

Universidade Federal de São Carlos

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – PPGCM – So

Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade

Rafaela Cristina de Freitas

Desenvolvimento de uma tinta condutora a base d'água a partir de amido e materiais de carbono para confecção de eletrodos impressos descartáveis para sensoriamento e biossensoriamento.

Sorocaba

2025

Rafaela Cristina de Freitas

Desenvolvimento de uma tinta condutora a base d'água a partir de amido e materiais de carbono para confecção de eletrodos impressos descartáveis para sensoriamento e biossensoriamento.

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais

Orientação: Prof. Dr. Bruno Campos Janegitz

Financiamento: CAPES e CNPq

Sorocaba

2025

Freitas, Rafaela Cristina de

Desenvolvimento de uma tinta condutora a base d'água a partir de amido e materiais de carbono para confecção de eletrodos impressos descartáveis para sensoriamento e biossensoriamento. / Rafaela Cristina de Freitas -- 2025.  
97f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba  
Orientador (a): Bruno Campos Janegitz  
Banca Examinadora: Laís Canniatti Brazaca, Roselena Faez  
Bibliografia

1. Ciências dos Materiais. 2. Eletroanalítica. 3. Sensores eletroquímicos descartáveis . I. Freitas, Rafaela Cristina de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

**DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR**

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Rafaela Cristina de Freitas, realizada em 17/02/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Bruno Campos Janégitz (UFSCar)

Profa. Dra. Lais Canniatti Brazaca (IQSC/USP)

Profa. Dra. Roselena Faez (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

**Rafaela Cristina de Freitas**

Desenvolvimento de uma tinta condutora a base d'água a partir de amido e materiais de carbono para confecção de eletrodos impressos descartáveis para sensoriamento e biossensoriamento.

Dissertação/Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais. Araras, 17 de Fevereiro de 2025.

Orientador(a)

---

Dr. (a) Bruno Campos Janegitz

Universidade Federal de São Carlos

Examinador(a)

---

Dr. (a) Roselena Faez

Universidade Federal de São Carlos

Examinador(a)

---

Dr.(a) Laís Brazaca

Universidade de São Paulo

## **AGRADECIMENTOS**

Como um padrão em minha vida, gostaria de iniciar estes agradecimentos as principais pessoas que estiveram sempre ao meu lado, que me permitiram sonhar e realizar sonhos e que me apoiaram durante todo meu processo de formação até o momento, meus pais. Eles foram as âncoras que tornaram possível traçar esse caminho e aguentar os momentos difíceis da pós-graduação. Além dos meus pais, minha irmã também merece seu momento nesses agradecimentos, que mesmo com todas as desavenças clássicas entre irmãos, sei que está e estará sempre ao meu lado. Atrelado a ela, meu sobrinho, não pode ser esquecido por sua inocência e risadas que sempre trazem um brilho necessário em nossas vidas. Agora, agradeço, ao membro mais fofo desta família, o Sansão, o cachorrinho mais birrento, manhoso e companheiro que poderia ter, sua recepção calorosa quando chego em casa sempre melhora o dia, não importa o quão duro tenha sido.

Ao meu orientador e professor Bruno Campos Janegitz, sou grata por ter me aceitado como membro do seu laboratório desde a graduação e pelo constante apoio e incentivo em seguir na pesquisa científica e a vida acadêmica. Agradeço a todas as orientações e aos sermões que me permitiram evoluir profissionalmente.

Agradeço agora meus amigos de laboratório, que não preciso citar nomes pois acredito que cada um sabe que parte trilhou comigo nesse processo. Agradeço, por todas nossas conversas, congressos, risadas, jogos e muitos ensinamentos que vocês me proporcionaram neste tempo de convivência. Vocês são responsáveis por terem feito minha trajetória na pós-graduação muito mais leve e alegre, me ajudaram a criar lembranças da universidade que não vou esquecer.

Não posso deixar de agradecer meus outros amigos, que quando vamos ficando mais velhos percebemos que começam a caber na contagem dos dedos das mãos. Obrigada por me fazerem lembrar que existe uma vida a ser vivida intensamente e que posso partilhá-la com vocês nas risadas ou nas lágrimas.

Agradeço a todas as agências de fomento responsáveis por financiar a pesquisa em nosso país. Porém agradeço principalmente as que financiam a realização desta pesquisa, a Capes e CNPq. Por fim, agradeço a quem auxiliou de alguma forma ao desenvolvimento desta monografia de mestrado.

## RESUMO

FREITAS, Rafaela C. Desenvolvimento de uma tinta condutora a base d'água a partir de amido e materiais de carbono para confecção de eletrodos impressos descartáveis para sensoriamento e biossensoriamento. 2024. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Araras, 2024.

Sensores eletroquímicos impressos têm atraído interesse nos últimos anos devido a vantagens, como custo reduzido, facilidade de uso e produção, redução do volume de amostra para análise e possibilidade de miniaturização, podendo ser portáteis e produzidos em larga escala. Para isso, o uso de tintas condutoras é fundamental no processo de fabricação de desses dispositivos, visto que, o desenvolvimento de uma nova tinta à base d'água surge como uma alternativa sustentável e ecologicamente correta, devido ao não uso de solventes orgânicos. Nesta mesma linha, é crescente a busca por novos materiais sustentáveis, devido à preocupação com o descarte cada vez maior de lixo. Assim, biopolímeros têm sido destaque no uso em diversas áreas da indústria por suas capacidades de formação de filmes, baixa toxicidade, biodegradabilidade e relativo baixo custo, onde podemos destacar, o amido presente na tapioca como um aglutinante a ser empregado no uso de tintas. Com isso, nesta dissertação foi desenvolvida uma nova formulação de tinta condutora a base d'água, utilizando tapioca, grafite 35% (m/m) e carbon black 10% (m/m). A partir desta tinta, foi possível sua aplicação para a fabricação de eletrodos impressos descartáveis através da serigrafia, sendo os dispositivos empregados na determinação de ácido úrico pela técnica voltametria de pulso diferencial, numa faixa linear de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um limite de detecção (LOD) = 0,34  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Utilizando-se do mesmo eletrodo impresso, se desenvolveu um biossensor eletroquímico com adição de fibra de coco verde a formulação da tinta condutora, devido à presença de enzima peroxidase. De modo que, com o biossensor se obteve uma curva analítica para peróxido de hidrogênio com faixa linear de 2,3 a 11,4  $\text{mmol L}^{-1}$  com um LOD = 0,6  $\text{mmol L}^{-1}$  por meio da técnica de voltametria cíclica.

Palavras-chave: sensores eletroquímicos descartáveis, tintas condutoras a base d'água, tapioca, biossensores eletroquímicos, ácido úrico e peróxido de hidrogênio

## ABSTRACT

Screen-printed electrochemical sensors have attracted interest in recent years due to advantages such as reduced cost, ease of use and production, reduced sample volume for analysis and the possibility of miniaturization, and can be practical and produced on a large scale. For this, the use of conductive inks is essential in the manufacturing process of these devices, since the development of a new water-based ink emerges as a sustainable and environmentally friendly alternative, due to the non-use of organic solvents. In this line, the search for new sustainable materials is growing, due to the concern with the increasing disposal of waste. Thus, biopolymers have been highlighted in use in several areas of the industry due to their film-forming capabilities, low toxicity, biodegradability and relatively low cost, where we can highlight amide present in tapioca as a binder to be used in the use of inks. Therefore, in this dissertation, a new formulation of water-based conductive ink was developed, using tapioca, graphite 35% (w/w) and carbon black 10% (w/w). From this ink, it was possible to apply to the manufacture of disposable screen-printed electrodes through screen printing, with the devices being used in the determination of uric acid by the differential pulse voltammetry technique, in a linear range of 5.0 to 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and a limit of detection (LOD) = 0.34  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Using the same screen-printed electrode, an electrochemical biosensor was developed with the addition of green coconut fiber to the conductive ink formulation, due to the presence of peroxidase enzyme. Thus, with the biosensor, an analytical curve for hydrogen peroxide was obtained with linear range of 2.3 to 11.4  $\text{mmol L}^{-1}$  with a LOD = 0.61  $\text{mmol L}^{-1}$ , using the cyclic voltammetry technique

Keywords: disposable electrochemical sensors, water-based conductive inks, tapioca, uric acid, electrochemical biosensors and hydrogen peroxide.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura química e propriedades físicas e químicas do grafite com carbonos hibridizados  $sp^2$  como ponto de fusão a  $3650^\circ\text{C}$ , insolubilidade em água, condutividade térmica e elétrica, ocorrendo através dos deslocamentos dos orbitais p “puros” .....26
- Figura 2. Estrutura química do carbon black, composto principalmente por carbonos hibridizados  $sp^2$ , com condutividade elétrica através dos caminhos formados nos agregados 27
- Figura 3. Fonte de obtenção do amido através da raiz de mandioca processada em farinha de tapioca com os grânulos de amido possuindo amilose e amilopectina representadas em suas estruturas químicas ..... 30
- Figura 4. Fórmula e estrutura química do ácido úrico química assim como suas propriedades físicas e químicas. Ponto de fusão em  $300^\circ\text{C}$ , solubilidade em água igual  $60\text{ mg L}^{-1}$  e pka de dissociação dos prótons em 5,4 e 10,3.....31
- Figura 5. Produção da tinta condutora e confecção dos eletrodos impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta. (II) Mistura da tinta numa centrifuga de cisalhamento duo assimétrica. (III) Preparo das máscaras no substrato e deposição da tinta. (IV) Impressão por serigrafia. (V) Recorte dos eletrodos. (VI) Medidas eletroquímicas.....40
- Figura 6. Produção da tinta condutora e confecção dos eletrodos impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta. (II) Tinta condutora. (III) Impressão por serigrafia. (IV) Medidas eletroquímicas .....42
- Figura 7. Obtenção da fibra de coco. (I) Coco verde fresco. (II) Corte em lascas da parte fibrosa do coco posteriormente lavadas com acetonitrila. (III) Secagem das lascas de coco em estufa a temperatura ambiente, seguidas de moagem. (IV) Fibras peneiradas em peneira mesh 100. (V) Armazenamento sob refrigeração a  $4^\circ\text{C}$ .....43
- Figura 8. Produção dos biossensores impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta: dispersão tapioca 3% (m/V), com 35% (m/m) de pó de grafite e 10% (m/m) carbon black em relação a massa da dispersão e fibra de coco nas proporções 1 a 5% (m/m). (II) Tinta condutora. (III) Impressão por serigrafia no eletrodo de trabalho. (IV) Medidas eletroquímicas .....44
- Figura 9. Eletrodo impresso por serigrafia com tela de malha 44 com tinta condutora a base d'água, tapioca e materiais de carbono, GR e CB. Dimensões do eletrodo comparado com uma régua medidora e uma moeda de 1 real .....47
- Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de (A) tinta condutora dispersão de 4% (m/V) tapioca e 30% (m/m) GR e (B) tinta condutora dispersão de

5% (m/V) tapioca e 30% (m/m) GR em FcMeOH 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{mV s}^{-1}$ .....	48
Figura 11. Voltamograma cíclico obtido com sensor impresso a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP e 40% (m/m) GR em FcMeOH 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .....	49
Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 4% (m/V) TP e 40% (m/m) GR, tinta condutora dispersão de 5% (m/V) TP e 40% (m/m) GR e tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP e 40% (m/m) GR em FcMeOH 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .....	51
Figura 13. Estudo de adição de plastificantes. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca e 40% (m/m) GR (A) 1% (m/m) glicerol e (B) 1% (m/m) sorbitol em FcMeOH a 1 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .....	52
Figura 14. Estudo de adição de plastificantes. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca e 40% (m/m) GR (A) 1% glicerol e (B) sorbitol em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ ....	53
Figura 15. Estudos de secagem. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca, 1% (m/m) sorbitol e 40% (m/m) GR na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .....	54
Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol e 40% (m/m) GR na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ com deposição de 1 (linha azul) e 2 camadas (linha rosa).....	55
Figura 17. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol e 60% (m/m) GR na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ .....	56
Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base das tintas condutoras dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol, variando as composições de material de carbono em 42,5% (m/m) GR e 2,5% (m/m) CB, 40% (m/m) GR e 5% (m/m) CB e 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ e KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ , $v = 50\text{ mV s}^{-1}$ .....	58
Figura 19. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base das tintas condutoras com 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB variando as concentrações de TP nas dispersão em 3%	

(m/V) TP (linha preta) e 4% (m/V) TP (linha vermelha) e 1% (m/m) sorbitol em ambas, em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	59
Figura 20. Estudo de tratamento térmico. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos após tratamento térmico com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% TP (m/V) e 1% (m/m) sorbitol em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) Gráfico de dispersão de pontos T vs I .....	60
Figura 21. Voltamograma cíclico obtido com sensor impresso a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol (A) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	61
Figura 22. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> variando a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s <sup>-1</sup> , (B) Gráfico de pontos $v^{1/2}$ vs I .....	62
Figura 23. Estudo de envelhecimento. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , a 50 mV s <sup>-1</sup> .....	63
Figura 24. Imagens de MEV das amostras de dispersão de tapioca (A), substrato acetato (B) eletrodo em estufa 36 horas (C), eletrodo tratado termicamente em 90°C (D) nas magnificações 50× (1), 1000× (2) e 2000× (3) .....	64
Figura 25. Espectros de FTIR obtidos de amostras de tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, dispersão de 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, sorbitol, farinha de tapioca, carbon black e pó de grafite. Espectros de FTIR obtidos de amostras de tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, carbon black e pó de grafite. Ampliação dos espectros de FTIR entre 2500 a 400 cm <sup>-1</sup> .....	65
Figura 26. Padrões de difração de raios X obtidos das amostras tinta condutora (linha azul escura), dispersão de tapioca (linha verde), farinha de tapioca (linha azul), sorbitol (linha rosa), negro de fumo (linha vermelha) e grafite (linha preta) .....	67
Figura 27. (A) Curvas de TGA obtidas pelos materiais dispersão de tapioca 3% (m/V) tapioca e 1% (m/m) sorbitol, sorbitol, tapioca e tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB; (B) Curvas de DTG obtidas pelos materiais dispersão de tapioca 3% (m/V) sorbitol 1% (m/m), sorbitol, tapioca e tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB .....	68

Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo impresso na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Mecanismo de oxidação do ácido úrico .....	71
Figura 29. Voltamogramas de onda quadrada (linha azul) e de pulso diferencial (linha vermelha) obtidos com o eletrodo impresso na ausência (linha preta) e na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); SWV, $s = 2 \text{ mV}$ , $a = 20 \text{ mV}$ e $f = 20 \text{ Hz}$ ; DPV $s = 10 \text{ mV}$ , $a = 25 \text{ mV}$ , tempo de modulação ( $m$ ) = $50 \text{ ms}$ .....	72
Figura 30. Estudo da influência do pH. (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de pH na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ variando pH 5,0 a 8,0, $s = 5 \text{ mV}$ , $a = 25 \text{ mV}$ , $m = 50 \text{ ms}$ (B) Dispersão de pontos pH vs I.....	72
Figura 31. Proporções de ácido úrico-urates em solução a $37^\circ\text{C}$ apresentando as diferentes espécies $\text{H}_2\text{U}$ , $\text{HU}^-$ e $\text{U}^{2-}$ . Fonte: Wilcox e KHALAF <sup>95</sup> Copyright (2024) SpringerNature ...	73
Figura 32. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando step (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de step variando de 1 a $10 \text{ mV}$ na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $a = 25 \text{ mV}$ e $m = 50 \text{ ms}$ (B) Dispersão de pontos step vs I.....	74
Figura 33. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando amplitude (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de amplitude variando de 10 a $100 \text{ mV}$ na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $s = 8 \text{ mV}$ e $m = 50 \text{ ms}$ . (B) Dispersão de pontos amplitude vs I.....	75
Figura 34. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando tempo de modulação (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de tempo de modulação variando de 0,02 a $0,1 \text{ s}$ na presença de ácido úrico $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $s = 8 \text{ mV}$ , $a = 80 \text{ mV}$ . (B) Dispersão de pontos tempo de modulação vs I.....	75
Figura 35. (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso na presença de ácido úrico variando a concentração de $5,0$ a $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0), $s = 8 \text{ mV}$ , $a = 25 \text{ mV}$ e $m = 50 \text{ ms}$ . (B) Dispersão de pontos C vs I .....	77
Figura 36. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensor com 4% (m/m) de fibra de coco na presença de na presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato salino $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,4) $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Mecanismo de oxidação $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	81

