dos 3 analitos simultaneamente). As medidas voltamétricas foram obtidas em triplicata para todos os casos.

As curvas para determinação individual de BPA, CC e 4-nitrofenol foram obtidas aumentando-se gradualmente a concentração de uma espécie e mantendo as outras constantes. Para a curva do BPA, utilizou-se uma solução estoque BPA (1×10^{-2} mol L⁻¹), a qual foi adequadamente diluída em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 3,0) e fortificada com CC ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Para a curva do CC, a concentração de CC foi aumentada gradualmente e as concentrações de BPA foi mantida constante em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. E para a curva do 4-NP, soluções com concentrações crescentes deste analito foram preparadas, contendo BPA e CC em concentrações fixas ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ cada).

Para a curva de detecção simultânea de BPA, CC e 4-NP, inicialmente foi preparada uma solução estoque contendo 1×10^{-2} mol L⁻¹ de cada um dos três analitos. Em seguida, a solução estoque foi diluída em tampão fosfato (0,2 mol L⁻¹, pH 3,0) para obter-se as concentrações de 2,5 a 200 µmol L⁻¹, que foram empregadas para a construção desta curva de calibração.

Para os cálculos dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), foram utilizados os parâmetros das regressões lineares obtidas em triplicata, conforme as equações 8 e 9 (ANVISA, 2017).

$$\text{LOD} = \frac{3 \times S_B}{y_B} \quad (8)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times S_B}{y_B} \quad (9)$$

Onde:

S_B = desvio padrão do coeficiente linear (intercepto da regressão linear)

y_B = coeficiente angular (inclinação da regressão linear)

3.9.2 Aplicação na análise de águas

As amostras selecionadas para aplicar o SPE na análise de águas foram: água de torneira (água tratada) e água natural (não tratada). A água de torneira foi amostrada do laboratório B113 (UFSC – Campus Blumenau) e analisada sem pré-tratamento adicional. A amostra de água natural foi coletada no Ribeirão da Velha (localizado próximo à UFSC – Campus

Blumenau, no bairro Velha, Blumenau/SC), sendo apenas filtrada em papel filtro para remoção de material sólido antes da análise.

Alíquotas das amostras foram transferidas para microtubos plásticos contendo eletrólito suporte selecionado (tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0) e fortificadas com BPA e CC para atingir uma concentração final de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ cada. Subsequentemente, foram realizadas outras fortificações das amostras com as soluções de BPA e CC, seguindo o mesmo procedimento, mas com concentrações finais diferentes ($6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Para a análise, foram gotejados $70 \mu\text{L}$ da amostra fortificada sobre o SPE e foi realizada a análise por SWV. Os teores de BPA e CC em ambas as amostras foram determinados usando o método de padrão externo, ou seja, empregando-se as curvas de calibração obtidas para BPA e CC. O procedimento também foi aplicado às amostras não fortificadas para confirmação de que as amostras não continham BPA e CC (em quantidades detectáveis pela metodologia).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRODUÇÃO DAS MÁSCARAS E OTIMIZAÇÃO DOS ELETRODOS

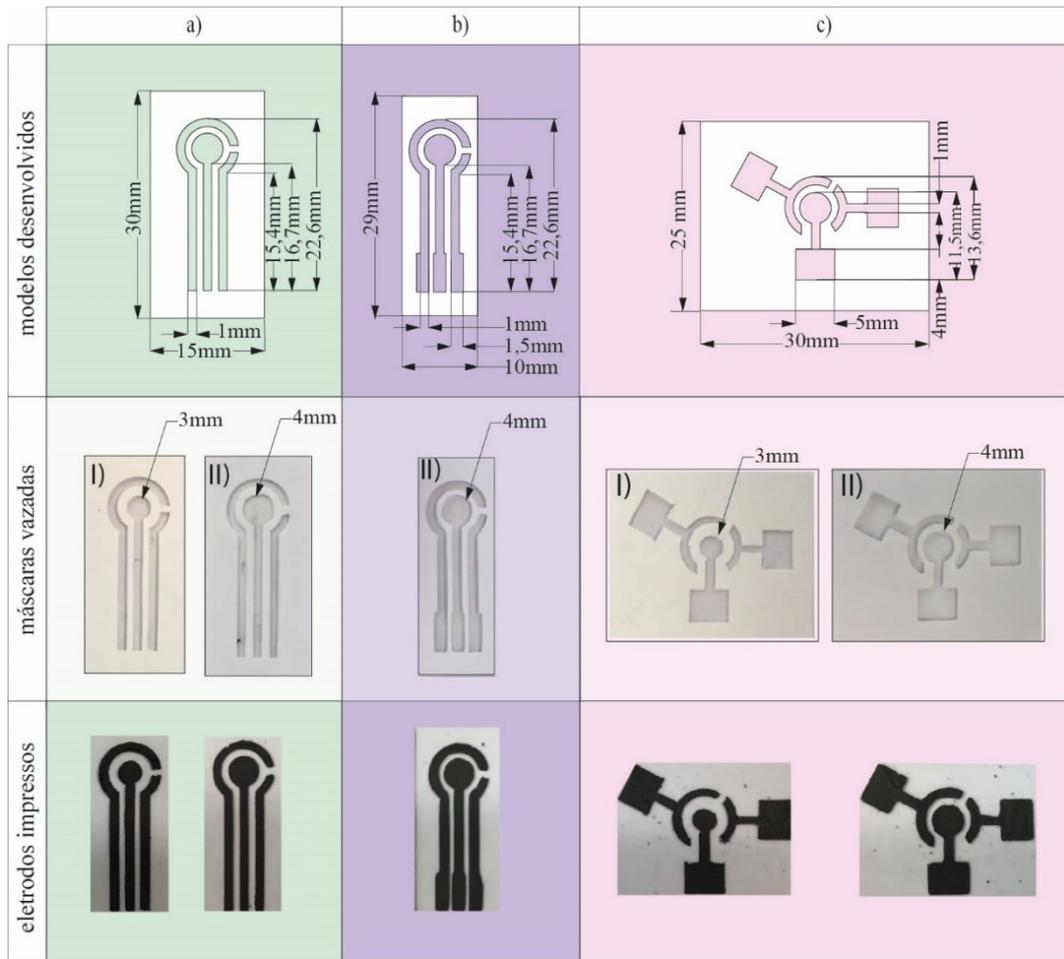
Os eletrodos impressos, constituídos por um arranjo de três eletrodos, foram produzidos empregando-se 2 diferentes modelos (*designs*), SPE e SPETA, conforme apresentado na Figura 14, variando-se os diâmetros do WE (3 mm e 4 mm). Esses modelos foram encaminhados para a impressão terceirizada das máscaras, as quais foram utilizadas para demarcar o caminho da tinta condutora na fabricação dos eletrodos impressos.

Inicialmente, a fabricação das máscaras foi realizada em folhas adesivas de 2 tipos: de vinil e de papel sulfite. Após uma avaliação visual, concluiu-se que as máscaras produzidas em folha adesiva de vinil (0,1 mm) apresentaram recortes mais fíéis aos moldes e retirada dos caminhos para impressão mais fácil. Por outro lado, as máscaras produzidas em folhas adesivas de papel sulfite não mostraram recortes adequados, ou seja, apresentaram muitas falhas de corte que impossibilitaram a retirada dos caminhos para a criação das máscaras vazadas. Este fato pode ser associado à limitação de precisão de corte da navalha da impressora para os diferentes materiais investigados. Logo, decidiu-se realizar a produção de todas as máscaras em vinil adesivo, e em caso de qualquer defeito de corte, estas eram descartadas.

A investigação dos materiais isolantes (Figura 15) foi realizada de forma visual, onde constatou-se que as etiquetas adesivas demonstraram maior praticidade, uma vez que para uso

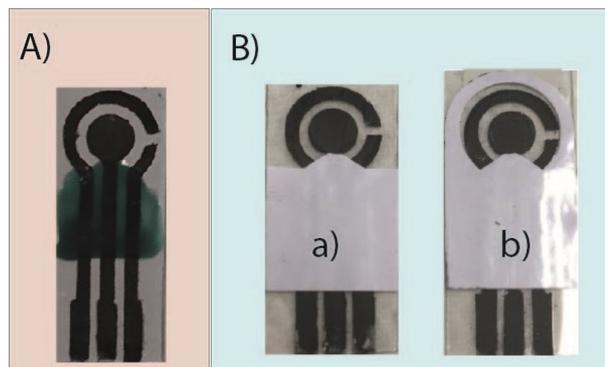
do esmalte é necessário aguardar o tempo de secagem, não sendo muito prático. Além disso, os adesivos possibilitaram definir melhor a área de interesse do sensor. Escolheu-se trabalhar com o primeiro modelo de adesivo, por ser a opção mais fácil de colar na superfície do eletrodo.

Figura 14 – Representação esquemática dos modelos de eletrodos desenvolvidos e imagens fotográficas das máscaras vazadas e dos eletrodos impressos: (a) SPE, (b) SPE com uma fração do caminho elétrico mais largo e (c) SPETA, com a variação da área do WE.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

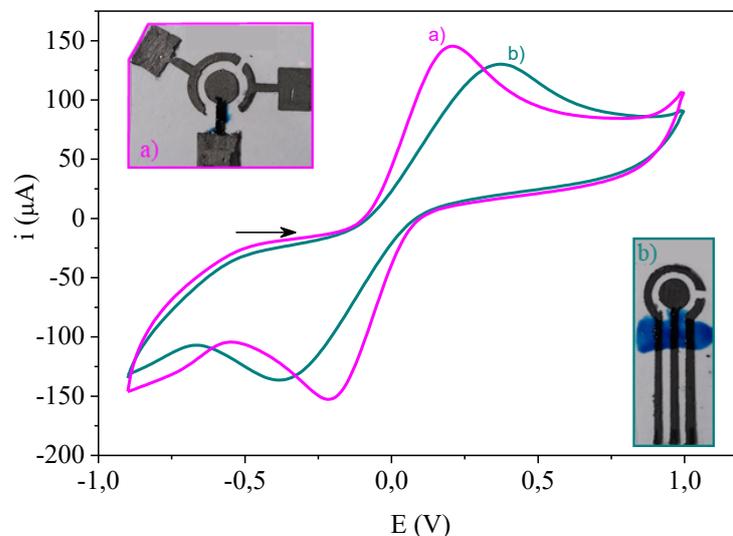
Figura 15 – Imagens dos sensores com diferentes materiais isolantes. A) esmalte de unhas e B) adesivos isolantes: (a) modelo compacto (b) modelo baseado na literatura.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Com a finalidade de avaliar e comparar os 2 modelos desenvolvidos, realizaram-se medidas de CV frente ao par hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio (Figura 16). Os SPE e SPETA preparados para este estudo foram fabricados com a tinta T9 (40% Grafite Asbury e 60% verniz vitral, em massa). Esse estudo foi um teste preliminar, apenas com o intuito de avaliar e selecionar o modelo de eletrodo impresso mais adequado para seguir para a etapa de avaliação e otimização das tintas. Na Tabela 2 estão apresentados os valores de correntes e potenciais de pico para a sonda redox, bem como razão i_{pa}/i_{pc} e separação entre os picos (ΔE_p), obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 16. Foi possível observar uma diferença nos valores de i_{pa}/i_{pc} e ΔE_p para os modelos investigados (ambos com diâmetro do WE de 4 mm). Como pode ser observado na Tabela 2, o eletrodo do tipo SPE apresentou i_{pa}/i_{pc} de 1,4 e ΔE_p de 672 mV, já o SPETA apresentou menores valores de i_{pa}/i_{pc} (1,1) e ΔE_p (432 mV), indicando maior reversibilidade e maiores intensidades de corrente. O melhor comportamento observado para o SPETA, pode ser explicado pelo menor comprimento das trilhas para contato elétrico, e, por consequência, menor resistência para o fluxo de elétrons. Esta relação foi confirmada por estudos conduzidos por outros estudantes do grupo de pesquisa (dados ainda não publicados).

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes modelos de eletrodos impressos: (a) SPETA e (b) SPE, em KCl 0,3 mol L⁻¹ contendo [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0×10⁻³ mol L⁻¹, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodos produzidos com tinta T9 (40% Grafite Asbury e 60% verniz vitral, em massa). Inserido: Imagens dos dois modelos de eletrodos impressos investigados.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 2 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 16), empregando-se dois modelos de eletrodo impresso: SPETA e SPE.

Modelo eletrodo	Correntes (μA)*		i_{pa}/i_{pc}	Potenciais (V)*		ΔE_p (V)
	i_{pa}	i_{pc}		E_{pa}	E_{pc}	
SPETA	$116,3 \pm 5,5$	$-102,5 \pm 6,4$	1,1	$0,215 \pm 0,023$	$-0,218 \pm 0,023$	0,432
SPE	$95,2 \pm 12,0$	$-70,6 \pm 7,1$	1,4	$0,361 \pm 0,059$	$-0,311 \pm 0,085$	0,672

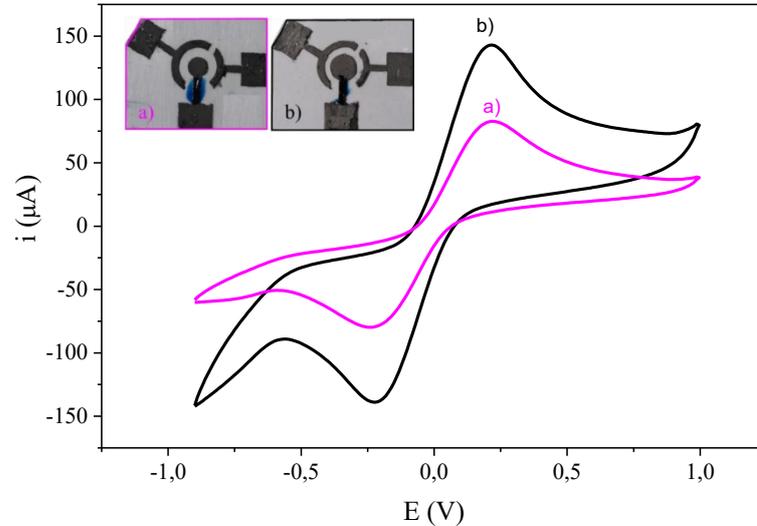
*Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).

A partir do estudo conduzido por VC (Figura 16 e Tabela 2), o melhor comportamento observado foi para o SPETA. Contudo, o modelo tipo SPE não foi descartado, pois apresenta maior praticidade para o uso, além da vantagem de ser facilmente mergulhado em amostras, o que viabiliza a realização de análises em campo (“*in loco*”); ao passo que o modelo SPETA possibilita análises somente gotejando a amostra sobre o eletrodo, e demanda maior cuidado na manipulação e conexão dos eletrodos para as medidas.

Na sequência, um estudo preliminar para definir o melhor diâmetro do WE foi realizado com os eletrodos do SPETA com WE de diâmetros de 3 mm (área geométrica = $7,07 \text{ mm}^2$) e 4 mm (área geométrica = $12,57 \text{ mm}^2$). Estes eletrodos foram investigados através do comportamento voltamétrico na presença da sonda redox de hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio, conforme pode-se observar na Figura 17. Este estudo indicou um melhor comportamento para o eletrodo com diâmetro 4 mm (maior i_{pa} e i_{pc} , menor razão i_{pa}/i_{pc} , menor ΔE_p e menores desvios padrões em geral), como pode ser verificado na Tabela 3, sendo esse diâmetro o selecionado para os próximos estudos. Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, uma vez que as correntes de pico resultantes de processos difusionais são dependentes da área eletroativa do WE, onde ocorrem as reações redox (interface eletrodo-solução).

Tendo em vista a intenção de aplicação dos eletrodos impressos para análise de poluentes em amostras de águas, optou-se em seguir os estudos subsequentes apenas com o modelo SPE (WE 4 mm), uma vez que este pode ser introduzido (mergulhado) diretamente na amostra, o que facilitaria sua aplicação em análises de campo. Contudo, vale destacar que o modelo SPETA também poderia ser utilizado com auxílio de uma plataforma para sua fixação e adequado gotejamento da amostra sobre os eletrodos.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos impressos SPETA produzidos com WE de diferentes diâmetros: (a) 3 mm e (b) 4 mm, em KCl 0,3 mol L⁻¹ contendo [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 5,0×10⁻³ mol L⁻¹, v = 100 mV s⁻¹. Eletrodos produzidos com tinta T9 (40% Grafite Asbury e 60% verniz vitral, em massa). Inserido: Imagens dos eletrodos impressos investigados.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 3 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para a sonda redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (Figura 17), empregando-se eletrodos impressos SPETA com WE de diferentes diâmetros.

Diâmetro do WE	Correntes (µA)*		i _{pa} / i _{pc}	Potenciais (V)*		ΔE _p (V)
	i _{pa}	i _{pc}		E _{pa}	E _{pc}	
3 mm	66,4 ± 4,4	-45,7 ± 2,7	1,4	0,329 ± 0,040	-0,305 ± 0,038	0,639
4 mm	119,5 ± 0,7	-106,0 ± 2,8	1,1	0,208 ± 0,028	-0,211 ± 0,028	0,569

*Média ± desvio padrão (n = 3 eletrodos).

4.2 AVALIAÇÃO E SELEÇÃO DAS TINTAS CONDUTORAS

4.2.1 Avaliação visual e eletroquímica das tintas condutoras

Foram preparadas, ao todo, 40 diferentes tintas condutoras, cujas composições detalhadas foram apresentadas previamente na Tabela 1 (Seção 3.3.2). Para cada tinta produzida, foram realizadas 2 etapas de análises: Etapa 1 – Análises visuais da tinta e Etapa 2 – Investigações do comportamento eletroquímico.

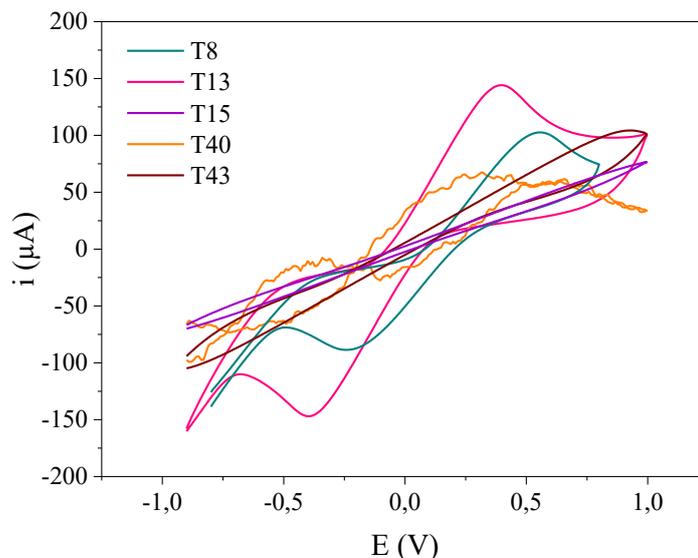
Iniciou-se a preparação das tintas condutoras empregando-se o esmalte Drica® como material aglutinante, variando-se o material carbonáceo e a adição ou não de solvente, além de alguns testes de variação mássica dos componentes. Contudo, as 5 tintas à base do esmalte Drica® (T1, T2, T3, T6 e T8) mostraram-se quebradiças após secagem e/ou durante os testes voltamétricos. Por esta razão, procedeu-se a investigação de outros materiais aglutinantes poliméricos: verniz vitral, esmalte Big®, esmalte Risqué®, cola de tecido, verniz acrílico, cola

madeira e cola para EVA; bem como o emprego de alguns aditivos: carboximetilcelulose, propilenoglicol, polietilenoimina, surfactante SPAN 80.

As tintas de carbono produzidas com esmalte Big® (T10), solução de carboximetilcelulose (T17), verniz acrílico (T41) e cola madeira (T42) foram descartadas na etapa de análise visual, pois apresentaram aspectos quebradiços após a cura, bem como a tinta final se “desagregou” em contato com a água.

A Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando os SPE preparados com diferentes materiais poliméricos investigados como aglutinantes para produção das tintas de carbono. As tintas de carbono produzidas com o esmalte Drica® (T8), a cola de tecido (T15), esmalte Risqué (T40) e cola para EVA (T43) foram descartadas, pois não apresentaram comportamento voltamétrico característico de tintas condutoras frente ao par redox hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio e/ou apresentaram aspectos quebradiços após a cura, e em alguns casos tornavam a tinta “solúvel” em água. Desta forma, o melhor dos materiais poliméricos testados foi o verniz vitral (T13), que foi aprovado nas etapas visual e eletroquímica, sendo este pré-selecionado para o estudo seguinte.

Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empregando SPE produzidos com tintas à base de diferentes materiais poliméricos: T8 (50% grafite Asbury + 50% esmalte Drica); T13 (50% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T15 (40% grafite Asbury + 60% cola de tecido); T40 (50% grafite Asbury + 50% esmalte Risqué) e T43 (50% grafite Asbury + 50% cola para EVA).

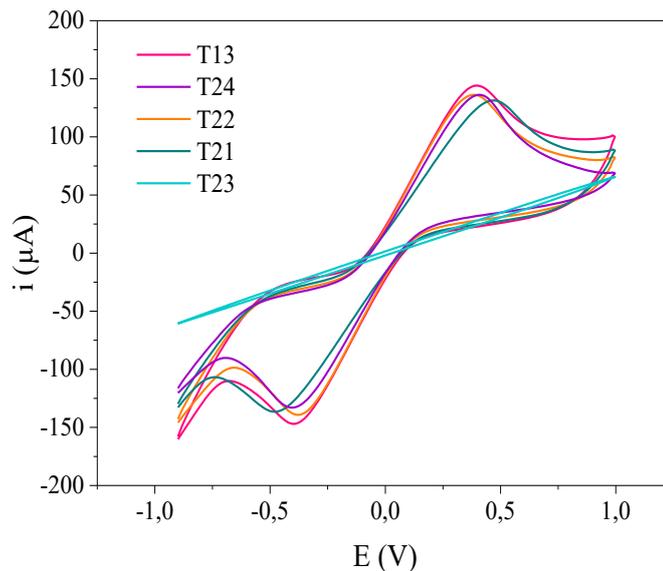


Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

A Figura 19 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando os SPE produzidos com tintas de carbono à base de verniz vitral com a adição de diferentes aditivos. Como pode ser observado, as tintas preparadas com a adição dos aditivos, como carboximetilcelulose (T21), propilenoglicol (T22), polietilenoimina (T23) e SPAN 80 (T24), não resultaram em nenhuma

melhoria no comportamento eletroquímico dos SPE, quando comparados à tinta T13 (verniz vitral sem aditivo). Desta forma, optou-se em descartar o emprego destes aditivos para produção das tintas. Cabe destacar que esses testes de aditivos foram realizados de maneira simplificada, sem muita variação de proporção mássica; e, em função do cronograma do trabalho, optou-se em seguir sem o uso de aditivos.

Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empregando SPE produzidos com tintas de carbono à base de verniz vitral com a adição de diferentes aditivos: T13 (50% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T21 (50% grafite Asbury + 2% carboximetilcelulose + 48% verniz vitral); T22 (50% grafite Asbury + 2% propilenoglicol + 48% verniz vitral); T23 (50% grafite Asbury + 2% polietilenoimina + 48% verniz vitral), T24 (50% grafite Asbury + 1% SPAN 80 + 49% verniz vitral).

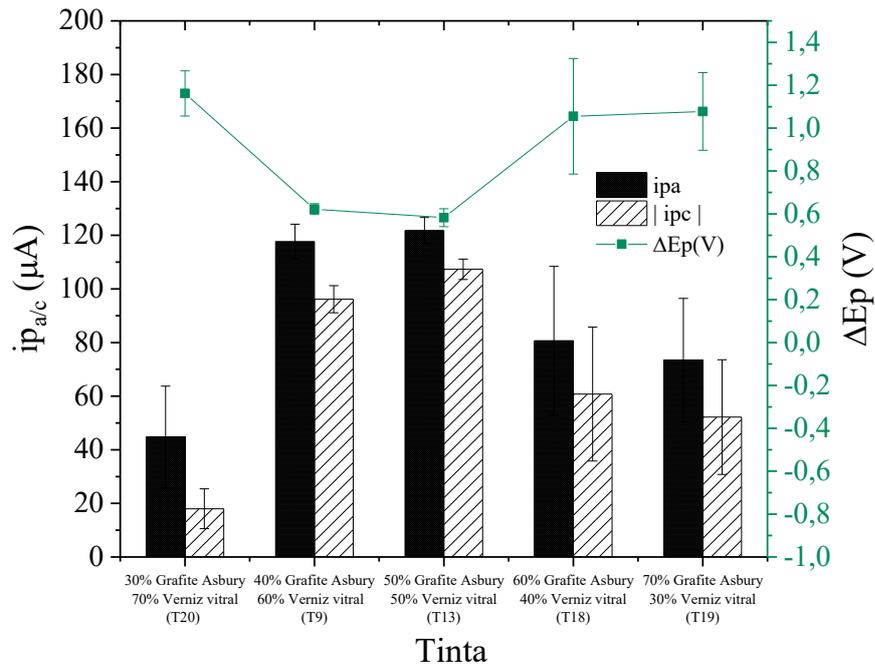


Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Quanto ao volume de solvente empregado, este foi adicionado (0,2 a 3,0 mL) conforme necessário para alcançar a viscosidade mais adequada para o processo de serigrafia, ocorrendo variações conforme os materiais empregados e em função da temperatura ambiente.

A fim de se obter tintas condutoras com desempenho aprimorado, prosseguiu-se para uma avaliação das proporções entre os constituintes da tinta. Para definir a melhor composição mássica dos materiais, realizou-se um estudo de variação mássica de verniz vitral e material condutor. Conforme apresentado na Figura 20, as porcentagens testadas foram de 30% (T20), 40% (T9), 50% (T13), 60% (T18) e 70% (T19) de material condutor (grafite Asbury), em massa, completando-se com aglutinante polimérico (verniz vitral) até atingir 100%.

Figura 20 – Estudo de variação mássica de verniz vitral e material condutor. As porcentagens testadas foram de 30% (T20), 40% (T9), 50% (T13), 60% (T18) e 70% (T19) de verniz vitral, em massa. Correntes de pico obtidas em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



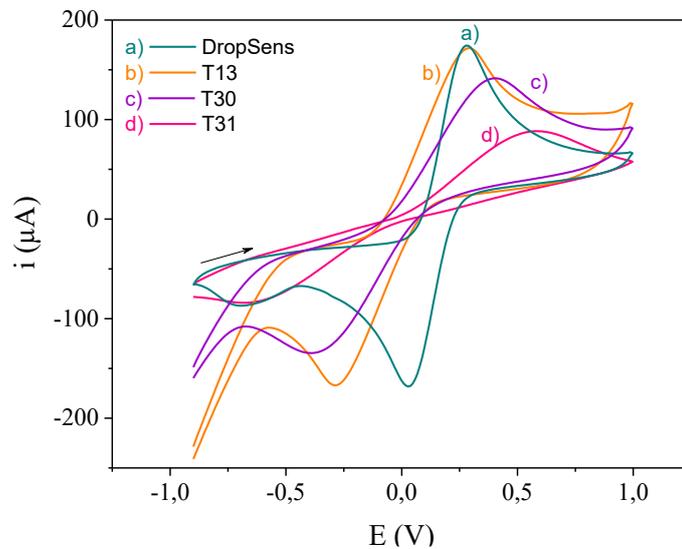
Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 20, concluiu-se que a tinta com melhor comportamento eletroquímico foi a tinta com 50% verniz vitral e 50% grafite Asbury (T13), pois apresentou maior reversibilidade (razão i_{pa}/i_{pc} mais próxima de 1,0 e menor ΔE_p) e correntes de pico ligeiramente melhores que a segunda melhor composição (T9). Além disso, a tinta T13 apresentou viscosidade e homogeneidade mais adequadas para a produção dos SPE. Cabe destacar que as tintas produzidas com 60% e 70% de verniz vitral mostraram-se bastante líquidas devido à alta quantidade do material polimérico. As outras duas composições, contendo 40% e 30% de verniz vitral, forneceram tintas mais espessas, dificultando a aplicação nas máscaras e causando espalhamento irregular, o que proporcionou dispositivos menos reprodutíveis, além disso apresentaram craqueamento da tinta após a secagem. Portanto, fixou-se a porcentagem mássica de 50% de verniz vitral para os estudos subsequentes.

A próxima investigação teve como objetivo avaliar diferentes materiais condutores de carbono. Inicialmente, testou-se o preparo das tintas com apenas um material condutor na sua composição. Para isso, foram avaliados os seguintes materiais, na porcentagem mássica de 50%: grafite Fisher (T31), grafite Asbury (T13) e GNP (T30), mantendo-se fixa em 50% a massa de verniz vitral. Na Figura 21 estão apresentados os voltamogramas cíclicos para o par redox hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio, empregando os

eletrodos impressos (modelo SPE, com diâmetro do WE de 4 mm) produzidos com as tintas T13, T30 e T31, juntamente com um SPE de carbono comercial (da Marca DropSens, com diâmetro do WE de 4 mm, ref. 110), usado para fins de comparação. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de correntes e potenciais de pico para a sonda redox, bem como i_{pa}/i_{pc} e ΔE_p , obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 21. Cabe salientar que o eletrodo comercial foi usado aqui para uma comparação do comportamento redox, uma vez que o SPE comercial possuía um pseudo-RE de prata (Ag), enquanto os SPE produzidos no laboratório tinham como pseudo-RE a própria tinta de carbono.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, empregando (a) SPE comercial (DropSens) e SPE produzidos com tintas condutoras à base de diferentes materiais carbonáceos: (b) grafite Asbury (T13), (c) GNP (T30) e (d) grafite Fisher (T31).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 4 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 21), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T30 e T31 e SPE comercial (DropSens).

Tinta	Correntes (μA)*		i_{pa}/i_{pc}	Potenciais (V)*		ΔE_p (V)
	i_{pa}	i_{pc}		E_{pa}	E_{pc}	
T13	$113,0 \pm 12,9$	$-96,5 \pm 15,6$	1,2	$0,330 \pm 0,060$	$-0,311 \pm 0,014$	0,612
T30	$72,7 \pm 13,4$	$-52,9 \pm 9,3$	1,4	$0,400 \pm 0,066$	$-0,347 \pm 0,061$	0,747
T31	$43,5 \pm 7,4$	$-25,6 \pm 3,8$	1,7	$0,526 \pm 0,019$	$-0,535 \pm 0,012$	1,061
DropSens	$139,0 \pm 4,2$	$-134,5 \pm 5,0$	1,0	$0,298 \pm 0,001$	$-0,002 \pm 0,001$	0,300

*Média \pm desvio padrão (n = 5 eletrodos).

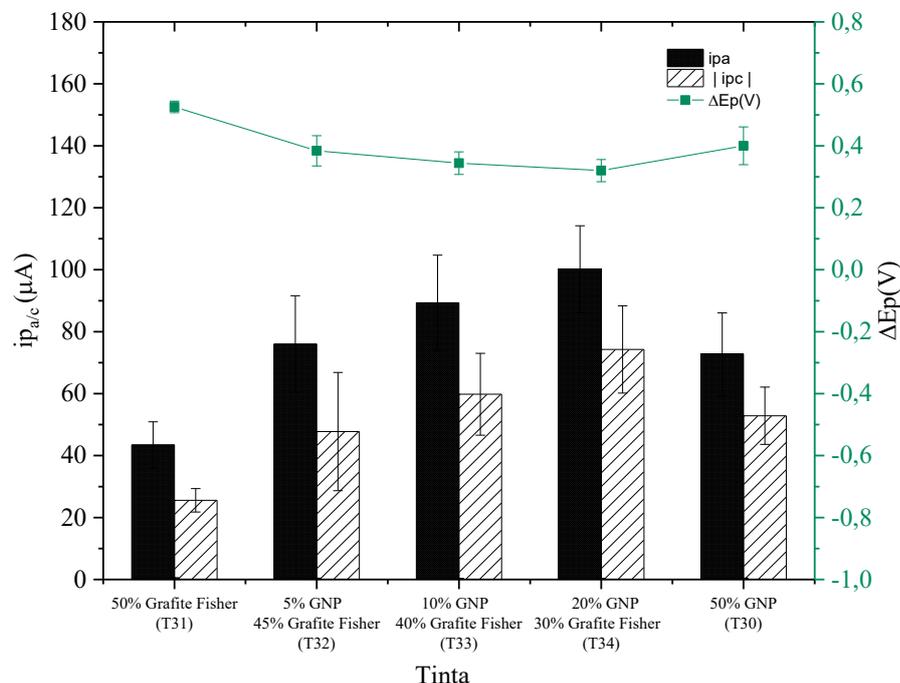
Observando-se a Figura 21 e a Tabela 4, pode-se constatar que para os testes com um único material condutor, o melhor comportamento eletroquímico obtido continuou sendo para a tinta T13, constituída de 50% verniz vitral e 50% grafite Asbury, a qual apresentou

voltamogramas cíclicos típicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e mais próximos do SPE comercial. O SPE produzido com a tinta T13 apresentou maiores intensidades de corrente e menor razão i_{pa}/i_{pc} e separação de pico (ΔE_p), quando comparado às outras tintas testadas, sendo, portanto, o mais promissor.

Subsequentemente, com o intuito de melhorar a sensibilidade dos dispositivos impressos, avaliou-se a combinação de dois materiais condutores na composição da tinta, com destaque para a adição das GNP. Para isso, investigou-se diferentes porcentagens mássicas para cada um dos materiais carbonáceos investigados, mantendo-se fixa a porcentagem total em 50% de material condutor e utilizado 50% de verniz vitral como aglutinante. Foram avaliadas 3 diferentes combinações: grafite Fisher e GNP; grafite Fisher e grafite Asbury; grafite Asbury e GNP. As misturas foram comparadas às tintas puras de cada material condutor.

A Figura 22 e a Tabela 5, mostram os resultados voltamétricos obtidos para SPE produzidos com tintas constituídas de misturas dos materiais condutores grafite Fisher e GNP. Foram testadas as seguintes composições, em massa: 5% GNP e 45% grafite Fisher (T32), 10% GNP e 40% grafite Fisher (T33), 20% GNP e 30% grafite Fisher (T34), utilizando 50% de verniz vitral.

Figura 22 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 materiais condutores (grafite Fisher e GNP), nas seguintes composições: 5% GNP e 45% grafite Fisher (T32), 10% GNP e 40% grafite Fisher (T33), 20% GNP e 30% grafite Fisher (T34); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo. Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 5 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 22), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T31, T32, T33, T34 e T30.

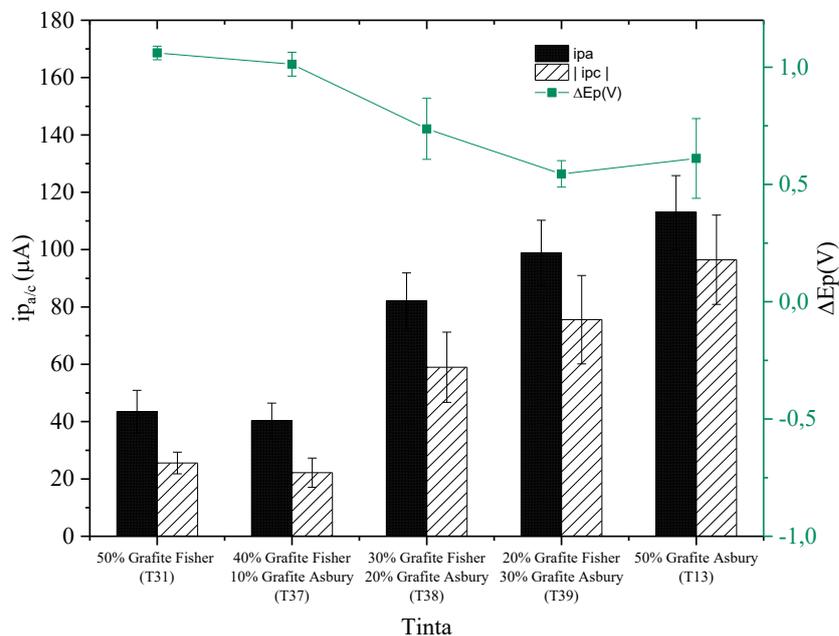
Tinta	Correntes (μA)*		i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (V)
	i_{pa}	i_{pc}		
T31	$43,5 \pm 7,4$	$-25,6 \pm 3,7$	1,7	0,53
T32	$76,1 \pm 15,6$	$-47,8 \pm 19,1$	1,6	0,38
T33	$89,4 \pm 15,3$	$-59,8 \pm 13,2$	1,5	0,34
T34	$100,2 \pm 14,1$	$-74,3 \pm 14,1$	1,3	0,32
T30	$72,7 \pm 13,4$	$-52,9 \pm 9,3$	1,4	0,40

*Média \pm desvio padrão (n = 5 eletrodos).

Foi possível notar na Figura 22 e Tabela 5 que o desempenho eletroquímico das tintas compostas pelo grafite Fisher apresentou uma expressiva melhoria com adição de GNP. Por exemplo, a tinta T34, contendo 20% GNP, mostrou um aumento de 130% na resposta de i_{pa} quando comparada à tinta só com grafite Fisher (T31).

A Figura 23 e Tabela 6, apresentam os resultados voltamétricos obtidos para SPE produzidos com tintas constituídas de misturas dos materiais condutores grafite Fisher e grafite Asbury. Foram testadas as seguintes composições, em massa: 10% grafite Asbury e 40% grafite Fisher (T37), 20% grafite Asbury e 40% grafite Fisher (T38), 30% grafite Asbury e 20% grafite Fisher (T39), utilizando 50% de verniz vitral.

Figura 23 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 grafites em pó (Fisher e Asbury), nas seguintes composições: 10% Asbury e 40% Fisher (T37), 20% Asbury e 30% Fisher (T38), 30% Asbury e 20% Fisher (T39); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo. Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 6 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 23), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T31, T37, T38, T39 e T13.

Tinta	Correntes (μA)*		$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$	ΔE_p (V)
	i_{pa}	i_{pc}		
T31	$43,5 \pm 7,4$	$-25,6 \pm 3,7$	1,7	1,06
T37	$40,2 \pm 6,2$	$-22,2 \pm 5,1$	1,8	1,01
T38	$82,4 \pm 9,7$	$-57,9 \pm 12,2$	1,4	0,74
T39	$98,9 \pm 11,3$	$-75,6 \pm 15,4$	1,3	0,54
T13	$112,9 \pm 12,9$	$-96,5 \pm 15,6$	1,2	0,61

*Média \pm desvio padrão (n = 5 eletrodos).

A partir da Figura 23 e Tabela 6 foi possível verificar que a mistura entre os grafites Asbury e Fisher proporcionou um aumento de 127% na resposta de i_{pa} para a tinta T39, composta por 30% grafite Asbury e 20% grafite Fisher, quando comparada a tinta composta apenas por grafite Fisher. Este resultado se assemelha ao obtido com as GNP, mostrado na Tabela 6, fato que pode ser atribuído ao grafite Asbury ser um nanografite de alta área superficial. Além disso, todas as misturas demonstram um aumento na reversibilidade para o par redox com o aumento da porcentagem de grafite Asbury.

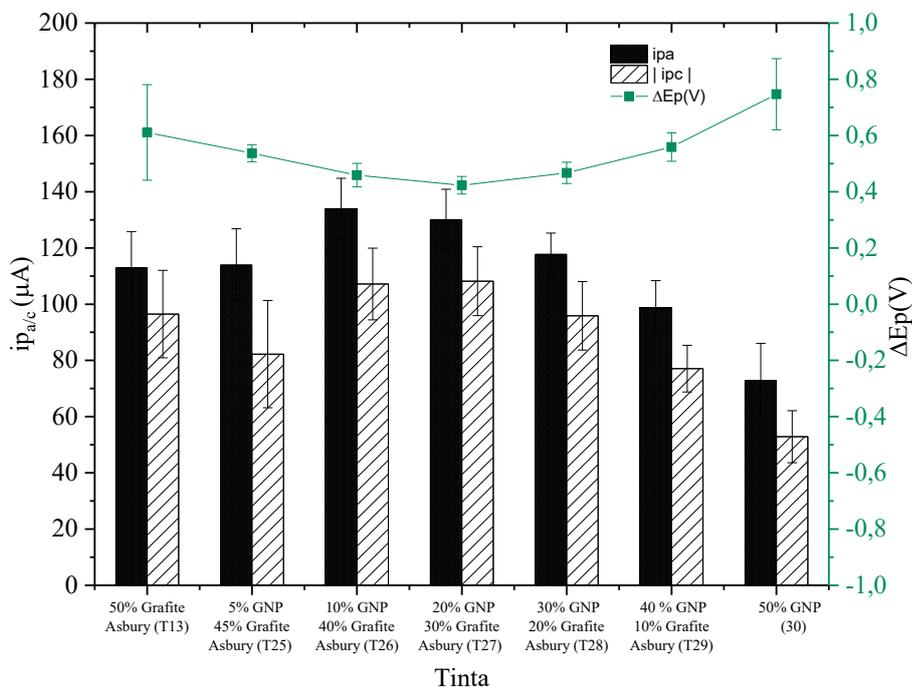
A Figura 24 e Tabela 7 apresenta os resultados voltamétricos obtidos para SPE produzidos com tintas constituídas de misturas dos materiais condutores GNP e grafite Asbury. Testaram-se as seguintes composições, em massa: 5% GNP e 45% grafite Asbury (T25), 10% GNP e 40% grafite Asbury (T26), 20% GNP e 30% grafite Asbury (T27), 30% GNP e 20% grafite Asbury (T28), 40% GNP e 10% grafite Asbury (T29), utilizando 50% de verniz vitral.