Figura 37. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensores com 2 a 4% (m/m) de fibra de coco na presença de na presença de  $H_2O_2$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4)  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ ..... 82

Figura 38. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensor com 2 % (m/m) de fibra de coco e com SPE nova camada de tinta condutora, na presença de na presença de  $H_2O_2$  a  $0,01$  a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4)  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 83

Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo impresso na presença de  $H_2O_2$  variando a concentração de  $2,3$  a  $11,4 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH =  $7,4$ ,  $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ , com coleta das correntes anódicas em  $0,55 \text{ V}$ . (B) Dispersão de pontos C vs I..... 84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos encontrados na literatura desenvolveram tintas à base d'água .....	24
Tabela 2. Classificação das bandas identificadas nos espectros de FTIR na faixa de baixa, média e alta.....	66
Tabela 3. Valores dos parâmetros utilizados na técnica DPV .....	76
Tabela 4. Determinação de ácido úrico em amostras de urina sintética e soro de sangue humano .....	77
Tabela 5. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura para ácido úrico....	78
Tabela 6. Determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em amostras farmacêuticas.....	84
Tabela 7. Comparação com outros sensores encontrados na literatura para H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a$  – Amplitude de pulso

A – Amper

CB – Negro de Fumo (do inglês, *carbon black*)

CV – Voltametria cíclica

DPV - Voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*)

E – Potencial

$E_p$  – Potencial de pico

$K_4[Fe(CN)_6]$  – Ferrocianeto de Potássio

$K_3[Fe(CN)_6]$  – Ferricianeto de Potássio

FcMeOH – Ferrocenometanol

FC – Fibra de coco

$f$  – Frequência

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier

GR – Grafite

HCl – Ácido clorídrico

$H_2O_2$  – Peróxido de hidrogênio

Hz – Hertz

I – Corrente

$I_p$  – Corrente de pico

KCl – Cloreto de potássio

LOD – Limite de detecção (do inglês, *limit of detection*)

$\mu$  – Micro

$m$  – Tempo de modulação

NaCl – Cloreto de sódio

pH – Concentração hidrogeniônica

RSD – Desvio Padrão Relativo

SPE – Eletrodo impresso (do inglês, screen printed electrode)

*s* – Step

TGA – Análise Termogravimétrica

TP – Tapioca

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês, square wave voltammetry)

*v* – Velocidade de varredura

## Sumário

RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Sensores eletroquímicos impressos descartáveis.....	20
1.2. Tintas Condutoras.....	21
1.2.1. Tintas condutoras a base d'água.....	23
1.3. Grafite.....	25
1.4. Carbon black.....	26
1.5. Amido .....	29
1.5. Ácido Úrico .....	30
1.6. Biossensores eletroquímicos .....	32
1.7. Fibra de coco .....	33
1.8. Peróxido de Hidrogênio.....	35
2. OBJETIVO GERAL.....	38
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.2.1. Reagentes.....	39
3.2.2. Produção da dispersão de tapioca.....	39
3.2.3. Produção da tinta condutora e dos eletrodos impressos .....	39
3.2.4. Caracterizações morfológica, estrutural, térmica e eletroquímica .....	41
3.2.5. Produção do sensor eletroquímico impresso descartável .....	41
3.2.6. Determinação de ácido úrico .....	42
3.2.7. Preparo de amostras para ácido úrico .....	42
3.2.8. Obtenção da fibra de coco com a enzima peroxidase a partir do coco verde.....	43
3.2.9. Confeção do biossensor eletroquímico .....	43

3.2.10. Determinação de peróxido de hidrogênio.....	44
3.2.11. Preparo das amostras de peróxido de hidrogênio .....	45
4. CONFECÇÃO DE UMA NOVA TINTA CONDUTORA SUSTENTÁVEL A BASE D'ÁGUA A BASE DO BIOPOLÍMERO AMIDO E MATERIAIS CARBONÁCEOS, PÓ DE GRAFITE E <i>CARBON BLACK</i> .....	46
4.1. RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	46
4.1.1. Otimização e preparação da dispersão de tapioca .....	46
4.1.2. Otimização e preparação da tinta condutora.....	53
4.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico.....	59
4.1.4. Caracterizações da tinta condutora .....	63
4.2. CONCLUSÃO.....	68
5. SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO DESCARTÁVEL A BASE DE TINTA CONDUTORA EM ACETATO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ÚRICO EM FLUIDOS BIOLÓGICOS .....	70
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
5.1.1. Determinação eletroquímica de ácido úrico .....	70
5.1.1.1. Comportamento Eletroquímico .....	70
5.1.1.2. Comparação de técnicas pulsadas e otimização de parâmetros.....	71
5.1.1.3. Curva Analítica.....	76
5.1.1.4. Amostras de ácido úrico por adição e recuperação em fluídos biológicos.....	77
5.1.1.5. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura .....	78
5.2. CONCLUSÃO.....	79
6. BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO CONFECIONADO A PARTIR DE TINTA CONDUTORA A BASE D'ÁGUA COM ENZIMA PEROXIDASE PROVENIENTE DE FIBRA DE COCO PARA A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO <sup>80</sup>	
6.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
6.1.1. Determinação eletroquímica de peróxido de hidrogênio.....	80
6.1.1.1. Comportamento eletroquímico: Comparação entre SPE e Biossensor .....	82
6.1.1.2. Curva Analítica.....	83
6.1.1.3. Amostras de peróxido de hidrogênio por adição e recuperação em produtos farmacêuticos.....	84

6.1.1.4. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura .....	84
6.2. CONCLUSÃO.....	86
7. CONCLUSÕES GERAIS .....	87
8. PERSPECTIVAS .....	87
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	88

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Sensores eletroquímicos impressos descartáveis

Os sensores eletroquímicos são dispositivos analíticos capazes de converter as informações elétricas obtidas de um sistema, através de reações de oxirredução, em um sinal mensurável <sup>1; 2</sup>. Estes tipos de dispositivos permitem a coleta de dados e obtenção de informações de maneira simples e de fácil automação, uma vez que não há necessidade de uma grande manipulação do sistema. Isto garante vantagens quando comparado a outras técnicas analíticas por suas características como relativo baixo custo, facilidade de operação, miniaturização dos sistemas tradicionais de células eletroquímicas e pela variedade de materiais com potencialidades de serem utilizados, como materiais de carbono e nanomateriais <sup>3</sup>.

A atenção sobre o desenvolvimento de novos sensores se dá pela demanda industrial, ambiental e clínica, por dispositivos analíticos de detecção rápida e de relativo baixo custo para o monitoramento de espécies de interesse <sup>4; 5</sup>. Além disso, os sensores eletroquímicos se apresentam como fortes ferramentas a serem aplicadas na resolução de problemas analíticos. Isto, por possuírem vantagens como alta sensibilidade, facilidade de uso, estabilidade, relativo baixo custo, possibilidade de miniaturização, portabilidade e rápida resposta de detecção <sup>1; 6; 7</sup>.

Contudo, esses dispositivos quando utilizados em sistemas tradicionais, como as células eletroquímicas, que são compostas por 3 eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) <sup>5; 7</sup>, possuem algumas desvantagens, tais como a necessidade da regeneração a superfície de trabalho, ocasionada pelo envenenamento gerado por repetitivas análises e consequente adsorção de moléculas, assim como, a utilização de um volume de amostra considerável. Neste sentido, o desenvolvimento de eletrodos impressos descartáveis se destaca como uma forma de solucionar esta problemática, já que podem ser considerados de uso único e repostos com facilidade sempre que necessário, assim como, quando miniaturizados, reduzem o volume de amostra a ser utilizado <sup>8</sup>.

A busca pelo desenvolvimento de sensores eletroquímicos descartáveis está em constante ascensão no século XXI, justamente pela redução do volume de amostra necessário para as análises, gerando com isso, uma potencial redução a impactos ambientais, por ocasionar menor descarte de resíduos <sup>6</sup>. Outras justificativas se dão pelos sensores possuírem uma grande variedade de aplicações na área da química eletroanalítica, apresentando um desempenho satisfatório em análises ambientais e/ou biomédicas, e, devido a sua portabilidade, que

possibilita a realização de análises *in situ*, atraindo então grande interesse entre os pesquisadores da área <sup>1</sup>.

A confecção desses dispositivos impressos descartáveis se dá principalmente pela tecnologia de serigrafia (do inglês, *screen-printing*), sendo considerada uma das mais consolidadas no processo de fabricação desses eletrodos, por proporcionar uma boa estabilidade na produção de forma reprodutível e econômica <sup>6; 9</sup>. A tecnologia consiste basicamente na deposição de camadas de uma tinta condutora sobre um substrato sólido quimicamente inerte, utilizando uma malha delimitadora responsável por definir a geometria e o design do sensor <sup>5; 7; 8; 10</sup>. Comumente, os sensores descartáveis possuem um design que apresenta um sistema de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar), que podem ser dispostos de diferentes formas e impressos em variados tipos de substratos, sendo estes, rígidos ou flexíveis, tais como papéis, tecidos, cerâmicas, plásticos, dentre outros <sup>6; 7; 9</sup>. A técnica apresenta outras características, como simplicidade e possibilidade de automação, de modo que, estas permitem sua aplicação na produção de eletrodos em larga escala <sup>5; 6</sup>. Com isto, é possível se obter sensores eletroquímicos descartáveis em grande quantidade, que são capazes de detectar substâncias em níveis traço, sem requerimento de equipamentos caros, robustos e de maior complexidade de operação <sup>7</sup>.

A partir disto, é perceptível os avanços no desenvolvimento de dispositivos eletroanalíticos, principalmente na classe dos eletrodos impressos descartáveis, que vem impulsionando a área não somente pela redução do custo de produção, seu fácil uso e boa sensibilidade. Além disso, estes dispositivos se utilizam de pequenos volumes de amostra e são passíveis de serem produzidos em larga escala, de maneira reprodutível <sup>11</sup>. Ainda, estes sensores são fabricados por diversos meios de produção, possibilitados pelo uso de uma gama de tintas comerciais ou de fabricação própria, que são possivelmente modificadas por diferentes tipos de materiais catalisadores <sup>7</sup>.

## **1.2. Tintas Condutoras**

Um tópico fundamental de quando se fala sobre o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos impressos, utilizando a técnica de serigrafia, está a ligação direta a necessidade de utilização de tintas condutoras. Por definição, sua produção consiste na formação de compósitos com propriedades elétricas condutoras provenientes de uma formulação contendo partículas condutoras, um veículo polimérico aglutinante, e/ou outros aditivos, como solventes,

que juntos são responsáveis por proporcionar a tinta características como boa dispersão, facilidade de impressão, aderência ao substrato, estabilidade e condutividade <sup>4; 6; 9; 12</sup>. Assim, as tintas condutoras apresentam uma grande versatilidade para diferentes aplicações, podendo ser utilizadas em circuitos impressos, sensores vestíveis, eletrodos flexíveis, células fotovoltaicas, dentre outros dispositivos obtidos por serigrafia <sup>4</sup>.

Algumas características são desejáveis na formulação de uma tinta condutora, dentre elas estão, ser relativamente barata, de simples preparo, estabilidade, homogeneidade, alta condutividade e boa impressão. Para um processo de impressão satisfatório, condições como a viscosidade obtida, adesão ao substrato, secagem e reprodutibilidade dos dispositivos através da serigrafia, estão diretamente correlacionados. A viscosidade da tinta é um parâmetro que depende do tipo de veículo polimérico utilizado, e as proporções entre ele, carga e solventes <sup>13; 14</sup>. Assim, a viscosidade desejada para o processo de impressão por serigrafia depende desses fatores, além do tipo de substrato de sua aplicação, como metais, papel, cerâmicas, plásticos, tecidos, entre outros, não possuindo um valor específico <sup>13; 14</sup>. Desse modo, as propriedades desejáveis são alcançadas através da possibilidade de combinação de uma infinidade de formulações na composição, variando os tipos de materiais, a quantidade de material condutor, condições de impressão e secagem, sendo fatores que também podem influenciar diretamente na transferência de elétrons, juntamente com o desempenho analítico dos sensores impressos <sup>15</sup>.

Quando falamos de condutividade para esse tipo de composto, a teoria de percolação está diretamente relacionada, uma vez que explica como será o mecanismo de condução no material <sup>16; 17</sup>. Desse modo, para que ocorra a condução é necessário que se forme um caminho ininterrupto do material condutor na rede polimérica <sup>16; 17</sup>. A teoria consiste que, a partir de uma certa quantidade de material condutor incorporado ao veículo polimérico o sistema passará a conduzir, sendo essa concentração chamada de limiar de percolação <sup>16; 17</sup>. Com isso, num material com concentração de material condutor menor que o limiar de percolação, haverá lacunas na rede polimérica que impedirá o fluxo de elétrons, classificando o mesmo como isolante <sup>16; 17</sup>. Já quando se alcança o limiar de percolação, ou seja, a concentração crítica de material condutor, significa que há partículas suficientes que se tornam próximas e criam caminhos contínuos de condução <sup>16; 17</sup>.

Buscando a característica condutora, os materiais mais utilizados na fabricação de tintas estão as partículas metálicas e os materiais de carbono, como grafite, negro de fumo (do inglês,

*carbon black*), grafeno e nanotubos de carbono <sup>5; 15</sup>. Quando comparadas, as tintas à base de metais possuem uma maior condutividade, entretanto, são mais caras e menos biocompatíveis do que as tintas à base de carbono, além de serem menos estáveis e mais vulneráveis aos processos de oxidação e redução <sup>4</sup>.

### **1.2.1. Tintas condutoras a base d'água**

Por mais que seja considerado um aditivo, o solvente possui uma função importante na produção de tintas condutoras, uma vez que o mesmo atua no auxílio da incorporação e suspensão dos demais componentes. Ele propicia a tinta a viscosidade desejada para a impressão, garantindo assim, uma boa dispersão e formação de um filme estável e homogêneo sobre a superfície de aplicação <sup>4; 8; 15</sup>. Neste aspecto, o solvente é uma parte crucial a ser avaliada durante o desenvolvimento, sendo dividido em dois grandes grupos, sendo estes os solventes orgânicos e as tintas à base de água. As tintas à base de solventes orgânicos proporcionam uma maior facilidade no processo de aplicação, baixa viscosidade, secagem rápida e apresentam melhor processabilidade do que as a base de água. Contudo, esses materiais também possuem maior toxicidade e alto custo, dificultando a produção em larga escala. Com isso, tem-se observado na literatura uma tendência no desenvolvimento de tintas com redução do uso de solventes orgânicos ou com a possibilidade de substituição por alternativas ecologicamente corretas e sustentáveis, onde podemos destacar o uso da água, por sua natureza não tóxica e ponto de ebulição adequado. Assim, as tintas à base d'água são mais atrativas, por possuírem menor custo, não serem inflamáveis, serem ecologicamente amigáveis, e de grande interesse na busca de processos mais eficientes de fabricação <sup>4</sup>. Nesta perspectiva, é possível observar a combinação dos processos convencionais de impressão e produção de tintas funcionais, com processos mais econômicos e ecológicos. É possível encontrar trabalhos que já realizaram esta substituição para produção de tintas condutoras, como apresentado na Tabela 1. Em todos destacados as tintas presentes na tabela utilizaram água como solvente e a variação entre eles se dá pelo uso nos materiais condutores e poliméricos. Como exemplo, temos o trabalho de Htwe e colaboradores <sup>18</sup> que desenvolveram uma tinta condutora à base d' água com grafeno como material condutor e como veículo polimérico foi utilizada a combinação da goma arábica e polivinilpirrolidona, além do dodecil sulfato de sódio como surfactante. Outra tinta condutora à base de carbono em água foi estudada por Koutsoukis e colaboradores <sup>19</sup> que utilizaram nanotubos de carbono de múltiplas paredes funcionalizadas e grafeno em uma mistura de resinas acrílicas e estireno para a produção de uma fita flexível condutora em papel. Tintas utilizando como material condutor nanopartículas metálicas também foram desenvolvidas com

a água como solvente, como no trabalho de Martinez-Crespiera e colaboradores <sup>20</sup> e Jia e colaboradores <sup>21</sup> que utilizaram nanopartículas de prata em nanocelulose e flocos de prata em poliuretano, respectivamente. Com base nisto, é possível observar a potencialidade na utilização de água como solvente em tintas condutoras, assim como, pouco se é encontrado na literatura sobre sua produção com este tipo de solvente.

Tabela 1. Trabalhos encontrados na literatura desenvolveram tintas à base d'água

Tipo de tinta	Solvente	Material Condutor	Aglutinante	Ref.
Tinta condutora de grafeno à base de água assistida por surfactante <sup>1</sup>	Água	Grafeno	Dodecil sulfato de sódio; Goma Arábica; Polivinilpirrolidona	18
Tinta condutora GPH/MWNT-f-OH <sup>2</sup>	Água	Grafeno e nanotubos de carbono multiparedes funcionalizados	Mistura de Resinas Acrílicas estireno	19
Tinta condutora Ag/WPU <sup>3</sup>	Água	Flocos de prata	Poliuretano	21
Tinta condutora à base de água com AgNPs <sup>4</sup>	Água	Nanopartículas de prata	Nanocelulose	20
Tinta condutora à base de água <sup>5</sup>	Água	Grafite	Quitosana	22

<sup>1</sup> Tinta condutora de grafeno a base d'água utilizando diferentes surfactantes (dodecil sulfato de sódio, goma arábica, polivinilpirrolidona)

<sup>2</sup> Tinta condutora de grafeno e nanotubos de carbono multiparedes funcionalizados utilizando mistura de resina acrílica e estireno

<sup>3</sup> Tinta condutora com flocos de prata a base d'água utilizando poliuretano

<sup>4</sup> Tinta condutora com nanopartículas de prata a base d'água utilizando nanocelulose

<sup>5</sup> Tinta condutora de grafite a base d'água utilizando quitosana

### 1.3. Grafite

As tintas condutoras à base de carbono vêm sendo amplamente utilizadas para a produção de eletrodos impressos, visto que apresentam boa condutividade elétrica e estabilidade química, sendo características adequadas para uma boa tinta condutora, além da possuírem a capacidade de modificação ou funcionalização. Tem-se reportado na literatura o uso de tintas de carbono obtidas comercialmente ou *lab-made* para a produção de dispositivos *screen-printed*, principalmente no desenvolvimento de sensores com aplicações na detecção de glicose, como apresentado nos trabalhos de Kappi e colaboradores<sup>23</sup>, de Gholamalizadeh e colaboradores,<sup>24</sup> e de Orzari e colaboradores<sup>25</sup>. Neste último desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, foi utilizada uma tinta à base de pó de grafite e verniz automotivo para a obtenção da tinta aplicada na manufatura dos sensores eletroquímicos. Neste trabalho é possível observar a versatilidade e possibilidade de modificação dos eletrodos impressos, sendo que, o eletrodo confeccionado pela tinta desenvolvida foi aplicado a determinação de dopamina e serotonina. Para estes análises foi obtida uma faixa linear de 30 a 800  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 6,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção (LOD) de 0,13  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e 0,39  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, se realizou a modificação da superfície do eletrodo de trabalho como glicose oxidase, resultando num biossensor para glicose com faixa linear de 1,0 a 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e LOD de 0,21  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Outros trabalhos do nosso grupo podem ser citados para outras aplicações, como no trabalho de Andreotti e colaboradores<sup>26</sup>, onde utilizaram uma tinta de pó de grafite e esmalte para unhas na detecção de hidroquinona em amostras de água, com uma faixa linear na determinação de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD de 0,01  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Além dos desenvolvidos no grupo, é possível observar a utilização e realização de pesquisas desses compósitos para a fabricação de eletrodos na área de eletroanalítica. Isto exemplificado através de trabalhos como de Wahyuni e colaboradores<sup>27</sup>, que produziram um eletrodo impresso a partir de tinta condutora de grafite e poliestireno e o aplicaram para a detecção de ácido úrico com uma faixa linear de 10 a 80  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD igual a 1,97  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em amostras de urina.

A partir dos trabalhos citados podemos destacar a difusão na utilização da grafite como material condutor. Assim, dentre os materiais de carbono utilizados nas tintas condutoras, a grafite (GR) apresenta uma estrutura hexagonal de camadas sobrepostas, da quais, os átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  se encontram fortemente ligados covalentemente no plano, e entre as camadas ocorre as ligações de Van der Waals, que são produzidas pela deslocalização dos orbitais  $\pi$ <sup>28;29</sup>, conforme ilustrado na Figura 1. A mesma é o alótropo de carbono polimorfo, mais comum encontrado em sua forma cristalina de forma natural, depois do diamante.<sup>30</sup> A GR

também é um composto anisotrópico e considerada uma forma de carbono termodinamicamente estável, possuindo boas condutividades térmica e elétrica, sendo esta última na faixa de  $10^4$  a  $10^5 \text{ S m}^{-1}$  <sup>28; 29; 30; 31; 32</sup>. Contudo, estas propriedades são atribuídas a sua organização e direção da estrutura heterogênea, ocorrendo paralelamente entre as camadas em maior predominância do que perpendicularmente no cristal quando está altamente organizado <sup>28; 29</sup>. Além destas, apresenta propriedades físicas e químicas, como refretariedade, lubrificante, alta resistência térmica, inércia e propriedades metálicas e não metálicas, o que ocasiona o seu uso em soldagens, lubrificação, revestimentos e refratários, produtos elétricos, baterias, eletrodos e tintas <sup>30</sup>. Sua condutividade elétrica e sua comercialização na forma de flocos ou em pó, permite que a GR seja utilizada em eletrodos eletroquímicos, assim como, em tintas condutoras aplicadas a serigrafia, pois a característica anisotrópica permite que as camadas de carbono deslizem facilmente entre elas, o tornando um bom lubrificante, sendo que esta característica pode influenciar num bom processo de impressão <sup>29; 30</sup>.

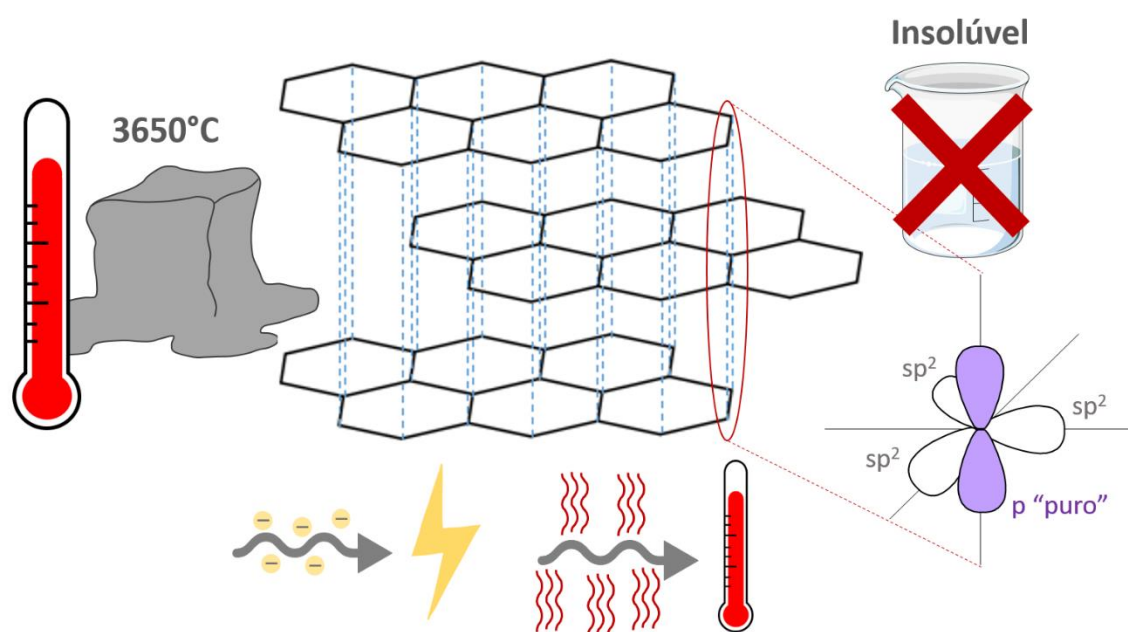


Figura 1. Estrutura química e propriedades físicas e químicas do grafite com carbonos hibridizados  $sp^2$  como ponto de fusão a  $3650^\circ\text{C}$ , insolubilidade em água, condutividade térmica e elétrica, ocorrendo através dos deslocamentos dos orbitais p “puros”

#### 1.4. Carbon black

O negro de fumo (do inglês, *carbon black* (CB)), é um material carbonáceo nanoestruturado amplamente utilizado em vários processos industriais, devido as suas propriedades físicas e químicas <sup>33</sup>. O CB consiste em partículas primárias quase esféricas, sendo

que, seu tamanho varia de 3 a 100 nm, que se fundem em agregados e por fim em aglomerados em que o grau de agregação destas partículas é comumente conhecido como sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 2<sup>33; 34</sup>. Com isso, este nanomaterial pode ser considerado de estrutura amorfa, do qual é composto por carbonos com hibridização  $sp^2$  e poucos carbonos  $sp^3$ <sup>35</sup>.

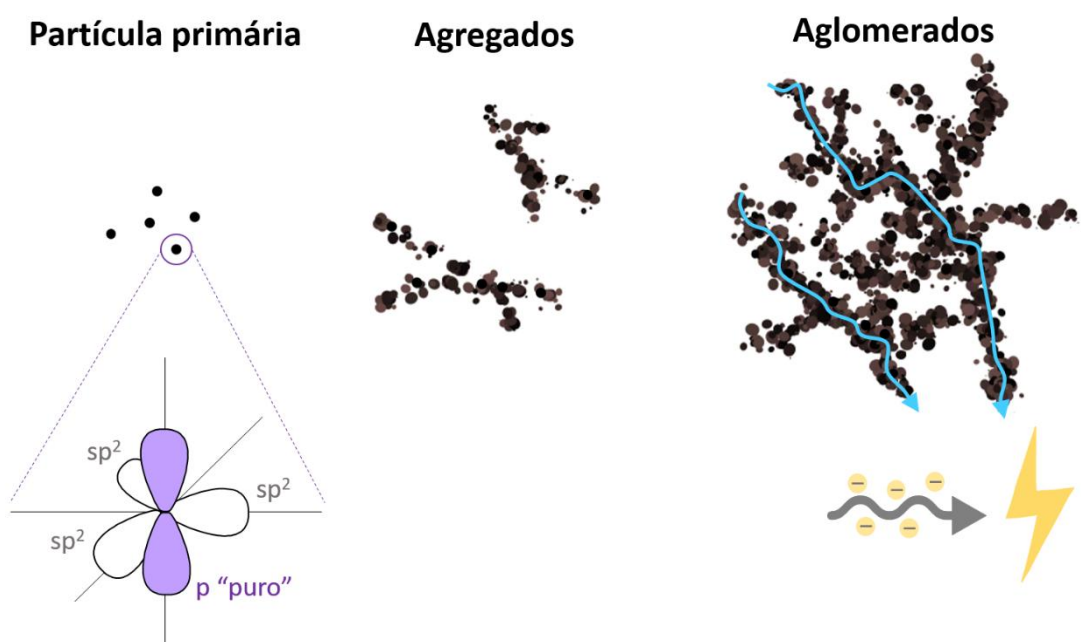


Figura 2. Estrutura química do carbon black, composto principalmente por carbonos hibridizados  $sp^2$ , com condutividade elétrica através dos caminhos formados nos agregados

Este nanomaterial tem sido muito explorado para aplicações em sensores e biossensores na área da eletroanalítica, por apresentar como características, condutividade elétrica, na faixa de  $10^3 \text{ S m}^{-1}$ <sup>31; 33; 36</sup>, estabilidade química, alta área superficial específica, formação de uma dispersão estável em meios aquosos e orgânicos sem preparação sofisticada e relativo baixo custo<sup>33; 35; 37</sup>. A organização das partículas de CB é disposta em cadeias reticuladas, muito semelhantes ao da grafite, sendo por meio disto que se correlaciona sua condutividade elétrica,<sup>34; 35</sup>.

Na literatura trabalhos exploram as propriedades do CB para a modificação da superfície de eletrodos, visando promover uma melhor transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as espécies redox, se encontrando assim diferentes dispositivos eletroquímicos para determinações dos mais diversos analitos<sup>35; 37</sup>. Visto sua boa capacidade de dispersão nos

diferentes solventes, o mesmo pode ser encontrado disperso para modificação em polímeros como dihidrogeno-fosfato <sup>38</sup>, quitosana <sup>39</sup> e tapioca <sup>40</sup>. Com isso, no trabalho de Decoro e colaboradores <sup>38</sup> foi desenvolvido um sensor eletroquímico com a modificação de CB em uma dispersão de dihidrogeno-fosfato sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE). A partir desse sensor, foi realizada a detecção simultânea de amoxicilina e nimesulida, onde se obteve uma faixa linear para amoxicilina entre 2,0 a 18  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e para nimesulida de 0,3 a 5,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com os LOD calculados de 0,12 e 0,016  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Aydin e colaboradores <sup>39</sup> utilizaram o compósito de quitosana e CB para a produção de um imunossensor, imobilizado em um eletrodo de óxido de estanho e índio. O dispositivo eletroquímico foi submetido para a determinação da proteína p53, onde apresentou uma faixa de 0,01 a 2,0  $\text{pg ml}^{-1}$  e um LOD de 3,0  $\text{fg ml}^{-1}$ . Já a tapioca no trabalho de Freitas e colaboradores <sup>40</sup> consistiu na formação de um filme com o eletrocatalisador baseado em CB e nanopartículas bimetálicas de paládio e prata sobre a superfície de um GCE. O sensor eletroquímico foi então utilizado para quantificação de nitrito em amostras de água e salsicha, em uma faixa linear de 5,0 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com um LOD de 1,24  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Além de dispersões, o CB, tem sido utilizado no desenvolvimento de tintas condutoras para a confecção de eletrodos impressos, podendo ser encontrados na literatura trabalhos como de Orzari e colaboradores <sup>41</sup> que desenvolveram uma tinta à base de PVA e carbon black, sendo os eletrodos obtidos aplicados na determinação de epinefrina, de modo que, o sensor apresentou uma faixa linear de 0,75 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD de 0,05  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em amostras de fluido cerebrospinal sintético. Já Candido e colaboradores <sup>42</sup> desenvolveram um eletrodo impresso descartável a partir de tinta híbrida de CB e GR e esmalte base para unhas, com uma área eletroativa calculada de 13,7  $\text{cm}^2$  e uma resistência a transferência de carga de 0,34  $\text{k}\Omega$ . Posteriormente, Oliveira e colaboradores <sup>43</sup> mantiveram a composição e otimizaram a formulação da tinta condutora para a fabricação de um sensor eletroquímico aplicado na detecção de catecol entre 20 a 220  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com um LOD de 5,96  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em amostras de água. Dessa forma, o CB apresenta propriedades que viabilizam sua utilização na composição de tintas condutoras a base d' água, assim como, por sua possibilidade de boa dispersão em aglutinantes variados, como biopolímeros.