Analisando os resultados apresentados na Figura 24 e Tabela 7, foi possível observar que as tintas T26 (com 10% GNP) e T27 (com 20% GNP) apresentaram respostas muito semelhantes e os melhores resultados quanto à intensidade de correntes de pico e reversibilidade (menores $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ e ΔE_p), quando comparado às outras tintas testadas. Tendo em vista que não há uma diferença considerável entre as duas tintas, optou-se em selecionar a tinta T26, uma vez que requer menor quantidade de GNP para sua produção, sem prejuízo na sua resposta eletroquímica. A tinta T26 apresentou um aumento de 15% e 45% na corrente de pico anódica, quando comparada às tintas T13 e T30, que são as tintas com apenas grafite Asbury e apenas GNP, respectivamente.

A partir desses experimentos, verificou-se que a adição de GNP em pequenas quantidades melhorou as respostas eletroquímicas frente o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Para explicar esse comportamento, sugere-se que as GNP (que apresentam maior extensão lateral) estão

proporcionando dentro da tinta uma “conexão” com os nanografites (que apresentam partículas menores).

Figura 24 – Resultados do estudo de variação mássica de uma mistura de 2 materiais condutores (GNP e grafite Asbury), nas seguintes composições: 5% GNP e 45% grafite Asbury (T25), 10% GNP e 40% grafite Asbury (T26), 20% GNP e 30% grafite Asbury (T27), 30% GNP e 20% grafite Asbury (T28), 40% GNP e 10% grafite Asbury (T29); juntamente com as tintas com apenas um componente carbonáceo (T13 e T30). Valores de correntes e potenciais de pico adquiridos a partir de voltamograma cíclicos obtidos em uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em KCl (0,3 mol L⁻¹), $v = 100$ mV s⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 7 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Figura 24), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T25, T26, T27, T28, T29 e T30.

Tinta	Correntes (μA)*		i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (V)
	i_{pa}	i_{pc}		
T13	112,9 ± 12,9	-96,5 ± 15,6	1,2	0,61
T25	114,0 ± 12,8	-82,2 ± 19,1	1,4	0,54
T26	134,0 ± 10,8	-107,2 ± 12,7	1,3	0,46
T27	130,0 ± 10,8	-108,2 ± 12,2	1,2	0,42
T28	117,8 ± 7,5	-95,9 ± 12,2	1,2	0,47
T29	98,6 ± 9,8	-77,1 ± 8,3	1,3	0,56
T30	72,7 ± 13,4	-52,9 ± 9,3	1,4	0,75

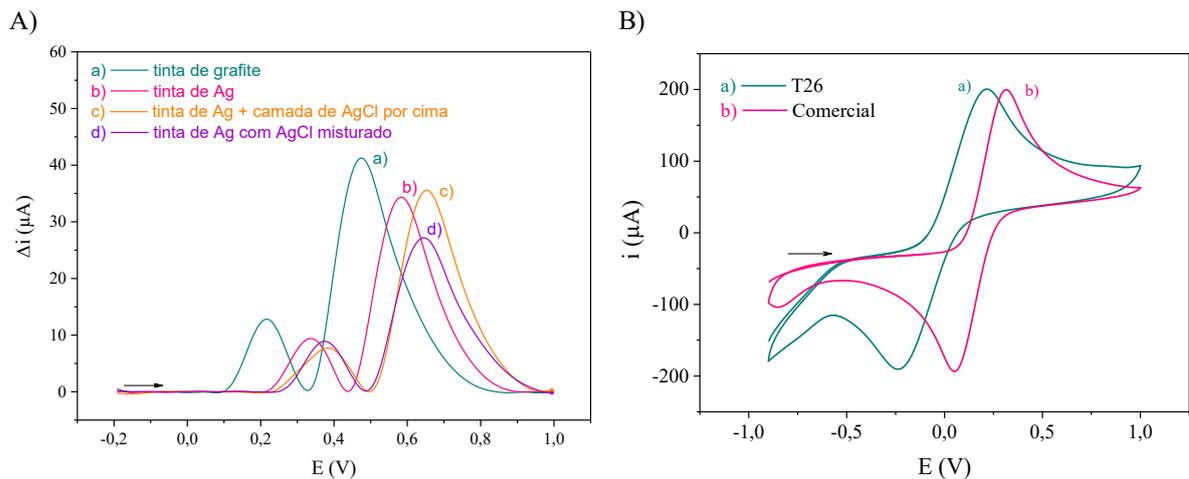
*Média ± desvio padrão (n = 5 eletrodos).

As demais tintas que não foram descritas/citadas até o momento (T4, T11, T12, T14, T16, T35 e T35) não apresentaram bons resultados, sendo desconsideradas das discussões deste trabalho.

4.2.2 Avaliação de diferentes materiais como eletrodos de pseudo-referência

Uma breve investigação do uso de diferentes materiais como eletrodos de referência foi realizada com o objetivo de se avaliar e comparar a resposta de um eletrodo de pseudo-referência de grafite (empregado nos SPE proposto neste trabalho) com pseudo-RE de outros materiais. Para este estudo, eletrodos impressos SPE foram construídos com pseudo-RE dos seguintes materiais: grafite (tinta T26), tinta de prata (comercial), tinta de prata com uma camada de AgCl depositada por cima, e tinta de prata misturada com AgCl. Estes eletrodos impressos foram empregados na realização de medidas de SWV em solução contendo os poluentes CC e BPA (Figura 25). O SPE contendo pseudo-RE de grafite também foi avaliado por CV em solução de hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio, e comparado com um eletrodo impresso de carbono comercial com pseudo-RE de prata (DropSens, ref. 110).

Figura 25 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos em solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), empregando eletrodos impressos com diferentes materiais como eletrodos de pseudo-referência: (a) tinta de grafite (tinta T26), (b) tinta de prata, (c) tinta de prata mais uma camada de AgCl por cima e (d) tinta de prata misturada com precipitados de AgCl. (B) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , empregando: (a) eletrodo impresso com pseudo-RE de grafite (tinta T26) e (b) eletrodo impresso comercial com RE de prata (DropSens).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Na Figura 25-A, pode-se observar que os pseudo-RE de grafite (a) e de prata (b) apresentaram pequenos deslocamentos nos potenciais de pico de aproximadamente 110 mV e 50 mV, respectivamente, para regiões mais negativas em relação aos Ag/AgCl (c e d). Na Figura 25-B o mesmo comportamento é observado, com E_{pa} e E_{pc} dos voltamogramas para o par redox hexacianoferrato(II) de potássio e hexacianoferrato(III) de potássio obtidos com o SPE proposto

(pseudo-RE de grafite) deslocados para valores mais negativos se comparado ao eletrodo comercial (RE de prata). Apesar destes pequenos deslocamentos de potenciais, ao longo deste trabalho observou-se que o uso de pseudo-RE de grafite mostrou-se viável para aplicações eletroanalíticas, uma vez que mostrou comportamento reprodutível e com mínimas variações de potencial entre medidas/eletrodos. Entre as vantagens do uso de pseudo-RE de grafite estão a facilidade de produção e o baixo custo (comparado à tinta de prata ou Ag/AgCl), além de oferecer a possibilidade de uso em sistemas bastante compactos e com a arquitetura desejada. Na literatura é possível encontrar vários trabalhos de desenvolvimento de eletrodos impressos que fazem uso de pseudo-RE de carbono/grafite (CARVALHO et al., 2021; FONSECA et al., 2021; HENRIQUE et al., 2021; PRADELA-FILHO et al., 2020), nos quais eles têm demonstrado desempenho eficiente.

4.2.3 Avaliação das tintas condutoras mais promissoras para detecção de poluentes fenólicos

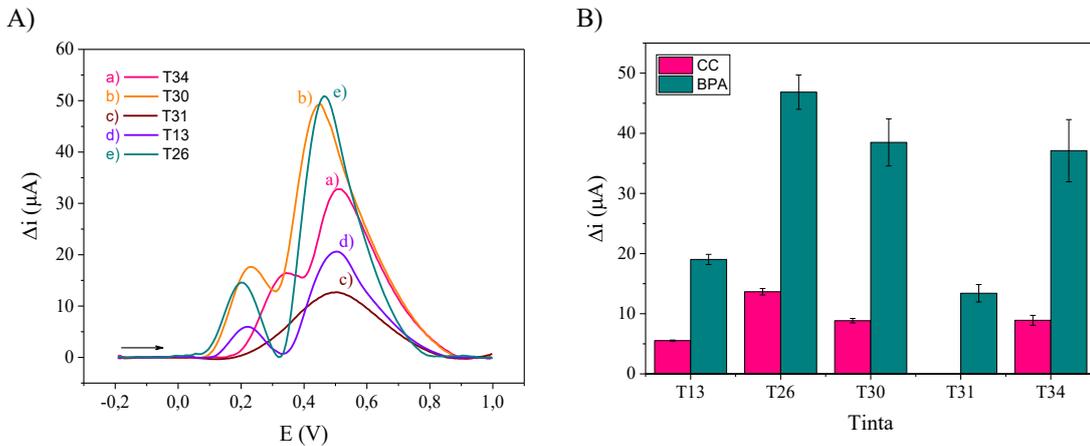
Tendo em vista que a finalidade de uso dos eletrodos impressos era a determinação de poluentes fenólicos em águas, avaliou-se as tintas mais promissoras também para estes analitos, visando a seleção da tinta de maior desempenho para tal aplicação.

Entre as tintas produzidas e avaliadas previamente, selecionou-se como promissoras as seguintes tintas: T13 (50% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T30 (50% GNP + 50% verniz vitral); T31 (50% grafite Fisher + 50% verniz vitral); T26 (10% GNP + 40% grafite Asbury + 50% verniz vitral) e T34 (20% GNP + 30% grafite Fisher + 50% verniz vitral). Estas 5 tintas selecionadas foram avaliadas quanto à aplicabilidade dos eletrodos impressos produzidos com elas. Para isso, empregou-se a voltametria de onda quadrada (SWV) para avaliar a resposta dos eletrodos frente aos poluentes CC e BPA, sendo os voltamogramas e correntes de picos obtidos apresentados na Figura 26 e Tabela 8, respectivamente.

Como se pode observar na Figura 26 e na Tabela 8, a tinta T26 demonstrou maiores correntes de pico para os analitos CC e BPA, bem como uma adequada separação entre os picos dos compostos fenólicos analisados. Foi possível constatar que a tinta T31, composta por 50% grafite Fisher, não apresentou distinção na detecção simultânea dos analitos CC e BPA, apresentando apenas um pico redox de corrente baixa. Já as tintas T34 e T30 apresentaram pouca separação de picos, como pode ser observado na Tabela 8, sendo então desconsideradas. Apenas as tintas T13 e T26 apresentaram separação entre os picos suficiente para uma detecção simultânea dos analitos CC e BPA; contudo, a tinta T26 apresentou melhores respostas

voltamétricas com correntes de pico $\sim 2,5$ vezes maiores que as correntes obtidas com a tinta T13.

Figura 26 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), em tampão fosfato pH 3,0 ($0,2$ mol L⁻¹), amplitude de 80 mV, incremento de 8 mV e frequência de 100 Hz, obtidos utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas selecionadas: a) T34 (20% GNP + 30% grafite Fisher + 50 % verniz vitral); b) T30 (50 % GNP + 50% verniz vitral); c) T31 (50 % grafite Fisher + 50 % verniz vitral); d) T13 (50 % grafite Asbury + 50 % verniz vitral) e e) T26 (10 % GNP + 40% grafite Asbury + 50% verniz vitral). (B) Gráfico das correntes de pico resultantes para cada tinta avaliada na detecção de CC e BPA (média \pm desvio padrão, n=3).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

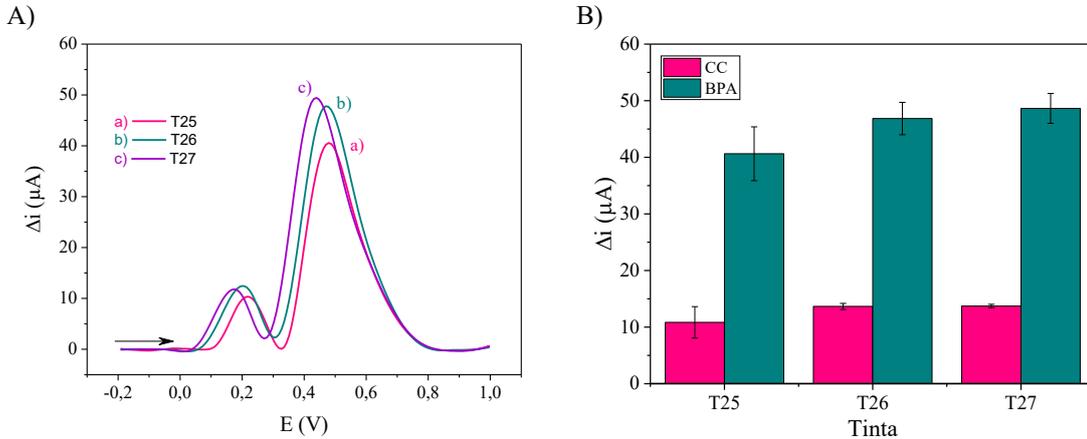
Tabela 8 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em tampão fosfato pH 3,0 (Figura 26), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T13, T26, T30, T31 e T34.

Tinta	CC		BPA		Separação entre os picos de CC e BPA (V)
	i (μA)	E_p (V)	i (μA)	E_p (V)	
T13	$5,5 \pm 0,1$	$0,210 \pm 0,01$	$19,1 \pm 0,8$	$0,500 \pm 0,01$	0,291
T26	$13,7 \pm 0,5$	$0,199 \pm 0,01$	$46,8 \pm 2,9$	$0,469 \pm 0,01$	0,270
T30	$8,8 \pm 0,4$	$0,234 \pm 0,01$	$38,5 \pm 3,9$	$0,452 \pm 0,01$	0,219
T31	--	--	$13,4 \pm 1,5$	$0,545 \pm 0,08$	--
T34	$8,9 \pm 0,8$	$0,287 \pm 0,06$	$37,1 \pm 5,2$	$0,500 \pm 0,06$	0,213

*Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).

Para verificar se a proporção de 10% de GNP na mistura com o grafite Asbury era realmente a mais adequada para detecção dos poluentes fenólicos, foi realizado um estudo complementar, no qual foram avaliadas as proporções mássicas de GNP de 5% (T25), 10% (T26) e 20% (T27). Para isso, foram preparados SPE com estas tintas para a avaliação da resposta voltamétrica frente aos analitos CC e BPA, sendo os resultados apresentados na Figura 27 e Tabela 9.

Figura 27 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), em tampão fosfato pH 3,0 ($0,2$ mol L⁻¹, amplitude de 80 mV, incremento de 8 mV e frequência de 100 Hz, obtidos utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas a) T25 (5% GNP), b) T26 (10% GNP) e c) T27 (20% GNP). (B) Gráfico das correntes de pico resultantes para cada tinta avaliada na detecção de CC e BPA (média \pm desvio padrão, n=3).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 9 – Resultados eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada para uma solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) em tampão fosfato pH 3,0 (Figura 27), utilizando os eletrodos impressos SPE produzidos com as tintas T25, T26 e T27.

Tinta	CC		BPA		Separação entre os picos de CC e BPA (V)
	i (μA)	E (V)	i (μA)	E (V)	
T25	10,8 \pm 2,8	0,199 \pm 0,02	40,6 \pm 4,8	0,468 \pm 0,01	0,280
T26	13,7 \pm 0,5	0,199 \pm 0,01	46,8 \pm 2,9	0,469 \pm 0,01	0,272
T27	13,7 \pm 0,3	0,178 \pm 0,01	48,6 \pm 2,6	0,425 \pm 0,01	0,248

*Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).

A partir dos resultados demonstrados na Figura 27 e na Tabela 9, foi possível constatar que a porcentagem de 10% de GNP (tinta T26) continuou sendo a melhor escolha, mesmo trocando de analitos, pois acima dessa proporção as respostas de corrente não tiveram melhorias significativas e a separação entre os picos do CC e do BPA foi ligeiramente menor. Sendo assim, a tinta T26 foi selecionada para a produção dos sensores e iniciou-se a otimização dos parâmetros experimentais para a detecção dos poluentes fenólicos.

Cabe destacar aqui que os eletrodos impressos empregados na detecção dos poluentes fenólicos foram usados para uma única medida, uma vez que a eletro-oxidação do BPA (e posteriormente também do 4-NP) resultou na formação de um filme polimérico passivador, que inviabilizou a limpeza e reutilização dos sensores propostos. Desta forma, os sensores propostos foram denominados de descartáveis para a detecção destes poluentes.

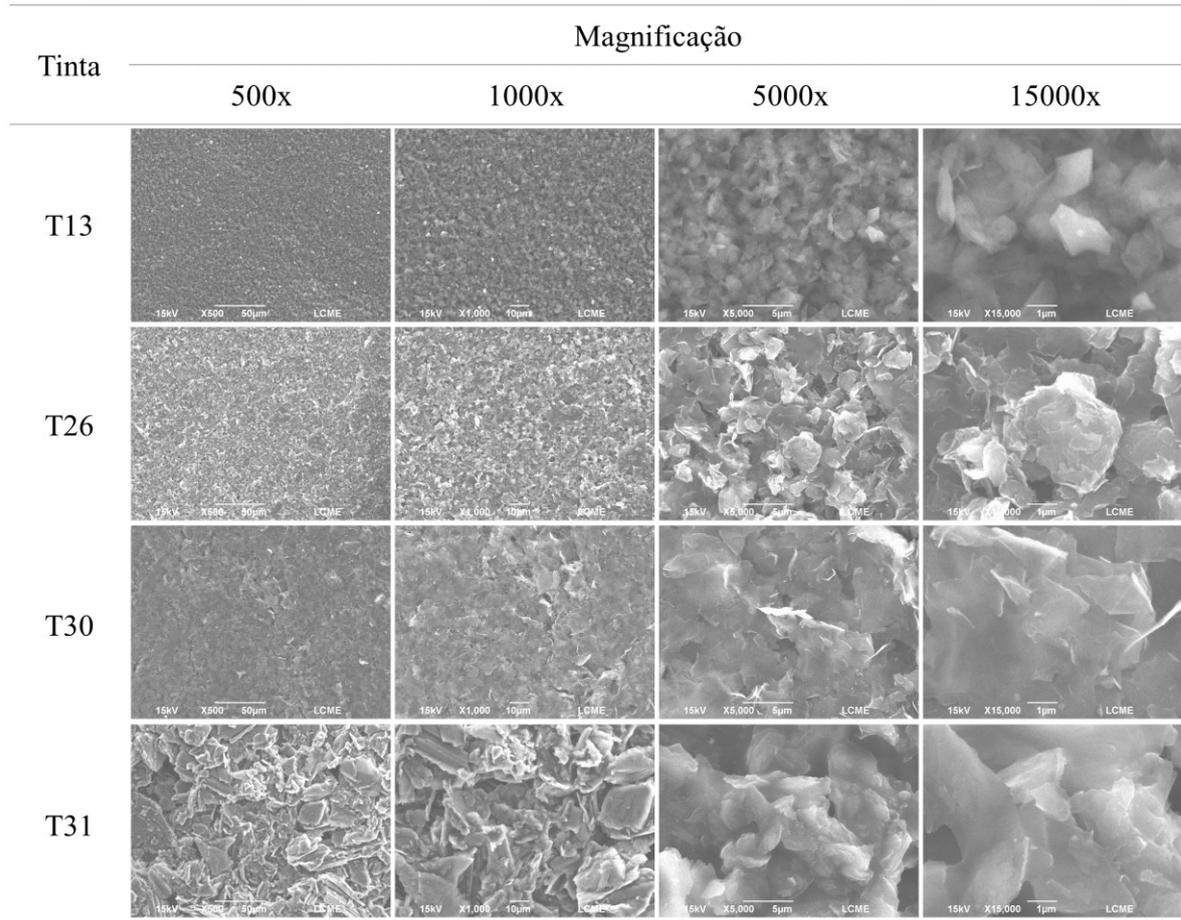
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS ELETRODOS IMPRESSOS

Os eletrodos impressos produzidos com as tintas selecionadas (T13, T26, T30 e T31) passaram por uma etapa de caracterização, com a finalidade de se obter maiores informações sobre as características morfológicas e físico-químicas, bem como corroborar com a escolha da melhor tinta. Os sensores foram submetidos a caracterização por SEM e ATR-FTIR, bem como a medidas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância (EIS).