## 1.5. Amido

Com relação ao material aglutinante, sua função consiste em agregar as partículas condutoras, atuando como um estabilizador das mesmas na tinta. Dentre os materiais aglutinantes pode-se destacar os surfactantes e polímeros para esta finalidade. Entretanto, esses polímeros possuem algumas características que podem ser consideradas desvantagens, já que sua obtenção geralmente é proveniente de combustíveis fósseis à base de petróleo e são em grande parte solúveis somente em solventes orgânicos<sup>4</sup>. Como alternativa mais sustentável, os polímeros de origem vegetal, também chamados de biopolímeros, surgem como substituintes aos tradicionais, uma vez que, em alguns casos apresentam como característica serem biodegradáveis<sup>44; 45</sup>. Nesse contexto, os amidos tem sido uma classe dos polímeros naturais com grande destaque por sua capacidade de formar filmes devido a ampla reorganização de suas moléculas, junto ao seu comportamento termoplástico, fácil obtenção e preço reduzido<sup>44</sup>. Além disso, o uso de compósitos utilizando amido se enquadram nos preceitos de sustentabilidade, além de impulsionar o fortalecimento da economia local e possibilidade de redução do dispositivo produzido.

Existem diversas fontes vegetais de amido, como tubérculos, raízes e cereais, sendo estes responsáveis na extração comercial<sup>46; 47</sup>. O amido é um polissacarídeo armazenado a forma de grânulos nos vegetais, com sua composição consistindo de amilose e amilopectina, que variam de proporção conforme sua fonte de extração<sup>46; 47</sup>. As diferentes proporções e graus de polimerização podem resultar em organizações moleculares como parcialmente cristalinas ou semicristalina, além de propriedades físico-químicas distintas<sup>46; 47</sup>. Dentre as fontes de amidos estão o milho, a batata, arroz, trigo e mandioca, onde as porcentagens de amilose podem variar de 15 a 25%<sup>46</sup>. Com isso, a mandioca, é uma raiz, da qual o amido pode ser extraído na forma de farinha e consiste na parte principal da sua composição<sup>44; 45</sup>. Dentre os amidos de mandioca, a farinha de tapioca (TP) é um polissacarídeo biodegradável solúvel em água, em que sua composição consiste numa mistura de amilose e amilopectina que interagem através de ligações glicosídicas<sup>45; 48</sup>, com suas estruturas apresentadas na Figura 3. O filme gerado a partir da TP possui propriedades como boa flexibilidade e baixa permeabilidade à água e não condutividade elétrica, de modo, a indicar sua potencialidade como possível veículo polimérico<sup>44</sup>. Atrelado ao filme está sua capacidade termoplástica possibilitando que seja fundido e moldado com a elevação de temperatura inúmeras vezes, sem que perca suas propriedades, assim, seu uso como aglutinante se enquadra no conceito da sustentabilidade. Outras vantagens podem ser evidenciadas da TP, sendo uma fonte de amido renovável, de fácil obtenção e

disponibilidade em solo nacional, devido sua popularidade em comidas regionais brasileiras, junto ao seu relativo baixo custo, o que justificam sua escolha em frente a outros biopolímeros.

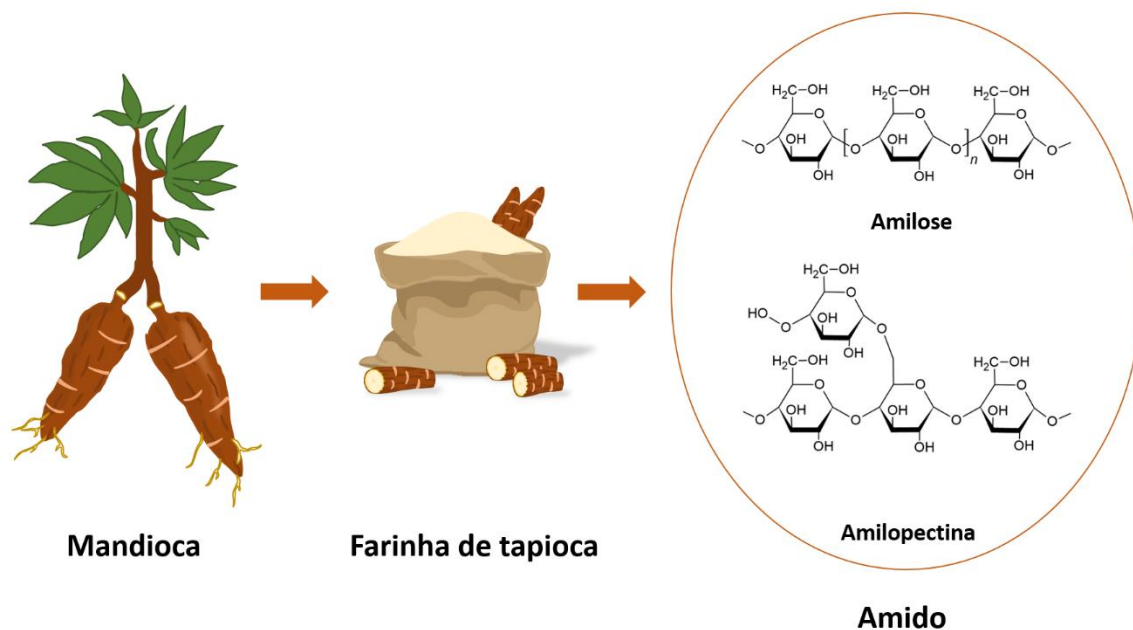


Figura 3. Fonte de obtenção do amido através da raiz de mandioca processada em farinha de tapioca com os grânulos de amido possuindo amilose e amilopectina representadas em suas estruturas químicas

Em relação aos materiais aglutinantes, na Tabela 1, também é possível observar a utilização de polímeros biodegradáveis na produção de tintas condutoras, como a goma arábica, polivinilpirrolidona, quitosana e nanocelulose. Dentre as tintas encontradas na literatura, podemos dar um maior destaque para a tinta produzida por Camargo e colaboradores <sup>22</sup> que produziram uma tinta à base d'água com quitosana com aglutinante e pó de grafite. Desse modo, se ressalta a importância e a novidade na realização de uma tinta utilizando o biopolímero amido advindo da tapioca como veículo polimérico, visto que ainda não se tem encontrado na literatura tintas com essa composição.

### 1.5. Ácido Úrico

O ácido úrico é um composto presente no corpo humano, sendo produzido na última etapa do processo metabólico da purina, de modo assim, a ser considerado um importante biomarcador <sup>49; 50; 51</sup>, com estrutura apresentada na Figura 4. A determinação desta biomolécula é de importância clínica visto que a variação de seus níveis de concentração no organismo quando considerados inadequados podem ser indicativos de doenças como esclerose múltipla,

AIDS e diabetes tipo 2, além de resultar em doenças como gota, hiperuricemia, artrite, obesidade e doenças hepáticas, neurológicas, cardiovasculares e renais <sup>49; 52; 53</sup>.

O composto pode ser encontrado nos seres humanos em seus fluidos biológicos como, sangue, urina e suor, entretanto sua faixa de concentração ideal varia de idade e gênero, onde de modo geral, os valores de uma pessoa saudável chegam a ser entre 26,0 a 72,0 mg/L <sup>49; 54</sup>. Com isso, sua determinação por métodos eletroquímicos pode ser enzimática ou não enzimática, por ser considerada uma molécula eletroativa <sup>49</sup>.

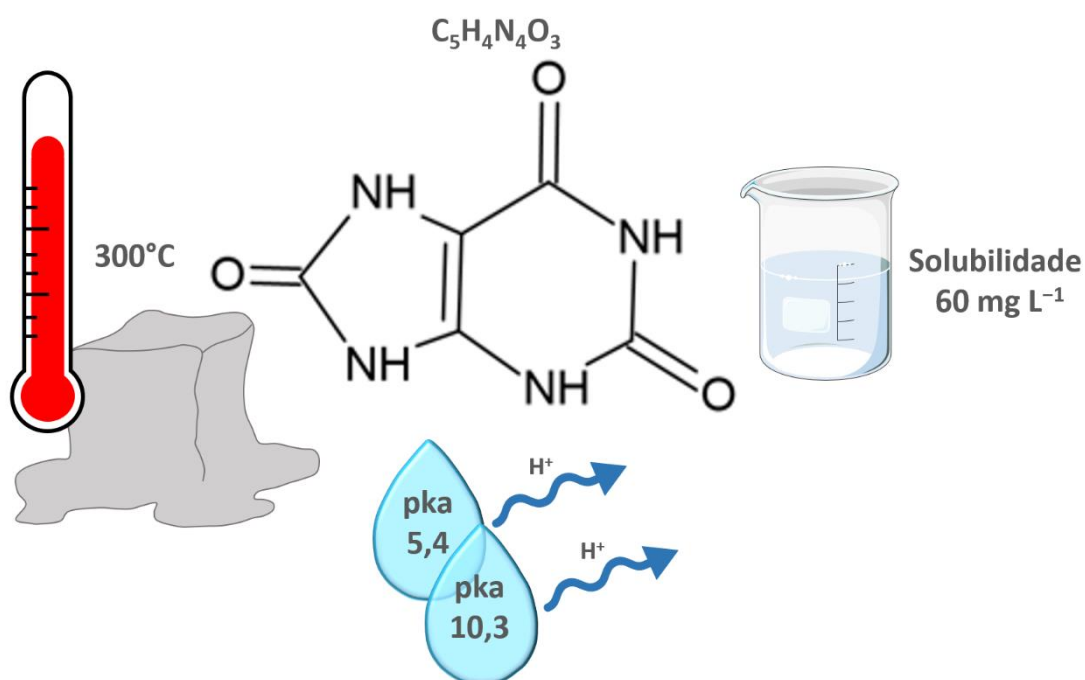


Figura 4. Fórmula e estrutura química do ácido úrico química assim como suas propriedades físicas e químicas. Ponto de fusão em  $300^\circ C$ , solubilidade em água igual  $60\text{ mg L}^{-1}$  e pka de dissociação dos prótons em 5,4 e 10,3

Sua atuação no corpo humano também está ligada à sua capacidade antioxidante, onde está função corresponde a um total de 50% nos fluidos biológicos <sup>54; 55</sup>. Devido à necessidade de detecção deste composto heterocíclico, podem ser encontrados na literatura dispositivos visando esta finalidade, em que utilizaram técnicas eletroquímicas. Com isso, podem ser desenvolvidos dispositivos enzimáticos com a imobilização da enzima uricase, como Muhammad e colaboradores <sup>56</sup> e Hernandez e colaboradores <sup>57</sup>, que realizaram a imobilização junto de policaprolactona e polietileno imina, e de nanopartículas de ouro e cisteamina, respectivamente, sobre a superfície de trabalho de eletrodos impressos. No primeiro trabalho a determinação de ácido úrico foi realizada por meio da técnica voltamétrica de pulso diferencial

(DPV) com uma faixa linear de 5 a 52  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD de 1,85  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Além disso, sua performance analítica foi comprovada em amostras reais de sangue de rato, com recuperações entre 98,0 e 112%. Já no trabalho de Hernandez e colaboradores, se aplicou a técnica eletroquímica de amperometria, da qual, apresentou uma faixa linear de 100 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD igual a 4,59  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Sendo este dispositivo submetido a análises em amostras reais de urina ( $\approx 120 - 125\%$ ) e saliva sintética ( $\approx 100 - 136\%$ ). Contudo, também são reportados sensores eletroquímicos sem a modificação enzimática, como, Turkkan e colaboradores<sup>58</sup> que desenvolveram um sensor eletroquímico a partir da modificação de um eletrodo impresso com nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e óxido de grafeno reduzido. O dispositivo apresentou resultados analíticos satisfatórios em DPV com faixa linear de 5,0 a 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e LOD de 1,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , sendo aplicado na detecção de amostras de saliva sintética com recuperação de 98,2 e 98,8%. Outro exemplo é o de Wu e colaboradores<sup>59</sup> que fizeram a determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico num sensor eletroquímico a base de compósito PVP-grafeno sobre a superfície de um GCE. A detecção foi realizada pela técnica de voltametria de varredura linear (LSV), sendo que, para ácido úrico foi obtida uma faixa linear de 0,04 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  na presença de dopamina a 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e ácido ascórbico 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Dada a importância deste biomarcador e as evidências de sua determinação em dispositivos eletroquímicos, o mesmo foi escolhido para a determinação utilizando o eletrodo impresso baseado em uma nova tinta condutora a base d'água, como prova de conceito.

## 1.6. Biossensores eletroquímicos

Na área da eletroanalítica diversos dispositivos eletroquímicos tem sido aplicados na detecção de espécies químicas e biológicas, sendo que, uma considerável atenção está voltada para a integração de elementos de reconhecimento em termos de alteração das interfaces de eletrodos<sup>60</sup>. Com isso, os biossensores empregados juntamente as técnicas eletroquímicas tornam possível a detecção quantitativa de processos biológicos, produzindo um sinal eletroquímico, na forma de corrente elétrica, tensão ou impedância, que equivale a concentração do analíto biológico<sup>3; 10</sup>.

Os biossensores consistem então na imobilização de um elemento de reconhecimento biológico sobre a superfície dos transdutores eletroquímicos, visando aumentar a especificidade e sensibilidade do dispositivo eletroquímico<sup>1; 10; 60</sup>. Diversos receptores bioquímicos podem ser utilizados para realizar o reconhecimento desses processos biológicos, como enzimas, anticorpos, DNA e aptameros<sup>1; 60</sup>. Nos biossensores enzimáticos o processo de imobilização

das enzimas na superfície do eletrodo é considerado crucial para um bom desempenho dos dispositivos, por afetar no carregamento da superfície, e também na bioatividade das enzimas, buscando assim garantir a transferência direta de elétrons <sup>3; 60</sup>.

O desenvolvimento do conceito de biossensores surgiu a primeira vez na década de 1960, como trabalho de Clark & Lyons, que desenvolveram um biossensor de glicose oxidase, sendo denominado como biossensor de 1ª geração <sup>1; 10</sup>. Os eletrodos enzimáticos de 1ª geração clássicos podem ser descritos como a deposição enzimática sobre a superfície do transdutor, do qual, o processo consiste na reação e difusão do composto no eletrodo <sup>10</sup>. Neste processo o elétron gerado ou consumido durante a catalise enzimática é usado para produzir um sinal que auxilia na detecção do composto de interesse <sup>1; 10</sup>. Com isso, os biossensores baseados em enzimas são ferramentas práticas que possuem papel de destaque em análises de compostos específicos, por sua seletividade e sensibilidade, podendo ser aplicados nas mais variadas áreas como, clínicas, ambientais, industriais, alimentícias e farmacêuticas <sup>1; 3; 10</sup>. Além disso, estes dispositivos possuem vantagens como estabilidade, tempo de resposta rápido e relativo baixo custo, podendo também ser utilizados para detectar biomarcadores em amostras de fluídos corporais, como suor, sangue, urina e fezes <sup>1; 10</sup>.

Dentre os biossensores, os mais popularmente difundidos, são os biossensores enzimáticos para a determinação de glicose, assim, podemos encontrar na literatura trabalhos como o de Lin e colaboradores <sup>61</sup> que realizaram a imobilização da glicose oxidase com auxílio de polietilenimina sobre nanotubos de carbono depositados em um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor. Além da glicose, outros processos biológicos podem ser analisados como no trabalho de Ibáñez-Redín e colaboradores <sup>62</sup> que detectaram catecol a partir de um biossensor com CB funcionalizado e tirosinase modificados sobre um GCE. Já no trabalho de Shi e colaboradores <sup>63</sup> eletrodos impressos foram modificados com nanotubos de carbono de múltiplas paredes e uricase para a detecção de ácido úrico em saliva. Evidenciando assim, a ampla aplicabilidade e necessidade de desenvolvimento de novos dispositivos para biossensoriamento de processos biológicos.

### **1.7. Fibra de coco**

Neste contexto, para a fabricação de biossensores de 1ª geração há a necessidade de obtenção de diferentes enzimas, dependendo da especificidade desejada. Assim, as enzimas são moléculas oriundas de organismos vivos, sejam eles animais ou vegetais, dos quais, podem ser extraídas. Com isso, o coco (*Cocos nucifera* L.) é um fruto proveniente do coqueiro, muito

conhecido como a árvore da vida, por oferecer diversos usos ao ser humano, com suas plantações sendo consideradas uma das mais importantes dentre as árvores tropicais <sup>64; 65</sup>. O termo popular e a difusão de suas plantações em muitos países asiáticos e da região do Pacífico se dá pelo amplo número de produtos derivados e alto suporte econômico em comunidades locais <sup>64; 65</sup>. Assim, o coco, tem sido usado por anos como uma fruta fresca e seca, fonte de alimento, bebida, óleo e madeira, dos quais, o óleo consiste na maior produção e desenvolvimento industrial <sup>64; 65</sup>. Quando cortado transversalmente, o fruto possui camadas que se mostram bem definidas, sendo uma parte da epiderme com coloração diversificada entre amarelo, verde ou marrom, outra parte consiste no mesocarpo ou casca fibrosa, e um endocarpo lenhoso escuro e muito duro <sup>64</sup>. Esta última parte interna mais escura envolve a semente, que se encontra numa cavidade central com camada de carne branca de cerca de 2 cm de espessura e preenchida com a água de coco e óleo de copra <sup>64</sup>.

Visto suas características e diversidade de produtos provenientes de sua matéria prima, podemos encontrar facilmente sua comercialização na indústria alimentícia, nas formas de açúcar, água de coco, leite de coco, creme, coco fresco e desidratado, tanto em natura, como a polpa e óleo de coco. Sua aplicação também está presente na indústria de cosméticos, a partir do óleo extraído e de biocombustível e biolubrificante, como carvão de casca de coco, carvão ativado e fibra de coco <sup>65</sup>.

A busca por materiais e compósitos ecologicamente corretos tem atraído bastante atenção na área de ciência dos materiais, como alternativa de substituição de compósitos artificiais. Este interesse está focado na utilização de materiais naturais, renováveis e biodegradáveis <sup>66</sup>. Com isso, a fibra de coco tem sido reportada na literatura como um material natural a ser utilizado, por suas propriedades, processo de fabricação e aplicações no área de produção de compósitos <sup>66</sup>. A fibra é obtida da casca do coco a partir de um coco verde tendo cerca de 6 a 8 meses de idade, de modo que, as diferenças de idade podem influenciar nas propriedades químicas da fibra <sup>67</sup>. Além disso, existem dois tipos de fios que podem ser obtidos do coco, as fibras sombreadas extraídas de cocos maduros, e as fibras brancas provenientes de cocos adolescentes <sup>66</sup>. A diferença entre elas está nos aspectos físicos, com as primeiras sendo mais grossas e fortes e as brancas mais suaves e delicadas, onde ambas apresentam variação de comprimento, resultando em fibras longas, curtas ou a mistura delas <sup>66</sup>. Dentre as vantagens destacadas das fibras de coco estão sua obtenção da natureza, ser um recurso renovável, biodegradável, resistente ao apodrecimento e ao calor e serem leves e fortes <sup>66</sup>. Além disso, alguns tratamentos químicos podem ser utilizados para alterar características das fibras visando

melhorar a molhabilidade, modificar microestrutura, morfologia de superfície e seus grupos químicos <sup>67</sup>.

Nesta perspectiva, as fibras têm sido empregadas em diferentes áreas, como agroindustrial, têxtil, automobilística e de compósitos poliméricos <sup>67</sup>. Sendo que esta aplicação se dá pela busca por melhoras nas características de materiais, podendo-se destacar a fabricação de compósitos, como na indústria polimérica em que a fibra de coco pode ser incorporada como material de reforço, melhorando a resistência mecânica e peso do material <sup>66</sup>. Assim novos materiais alternativos aos sintéticos vem sendo investigados, de modo que, o uso das fibras de coco e biopolímeros podem ser encontradas na literatura como o trabalho de Lomelí-Ramírez <sup>68</sup> que desenvolveram um biocompósito com fécula de mandioca e fibra de coco. Com isto, podendo ser um indicativo da incorporação da fibra de coco a tinta condutora desenvolvida nesta dissertação.

Porém, o foco principal da utilização da fibra de coco junto a composição da tinta condutora ocorre pelo fato da presença da enzima peroxidase no coco verde <sup>65</sup>. Sendo que, o uso de componentes biológicos alternativos em substituição a enzimas isoladas pode ser encontrado na literatura, onde Kozan e colaboradores <sup>69</sup> desenvolveram um biossensor para peróxido de hidrogênio imobilizando fibra de coco contendo peroxidase em eletrodos de pasta de carbono. A utilização da fibra de coco como constituinte da enzima também foi reportada na mesma arquitetura de biossensoriamento por Kozan e colaboradores <sup>70</sup> para a detecção de peróxido de benzoíla. Desse modo, é perceptível a potencialidade da adição da fibra de coco na formulação de tinta condutora para a confecção de um biossensor eletroquímico.

## **1.8. Peróxido de Hidrogênio**

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é uma composto químico simples comumente encontrado na natureza, sendo um analíto de grande interesse farmacêutico, clínico, ambiental, da indústria têxtil, de papel e de alimentos <sup>71; 72</sup>. O  $H_2O_2$  é uma molécula presente em organismos vivos, possuindo uma performance vital em diversos processos biológicos. Por ser uma espécie reativa ao oxigênio mais estável e abundante, atua na função como molécula sinalizadora na regulação destes processos, assim como na ativação de células imunológicas, remodelação vascular, entres outros <sup>71; 72; 73</sup>. Além de funções essenciais bioquímicas, o  $H_2O_2$  é um radical hidroxila ativo que pode causar mudanças irreversíveis em biomoléculas, como DNA, lipídios e proteínas <sup>73; 74</sup>. Neste contexto, se aumenta o interesse de determinação em

aplicações bioquímicas, por elevações nos níveis deste composto, serem classificadas de caráter neurotóxico, mesmo sendo considerado um importante neuromodulador <sup>74</sup>. Entre os danos, o aumento na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no corpo, pode causar reações inflamatórias, câncer, Parkinson e Alzheimer <sup>73; 74</sup>.

A quantificação em outras áreas também se mostra importante, por ser um químico utilizado como bactericida e branqueador no campo industrial, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual pode causar danos oxidativos à saúde humana internos e externos conforme o maior tempo de exposição <sup>72</sup>. Sua produção também pode ser ocasionada por meio de processos de respiração e reações bioquímicas catalisadas por enzimas como glicose oxidase, glutamato oxidase, colesterol oxidase, lactato oxidase e outras <sup>71; 73</sup>. Com isso, as faixas de concentração indicadas como normais em fluidos humanos se encontra entre 1,0 a 5,0 μmol L<sup>-1</sup>, podendo atingir cerca de 50 μmol L<sup>-1</sup> em casos inflamatórios <sup>72; 73</sup>. Dessa forma, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser considerado um importante biomarcador, justificando a necessidade no desenvolvimento de dispositivos para sua detecção.

Assim, na literatura é possível encontrar dispositivos eletroquímicos que foram desenvolvidos para a determinação deste biomarcador, como no trabalho de Benvidi e colaboradores <sup>75</sup> que realizaram a modificação de um eletrodo de pasta de carbono com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas e CuFeO<sub>4</sub>. Sendo que este dispositivo permitiu a quantificação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela técnica de DPV entre 2,0 a 10 μmol L<sup>-1</sup> e também por amperometria com faixa linear de 2,0 a 200 μmol L<sup>-1</sup> com LOD de 0,064 e 0,52 μmol L<sup>-1</sup>, respectivamente, aplicado em amostras farmacêuticas e biológicas. Outro trabalho é o de Liu e colaboradores <sup>76</sup> que desenvolveu uma plataforma de sensoriamento com um eletrodo de carbono vítreo modificado com peroxidase de raiz forte imobilizada em poros de grafeno para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em células vivas com uma faixa linear entre 2,77 a 835 μmol L<sup>-1</sup> e um LOD igual a 0,027 nmol L<sup>-1</sup>. Na literatura também são reportados trabalhos utilizando eletrodos impressos, como Ahmad e colaboradores <sup>77</sup> que modificaram a superfície do eletrodo de trabalho com óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentando um desempenho analítico em LSV com faixa linear de 0,01 a 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e um LOD de 0,83 μmol L<sup>-1</sup>. Por fim, Bilgi Kamac e colaboradores <sup>78</sup>, detectaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras reais de soro de sangue humano por amperometria na faixa de 21,16 a 2730 μmol L<sup>-1</sup> e com um LOD de 6,35 μmol L<sup>-1</sup>. Isto, a partir de um eletrodo impresso modificado com óxido de grafeno reduzido, polineutrovermelho e nanopartículas de ouro. Com isso, podemos destacar a

possibilidade do desenvolvimento de biossensores impressos descartáveis para a determinação de  $H_2O_2$ , e a importância de um dispositivo sustentável e com modificação com um receptor biológico proveniente de uma fonte natural como a fibra de coco.

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo desta dissertação de mestrado visa o desenvolvimento de uma nova tinta condutora a base d'água a partir do biopolímero tapioca e uma mistura de pó de grafite e *carbon black*, a qual pode ser aplicada na produção de sensores e biossensores eletroquímicos descartáveis.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Confeccionar uma tinta condutora a base d'água sustentável utilizando o biopolímero tapioca e os materiais condutores pó de grafite e *carbon black* para o desenvolvimento de um eletrodo descartável sobre o substrato acetato. Estudar e caracterizar o compósito e dispositivo obtido morfológicamente e eletroquimicamente.

Produção de um sensor eletroquímico impresso descartável a partir da tinta condutora a base d'água desenvolvida anteriormente para a determinação de ácido úrico em amostra de urina sintética e soro de sangue humano.

Confecção de uma nova tinta condutora a base d'água e enzima peroxidase proveniente da fibra de coco para o desenvolvimento de um biossensor eletroquímico para determinação de peróxido de hidrogênio.

## **3.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

O trabalho apresentado nesta dissertação foi executado no Laboratório de Sensores, Nanomedicina e Materiais Nanoestruturados (LSNano) da Universidade Federal de São Carlos. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, obtidos pela Sigma-Aldrich, Fisher, Dinâmica, Synth e /ou Fluka. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura Milli-Q (resistividade  $\geq 18,2 \text{ M}\Omega$ ) obtida pelo sistema Millipore<sup>TM</sup> Synergy<sup>®</sup>. Na realização das análises eletroquímicas foram utilizados os potenciostatos/galvanostato AutoLab PGSTAT101 e 204, gerenciado pelo software Nova 2.1.4. As medidas eletroquímicas foram realizadas a partir de um sistema de 3 eletrodos impressos utilizando a tinta condutora proposta.

### **3.2.1. Reagentes**

Dentre os reagentes utilizados para a realização desse trabalho estão os sais fosfato de potássio monobásico, fosfato de sódio dibásico, cloreto de amônio e ureia, que foram obtidos da Dinâmica (Brasil). Os sais como cloreto de potássio e cloreto de sódio da Synth (Brasil) e cloreto de cálcio dihidratado da Sigma-Aldrich (USA) foram usados para o preparo de soluções eletrolíticas. Como sonda eletroquímica foram utilizados os sais de ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio (Dinâmica) e ferrocenometanol (Sigma-Aldrich). Por fim as soluções dos analitos foram realizadas utilizando ácido úrico obtido pela Sigma-Aldrich e o peróxido de hidrogênio 35% da Dinâmica. No preparo da tinta foram utilizados o pó de grafite (Thermo Fisher), carbon black VX72R (Cabot) e a farinha de tapioca obtida em feira local.

### **3.2.2. Produção da dispersão de tapioca**

Para a fabricação da tinta condutora, foram realizados teste de dispersão de tapioca em água, variando as proporções de 2 a 6% (m/V) do biopolímero. Também foram realizados teste de composição com e sem adição de plastificantes em relação a massa seca de tapioca, de modo que, os compostos utilizados para esta finalidade foram glicerol e sorbitol. Devido a necessidade de geleificação da tapioca a dispersão foi submetida a aquecimento de 75°C sob agitação por 30 minutos.

### **3.2.3. Produção da tinta condutora e dos eletrodos impressos**

A confecção da tinta condutora foi realizada utilizando como materiais condutores, o GR e CB e como veículo polimérico, foram testadas as diferentes dispersões de tapioca. As proporções de pó de grafite como material condutor variam de 30 a 40% (m/m) e as de CB de 10% (m/m). Já as misturas dos materiais carbonáceos foram testadas de 35 a 45% (m/m) GR e

2,5 a 10% (m/m) CB. Com isso, diferentes proporções dos componentes foram avaliadas a fim de garantir uma composição final da tinta condutora com uma boa consistência e viscosidade, facilidade de impressão e aderência ao substrato (Fig. 5-I). A homogeneização dos componentes das diferentes composições testadas foi realizada utilizando o equipamento SpeedMixer (Fig. 5-II). Na sequência, o eletrodo impresso foi confeccionado utilizando a tecnologia de *screen-printing*, a partir de uma tela delimitadora em formato desenvolvido compondo os 3 eletrodos (trabalho, referência e contra) (Fig. 5-III), de modo que a tinta foi aplicada sobre um substrato de acetato dando origem a uma série de sensores (Fig. 5-IV). Os eletrodos foram submetidos a secagem em estufa, com estudos variando de 12 a 48 horas de secagem e posterior tratamento térmico de 50 a 100°C por 1 hora. Após a secagem, os mesmos são delimitados utilizando um esmalte para unhas extra brilho e são submetidos a recorte manual com auxílio de uma tesoura (Fig 5-V), estando assim prontos para uso e podendo ser armazenados. Para a conexão com o potenciostato e medidas eletroquímicas, um cabo conector foi utilizado, possibilitando a análise de pequenas alíquotas de solução (70  $\mu$ L), gotejadas diretamente na superfície do eletrodo (Fig. 5-VI).