4.3.1 Caracterização morfológica

As morfologias dos eletrodos impressos com as tintas de carbono selecionadas foram analisadas a partir das imagens obtidas por SEM. A Figura 28 apresenta as imagens microscópicas referentes às tintas T13 (50 % grafite Asbury + 50 % verniz vitral); T26 (10 % GNP + 40% grafite Asbury + 50% verniz vitral); T30 (50 % GNP + 50% verniz vitral) e T31 (50 % grafite Fisher + 50 % verniz vitral). A partir destas imagens é possível observar que as tintas curadas apresentaram um aspecto rugoso, o qual pode ser associado à polimerização do verniz. Além de um aspecto homogêneo de distribuição das partículas, atribuído à boa interação entre o verniz e o material carbonáceo (grafites/GNP), que promove uma adequada dispersão, especialmente em função deste material polimérico possuir um elevado número de grupos funcionais (CARVALHO et al., 2021). A ampliação das imagens indicam a exposição das partículas/flocos de grafites e GNP, com estruturas de lâminas espalhadas de forma regular por toda a superfície (REW et al., 2017). Pode-se observar que as tintas T13, T26 e T30 apresentaram partículas menores comparadas à tinta T31, o que já era esperado por serem tintas produzidas com nanografites e/ou nanoplaquetas. Além disso, comparando-se as imagens de microscopia das tintas T13 e T30 foi possível observar que as GNP tinham tamanho de folha de maior que as folhas do nanografite Asbury. Na imagem da tinta T26, que é composta por mistura de nanomateriais carbonáceos, foi possível observar uma combinação das morfologias dos materiais puros (T13 e T30).

Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas das tintas T13, T26, T30 e T31 impressas sobre filme de PVC, em diferentes magnificações.



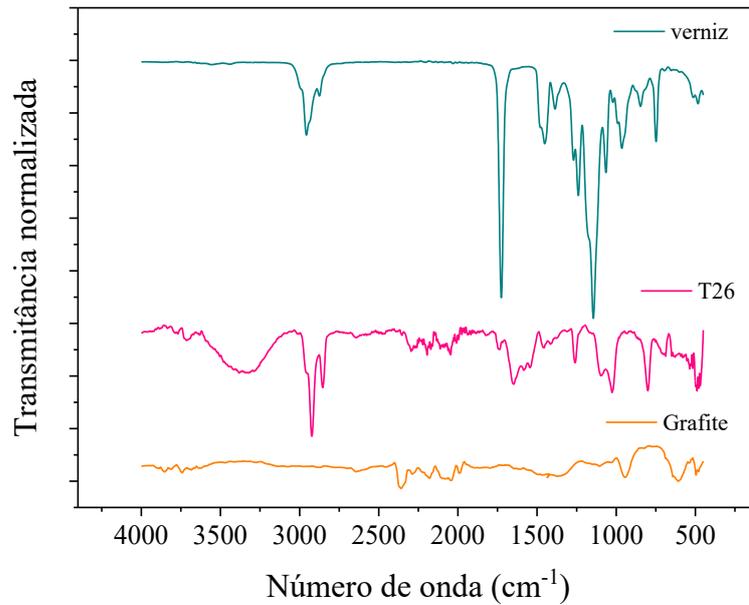
Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

4.3.2 Caracterização por FTIR-ATR

Com o objetivo de verificar os principais grupos funcionais do verniz vitral e do grafite e as interações destes materiais no compósito formado, realizou-se a caracterização da tinta T26 e de seus componentes puros por ATR-FTIR (Figura 29).

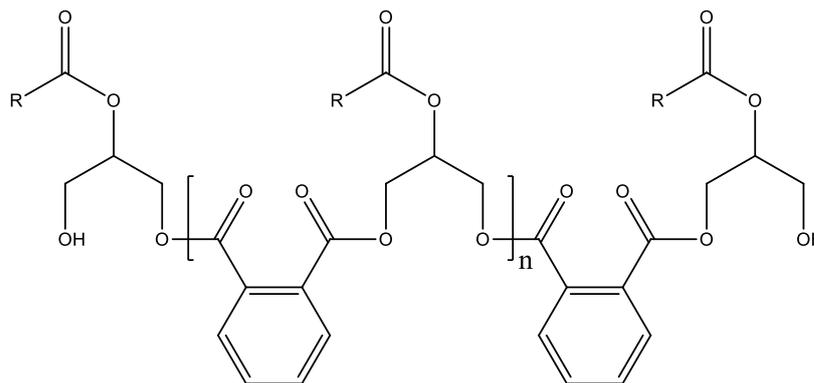
Cabe aqui destacar que o verniz vitral é majoritariamente composto por resina alquídica (Figura 30), contendo como solventes o xileno e éter monobutílico de etilenoglicol, esses compostos possuem um elevado número de grupos funcionais, como ésteres, cetonas, éteres e álcoois, proporcionando assim, uma boa interação e dispersão entre as partículas de grafite e a resina na formação do compósito (PRADELA-FILHO et al., 2020). Já o grafite é um material cuja sua estrutura consiste em folhas empilhadas de grafeno em um padrão de repetição anisotrópico. As folhas de grafeno são compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 unidos por ligações covalentes entre carbonos para formar uma superfície composta de anéis hexagonais planos (Figura 5) (SENGUPTA et al., 2011).

Figura 29 – Espectros de FTIR do verniz vitral, tinta condutora (T26) e grafite em pó.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Figura 30 – Representação da estrutura molecular de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo.



Fonte: adaptado de IŞERI-ÇAĞLAR et al., 2014.

De acordo com apresentado na Figura 29, o espectro do verniz vitral apresentou bandas características da resina alquídica, como a presença das bandas de éster (COO–) referentes às vibrações assimétricas em 1.728 cm^{-1} e simétricas em 1.445 cm^{-1} (IŞERI-ÇAĞLAR et al., 2014; PRADELA-FILHO et al., 2020). Bandas em 1.240 e 1.150 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento de ligações simples de C–O–C e C–O, respectivamente (ELBA; ABDEL REHIM; ASHERY, 2018) e bandas de C–H em 2.963 cm^{-1} , referente aos alcanos (vibrações de estiramento).

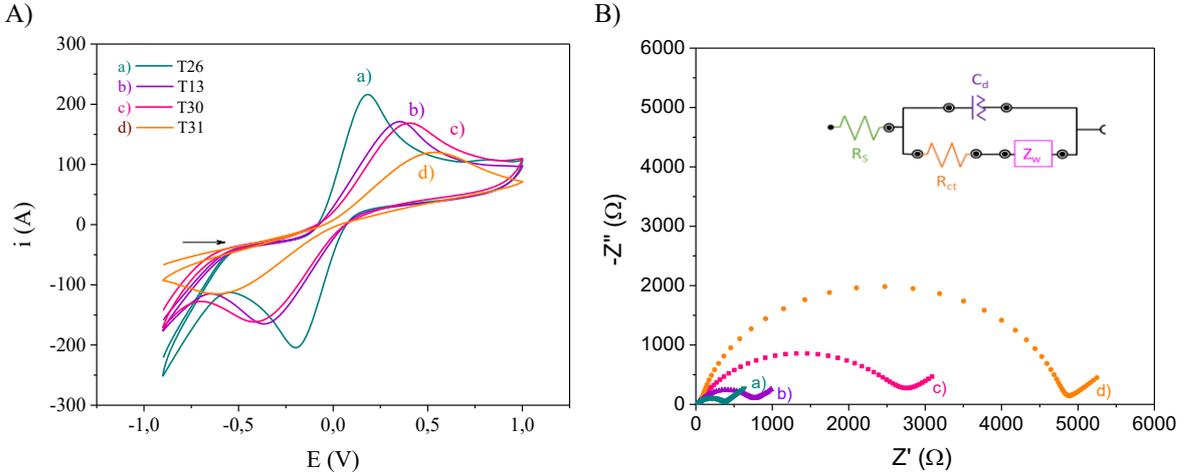
O espectro do grafite apresentou bandas com baixa intensidade, o que possivelmente ocorreu devido à amostra ser bastante escura e espessa e dificultar a obtenção da medida com o ATR-FTIR. Mesmo assim, foi possível observar algumas bandas já reportadas na literatura, como a banda relacionada à deformação angular da ligação simples aromática (C-H) em torno de 624 cm^{-1} , essa ligação C-H pode estar nas extremidades das folhas de grafeno. Além disso, de acordo com a hibridização presente no grafite, as duplas divisões do pico em torno de $2.000\text{--}2.400\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao estiramento das ligações C-H com hibridização sp^3 e sp^2 de ligação simples presentes no grafite, e esse mesmo comportamento de bandas foi observado no espectro da tinta T26.

No espectro da tinta condutora T26 observou-se a banda característica da resina alquídica, que é o grupamento éster (COO^-) em 1.728 cm^{-1} , porém com menor intensidade. A diminuição da intensidade desta banda, bem como de outras bandas comuns nos espectros obtidos para os três materiais, pode estar relacionada à alta quantidade de grafite na composição da tinta, o qual provoca o bloqueio parcial da exposição do verniz (PRADELA-FILHO et al., 2020), bem como sugerem a existência de interações entre o grafite e o verniz, o que é consistente com a formação da tinta condutora. Além disso, cabe destacar que somente a tinta T26 apresentou uma banda em $\sim 3.400\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento assimétrico de O-H, devido à presença de água, que possivelmente foi originada da umidade do ar, sendo também observada nos espectros finais do dispositivo, conforme relatado na literatura para outras tintas condutoras gráficas (HENRIQUE et al., 2021; PRADELA-FILHO et al., 2020).

4.3.3 Caracterização eletroquímica

Para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos produzidos com as tintas selecionadas, voltamogramas cíclicos (Figura 31-A) foram obtidos utilizando solução aquosa contendo uma mistura equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na concentração de $5,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, em KCl $0,3\text{ mol L}^{-1}$, sob velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Os espectros de impedância eletroquímica também foram obtidos na mesma solução em OCP, 10 mV de amplitude e faixa de frequência de $0,1\text{--}100.000\text{ Hz}$. Os diagramas de Nyquist para cada eletrodo analisado são apresentados na Figura 31-B. Os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) para cada eletrodo/tinta, apresentados na Tabela 10, foram determinados pelo diâmetro do digrama de Nyquist e estão relacionados aos processos redox faradaicos na interface eletrodo-solução.

Figura 31 – (A) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e (B) Diagramas de Nyquist em OCP, 10 mV de amplitude e faixa de frequência de $0,1\text{--}100.000 \text{ Hz}$, obtidos com os eletrodos impressos selecionados (T13, T26, T30 e T31) e solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido (parte superior): Representação do circuito equivalente de Randles, onde R_{ct} : resistência à transferência de carga, C_d : capacitância da dupla camada elétrica, R_s : resistência da solução eletrolítica e Z_w : impedância de Warburg.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Tabela 10 – Valores obtidos nos estudos de caracterização eletroquímica dos eletrodos impressos com as tintas selecionadas (T13, T26, T30 e T31) e um eletrodo comercial (DropSens, ref. 110): correntes de pico anódico e catódico (i_{pa} e i_{pc}), separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e resistência à transferência de carga (R_{ct}).

Tinta	Correntes (μA)*		i_{pa}/i_{pc}	$\Delta E_p(\text{V})$	$R_{ct}(\Omega)^*$
	i_{pa}	i_{pc}			
T13	$135,8 \pm 5,16$	$-96,5 \pm 7,7$	1,4	0,67	$716,81 \pm 139,85$
T26	$181,5 \pm 18,4$	$-155,5 \pm 19,1$	1,2	0,40	$337,10 \pm 20,30$
T30	$106,7 \pm 16,8$	$-76,0 \pm 12,4$	1,4	0,85	$2733,73 \pm 21,99$
T31	$82,3 \pm 2,4$	$-51,5 \pm 4,7$	1,6	1,01	$5508,96 \pm 963,60$
Comercial	$198,7 \pm 5,2$	$-192,8 \pm 4,8$	1,0	0,25	$223,22 \pm 50,30$

Média \pm desvio padrão. * n = 2.

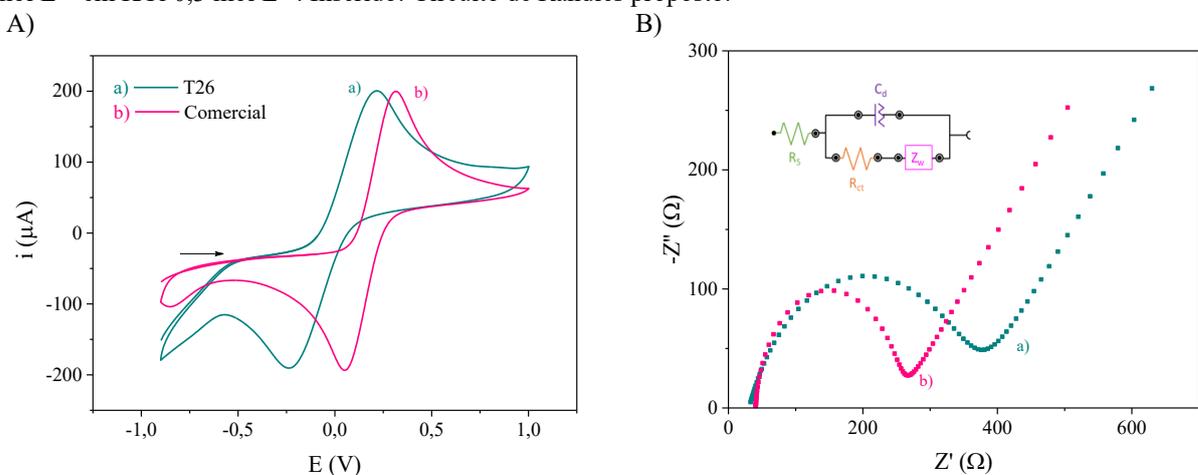
A partir dos voltamogramas cíclicos (Figura 31) e dos valores apresentados na Tabela 10, foi possível constatar que as tintas produzidas com um único material condutor (grafite Asbury - T13, GNP - T30 e grafite Fisher - T31) apresentaram menores correntes de pico (i_{pa} e i_{pc}), bem como menor reversibilidade do processo eletroquímico, a qual pode ser observada pelas maiores separações entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) e razões i_{pa}/i_{pc} mais distantes de 1,0. O eletrodo com a tinta T26 (mistura de grafite Asbury e GNP) apresentou as maiores correntes de pico e maior reversibilidade, indicando um efeito sinérgico entre os materiais. Além disso, o valor de ΔE_p obtido para o par redox foi de 400 mV (Tabela 10), o que é comparável com outros eletrodos impressos de carbono descartáveis propostos na literatura (LI

et al., 2015; PRADELA-FILHO et al., 2020; RAYMUNDO-PEREIRA et al., 2020; ROCHA et al., 2021).

Os resultados das medidas de EIS (Figura 31-B e Tabela 10) indicaram que a tinta T31 apresentou maior R_{ct} ($5508,96 \pm 963,60 \Omega$), seguida pelas tintas T30 ($R_{ct} = 2733,73 \pm 21,99 \Omega$) e T13 ($R_{ct} = 716,81 \pm 139,85 \Omega$), e por fim a tinta T26 ($R_{ct} = 337,10 \pm 20,30 \Omega$) que apresentou o menor valor de R_{ct} . Esta ordem de valores de R_{ct} está de acordo com a ordem das correntes de pico obtidas a partir dos voltamogramas cíclicos (Figura 31-A e Tabela 10).

Para fins de comparação, um eletrodo comercial (DropSens) foi analisado, nas mesmas condições, por CV e EIS empregando solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl (Figura 32 e Tabela 10), apresentando um valor de resistência à transferência de carga ($223,22 \pm 50,30 \Omega$), corrente de pico anódico ($198,68 \mu\text{A}$), corrente de pico catódico ($-192,84 \mu\text{A}$) e ΔE_p ($0,254 \text{ V}$) consideravelmente próximos à tinta T26, como pode ser visto na Figura 32. Pradela-Filho e colaboradores (2020) também desenvolveram uma tinta condutora à base de grafite em pó ($d < 20 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich) e verniz vitral (razão 2:1, m/m), aplicada sobre PET. O eletrodo impresso obtido pelos pesquisadores apresentou R_{ct} de $39 \text{ k}\Omega$ e ΔE_p de 560 mV , empregando solução equimolar de $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$. Apesar das condições experimentais para tal estudo terem sido ligeiramente diferentes, a tinta T26 apresentou resultados bastante satisfatórios, com comparável reversibilidade e menor R_{ct} .

Figura 32 – (A) Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e (B) Diagramas de Nyquist em OCP, 10 mV de amplitude e faixa de frequência de $0,1\text{--}100.000 \text{ Hz}$, obtidos com: a) eletrodo impresso produzido com a tinta T26 e b) eletrodo comercial (DropSens) em solução equimolar de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido: Circuito de Randles proposto.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Adicionalmente, um estudo do efeito da velocidade de varredura também foi realizado para os eletrodos impressos com as tintas selecionadas. Os voltamogramas cíclicos obtidos em

solução de ferricianeto de potássio, em diferentes velocidades de varredura, e as suas respectivas i_{pa} e i_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura estão apresentados na Figura 33.

Segundo a equação de Randles-Sevcik (equação 7) (BARD; FAULKER, 2001), existe uma relação linear entre as correntes de pico (anódicas e catódicas) e a raiz quadrada da velocidade de varredura, em sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão.

$$i_p = \pm 2,69 \times 10^5 n^{2/3} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (7)$$

Onde:

i_p = corrente de pico anódico ou catódico (A);

n = número de elétrons envolvidos na reação redox;

A = área eletroativa do eletrodo (cm^2);

D = coeficiente de difusão das espécies reduzidas ou oxidadas ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

C = concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm^{-3});

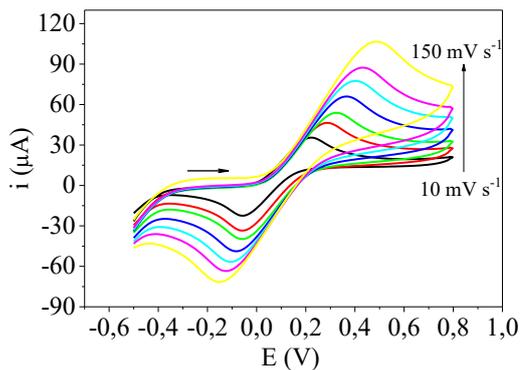
v = velocidade de varredura (V s^{-1}).

Conforme os resultados apresentados na Figura 33, verificou-se que as correntes de pico anódica e catódica para a sonda redox variaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que, em todos os casos, o processo de transporte de massa foi controlado por difusão. Além disso, comparando-se as inclinações das equações obtidas para i_{pa} vs. $v^{1/2}$, observa-se que as inclinações aumentam na seguinte ordem: T31 < T13 < T30 < T26, sendo a maior inclinação obtida para a tinta composta pela mistura entre nanografite Asbury e GNP, o que pode ser devido ao aumento da área superficial (e da área eletroativa).

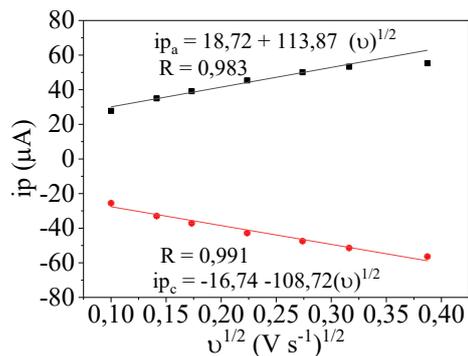
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 50, 75, 100 e 150 mV s^{-1}), empregando os eletrodos impressos produzidos com as tintas selecionadas: (A1) T13, (B1) T26, (C1) T30 e (D1) T31. Gráfico de corrente de pico

versus raiz quadrada da velocidade referente aos voltamogramas obtidos com os eletrodos impressos com as tintas (A2) T13, (B2) T26, (C2) T30 e (D2) T31. Inseridas: equações das retas.