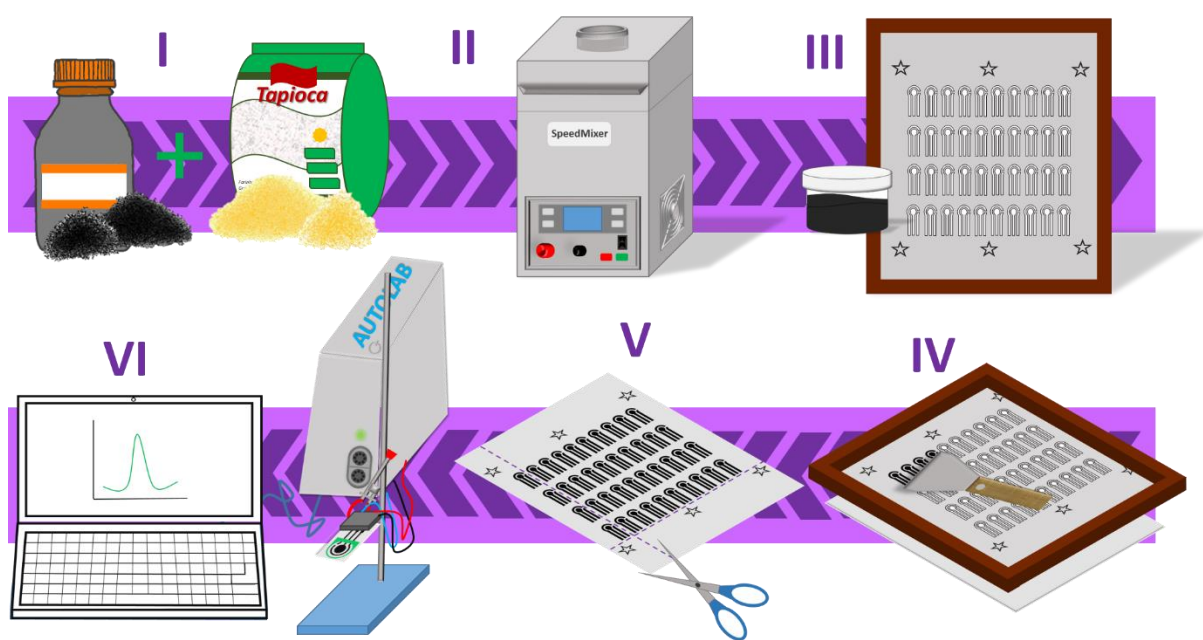


Figura 5. Produção da tinta condutora e confecção dos eletrodos impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta. (II) Mistura da tinta numa centrífuga de cisalhamento duo assimétrica. (III) Preparo das máscaras no substrato e deposição da tinta. (IV) Impressão por serigrafia. (V) Recorte dos eletrodos. (VI) Medidas eletroquímicas

### 3.2.4. Caracterizações morfológica, estrutural, térmica e eletroquímica

Foram realizadas as caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Prisma E (Thermo Fisher Scientific) em alto vácuo a 10 kV e detector Everhart-Thornley SE. As caracterizações estruturais foram obtidas por Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR do inglês, *fourier transform infrared spectroscopy*), através de um espectrofotômetro Tensor II (Bruker), em resolução, em resolução 4,0  $\text{cm}^{-1}$  e intervalo de varredura de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  ( $n = 64$ ). Para isso, utilizaram-se de amostras de KBr na proporção 1:100. As análises cristalográficas foram realizadas pela técnica de Difração de Raios X (DRX) utilizando Difratorômetro de Raios X em Pó (Rigaku, MiniFlex 600), com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$ ) na faixa de registro angular de  $2^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,0^\circ$  e tempo de análise de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ . As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas na atmosfera de gás nitrogênio  $20 \text{ ml min}^{-1}$ , com variação de temperatura de 30 a  $800^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . As caracterizações eletroquímicas foram realizadas por meio da voltametria de cíclica utilizando a sonda ferricianeto/ferrocianeto de potássio ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  como sonda redox e cloreto de potássio (KCl) a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

### 3.2.5. Produção do sensor eletroquímico impresso descartável

O preparo da tinta condutora foi realizado, utilizando como material condutor o grafite em pó Fisher (especificações não fornecidas pela empresa) e *carbon black* Cabot VXC72R (mesh  $325 < 10$ ), como veículo polimérico, uma dispersão de tapioca 3% (m/V) e 1% (m/m) sorbitol a base d'água, conforme a Figura 6. A homogeneização da tinta condutora foi realizada no equipamento SpeedMixer da FlackTec Ink nas configurações de 1500 rpm por 1 minuto e 30 segundos, repetindo por três vezes. A confecção da tinta foi realizada a partir de teste com proporções diferentes dos componentes, avaliando primeiramente a consistência, homogeneização, viscosidade e praticidade de impressão, assim como, os testes eletroquímicos da tinta quanto sua condutividade. A composição final da tinta condutora foi estabelecida em 35% (m/m) de pó de grafite e 10% (m/m) *carbon black* em relação a massa de 2g da dispersão de tapioca, sendo aplicada sobre o substrato de acetato, cedido pela empresa ADB sensores, através de uma tela de silk com malha de 44 fios. O dispositivo final foi delimitado utilizando base brilho para unhas e utilizados para as análises eletroquímicas, após secagem em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 48 horas e tratamento térmico a  $90^\circ\text{C}$  por 1 hora.

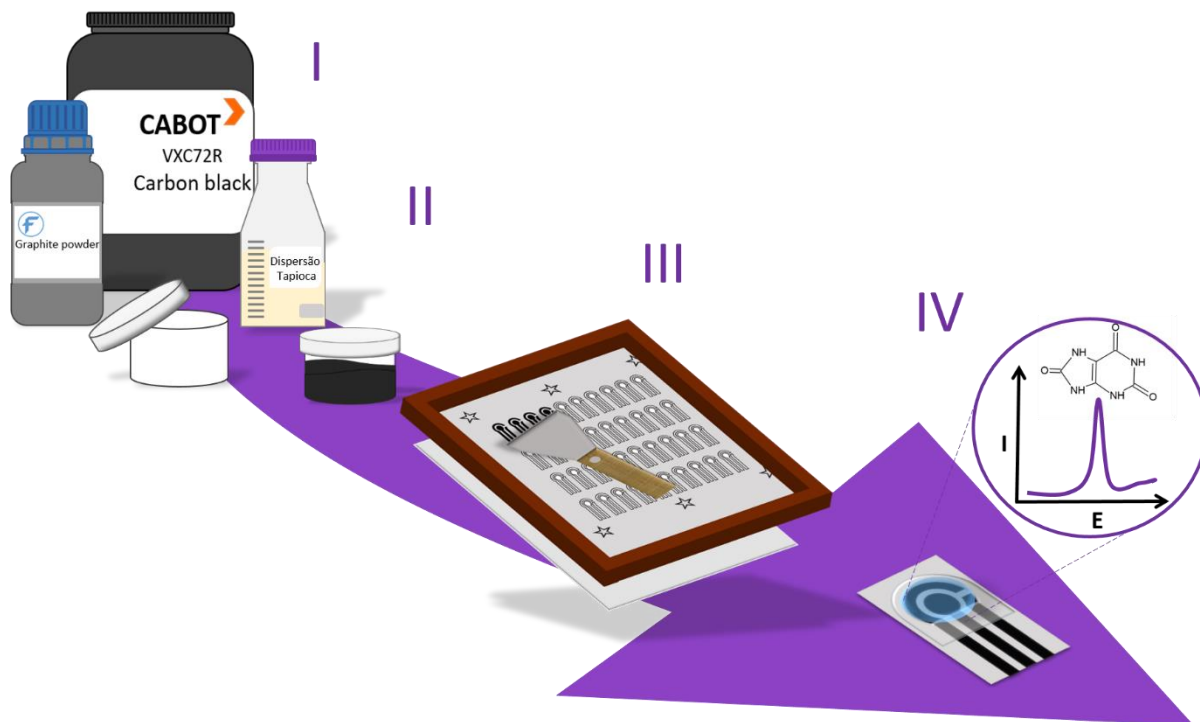


Figura 6. Produção da tinta condutora e confecção dos eletrodos impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta. (II) Tinta condutora. (III) Impressão por serigrafia. (IV) Medidas eletroquímicas

### 3.2.6. Determinação de ácido úrico

A detecção do ácido úrico foi efetuada através de testes eletroquímicos utilizando as técnicas voltamétricas pulsadas. Para isso utilizou-se a voltametria de pulso diferencial (DPV). Para a determinação do analíto de interesse, foi realizada a otimização de parâmetros químicos, como pH do meio, através de diversas soluções tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 5,0 a 8,0; e parâmetros específicos da técnica, como amplitude de pulso ( $a$ ), step ( $s$ ) e tempo de modulação ( $t$ ). A partir da otimização foram escolhidos os valores de pH 7,0,  $a = 80 \text{ mV}$ ,  $s = 8,0 \text{ mV}$  e  $t = 0,08 \text{ s}$ . A partir desses dados foram realizadas a construção das curvas analíticas para ácido úrico na faixa de  $5,0$  a  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  e suas análises em amostra de urina sintética e soro de sangue humano.

### 3.2.7. Preparo de amostras para ácido úrico

A amostra de urina sintética utilizada neste trabalho foi preparada conforme descrito no trabalho de Campos e colaboradores<sup>79</sup>, consistindo em 6,25 g de ureia, 0,35 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,73 g de  $\text{NaCl}$ , 0,56 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,40 g de  $\text{KCl}$ , 0,27 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e 25 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em 250 mL, solubilizados em solução tampão fosfato salina pH 7,4. A partir desta solução, as

amostras de ácido úrico foram realizadas pelo método de adição e recuperação dentro da faixa linear da respectiva curva analítica. A amostra de soro de sangue humano masculino tipo AB (Sigma-Aldrich) foi utilizada para a realização de uma solução estoque de ácido úrico a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir desta solução, as amostras de ácido úrico foram realizadas pelo método de adição e recuperação dentro da faixa linear de respectiva curva analítica, em solução tampão fosfato salina pH 7,4.

### 3.2.8. Obtenção da fibra de coco com a enzima peroxidase a partir do coco verde

As fibras de coco foram obtidas conforme o trabalho de Kozan e colaboradores<sup>69</sup>. A partir de um coco verde a parte da fibrosa branca do coco foi picada em lascas e submetida a uma lavagem utilizando acetonitrila. Após esse processo a fibra passou por um processo de secagem em estufa a temperatura ambiente e em sequência foram moídas utilizando um moinho de facas (IKA<sup>®</sup> A11 basic) para diminuição do tamanho de partícula e peneirada com o auxílio de uma peneira de mesh 100 até a obtenção de um pó. Por fim, o pó da fibra de coco foi armazenado em geladeira a  $4^{\circ}\text{C}$  para futuras aplicações. Sendo o processo esquematizado na Figura 7.

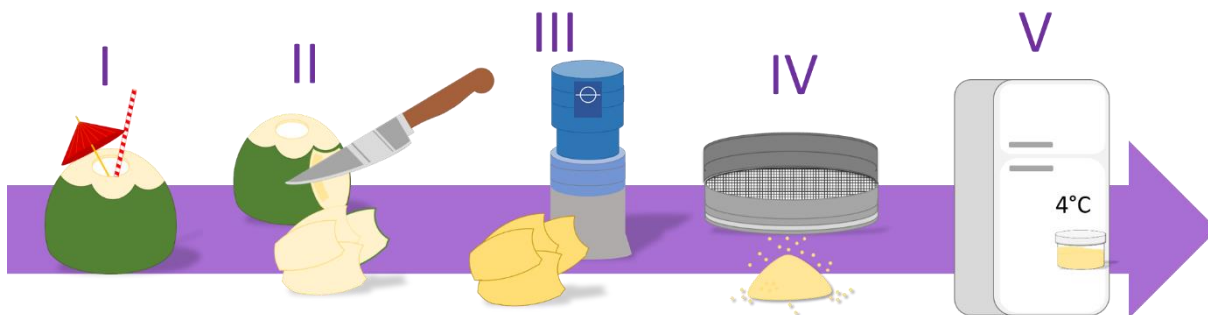


Figura 7. Obtenção da fibra de coco. (I) Coco verde fresco. (II) Corte em lascas da parte fibrosa do coco posteriormente lavadas com acetonitrila. (III) Secagem das lascas de coco em estufa a temperatura ambiente, seguidas de moagem. (IV) Fibras peneiradas em peneira mesh 100. (V) Armazenamento sob refrigeração a  $4^{\circ}\text{C}$

### 3.2.9. Confeção do biossensor eletroquímico

Utilizando a tinta desenvolvida, foi-se realizada a incorporação da fibra de coco a formulação conforme apresentado na Figura 8. Após a fabricação da tinta, a fibra de coco em pó foi adicionada a fórmula na composição de 1 a 5% e 10% (m/m) em relação à massa de dispersão de tapioca, sob agitação manual. Com a fibra já incorporada, o biossensor foi confeccionado utilizando uma malha de delimitadora com o formato somente do eletrodo de

trabalho, se depositando uma camada da tinta condutora modificada sobre um eletrodo impresso descartável fabricado conforme descrito na parte experimental 3.2.4. A secagem do dispositivo foi realizada 12 horas sob refrigeração. Por fim, no dispositivo foi delimitada a área da gota dos 3 eletrodos com esmalte extra brilho para unhas e as medidas eletroquímicas foram realizadas.



Figura 8. Produção dos biossensores impressos descartáveis. (I) Componentes para preparo da tinta: dispersão tapioca 3% (m/V), com 35% (m/m) de pó de grafite e 10% (m/m) *carbon black* em relação a massa da dispersão e fibra de coco nas proporções 1 a 5% (m/m). (II) Tinta condutora. (III) Impressão por serigrafia no eletrodo de trabalho. (IV) Medidas eletroquímicas

### 3.2.10. Determinação de peróxido de hidrogênio

A detecção do peróxido de hidrogênio foi efetuada através de testes eletroquímicos utilizando a voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  numa janela de 0,0 a 0,6V, como a coleta de correntes anódicas em potencial igual a 0,55V. A partir desses dados foi realizada a construção das curvas analíticas para peróxido de hidrogênio na faixa de 2,3 a 11,4  $\text{mmol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4) e suas análises em amostras farmacêuticas de água oxigenada volume 20.

### **3.2.11. Preparo das amostras de peróxido de hidrogênio**

As amostras de água oxigenada volume 20 foram adquiridas num comércio local de cosméticos da marca Beira Alta (Brasil). As mesmas foram diluídas em solução tampão fosfato salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4), nas concentrações da faixa linear da curva analítica, sendo assim determinadas pelo método de adição e recuperação.

## **4. CONFEÇÃO DE UMA NOVA TINTA CONDUTORA SUSTENTÁVEL A BASE D'ÁGUA A BASE DO BIOPOLÍMERO AMIDO E MATERIAIS CARBONÁCEOS, PÓ DE GRAFITE E *CARBON BLACK***

### **4.1. RESULTADOS e DISCUSSÃO**

#### **4.1.1. Otimização e preparação da dispersão de tapioca**

Os principais componentes necessários para o desenvolvimento de uma tinta condutora, consistem em um veículo polimérico e o material condutor, de modo que, a tapioca é um produto composto por amido que é um biopolímero, que se enquadra, para atuar como aglutinante na primeira categoria citada. Sua aplicação como veículo polimérico se dá devido sua capacidade de formar filmes finos por meio das ligações intermoleculares de amilose e amilopectina presentes nesse tipo de amido, sendo essas interações proporcionadas a partir do processo de geleificação. Com sua obtenção predominante sendo em sua forma farinácea, fez-se necessário a produção e otimização de uma dispersão de TP. No qual este processo consiste em uma etapa importante para a confecção da tinta condutora, uma vez que é a partir do veículo polímero que iremos obter um filme aglutinante estável que disperse homoganeamente as partículas condutoras e seja aderente a substrato utilizado.

Com isso, os estudos iniciais foram realizados considerando diferentes proporções de tapioca em ácido acético, com base no trabalho de Mauruto e colaboradores <sup>80</sup>, que desenvolveram um filme tapioca a 1% (m/V) em 5% (V/V) de ácido acético. No presente trabalho as concentrações variaram entre 4 e 5% (m/V) em solução de ácido acético 5% (V/V), ambas a dispersões foram submetidas a agitação a 75°C por 30 minutos. Neste período de tempo foi possível observar visualmente a mudança na viscosidade das dispersões, das quais se mantiveram homogêneas, contudo, foram ficando mais fluidas até o tempo final no processo de agitação. Entre elas, as diferentes dispersões mostraram um aumento de viscosidade com o aumento da concentração conforme o esperado, de modo então, que a partir dessas dispersões foram produzidas tintas condutoras com composição de 30% (m/m) GR, com intuito de avaliar viscosidade final, o processo de impressão e condutividade. As tintas condutoras obtidas apresentaram uma consistência bem fluída, o que acarretou em um processo de impressão mais trabalhoso. Os dispositivos obtidos foram secos por 12 horas tanto em temperatura ambiente, como em estufa a 50°C, podendo ser visualizados na Figura 9, de modo que, design final dos eletrodos se manteve igual até final do trabalho.

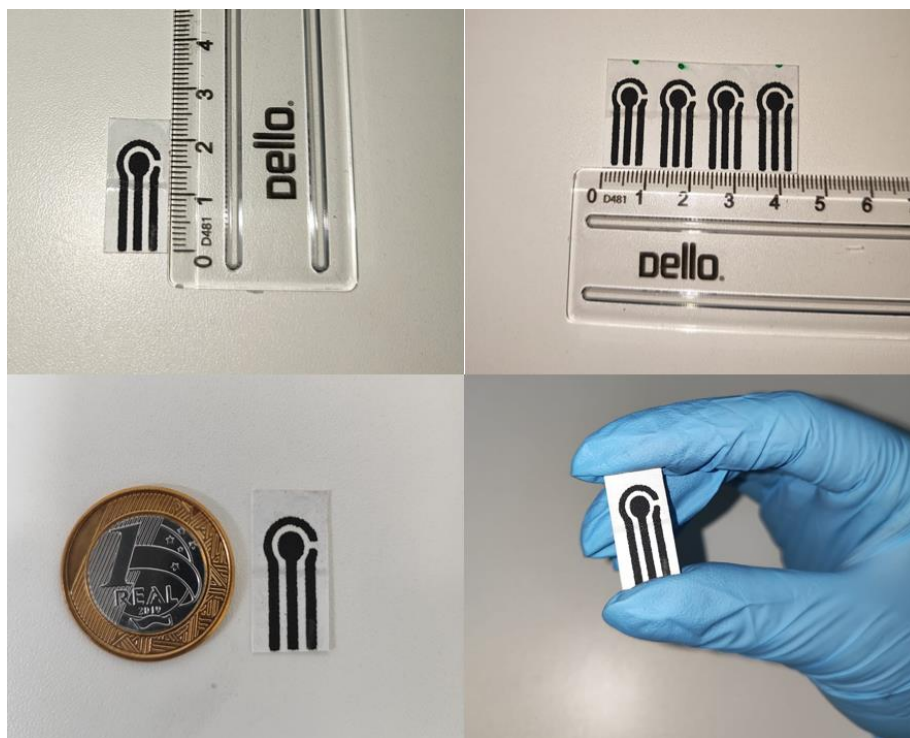


Figura 9. Eletrodo impresso por serigrafia com tela de malha 44 com tinta condutora a base d'água, tapioca e materiais de carbono, GR e CB. Dimensões do eletrodo comparado com uma régua medidora e uma moeda de 1 real

Após secagem os eletrodos foram submetidos a análises eletroquímicas a fim de avaliar sua condutividade. Foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando a sonda eletroquímica ferrocenometanol (FcMeOH)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e como eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 10. É possível observar que para nenhuma das tintas confeccionadas se obteve uma boa condutividade, já que não é possível visualizar em nenhum dos voltamogramas os picos característicos de oxidação ou redução da sonda eletroquímica. Portanto, as presentes composições foram descartadas, tanto pela baixa condutividade, como pela dificuldade de impressão e pela obtenção de eletrodos quebradiços após a secagem.

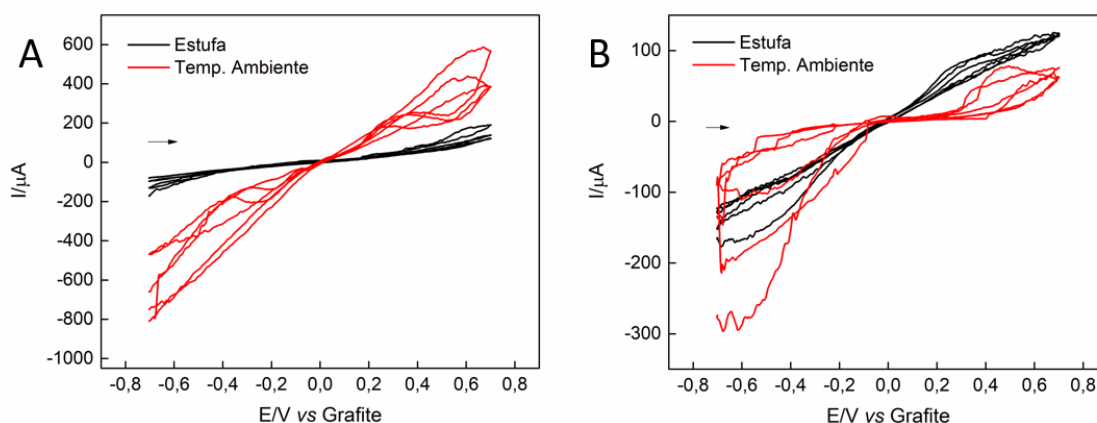


Figura 10. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de (A) tinta condutora dispersão de 4% (m/V) tapioca e 30% (m/m) GR e (B) tinta condutora dispersão de 5% (m/V) tapioca e 30% (m/m) GR em FcMeOH  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Buscando melhorar a viscosidade da tinta e o aspecto do eletrodo após o processo de impressão, uma nova composição foi testada. Com isso, a dispersão foi realizada se mantendo a solução de ácido acético 5% (V/V) e aumentou-se a concentração de TP para 6% (m/V), permanecendo o processo com a mesma temperatura e tempo de agitação. Após a dispersão pronta, a mesma só apresentou diferenças entre as anteriores pela sua maior viscosidade. A fim de aumentar a condutividade, a tinta foi produzida utilizando 40% (m/m) de GR. Seguido do processo de cisalhamento e homogeneização a tinta apresentou uma viscosidade que possibilitou uma impressão mais fácil do que as anteriores, porém após secagem ainda se mostrava quebradiça. Com os eletrodos obtidos, foi-se possível realizar uma voltametria cíclica com FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que, novamente o sensor apresentou um perfil resistivo, Figura 11, sem obtenção da corrente faradáica e impossibilitando a observação dos picos de oxidação e redução. Esses resultados podem estar relacionados ao fato da hidrólise ácida do amido, neste caso com ácido acético, ocorrer em determinado pH, e acabar por prejudicar na formação ou organização das ligações glicosídicas entre os polímeros e na formação do compósito nas interações entre o polímero e partículas condutoras, dependendo do grau de hidrólise ocorrido <sup>81</sup>.

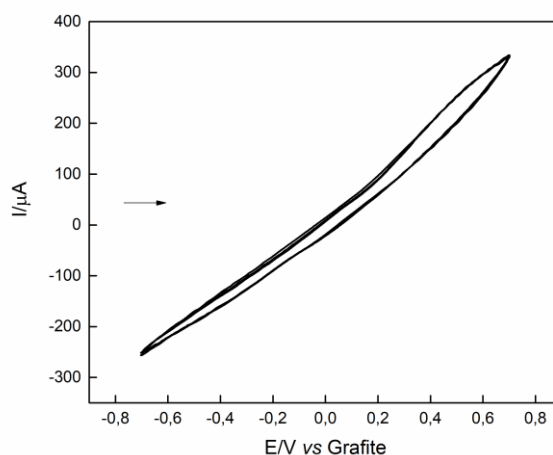


Figura 11. Voltamograma cíclico obtido com sensor impresso a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP e 40% (m/m) GR em FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Devido ao perfil eletroquímico apresentado com os eletrodos impressos a partir das tintas com dispersão de tapioca em ácido acético, deu-se andamento nos ensaios com a produção de dispersões somente em água ultrapura, permanecendo as concentrações estudadas anteriormente de 4 a 6% (m/V) do biopolímero, sob agitação por 30 min a  $75^\circ\text{C}$ . Após o resfriamento as dispersões apresentaram consistência mais viscosa quando comparadas com as feitas em ácido acético. Contudo, não possuíram uma boa homogeneidade, sendo possível observar nelas alguns aglomerados mais gelatinosos e espessos suspensos na dispersão, se tornando necessária agitação magnética para uso na confecção das tintas. Assim, as tintas foram realizadas com as concentrações de 30% (m/m) GR para as diferentes dispersões. A tinta produzida utilizando a dispersão 4% (m/V) de TP apresentou a menor viscosidade dentre as demais, influenciando negativamente no processo de serigrafia por formar uma camada fina que não proporcionava total cobertura do substrato, além de que, após a secagem se apresentou frágil e quebradiça. As tintas com as dispersões de 5 e 6% (m/V) de TP, se mostraram mais consistentes e com melhor impressão para a obtenção dos eletrodos, contudo, ainda possuíam a característica quebradiça após secagem. Apesar das características indesejáveis obtidas nas tintas formuladas, foi possível realizar análises eletroquímicas em voltametria cíclica, a fim de conferir a condutividade das mesmas, utilizando FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos apresentaram um sinal bem ruidoso, sendo possível observar os picos de oxidação e redução da sonda eletroquímica para a dispersão de 4% (m/V) TP em 0,15 V e 0,037 V, respectivamente, se calculando um  $\Delta E_p = 118 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,30$ ,

podendo se considerar com base na literatura em um perfil eletroquímico quase-reversível <sup>82</sup>. Para a dispersão de 5% (m/V) o pico de oxidação pode ser observado em 0,2V e o de redução em 0,05V, resultando num  $\Delta E_p = 196$  mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,64$ , também sendo considerado um perfil quase-reversível <sup>82</sup>. Na dispersão 6% (m/V) novamente se apresentaram os picos característicos da sonda em 0,19V para a oxidação e 0,05V para a redução, com uma separação de picos igual a 140 mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,55$ , de modo que, com os resultados obtidos é possível classificar o sistema como quase-reversível <sup>82</sup>. Quando comparadas, a tinta feita com a dispersão de 4% (m/V) TP apresentou menor  $\Delta E_p$  e maior reversibilidade dos processos de oxirredução, porém também apresentou menor magnitude de corrente. Com o aumento do veículo polimérico é possível observar uma maior corrente para 5% (m/V) TP, entretanto a mesma tendência não foi obtida para a tinta produzida com 6% (m/V) TP.

Com a melhora na condutividade das tintas produzidas com as dispersões a base d'água, seguiu-se dando andamento e conforme feito com a dispersão de ácido acético incorporou-se uma maior quantidade de grafite a próxima tinta, aumentando a proporção para 40% (m/m) GR. Os voltamogramas cíclicos a  $50\text{mV s}^{-1}$ , apresentados na Figura 12, foram obtidos utilizando a sonda eletroquímica FcMeOH  $1,0\text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . A tinta de 4% (m/V) TP, apresentou picos de oxidação e redução referentes a sonda redox em 0,2V e 0,08V, respectivamente, se obtendo um  $\Delta E_p = 122$  mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,71$ . No voltamograma obtido para a tinta com dispersão 5% (m/V) TP é possível observar um pico de oxidação em 0,2V e um pico de redução em 0,08V, aproximadamente, possibilitando o cálculo de  $\Delta E_p = 128$  mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,70$ . Já os eletrodos fabricados com a tinta de 6% (m/V) TP resultaram em voltamogramas com menor definição dos picos oxidação e redução, situados em 0,35V e 0,09V respectivamente, assim como, uma maior separação de picos de  $\Delta E_p = 260$  mV e maior relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,76$ . Para ambas as composições das tintas condutoras é perceptível o aumento da magnitude de pico, com o aumento de material condutor, da mesma forma, que com base na literatura possuem um perfil eletroquímico classificado como quase-reversível <sup>82</sup>. Entretanto, as mesmas ainda apresentaram baixa condutividade e perfis capacitivos, podendo estar relacionado ao processo de reorganização do aglutinante que dificulta a transferência eletrônica no dispositivo <sup>10</sup>, já que as dispersões de TP apresentam heterogeneidade.

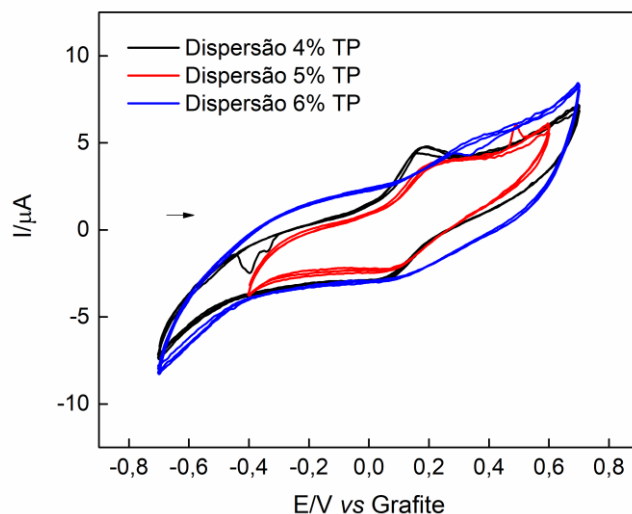


Figura 12. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 4% (m/V) TP e 40% (m/m) GR, tinta condutora dispersão de 5% (m/V) TP e 40% (m/m) GR e tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP e 40% (m/m) GR em FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Com os dados obtidos anteriormente provenientes das dispersões feitas em água, investigou-se a necessidade aditivos a tinta condutora, como o uso de plastificantes, devido a formação de aglomerados nas dispersões anteriores. Esta adição tem o intuito de melhorar a homogeneidade final da tinta condutora, uma vez que são responsáveis por melhorar na organização das cadeias poliméricas, entrando entre as cadeias de amilose e amilopectina através de ligações de Van der Waals. Mesmo com menor a definição de picos de oxidação e redução a dispersão de 6% (m/V) TP, esta foi a escolhida para os testes com plastificantes, por ter apresentado maior viscosidade e melhora da tinta no processo de impressão dentre as outras.