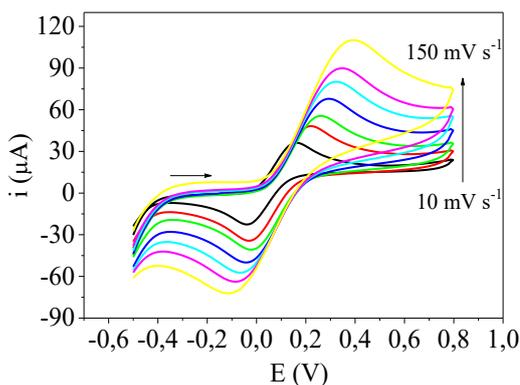
A1)



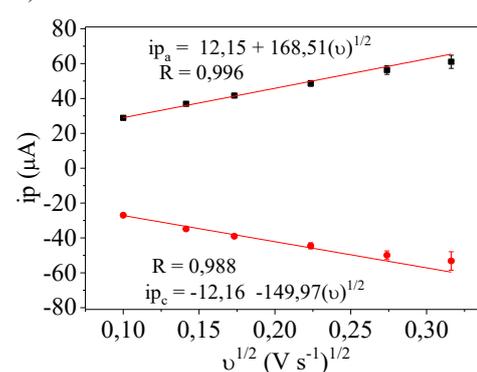
A2)



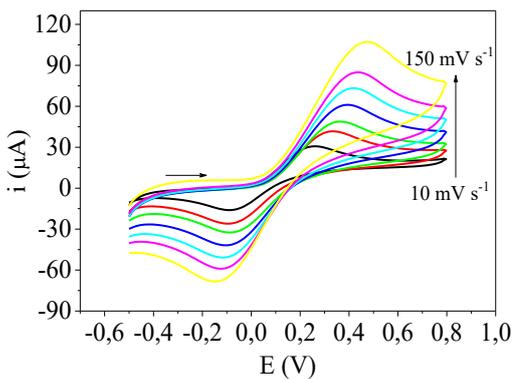
B1)



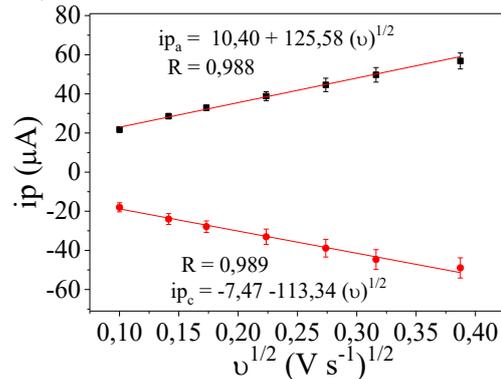
B2)



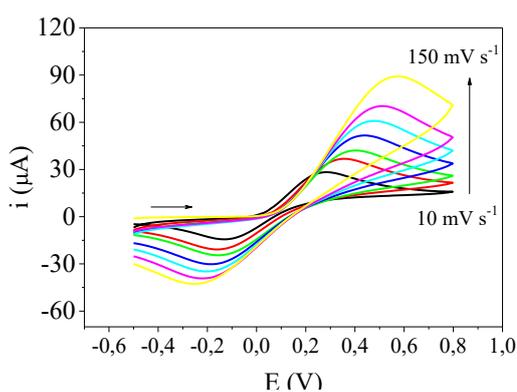
C1)



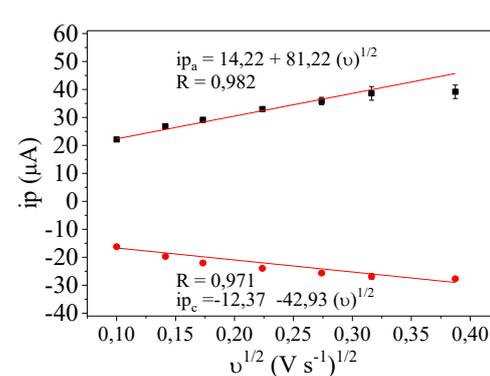
C2)



D1)



D2)



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

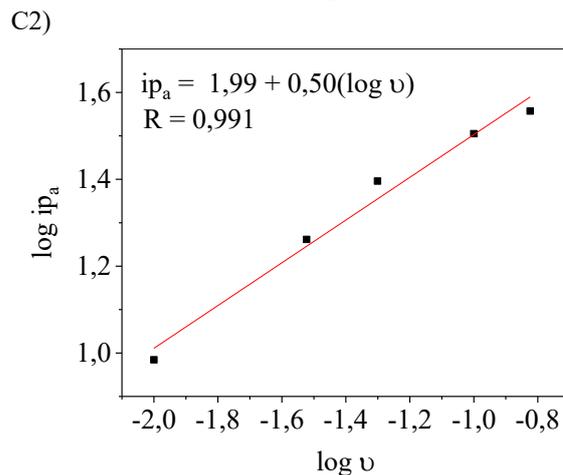
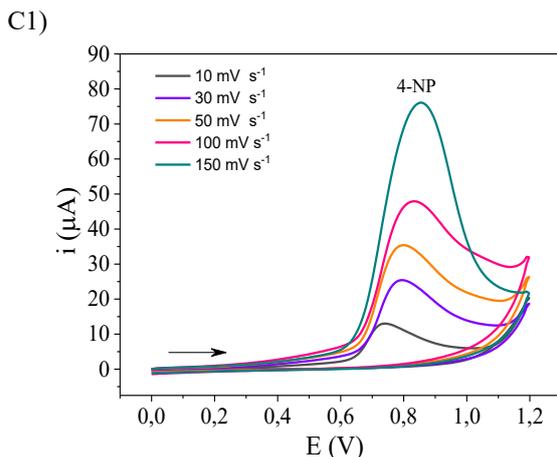
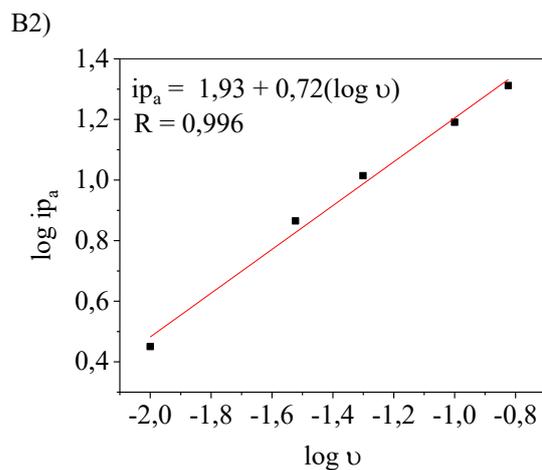
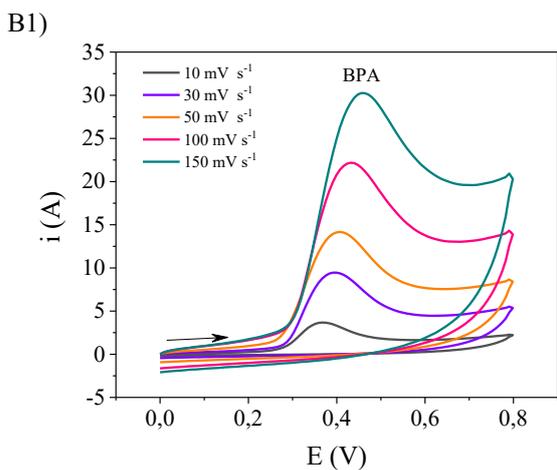
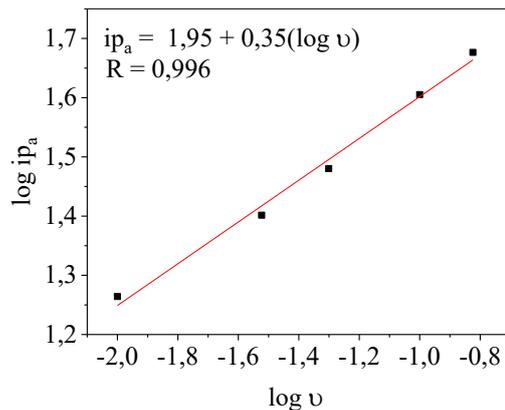
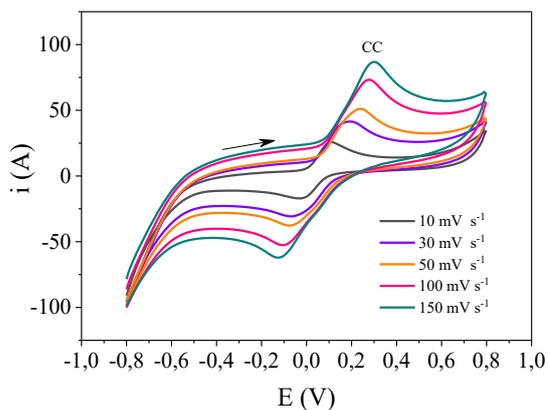
4.3.4 Comportamento eletroquímico dos analitos BPA, CC e 4-NP

O comportamento eletroquímico dos analitos BPA, CC e 4-NF sobre a superfície do SPE produzido com a tinta T26 foi avaliado por CV em diferentes velocidades de varredura de potencial. Os voltamogramas correspondentes são apresentados na Figura 34, onde pode ser visto que as intensidades de corrente de pico (de oxidação e redução para CC, e apenas oxidação para BPA e 4-NP) aumentaram com o aumento da velocidade na faixa de 10 a 150 mV s^{-1} . Pode-se também verificar na Figura 34 que conforme aumenta-se a velocidade de varredura de potencial, observa-se o deslocamento dos potenciais anódicos para valores mais positivos e o deslocamento dos potenciais catódicos para valores mais negativos, que são perfis característicos de sistemas *quasi-reversíveis* e *irreversíveis* (BRETT; BRETT, 1993).

O processo redox do CC (Figura 34-A1) aparenta ser reversível em função dos voltamogramas cíclicos apresentarem picos de redução e de oxidação bem definidos. Contudo, de acordo com a literatura (BARD; FAULKER, 2001), para um sistema ser de fato considerado eletroquimicamente reversível é necessário que ele tenha $E_{p_a} - E_{p_c} = (0,059 \text{ V})/n$ (onde “n” é o número de elétrons envolvidos no processo, que neste caso é igual à 2) e $i_{p_a}/i_{p_c} = 1$, e nenhuma dessas condições é completamente atendida (para $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, obteve-se $\Delta E_p = 0,359 \text{ V}$ e $i_{p_a}/i_{p_c} = 1,24$), de forma que este processo pode ser considerado *quasi-reversível*.

Na Figura 34-(A2-B2-C2) estão apresentados os gráficos de $\log i_{p_a}$ versus $\log v$ e as respectivas equações das retas, as quais podem dar um indicativo do mecanismo de transporte de massa predominante na interface eletrodo-solução. Conforme a literatura, um coeficiente angular de 0,5 indica um processo redox controlado por difusão e de 1,0 controlado por adsorção (BARD; FAULKER, 2001; ZANELLO, 2003). Desta forma, como os coeficientes angulares para o CC e o 4-NP foram igual ou próximo de 0,5, pode-se concluir que os processos redox para estes analitos sobre o eletrodo foram controlados predominantemente por difusão das espécies. Já o coeficiente angular obtido para o BPA (0,72) indica que o processo redox do analito sobre o eletrodo é controlado principalmente pela difusão das espécies, mas há também uma contribuição da adsorção, conforme também observado por Antoniazzi e colaboradores (ANTONIAZZI et al., 2020).

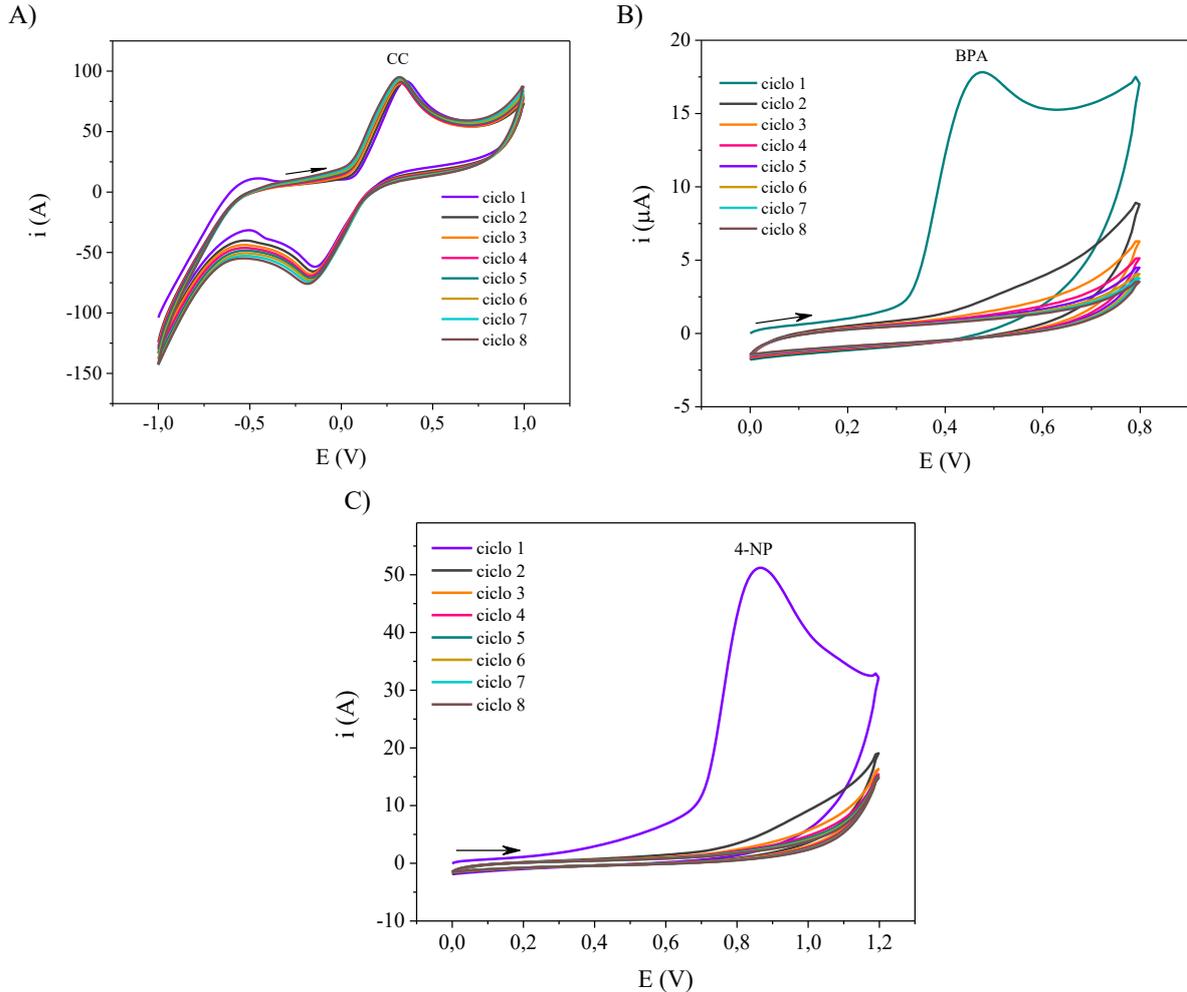
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de (A1) CC 1,0 mmol L^{-1} , (B1) BPA 1,0 mmol L^{-1} , (C1) 4-NP 1,0 mmol L^{-1} , em tampão fosfato 0,2 mol L^{-1} (pH 3,0), em diferentes velocidades de varredura (10 a 150 mV s^{-1}), empregando os SPE produzidos com a tinta T26. Gráficos de $\log i_{p_a}$ versus $\log v$ referente aos voltamogramas obtidos em diferentes velocidades com os analitos: (A2) CC, (B2) BPA e (C2) 4-NP. Inseridas: equações das retas.
A1) A2)



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

O comportamento eletroquímico dos analitos BPA, CC e 4-NF sobre a superfície do SPE-T26 também foi avaliado por meio de sucessivos ciclos voltamétricos sob uma velocidade de varredura de potencial fixa (100 mV s^{-1}), apresentados na Figura 35. Para este estudo, foi utilizado um SPE para cada analito, aplicando-se varreduras cíclicas sucessivas no mesmo SPE na presença do analito, com o objetivo de verificar possíveis passivações dos eletrodos.

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de (A) CC 1,0 mmol L⁻¹, (B) BPA 1,0 mmol L⁻¹, (C) 4-NP 1,0 mmol L⁻¹, em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 3,0), em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, empregando os SPE produzidos com a tinta T26.



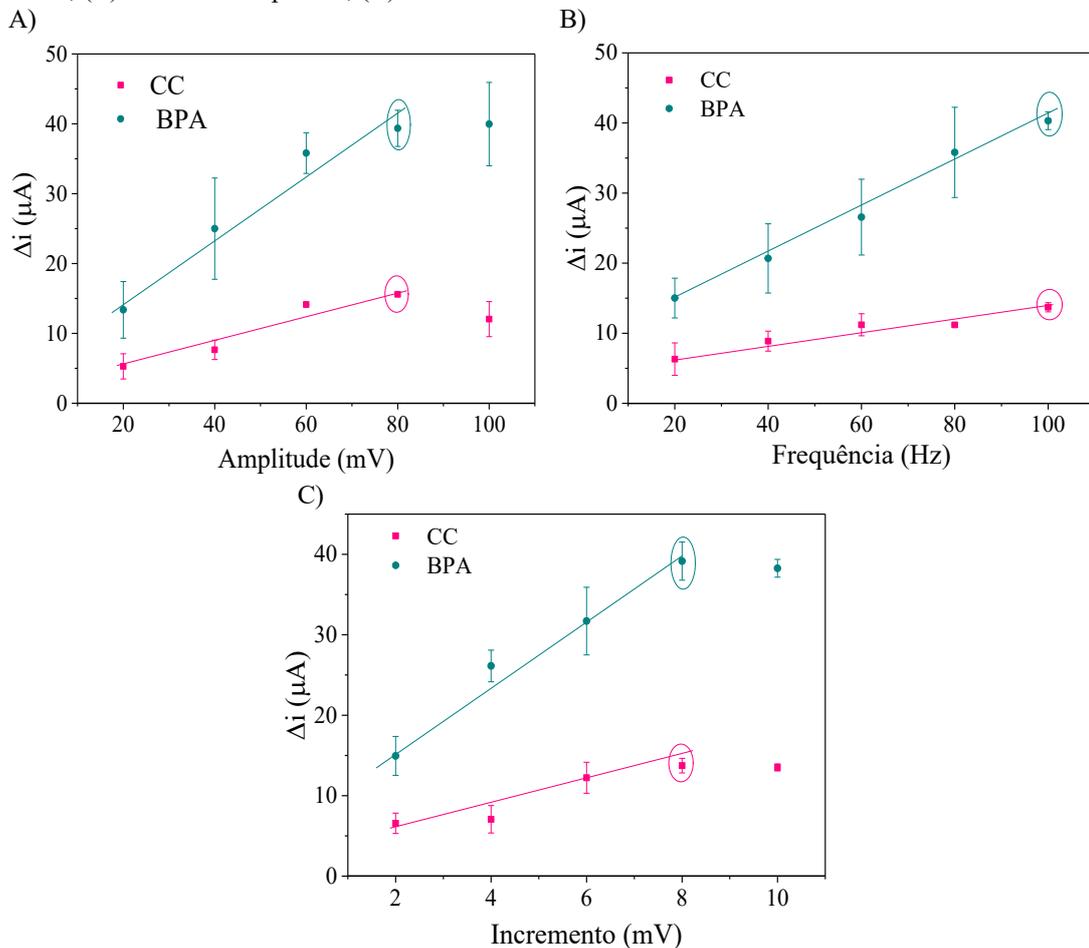
Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Como pode-se observar na Figura 35, os voltamogramas para o CC apresentaram um processo redox *quasi*-reversível e houve pequena variação de corrente de pico entre os 8 ciclos sucessivos realizados. Já os voltamogramas para o BPA e o 4-NP mostram um processo irreversível de oxidação e houve uma mudança brusca de corrente de pico entre o 1º e o 2º ciclo, indicando uma passivação do eletrodo após o 2º ciclo. Conforme discutido na Seção 2.1.4.2 (*Detecção eletroquímica de poluentes fenólicos*), o BPA e o 4-NP sofrem reações irreversíveis, formando radicais, que na sequência podem se dimerizar e/ou polimerizar gerando outros produtos da oxidação na superfície do SPE. Os resultados obtidos neste estudo corroboram com os mecanismos propostos para as reações eletroquímicas de BPA, CC e 4-NP estão apresentados nas equações 1, 2, 3 e 4 (nas páginas 34 e 35 – Seção 2.1.4.2). Desta forma, devido ao bloqueio na superfície eletródica, os SPE foram sempre empregados para uma única medida (uso descartável) para soluções/amostras contendo BPA e 4-NP.

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA E PH DA SOLUÇÃO TAMPÃO

A otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadra (SWV) foi realizada em solução equimolar de CC e BPA (1×10^{-4} mol L⁻¹) em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 3,0), empregando os eletrodos impressos SPE produzidos com a tinta selecionada (T26). Os parâmetros e faixas investigados foram: frequência (10 – 100 Hz), amplitude de pulso (10 – 100 mV) e incremento (1 – 10 mV). A escolha dos melhores parâmetros foi baseada nas maiores correntes de resposta para os analitos estudados. Desta forma, a melhor resposta analítica foi obtida utilizando frequência de 100 Hz, amplitude de pulso de 80 mV e incremento de 8 mV, conforme pode ser observado na Figura 36. Assim, estas condições instrumentais foram selecionadas para todas as análises subsequentes de poluentes fenólicos, incluindo o BPA e o CC (e posteriormente também o 4-nitrofenol).

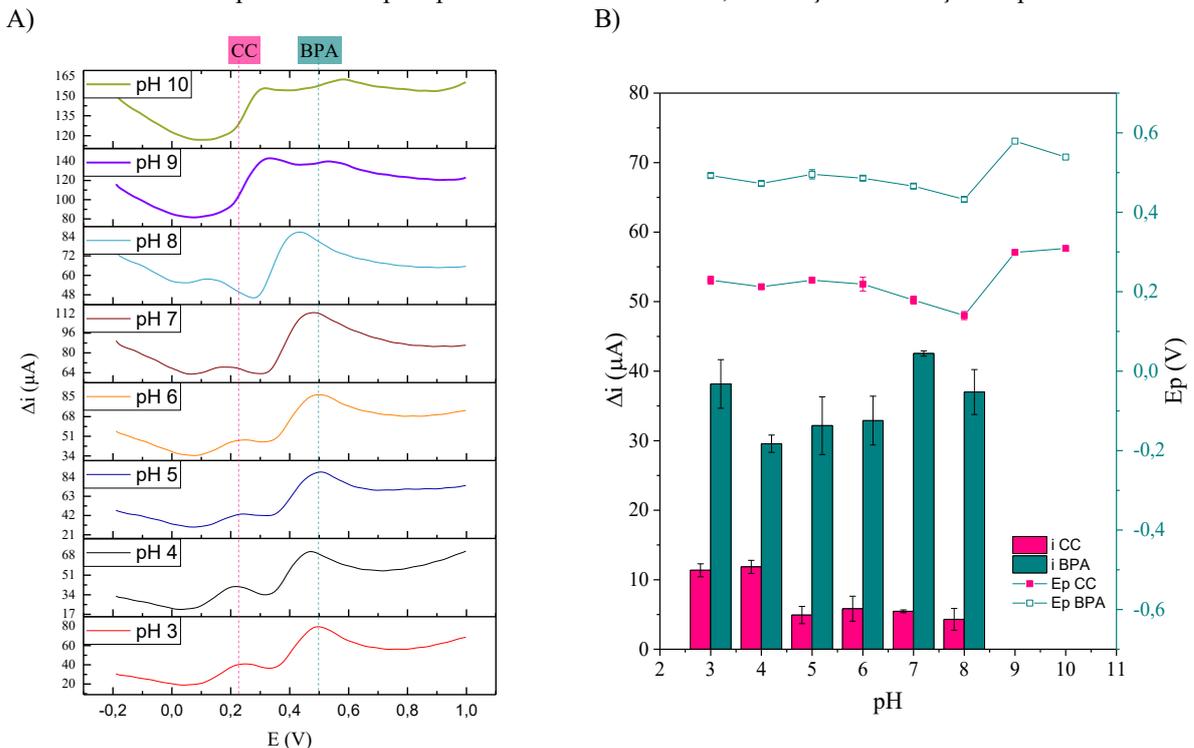
Figura 36 – Resultados da otimização dos parâmetros de SWV, obtidos com eletrodo impresso SPE (tinta T26) em solução equimolar de CC e BPA (1×10^{-4} mol L⁻¹) em tampão fosfato 0,2 mol L⁻¹ (pH 3,0). (A) Estudo da frequência; (B) Estudo da amplitude; (C) Estudo do incremento.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Após otimização dos parâmetros da técnica voltamétrica, avaliou-se como parâmetro químico a influência do pH em relação a resposta analítica. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando uma alíquota de 70 μL da solução de tampão ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), na presença equimolar de BPA e CC $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, na faixa de valores de pH 3,0 – 10,0. Os voltamogramas de onda quadrada obtidos nos diferentes valores de pH e o gráfico comparativo da relação da corrente resultante e potencial de pico estão representados na Figura 37. Ao analisar o comportamento dos analitos frente aos diferentes valores de pH, foi possível verificar que nos pHs 9,0 e 10,0 os analitos apresentaram deslocamento do potencial de pico e certa sobreposição (junção) dos picos dos analitos, o que dificultaria determinações simultâneas. Para os pHs de 3,0 a 7,0 foi possível verificar voltamogramas com separação adequada entre os picos dos dois analitos, sendo evidente que em qualquer um destes valores de pH é possível realizar a detecção simultânea dos analitos. O pH 3,0 foi selecionado, pois foi o que apresentou maior corrente de pico para o CC e alta corrente para o BPA. Logo, o pH 3,0 mostrou ser mais adequado para detectar ambos os analitos em uma faixa de concentração mais ampla, com a possibilidade de menor limite de quantificação para o CC, visto que o sensor mostrou sempre menor corrente para o CC quando comparada ao BPA.

Figura 37 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando os eletrodos SPE (tinta T26) para solução equimolar de CC e BPA ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em soluções tampão com diferentes valores de pH (3,0 a 10,0). (B) Gráfico de correntes e potenciais de pico para os analitos CC e BPA, em função da variação do pH.



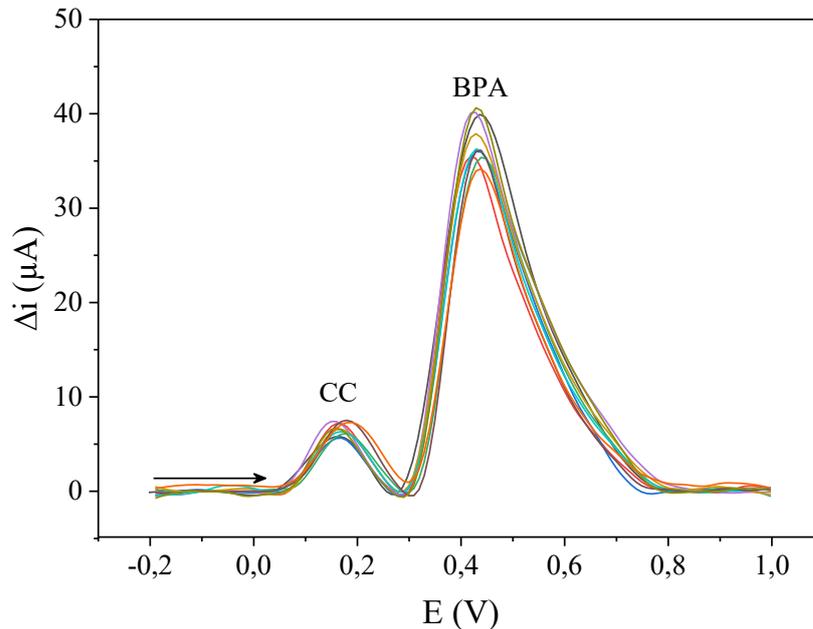
Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

4.5 ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE E ESTABILIDADE

A realização de estudos de reprodutibilidade e estabilidade são extremamente importantes para avaliar o sensor proposto, de modo a assegurar seu tempo de vida útil e que suas respostas sejam confiáveis, especialmente se tratando de sensores descartáveis, que requerem um processo de produção adequadamente reprodutível.

A reprodutibilidade foi avaliada com 10 SPE construídos da mesma forma, sendo realizada uma medida com cada eletrodo ($n = 10$). Como pode-se observar na Figura 38, os voltamogramas obtidos foram bastante semelhantes quanto às correntes de pico para o CC ($6,73 \pm 0,66 \mu\text{A}$) e o BPA ($36,40 \pm 3,12 \mu\text{A}$), apresentando um RSD de 9,92% e 8,56%, respectivamente. Estes resultados foram considerados adequados ($\text{RSD} < 10\%$), principalmente considerando que o processo de produção dos sensores é manual.

Figura 38 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos para o estudo de reprodutibilidade, empregando 10 eletrodos SPE (tinta T26), em solução equimolar de BPA e CC ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão fosfato (pH 3,0; $0,2 \text{ mol L}^{-1}$).

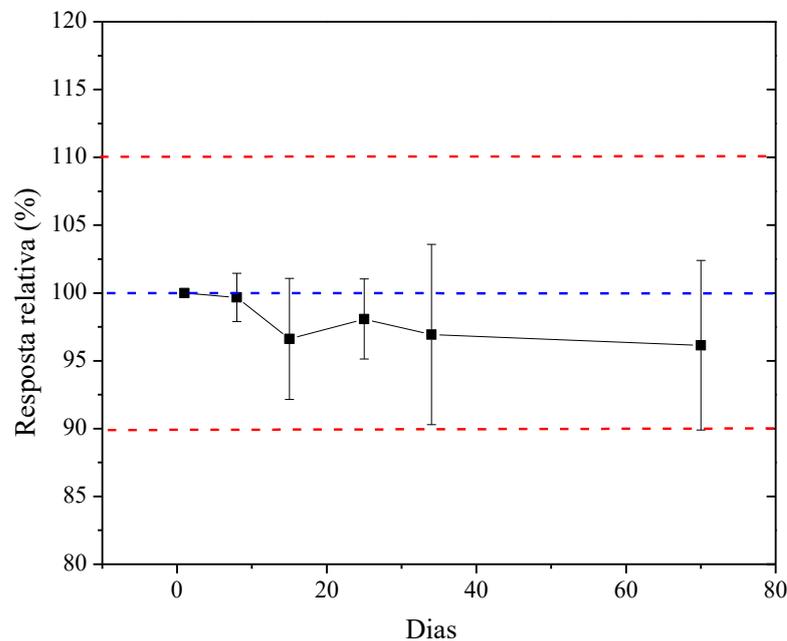


Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

A estabilidade de armazenamento dos sensores foi avaliada ao longo de 70 dias, sendo os SPE analisados em 6 diferentes datas (1 ° dia, 8 ° dia, 15 ° dia, 25 ° dia, 34 ° dia e 70° dia), em triplicata ($n=3$), ou seja, 3 eletrodos utilizados de forma descartável para cada dia de acompanhamento. A Figura 39 apresenta as respostas relativas (em %) para o BPA obtidas para os sensores durante o período investigado. Como pode-se observar, houve pequena diminuição

das respostas eletroquímicas, sendo a menor resposta de 96,2% ($\pm 6,2$), em relação a resposta do primeiro dia. Estas pequenas variações de resposta relativa (inferiores a 10%) indicam uma boa estabilidade do sensor, permitindo sua estocagem sem comprometer seu funcionamento.

Figura 39 – Respostas relativas obtidas por SWV com SPE em BPA (1×10^{-4} mol L⁻¹) em tampão fosfato (0,2 mol L⁻¹; pH 3,0), dentro em um período de 70 dias.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

4.6 ESTUDO DE POTENCIAIS INTERFERENTES

A fim de se investigar possíveis interferências nas medidas eletroquímicas do sensor proposto, quando este é aplicado na análise de amostras reais de águas, alguns dos possíveis compostos presentes em amostras ambientais foram testados. Para isso, soluções contendo BPA e CC (ambas na concentração de 5×10^{-5} mol L⁻¹) foram analisadas por SWV, na ausência e na presença de potenciais interferentes, sob as mesmas condições experimentais. Os compostos selecionados para este estudo foram: glicose, hidroquinona, resorcinol, 4-nitrofenol, 17 α -etinilestradiol e ibuprofeno.

A capacidade de interferência (positiva ou negativa) destes compostos foi avaliada individualmente em relação aos picos voltamétricos “base” (correntes de pico obtidas para BPA e CC na ausência de potenciais interferentes). As correntes médias dos picos base foram comparadas aos valores obtidos na presença dos potenciais interferentes e os resultados foram expressos na forma de erro relativo (E_R , %), como pode ser observado na Tabela 11.

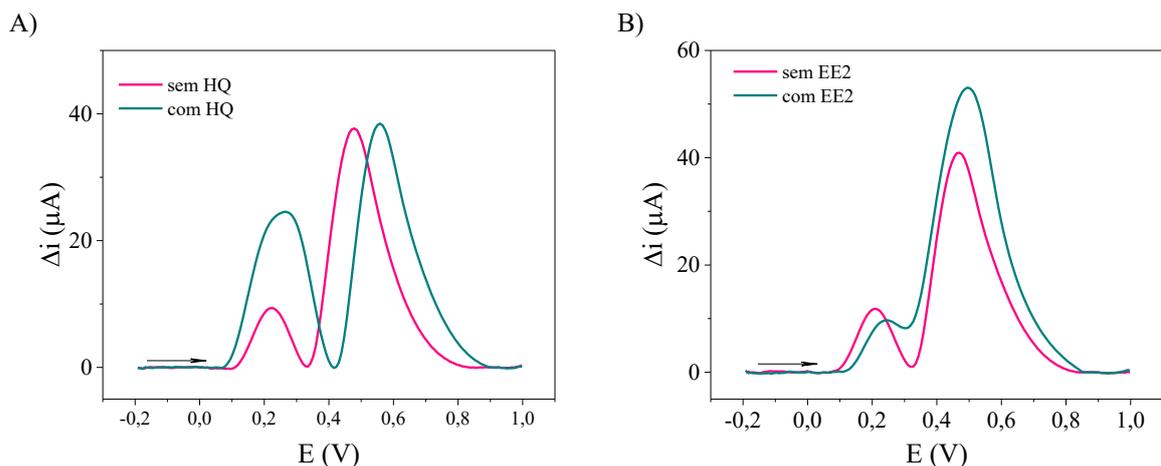
Tabela 11 – Efeito da presença de potenciais interferentes sobre as respostas do sensor para uma solução contendo BPA e CC (ambos na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), expresso em erro relativo percentual (E_R , %).

Potencial interferente	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	E_R CC (%)*	E_R BPA (%)*
Glicose	500	6,0	1,0
Hidroquinona	50	133,5	13,4
Resorcinol	50	3,2	9,2
4-Nitrofenol	100	8,8	1,6
17 α -Ethinilestradiol	50	-54,9	24,1
Ibuprofeno	50	7,1	11,5

* média, n=3.

Foi possível constatar que a glicose, o resorcinol, o 4-nitrofenol e o ibuprofeno não interferiram significativamente na determinação simultânea de CC e BPA, causando um erro relativo considerado baixo (<12%). Já a hidroquinona (HQ) interferiu no pico do CC (Figura 40-A), uma vez que sua resposta eletroquímica coincide com o potencial do CC, o que já era esperado em função da similaridade das suas estruturas, indicando que o sensor não consegue diferenciar entre estes isômeros, mas sim detecta ambos conjuntamente. A presença de 17 α -etinilestradiol (EE2) prejudicou a separação dos picos do CC e BPA (Figura 40-B), causando um aumento na resposta do BPA e uma diminuição na resposta do CC. Contudo, a concentração testada deste hormônio foi de $14,8 \text{ mg L}^{-1}$ é expressivamente maior do que é frequentemente encontrado em esgotos e efluentes no Brasil (na ordem de poucos $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), sendo que em águas este valor é consideravelmente menor (TEIXEIRA et al., 2018).

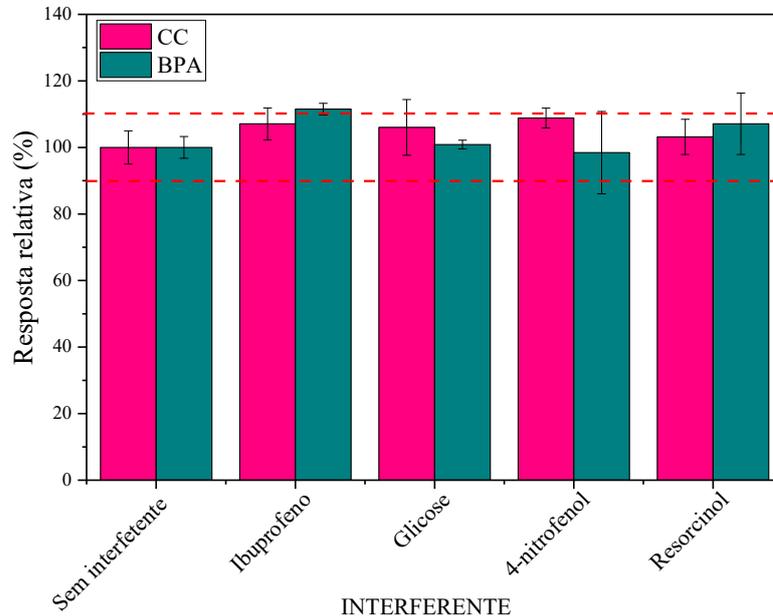
Figura 40 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos durante o estudo de interferentes para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), (A) na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente HQ (voltamograma verde), e (B) na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente EE2 (voltamograma verde).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Os resultados do estudo de interferentes, exceto para hidroquinona e 17α -etinilestradiol, também foram apresentados graficamente para melhor comparação, na Figura 41, onde pode-se observar os valores médios e respectivos desvios padrões expressos em resposta relativa (%).

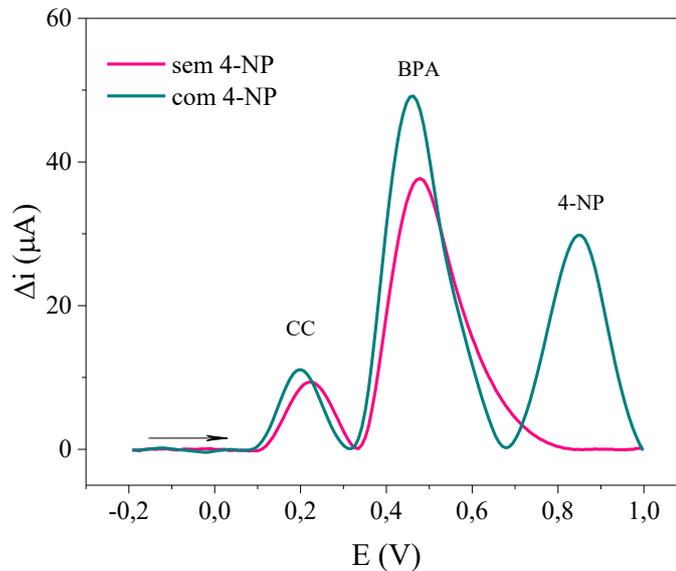
Figura 41 – Respostas relativas do sensor para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), na ausência e na presença de potenciais interferentes. Razão molar (BPA/CC:interferente) testada: ibuprofeno (1:1), glicose (1:10), 4-nitrofenol (1:2) e resorcinol (1:1).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Além disso, é relevante destacar que durante esse estudo foi possível observar que o sensor tinha potencial para a detecção simultânea de mais um analito, o 4-nitrofenol (4-NP) (Figura 42), pois esse apresentou um pico adequadamente separado do CC e BPA. Como pode ser observado na Figura 42, os potenciais de pico para o 4-NP, BPA e CC foram de 0,846 V, 0,463 V e 0,199 V, respectivamente. Por este motivo e, especialmente, pelo interesse em determinar mais um poluente fenólico relevante para análises ambientais, incluiu-se o analito 4-NP na detecção simultânea a partir deste momento.

Figura 42 – Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos durante a estudo de interferente para uma solução contendo BPA e CC (ambas em concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$; pH 3,0), na ausência (voltamograma rosa) e na presença do interferente 4-NP (voltamograma verde).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

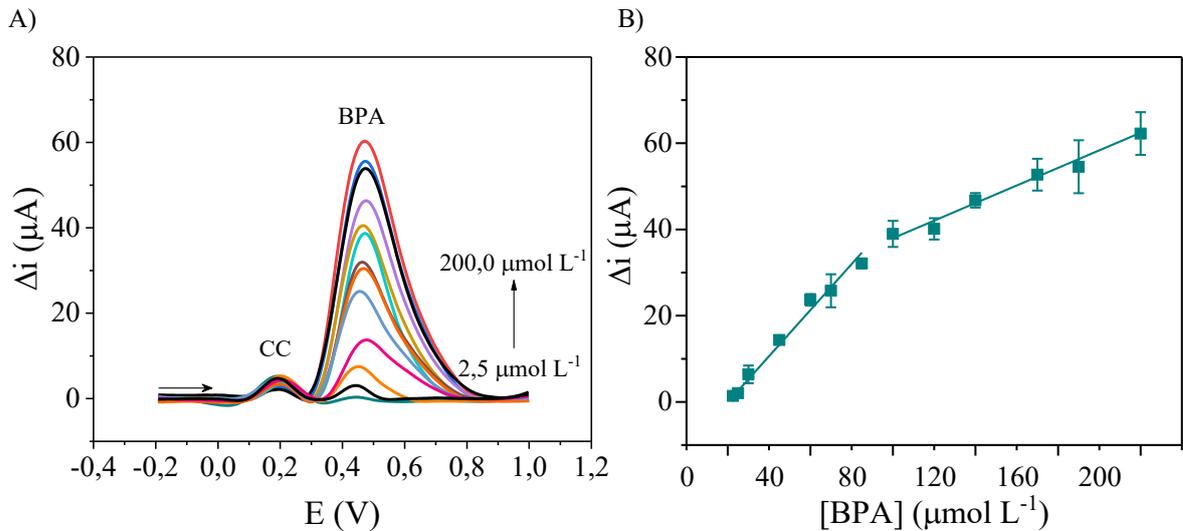
4.7 DESEMPENHO ANALITICO DO SENSOR

4.7.1 Construção de curvas de calibração para análise de BPA, CC e 4-NP

Inicialmente, foram obtidas 3 curvas de calibração para análise individual de BPA, CC e 4-NP, a fim de se avaliar a sensibilidade e detectabilidade do sensor proposto (SPE tinta T26). Para isso, aumentou-se gradualmente a concentração de uma das espécies fenólicas e manteve-se as outras constantes.

A Figura 43-A exibe os voltamogramas de onda quadrada obtidos para BPA em concentrações crescentes (na faixa de $2,5 \times 10^{-6}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de CC (em concentração fixa de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). A partir dos voltamogramas, obtidos em triplicata, foi possível construir a curva de calibração apresentada na Figura 43-B, que relaciona a corrente de pico resultante com a variação da concentração do BPA. Pode-se observar duas relações lineares, a primeira na região de $2,5 \times 10^{-6}$ a $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA e a segunda regressão apresentou uma resposta linear na faixa de $8,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de BPA. Os resultados obtidos demonstram que a presença de CC não impossibilita o processo de detecção do BPA, ou seja, é possível fazer a detecção de um analito na presença de outro. Com base na primeira região linear da curva de calibração, foram calculados os seguintes limites para o BPA empregando o sensor proposto: $\text{LOD} = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 5,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

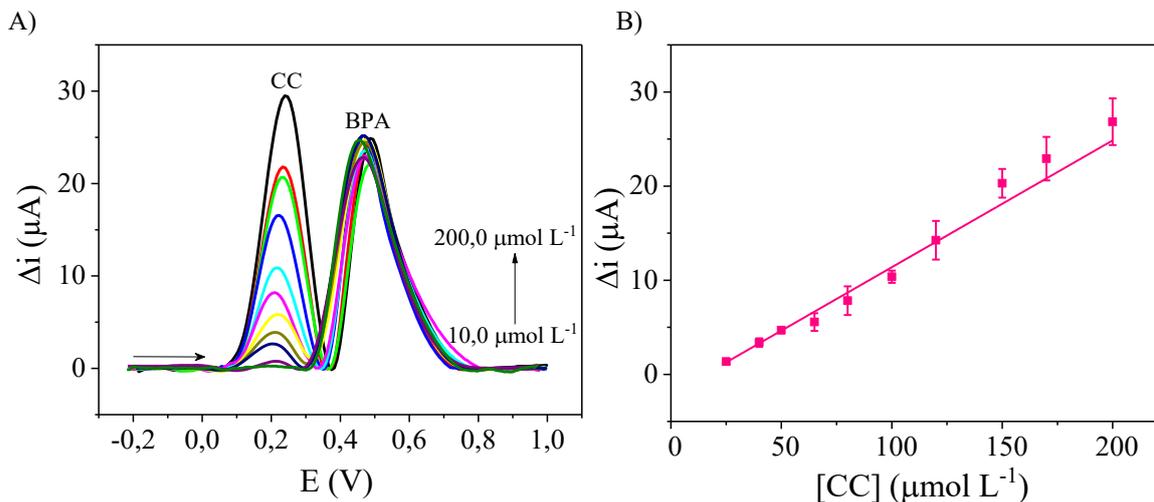
Figura 43 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos com o sensor proposto para as soluções de BPA em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170,0; 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e CC em concentração fixa (50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o BP. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a curva de calibração do CC estão apresentados na Figura 44-A. A faixa de concentração do CC analisada foi de $2,5 \times 10^{-6}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de BPA (em concentração fixa de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). A Figura 44-B apresenta a curva de calibração para o CC, a qual relaciona a corrente de pico resultante com a variação da concentração do CC. Obteve-se uma resposta linear na faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CC. Com base nos parâmetros desta regressão linear, foram calculados o LOD e o LOQ para o CC, como sendo $6,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

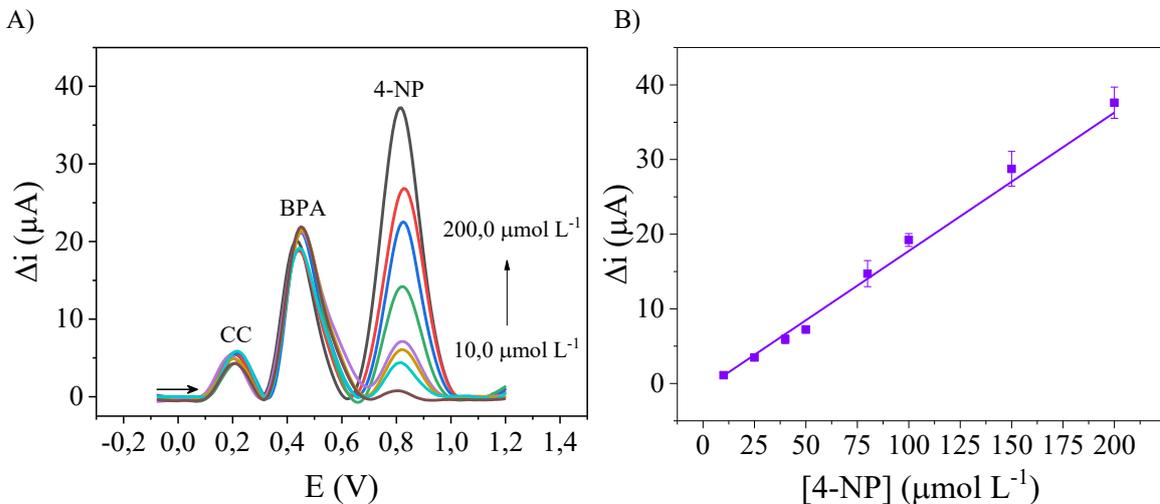
Figura 44 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos com o sensor proposto para as soluções de CC em diferentes concentrações (10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e BPA em concentração fixa (50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o CC. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Salienta-se que as curvas de BPA e CC foram construídas antes do estudo dos interferentes, por este motivo estas curvas foram obtidas somente com dois analitos, uma vez que a decisão por incluir o 4-NP ocorreu depois. Desta forma, a curva do 4-NP foi obtida na presença de BPA e CC, como pode ser visto na Figura 45. Obteve-se uma resposta linear na faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 4-NP. Com base nos parâmetros desta regressão linear, foram calculados o LOD e o LOQ para o CC, como sendo $2,8 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e de $9,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que mesmo com a presença de BPA e CC, o 4-NP pode ser detectado sem interferência.

Figura 45 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos com o sensor proposto para as soluções de 4-NP em diferentes concentrações (10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e BPA e CC em concentração fixa (50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. (B) Curva de calibração para o 4-NP. Média \pm desvio padrão (n = 3 eletrodos).

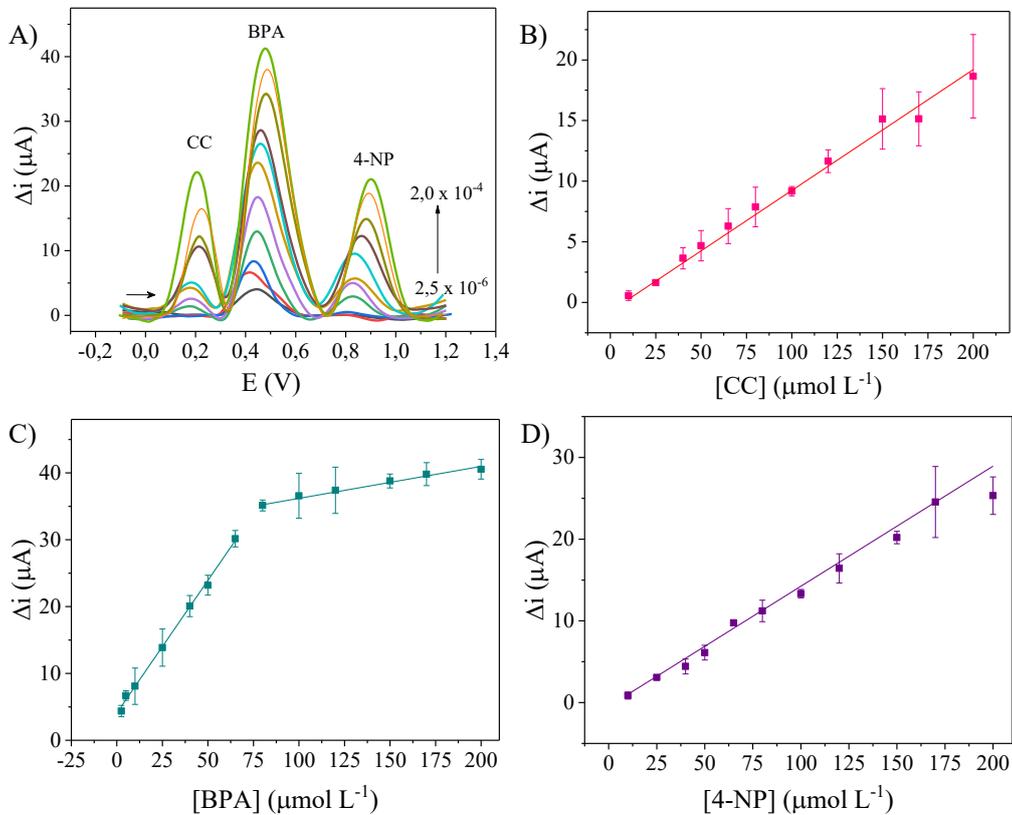


Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Para a detecção simultânea foram construídas outras 3 curvas de calibração, sendo uma para cada analito. Os voltamogramas foram obtidos em soluções contendo BPA, CC e 4-NP (Figura 46-A), sendo as concentrações destes analitos variadas conjuntamente. A curva de calibração para o CC (Figura 46-B) apresentou resposta linear na faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, LOD = $3,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e LOQ = $1,2 \times 10^{-5}$. A curva de calibração para o BPA (Figura 46-C) apresentou 2 faixas lineares, sendo a primeira entre $2,5 \times 10^{-6}$ e $6,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, LOD = $2,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e LOQ = $8,4 \times 10^{-6}$ e a segunda foi entre $8,0 \times 10^{-5}$ e $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, a qual demonstrou uma certa saturação no sensor para a detecção de maiores concentrações. A curva de calibração para o 4-NP (Figura 46-D) apresentou resposta linear na faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, LOD = $6,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e LOQ = $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Sendo assim, os resultados demonstraram que o sensor desenvolvido com a tinta T26 apresentou um bom desempenho

analítico, sendo capaz de detectar e quantificar os três analitos simultaneamente, demonstrando que ambos não interferem entre si.

Figura 46 – (A) Voltamogramas de onda quadrada (corrigidos com *baseline*) obtidos com o sensor proposto para as soluções de CC, BPA e 4-NP em diferentes concentrações (2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 40,0; 50,0; 65,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0; 170; 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 3,0. Curvas de calibração para (B) CC, (C) BPA e (D) 4-NP.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

Os parâmetros analíticos para determinação de BPA, CC e 4-NP obtidos a partir das curvas de calibração (individual e simultânea) apresentadas aqui estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros analíticos para determinação individual e simultânea de CC, BPA e 4-NP.

Parâmetro analítico	Individual			Simultânea					
	CC	BPA	4-NP	CC	BPA	4-NP	CC	BPA	4-NP
Ep (V)	0,219	0,471 (1 ^{af})*	0,471 (2 ^{af})*	0,810	0,214	0,478 (1 ^{af})*	0,478 (2 ^{af})*	0,876	
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	10,0 – 200,0	2,5 – 65,0	80,0 – 200,0	10,0 – 200,0	10,0 – 200,0	2,5 – 65,0	80,0 – 200,0	10,0 – 200,0	
Coefficiente de correlação (R)	0,992	0,994	0,983	0,994	0,997	0,998	0,994	0,993	
Intercepto (μA)	-2,10	-0,07	21,67	-0,80	-0,43	4,11	31,41	-0,4	
Desvio padrão do intercepto (μA)	0,31	0,31	2,36	0,17	0,12	0,36	0,35	0,30	
Inclinação ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	$1,34 \times 10^5$	$5,34 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$1,00 \times 10^5$	$3,96 \times 10^5$	$0,48 \times 10^5$	$1,47 \times 10^5$	
Desvio padrão da inclinação ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	$0,06 \times 10^5$	$0,26 \times 10^5$	$0,2 \times 10^5$	$0,08 \times 10^5$	$0,02 \times 10^5$	$0,11 \times 10^5$	$0,03 \times 10^5$	$0,06 \times 10^5$	
LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	6,9	1,7		2,8	3,6	2,5		6,0	
LOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	23,0	5,8		9,4	12,0	8,5		20,0	

* 1^{af} e 2^{af} = faixas lineares de detecção

Adicionalmente, foi realizado uma busca na literatura sobre sensores para a determinação de CC, BPA e 4-NP para fins de comparação com os resultados obtidos neste trabalho com o sensor proposto. A Tabela 13 apresenta uma relação de sensores relatados na literatura, com as respectivas técnicas eletroquímicas empregadas, a faixa linear de trabalho (curva de calibração) e o LOD.

Observando a Tabela 13, pode-se constatar que o sensor proposto mostrou ampla faixa linear e limite de detecção adequado, sendo estes resultados obtidos competitivos com os sensores eletroquímicos relatados em muitos trabalhos publicados na literatura, em especial com eletrodos impressos e/ou descartáveis. Cabe destacar que muitos destes sensores exigiram várias etapas de preparação e modificação superficial demorada. Já o sensor proposto não possui etapa adicional de modificação, foi construído apenas com estruturas de carbono comerciais e não possui nanopartículas metálicas, que geralmente exibem um maior comportamento eletrocatalítico. Logo, a metodologia desenvolvida abrirá novas oportunidades para modificações da tinta condutora com outros materiais. Além disso, e não menos importante, nenhuma comparação de detecção simultânea dos três analitos CC, BPA e 4-NP foi encontrada na literatura, portanto destaca-se que esse trabalho é o primeiro a fazê-lo, até onde sabemos.

Tabela 13 – Comparação de desempenho do sensor proposto com outros sensores relatados na literatura para determinação de CC, BPA e 4-NP.

Sensor	Técnica eletroquímica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			Referência
		CC	BPA	4-NP	CC	BPA	4-NP	
MWCNT/NiO/GCE	DPV	7,4-56	2,4-46		0,015	0,068		(GOULART; MASCARO, 2016)
AgNP/MWCNT/GCE	SWV	20-260	5-1562		0,2	2,4		(GOULART et al., 2018)
tionina-tirosinase/CPE	Amperometria	0,15-45	0,15-45		0,15	0,15		(PORTACCIO et al., 2010)
AuNPs/NfCAG/Gr/SPE	SWV	0,2-50			0,017			(AVAN; FILIK, 2020)
CB/SPE	SWV	5-50			0,1			(TALARICO et al., 2015)
C@3DPY-Cu-NP/GCE	DPV	0,005-2,6		0,005-2,6	0,002		0,0023	(ABBAS et al., 2019)
Nb ₂ CT _x /Zn-Co-NC/GCE	DPV			1-500			0,007	(HUANG et al., 2021)
ePADs	DPV			10-200			1,1	(SANTHIAGO; HENRY; KUBOTA, 2014)
PPGE	DPV	2-200			1,32			(NAGARAJAN et al., 2019)
SPE (comercial)	SWV		1-50		0,17			(BARICH; CÁNOVAS; DE WAEL, 2022)
SPE	SWV	10-200	2,5-200	10-200	6,9	1,7	2,8	Este trabalho

MWCNTs: nanotubos de carbono de paredes múltiplas; NiO: óxido de níquel; AgNP: nanopartículas de prata; AuNPs: nanopartículas de ouro; NfCAG: Nafion carbono aerogel; Gr: grafeno; CB: negro de fumo; C@3DPY-Cu-NPs: nanopirâmides de cobre tridimensional encapsuladas em carbono; Nb₂CTX/Zn-Co-NC: composto de nanogaiola bimetálica de carbono N-dopado (Zn-Co-NC) incorporada em Co e Zn; CPE: pasta de carbono; CGE: carbono vítreo; DVP: voltametria de pulso diferencial; SWV: voltametria de onda quadrada; ePADs: dispositivos analíticos baseados em papel; PPGE: eletrodo de grafite de lápis pré-tratado eletroquimicamente.

4.7.2 Aplicação do sensor proposto na análise de águas

Para avaliar o potencial de aplicação analítica da metodologia proposta para a determinação simultânea de poluentes fenólicos, as amostras selecionadas para aplicar o SPE foram: água de torneira (água tratada) e água natural (não tratada). Os compostos fenólicos, como BPA, CC e 4-NP, não foram detectados nas amostras de água analisadas, considerando os limites de detecção da metodologia proposta. Por esta razão, as amostras selecionadas foram fortificadas com BPA e CC em três diferentes concentrações, conforme descrito previamente na Metodologia (Seção 3.9.2).

Os teores de BPA e CC em ambas as amostras foram determinados, em triplicata, usando o método de padrão externo, ou seja, empregando-se a equação da reta das curvas de calibração da análise simultânea de CC e BPA, apresentadas anteriormente.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14, demonstrando que a metodologia proposta é uma alternativa adequada para a determinação de BPA e CC em amostras de água, com erro relativo aceitável (não superior a 10,0%).

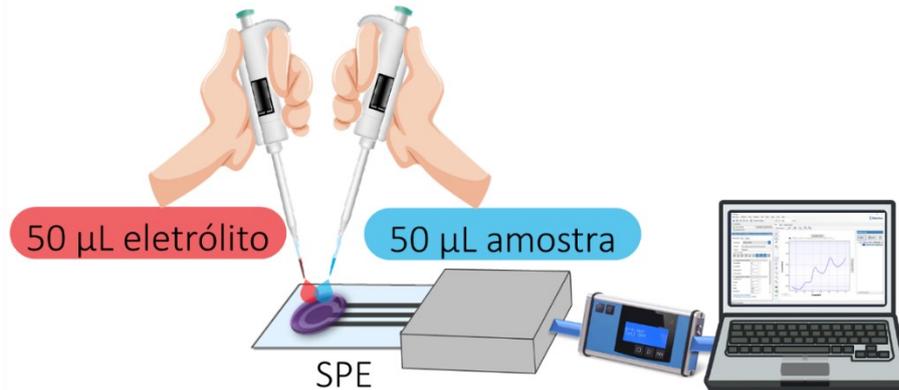
Tabela 14 – Resultados das análises de quantificação de CC e BPA em amostras de águas fortificadas, empregando o sensor proposto.

Amostra	Analito	Fortificado (10^{-5} mol L $^{-1}$)	Detectado (10^{-5} mol L $^{-1}$)*	Erro relativo (%)
Água não tratada (Ribeirão da Velha)	CC	2,5	2,3	9,8
	CC	5,0	5,4	-8,6
	CC	6,5	7,0	-7,8
	BPA	2,5	2,3	6,5
	BPA	5,0	4,9	1,2
	BPA	6,5	6,1	5,6
Água tratada (torneira)	CC	2,5	2,5	1,1
	CC	5,0	4,8	4,6
	CC	6,5	6,0	7,7
	BPA	2,5	2,4	3,6
	BPA	5,0	4,5	9,1
	BPA	6,5	5,9	9,6

* valores médios, n=3.

Além disso, foi testada outra forma de determinação para facilitar a análise *in loco*. O processo consistiu na adição de 50% do volume final de eletrólito (solução tampão fosfato pH 3,0, com o dobro da concentração usual, ou seja, 0,4 mol L $^{-1}$) e 50% do volume da amostra fortificada com CC e BPA, conforme representação esquemática demonstrada na Figura 47. A amostra testada foi a água de torneira fortificada com $1,0 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$ de CC e BPA, que conseqüentemente teria uma concentração final de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ de CC e BPA. O resultado obtido para o estudo apresentou $E_R = -2,7\%$ para a quantificação de CC (sendo encontrada a concentração de $5,1 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$) e $E_R = 10\%$ para a quantificação de BPA (cuja concentração encontrada foi de $5,5 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$), demonstrando que a metodologia proposta é uma alternativa adequada para a determinação de BPA e CC em as amostras de água *in loco*.

Figura 47 – Representação esquemática do procedimento de aplicação de amostra e eletrólito em uma determinação simulação para análise *in loco* de águas naturais.



Fonte: Elaborada pela autora deste trabalho.

4.8 PRECIFICAÇÃO DOS SPE PRODUZIDOS EM LABORATÓRIO

A partir dos preços dos materiais utilizados para a confecção dos SPE com a tinta T26 foi possível estimar o valor unitário de cada SPE produzido em laboratório. Foram considerados os seguintes materiais: máscaras adesivas (moldes vazados), etiquetas isolantes (para demarcação da área dos eletrodos e de aplicação de amostra/solução), material para produção da tinta condutora T26 (nanografite Asbury, nanoplaquetas de grafeno, verniz vitral e acetona) e substrato para impressão dos SPE (folhas de PVC). Os custos aproximados dos insumos estão representados na Tabela 15.

Tabela 15 – Relação de materiais utilizados na produção de eletrodos impressos com a tinta T26 e seus respectivos custos aproximados (em reais).

Insumo e Custo			Custo por lote de SPE (R\$)	Custo por unidade de SPE (R\$)
Insumo	Quantidade	Custo/Quant. (R\$)		
Folha de PVC (substrato dos SPE)	1 folha	2,60	0,30	0,02
Folha de máscaras adesivas vazadas	1 folha	16,25	0,9	0,06
Folha de etiquetas isolantes	1 folha	16,25	0,45	0,03
Nanografite em pó	1000 g	800,00	0,64	0,04
Nanoplaquetas de grafeno	250 g	1540,00	1,23	0,08
Verniz vitral	100 mL	25,00	0,25	0,02
Acetona (solvente)	1000 mL	100,00	0,40	0,03
Total			4,20	0,28

A partir dos valores demonstrados na Tabela 15, foi possível estimar o custo aproximado de R\$ 0,28 (vinte e oito centavos de reais) para cada unidade de SPE, sendo que nesse valor não foi considerado qualquer custo com despesas operacionais e tributárias. O baixo custo do SPE produzido em laboratório é um fator importante no diferencial da proposta deste trabalho.

O reduzido custo de produção destes SPE e seu uso descartável indicam que estes eletrodos podem ser uma boa opção para substituir eletrodos impressos comerciais e/ou eletrodos de tamanho convencional (de maiores custos) em análises que possam vir a passivar a superfície eletródica e/ou em aplicações *in loco* que exigem dispositivos portáteis.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram bastante satisfatórios, uma vez que as metodologias utilizadas para produção de tintas condutoras e de eletrodos impressos mostraram-se simples, de baixo custo e podem ser facilmente adaptadas, inclusive para produção em larga escala. A tinta condutora que apresentou melhor desempenho foi composta por nanografite, GNP e verniz vitral, a qual permitiu a detecção simultânea de 3 poluentes fenólicos com grande similaridade estrutural. Os SPE fabricados com a tinta selecionada (T26) apresentaram excelente reprodutibilidade e boa estabilidade ao longo do tempo (pelo menos 3 meses). Os sensores propostos possibilitaram a detecção individual e simultânea dos analitos CC, BPA e 4-NP. O método proposto também foi aplicado para determinar CC e BPA em amostras de água com resultados satisfatórios.

6 CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS DO TRABALHO

A grande maioria dos estudos desta dissertação de mestrado foi desenvolvida durante a pandemia de COVID-19, período que houve grande restrição de acesso aos laboratórios e dificuldade de realização de análises externas. Em função disso, cabe destacar que alguns estudos, inicialmente previstos, não puderam ser realizados em tempo para complementar esta dissertação (por exemplo: as caracterizações microscópicas dos nanomateriais nanografite e GNP puros, etc.).

Como estudos sequenciais, futuramente poderiam ser investigados outros materiais aglutinantes, tais como biomateriais, para a produção das tintas, bem como impressão em papel, a fim de se obter eletrodos descartáveis e ambientalmente amigáveis. Além disso, poderiam ser investigados materiais modificadores da superfície dos eletrodos de trabalho, como nanopartículas metálicas (MNP), polímeros de impressão molecular (MIP) e receptores biológicos (como enzimas, por exemplo), visando principalmente a melhoria de seletividade e sensibilidade dos sensores eletroquímicos, os quais poderiam ser avaliados também para detecção de outras classes de analitos.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, W. et al. Facile green synthesis of 3D nano-pyramids Cu/Carbon hybrid sensor electrode materials for simultaneous monitoring of phenolic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 282, p. 617–625, 2019.
- ABELLÁN-LLOBREGAT, A. et al. Biosensors and Bioelectronics A stretchable and screen-printed electrochemical sensor for glucose determination in human perspiration. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 91, p. 885–891, 2017.
- ANDREOTTI, I. A. DE A. et al. Disposable and flexible electrochemical sensor made by recyclable material and low cost conductive ink. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, p. 109–116, 2019.
- ANTONIAZZI, C. et al. Molybdenum trioxide incorporated in a carbon paste as a sensitive device for bisphenol A monitoring. **Microchemical Journal**, v. 159, n. September, 2020.
- ANVISA. **Resolução RDC N. 166, de 24 de Julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências** Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2017.
- ARADHANA, R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Novel electrically conductive epoxy/reduced graphite oxide/silica hollow microspheres adhesives with enhanced lap shear strength and thermal conductivity. **Composites Science and Technology**, v. 169, p. 86–94, 2019.
- ARVINTE, A. et al. Electrochemical oxidation of p-nitrophenol using graphene-modified electrodes, and a comparison to the performance of MWNT-based electrodes. **Microchimica Acta**, v. 174, p. 337–343, 2011.
- ASHLEY, K. Developments in electrochemical sensors for occupational and environmental health applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 1–12, 2003.
- ASHLEY, K.; MAPP, K. J.; MILLSON, M. Ultrasonic extraction and field-portable anodic stripping voltammetry for the determination of lead in workplace air samples. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 59, p. 671–679, 1998.
- AVAN, A. A.; FILIK, H. Simultaneous electrochemical sensing of dihydroxybenzene isomers at multi-walled carbon nanotubes aerogel/gold nanoparticles modified graphene screen-printed electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 1–9, 2020.
- AZZOUZ, A. et al. Nanomaterial-based electrochemical sensors for the detection of neurochemicals in biological matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 15–34, 2019.
- BAIG, N.; SAJID, M.; SALEH, T. A. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 47–61, 2019.
- BANDODKAR, A. J.; WANG, J. Non-invasive wearable electrochemical sensors: A review. **Trends in Biotechnology**, v. 32, n. 7, p. 363–371, 2014.

BARD, A. J.; FAULKER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.

BARICH, H.; CÁNOVAS, R.; DE WAEL, K. Electrochemical identification of hazardous phenols and their complex mixtures in real samples using unmodified screen-printed electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 904, p. 1–12, 2022.

BIZZOTTO, D. et al. Beyond Simple Cartoons: Challenges in Characterizing Electrochemical Biosensor Interfaces. **ACS Sensors**, v. 3, n. 1, p. 1–12, 2018.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." CONAMA.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. OLIVEIRA. **Electrochemistry: Principles , Methods , and Applications**. New York, 1993.

CALAM, T. T. Electrochemical Oxidative Determination and Electrochemical Behavior of 4-Nitrophenol Based on an Au Electrode Modified with Electro-polymerized 3,5-Diamino-1,2,4-triazole Film. **Electroanalysis**, v. 32, p. 149–158, 2020.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CAMARGO, J. R. et al. Waterproof paper as a new substrate to construct a disposable sensor for the electrochemical determination of paracetamol and melatonin. **Talanta**, v. 208, p. 1–8, 2020.

CARBON WATERS. **How to differentiate Graphene**. Disponível em: <<https://www.carbon-waters.com/how-to-differentiate>>. Acesso em: 12 jun. 2022.

CARVALHO, J. H. S. et al. Disposable and low-cost lab-made screen-printed electrodes for voltammetric determination of L-dopa. **Sensors and Actuators Reports**, v. 3, p. 1–8, 2021.

CERVINI, P.; MATTIOLI, I. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Developing a screen-printed graphite-polyurethane composite electrode modified with gold nanoparticles for the voltammetric determination of dopamine. **RSC Advances**, v. 9, p. 42306–42315, 2019.

CESEWSKI, E.; JOHNSON, B. N. Electrochemical biosensors for pathogen detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 159, p. 1–74, 2020.

CHU, Z.; PENG, J.; JIN, W. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 243, p. 919–926, 2017.

CINTI, S.; ARDUINI, F. Biosensors and Bioelectronics Graphene-based screen-printed electrochemical (bio) sensors and their applications : Efforts and criticisms. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 89, p. 107–122, 2017.

COSTA, T. H. DA et al. A Paper-Based Electrochemical Sensor Using Inkjet-Printed Carbon Nanotube Electrodes. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 4, n. 10, p. S3044–S3047, 2015.

COUTO, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; QUINAZ, M. B. Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis. **Talanta**, v. 146, n. 228, p. 801–814, 2016.

DENMARK, D. J.; MOHAPATRA, S.; MOHAPATRA, S. S. Point-of-Care Diagnostics : Molecularly Imprinted Polymers and Nanomaterials for Enhanced Biosensor Selectivity and Transduction. **The EuroBiotech Journal**, v. 4, n. 4, p. 184–206, 2020.

EISSA, S. et al. Electrochemical immunosensors for the detection of survival motor neuron (SMN) protein using different carbon nanomaterials-modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 101, p. 282–289, 2018.

ELBA, M. E.; ABDEL REHIM, E. M.; ASHERY, R. E. Synthesis and characterization of alkyd resin based on soybean oil and glycerin using zirconium octoate as catalyst. **International Journal of Chemistry and Technology**, v. 2, n. 1, p. 34–43, 2018.

European union risk assessment report. Updated European risk assessment report 4,4'isopropylidenediphenol (bisphenol-A) Available. 2008. Disponível em: <https://echa.europa.eu/documents/10162/d1d9e186-4385-4595-b6cb-5a1a7a160f07>

EZOJI, H.; RAHIMNEJAD, M.; NAJAFPOUR-DARZI, G. Advanced sensing platform for electrochemical monitoring of the environmental toxin; bisphenol A. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 1–8, 2020.

FARSHCHI, F.; SAADATI, A.; HASANZADEH, M. Analytical Methods Optimized DNA-based biosensor for monitoring *Leishmania infantum* in human plasma samples using biomacromolecular interaction : a novel platform for infectious disease diagnosis †. **Analytical Methods**, p. 1–10, 2020.

FONSECA, W. T. et al. Disposable and Flexible Electrochemical Paper-based Analytical Devices Using Low-cost Conductive Ink. **Electroanalysis**, v. 33, n. 6, p. 1520–1527, 2021.

GEORGAKILAS, V. et al. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015.

GOULART, L. A. et al. Synergic effect of silver nanoparticles and carbon nanotubes on the simultaneous voltammetric determination of hydroquinone, catechol, bisphenol A and phenol. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 1, 2018.

GOULART, L. A.; MASCARO, L. H. GC electrode modified with carbon nanotubes and NiO for the simultaneous determination of bisphenol A, hydroquinone and catechol. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 48–55, 2016.

GOVINDHAN, M. et al. Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Simultaneous Detection of Phenolic Pollutants. **Electroanalysis**, v. 27, n. 4, p. 902–909, 2015.

GROSS, M. A. et al. Multilayered iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposite electrode for voltammetric sensing of bisphenol-A in lake water and thermal paper samples. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 1–11, 2021.

GUGOASA, L. A. D. Review – Electrochemical Sensors for Determination of the Endocrine Disruptor, Bisphenol A. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, p. 1–11, 2020.

HATAMLUYI, B. et al. Sensitive and specific clinically diagnosis of SARS-CoV-2 employing a novel biosensor based on boron nitride quantum dots/flower-like gold nanostructures signal amplification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 207, p. 1–11, 2022.

HAYAT, A.; MARTY, J. L. Disposable screen printed electrochemical sensors: Tools for environmental monitoring. **Sensors (Switzerland)**, v. 14, n. 6, p. 10432–10453, 2014.

HE, P. et al. Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, p. 32225–32234, 2019.

HENRIQUE, J. M. et al. Disposable electrochemical sensor based on shellac and graphite for sulfamethoxazole detection. **Microchemical Journal**, v. 170, p. 1–9, 2021.

HOJJATI-NAJAFABADI, A. et al. A review on magnetic sensors for monitoring of hazardous pollutants in water resources. **Science of the Total Environment**, v. 824, p. 1–25, 2022.

HUANG, L. et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. **Nano Research**, v. 4, n. 7, p. 675–684, 2011.

HUANG, R. et al. Electrostatically assembling 2D hierarchical Nb₂CT_x and zifs-derivatives into Zn-Co-NC nanocage for the electrochemical detection of 4-nitrophenol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 338, p. 1–8, 2021.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247–1250, 1991.

IŞERI-ÇAĞLAR, D. et al. Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 81–86, 2014.

Jl, D. et al. Smartphone-based differential pulse amperometry system for real-time monitoring of levodopa with carbon nanotubes and gold nanoparticles modified screen-printing electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 129, p. 216–223, 2019.

JIANG, C. et al. Fully Written Flexible Potentiometric Sensor Using Two-Dimensional Nanomaterial-Based Conductive Ink. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 21, p. 13088–13095, 2018.

JUSTINO, C. I. L. et al. Recent developments in recognition elements for chemical sensors and biosensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 68, p. 2–17, 2015.

KAMPEERA, J. et al. Point-of-care rapid detection of *Vibrio parahaemolyticus* in seafood using loop-mediated isothermal amplification and graphene-based screen-printed electrochemical sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 132, p. 271–278, 2019.

- KAMSONG, W. et al. Highly sensitive and disposable screen-printed ionic liquid/graphene based electrochemical sensors. **Electrochemistry Communications**, v. 135, p. 1–8, 2022.
- KAULING, A. P. et al. The Worldwide Graphene Flake Production. **Advanced Materials**, v. 30, n. 44, p. 1–6, 2018.
- KHALID, A. et al. Improving the mechanical properties of cementitious composites with graphite nano/micro platelets addition. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 431, p. 1–9, 2018.
- LI, M. et al. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 31–44, 2012.
- LI, Z. et al. Direct writing electrodes using a ball pen for paper-based point-of-care testing. **Analyst**, v. 140, n. 16, p. 5526–5535, 2015.
- LIU, X. et al. Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 115, p. 187–202, 2019.
- LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.
- LUO, B. et al. Printing single-walled carbon nanotube/Nafion composites by direct writing techniques. **Materials and Design**, v. 155, p. 125–133, 2018.
- MADURAIVEERAN, G.; JIN, W. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 13, p. 10–23, 2017.
- MADURAIVEERAN, G.; JIN, W. Functional nanomaterial-derived electrochemical sensor and biosensor platforms for biomedical applications. In: **Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry**. Elsevier. p. 297–327, 2020.
- MADURAIVEERAN, G.; SASIDHARAN, M.; GANESAN, V. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 103, p. 113–129, 2018.
- METTAKOONPITAK, J. et al. Electrochemistry on Paper-based Analytical Devices: A Review. **Electroanalysis**, v. 28, n. 7, p. 1420–1436, 2016.
- MOHAMED, H. M. Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 1–11, 2016.
- MOUSAVI, S. M. et al. Recent Biotechnological Approaches for Treatment of Novel COVID-19: From Bench to Clinical Trial. **Drug Metabolism Reviews**, p. 1–75, 2020.
- NAGARAJAN, S. et al. Electrochemical fabrication of reusable pencil graphite electrodes for highly sensitive, selective and simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 846, p. 1–11, 2019.

- NAROUIE, S. et al. Poly (Biphenol/biphenolquinone - Vanadium (IV)) modified electrode as selective sensor for detection of 4-nitrophenol. **Microchemical Journal**, p. 1–12, 2022.
- OLIVEIRA, G. C. M. DE et al. Flexible platinum electrodes as electrochemical sensor and immunosensor for Parkinson's disease biomarkers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 152, p. 1–9, 2020.
- ORZARI, L. O. et al. Disposable electrode obtained by pencil drawing on corrugated fiberboard substrate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 264, p. 20–26, 2018.
- ORZARI, L. O. et al. A novel disposable self-adhesive inked paper device for electrochemical sensing of dopamine and serotonin neurotransmitters and biosensing of glucose. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 138, p. 1–9, 2019.
- PATEL, B. R.; NOROOZIFAR, M.; KERMAN, K. Review—Nanocomposite-Based Sensors for Voltammetric Detection of Hazardous Phenolic Pollutants in Water. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 1–21, 2020.
- PAVINATTO, F. J.; PASCHOAL, C. W. A.; ARIAS, A. C. Printed and flexible biosensor for antioxidants using interdigitated ink-jetted electrodes and gravure-deposited active layer. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 67, p. 553–559, 2015.
- PORTACCIO, M. et al. A thionine-modified carbon paste amperometric biosensor for catechol and bisphenol A determination. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 9, p. 2003–2008, 2010.
- PRADELA-FILHO, L. A. et al. Glass varnish-based carbon conductive ink: A new way to produce disposable electrochemical sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 305, p. 1–12, 2020.
- QUESADA-GONZÁLEZ, D.; MERKOÇI, A. Nanomaterial-based devices for point-of-care diagnostic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 13, p. 4697–4709, 2018.
- RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179–193, 2020.
- RAYMUNDO-PEREIRA, P. A. et al. Simultaneous Detection of Quercetin and Carbendazim in Wine Samples Using Disposable Electrochemical Sensors. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 14, p. 3074–3081, 2020.
- REW, Y. et al. Electrical and mechanical properties of asphaltic composites containing carbon based fillers. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 394–404, 2017.
- RIPOLL, C. et al. A quantum dot-based flim glucose nanosensor. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, p. 1–16, 2019.
- ROCHA, D. S. et al. Sandpaper-based electrochemical devices assembled on a reusable 3D-printed holder to detect date rape drug in beverages. **Talanta**, v. 232, n. 1–8, 2021.

SAJID, M.; BAIG, N.; ALHOOSHANI, K. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine: Challenges and opportunities. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 368–385, 2019.

SANTHIAGO, M.; HENRY, C. S.; KUBOTA, L. T. Low cost, simple three dimensional electrochemical paper-based analytical device for determination of p-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 771–777, 2014.

SANTOS, A. D. O. S. **Desenvolvimento de biossensor impedimétrico / capacitivo para detecção de biomarcadores de importância clínica**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2017.

SANTOS, S. M. V. DOS et al. Eletrodos Impressos Construídos por Serigrafia Utilizando Negro de Fumo como Material Condutor Sergio. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 626–640, 2017.

SCOGNAMIGLIO, V. et al. Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 555–567, 2016.

SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

SHIN LOW, S. et al. Smartphone-based portable electrochemical biosensing system for detection of circulating microRNA-21 in saliva as a proof-of-concept. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 308, p. 1–8, 2020.

SILVA, R. A. B. DA et al. Desenvolvimento, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito fluido de adesivo epóxi, grafite e ciclo-hexanona. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1398–1402, 2010.

SQUISSATO, A. L. et al. Screen-printed electrodes for quality control of liquid (Bio)fuels. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 210–220, 2018.

TALARICO, D. et al. Carbon black as successful screen-printed electrode modifier for phenolic compound detection. **Electrochemistry Communications**, v. 60, p. 78–82, 2015.

TEIXEIRA, R. B. et al. Determinação de hormônios estrogênicos em esgoto bruto e efluente de uma estação descentralizada de tratamento por lodos ativados. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 2, p. 1–10, 2018.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Chemical Sensors Market Insights, Trends & Growth Outlook**. Disponível em: <www.transparencymarketresearch.com/chemical-sensors-market.html>. Acesso em: 31 out. 2020.

USEPA. United States Environmental Protection Agency, Second Priority List of Hazardous Substances Commonly Found at Superfund Sites, Environmental Reporter, October 28, 1988.

WRING, S. A. et al. Development of screen-printed carbon electrodes, chemically modified with cobalt phthalocyanine, for electrochemical sensor applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 231, p. 203–212, 1990.

XU, L. et al. Facile biosensors for rapid detection of COVID-19. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 170, p. 112673, 2020.

YU, X. et al. β -cyclodextrin non-covalently modified ionic liquid-based carbon paste electrode as a novel voltammetric sensor for specific detection of bisphenol A. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 648–656, 2013.

ZANELLO, P. **Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application**. Royal Society of Chemistry, 2003.

ZHAO, F. et al. Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: Design strategy, biosensing mechanism, and practical application. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 106, p. 62–83, 2018.

ZHU, G. et al. Polyaniline nanoconical array on carbon nanofiber for supersensitive determination of nitrophenol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 320, p. 1–11, 2020.