Com base na literatura, o uso de plastificantes se baseia na adição em relação massa/massa de aditivo com a de polímero, de modo que, inicialmente estudou-se o uso de 1% (m/m) de sorbitol e glicerol na produção das dispersões 6% (m/V) de TP em água. As dispersões foram agitadas por 30 min sobre aquecimento constante a  $75^\circ\text{C}$ , onde a agitação foi mantida sem aquecimento por mais 30 min a fim de garantir maior homogeneidade da dispersão. Após esse processo, a tinta condutora foi confeccionada mantendo a proporção de 40% (m/m) de GR para a fabricação dos eletrodos impressos. A partir disso foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando a sonda eletroquímica FcMeOH  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentadas na Figura 13. Na Figura 13(A) onde foi utilizado 1% (m/m) glicerol é possível observar um pico de oxidação em  $0,3\text{V}$  e um pico de redução em  $0,1\text{V}$ , sendo obtido um  $\Delta E_p$

= 214 mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,78$ . Quando se foi utilizado sorbitol, Figura 13(B), se observou um pico de oxidação e redução, mais bem definidos em 0,2V e 0,1V, respectivamente, resultando num  $\Delta E_p = 158$  mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,61$ . Além mudanças nas propriedades físico-químicas das dispersões, como, aumento da viscosidade, maior estabilidade e homogeneidade, foi possível observar uma melhora na definição dos picos de oxidação e redução, na presença de sorbitol, assim como diminuição de potencial entre os picos e uma maior reversibilidade.

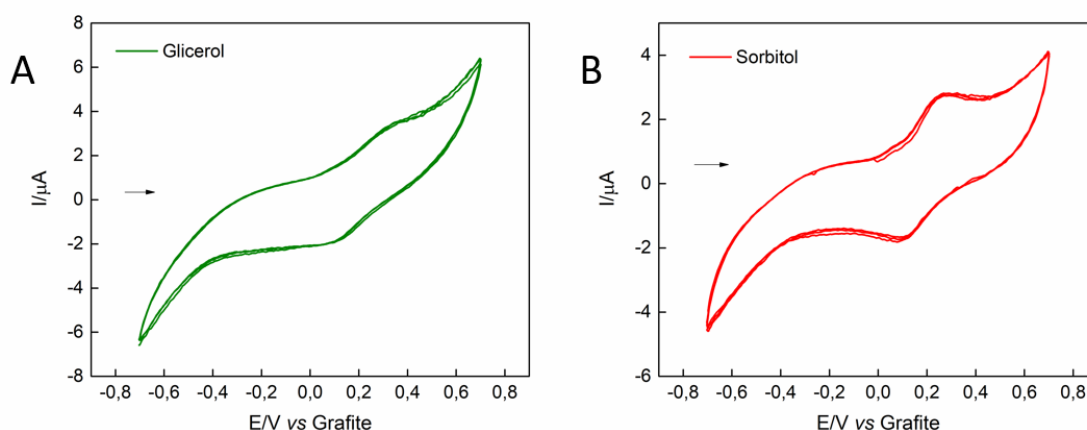


Figura 13. Estudo de adição de plastificantes. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca e 40% (m/m) GR (A) 1% (m/m) glicerol e (B) 1% (m/m) sorbitol em FcMeOH a  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Visto a baixa definição os picos de oxidação e redução, se realizou voltametria cíclicas utilizando como sonda eletroquímica o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos impressos, em relação a outra sonda redox . Neste contexto, se obteve uma melhor definição dos picos de oxidação e redução para ambas as tintas feitas a partir das dispersões utilizando glicerol e sorbitol. Na Figura 14, utilizando glicerol, foi possível observar um pico de oxidação em 0,1V e um de redução em  $-0,01\text{V}$  que resultou numa diminuição de  $\Delta E_p$  para 117 mV e uma melhor reversibilidade com  $I_{pa}/I_{pc} = 1,19$ . Para a dispersão com sorbitol os picos de oxidação e redução estão presentes em 0,06V e  $-0,03\text{V}$ , onde obteve um  $\Delta E_p$  calculado igual a 100 mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 1,04$ . Seguindo os mesmos resultados das tintas anteriores, a dispersão com 1% (m/m) sorbitol, apresentou menor  $\Delta E_p$  e maior reversibilidade, quando comparado com a dispersão de glicerol, sendo que, também apresentou melhores resultados quando comparadas entre as sondas eletroquímicas. Com isso, a sonda eletroquímica utilizada nos próximos ensaios foi,

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  assim como, os teste de formulações de tintas seguiu com a dispersão de 6% (m/V) TP e 1%(m/m) de sorbitol.

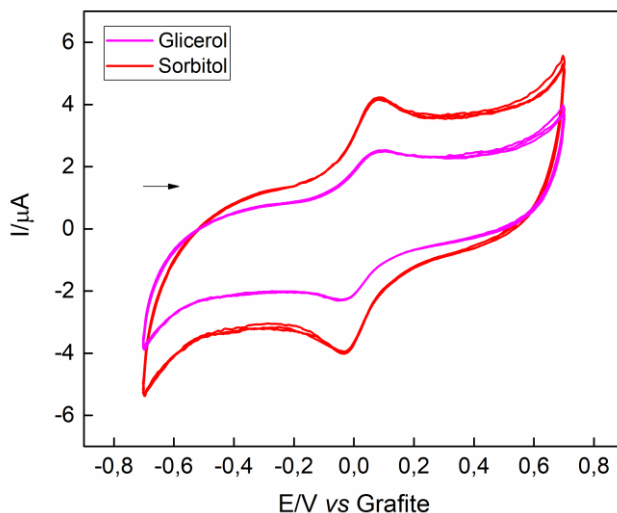


Figura 14. Estudo de adição de plastificantes. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca e 40% (m/m) GR (A) 1% glicerol e (B) sorbitol em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

#### 4.1.2. Otimização e preparação da tinta condutora

A partir dos estudos de concentração de TP e plastificantes nas formulações de tintas condutoras, se definiu a dispersão de 6% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol em água para dar seguimento nos estudos de composição da tinta condutora. Devido ser uma tinta à base de água a secagem foi considerada um processo importante para a utilização do eletrodo impresso fabricado a partir da mesma. Assim foram realizados estudos de tempo de secagem do dispositivo eletroquímico obtido com a tinta condutora formulada com 40% (m/m) GR, com a dispersão já citada. Os eletrodos foram submetidos a secagem em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 12, 24 e 48 horas, sendo que após este processo foram efetuadas análise com voltametria cíclica utilizando a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , presentes na Figura 15. Observando os resultados obtidos foi possível perceber o aumento do sinal das correntes dos picos de oxidação e redução para a sonda eletroquímica, assim como, também uma maior influência da corrente capacitiva. Entretanto, os resultados mostraram a necessidade de um maior tempo de secagem da tinta condutora, visto que, interfere diretamente na obtenção de corrente.

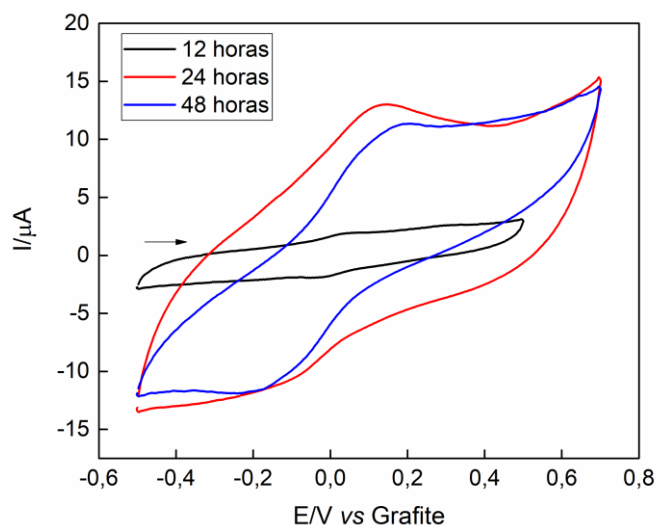


Figura 15. Estudos de secagem. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/v) tapioca, 1% (m/m) sorbitol e 40% (m/m) GR na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Sendo perceptível a influência do processo de secagem do eletrodo impresso, novos estudos foram realizados, aumentando os dias de secagem na estufa a  $50^\circ\text{C}$  em 4 e 5 dias, nas mesmas condições dos ensaios anteriores. Os resultados obtidos pelas voltametrias cíclicas, evidenciaram que não houve uma melhora nas definições de picos de oxidação e redução para a sonda eletroquímica. O mesmo pode ser dito referente as correntes de pico, para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , não havendo nenhuma variação significativa nas correntes obtidas com a maior exposição a secagem. Com esses resultados foi definido como secagem padrão para o dispositivo 48 dias em estufa a  $50^\circ\text{C}$ , por se obter uma definição e correntes de picos satisfatórios e pela não necessidade de postergar o tempo de obtenção do eletrodo para uso final.

Além do tempo de secagem, foram realizados estudos sobre a influência da deposição de mais camadas de tinta condutoras sobre o substrato de acetato. Assim, foram confeccionados eletrodos impressos com a deposição de 1 e 2 camadas de tinta condutora na composição de 40% (m/m) GR e dispersão de 6% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol. A intervenção na corrente com a adição das camadas foi investigada utilizando voltametria cíclica com a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos, Figura 16, apresentaram aumento do sinal de corrente dos picos de oxidação,  $0,04\text{V}$  e redução,  $-0,07\text{V}$ , em aproximadamente 1,6 vezes, para a sonda  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . A partir desses resultados, os eletrodos impressos descartáveis foram fabricados com 2 camadas de tinta condutora.

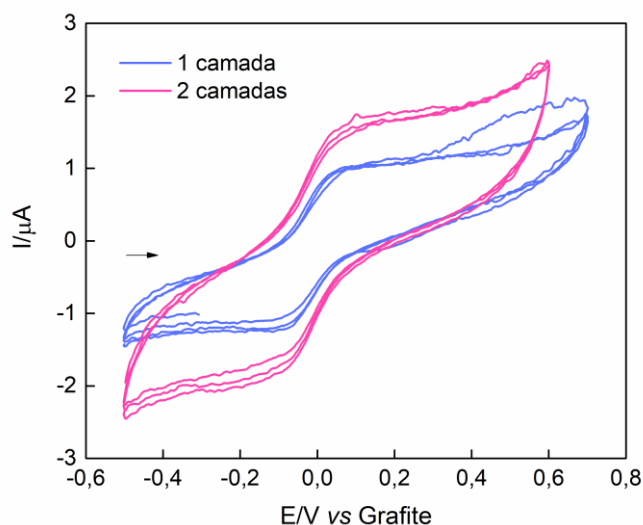


Figura 16. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol e 40% (m/m) GR na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  com deposição de 1 (linha azul) e 2 camadas (linha rosa)

Visando melhorar a condutividade de tinta condutora, uma nova composição foi testada, aumentando a quantidade de material condutor para 60% (m/m) GR e mantendo a dispersão de 6% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, assim como, também foram considerados os resultados dos estudos anteriores e dispositivo foi impresso com 2 camadas de tinta condutora, submetido a secagem em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 3 dias. As análises para avaliar condutividade foram realizadas utilizando voltametria cíclica com a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos com  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , Figura 17, apresentaram um pico de oxidação em  $0,06\text{V}$  e um pico de redução em  $-0,09\text{V}$ , resultando num  $\Delta E_p$  calculado de  $155 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,92$ . Com isso, o sistema apresentou um perfil eletroquímico quase-reversível<sup>82</sup>, além de uma maior resposta em corrente quando comparado as demais composições testadas.

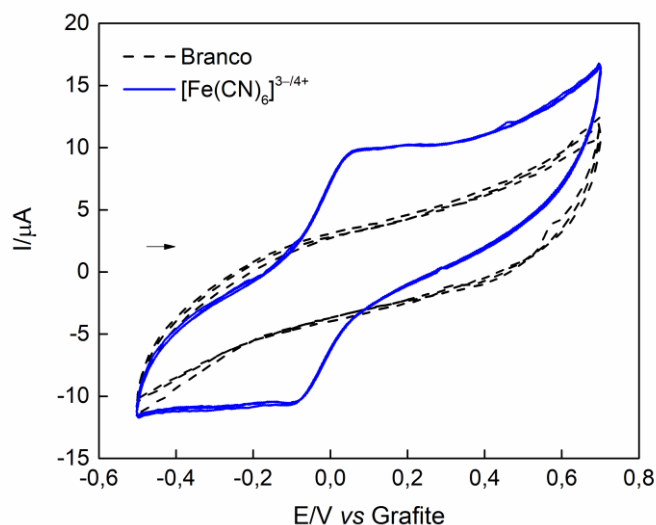


Figura 17. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta condutora dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol e 60% (m/m) GR na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Mesmo com o aumento de corrente, todas as formulações estudadas apresentaram uma considerável influência da corrente capacitiva. Desse modo formulações de tinta com outros materiais condutores foram consideradas a serem investigadas e uma tinta condutora utilizando o CB como material condutor foi confeccionada. Seguindo como base outras tintas condutoras desenvolvidas pelo grupo utilizando CB<sup>41</sup>, identificou-se a necessidade de menor quantidade deste material na composição de tintas, para apresentar uma condutividade satisfatória. Assim, a composição formulada consistiu em 10% (m/m) CB e dispersão de 6% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol. As análises eletroquímicas, foram obtidas através de voltametria cíclica com solução das sondas eletroquímicas FcMeOH e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos não foi possível observar picos de oxidação e redução definidos para ambas as sondas, se descartando com isso, está composição. O aumento da concentração de CB também não foi estudado pelo aspecto de pasta obtido como consequência.

Uma alternativa para melhorar a condutividade da tinta condutora seria a mistura de materiais condutores. Neste contexto, foi fixado uma concentração de 45% (m/m) de material condutor total, visto a característica mais pastosa e uma dispersão heterogênea do GR na tinta obtida com 60% (m/m) GR e além da literatura base de limiar de percolação<sup>16</sup> para materiais carbonáceos. Assim, 3 novas formulações foram estudadas, a partir da mistura de GR e CB, sendo eles, 42,5% (m/m) GR e 2,5% (m/m) CB, 40% (m/m) GR e 5% (m/m) CB e 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB, todas utilizando a dispersão de 6% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol. Visto

a melhor estabilidade e comportamento nos eletrodos impressos, se realizou os estudos eletroquímicos com voltametria cíclica, utilizando a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 18 é possível observar os perfis eletroquímicos obtidos para as 3 formulações, onde a tinta com composição de 42,5% (m/m) e 2,5% (m/m) CB foi a que apresentou um pior comportamento quando comparado aos outros, com baixa definição dos picos de oxidação e redução, que se apresentaram em aproximadamente  $0,04\text{V}$  e  $-0,06 \text{ V}$ , respectivamente e mesmo nestas condições foi possível calcular um  $\Delta E_p = 104 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,59$ , podendo assim, ser considerado um perfil irreversível<sup>82</sup>. Para a composição de 40% (m/m) GR e 5% (m/m) CB, se observou picos de oxidação e redução mais bem definidos, assim como uma melhor resposta em sinal de corrente, sendo que os mesmos podem ser identificados respectivamente em aproximadamente  $0,2\text{V}$  e  $-0,2\text{V}$ , se obtendo um  $\Delta E_p$  calculado de  $502 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,97$ . Por fim, a composição de 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB apresentou um pico de oxidação em  $-0,2\text{V}$  e redução em  $-0,3\text{V}$ , o que resultou em um  $\Delta E_p = 500 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,99$ . Com isso, as duas últimas composições citadas apresentaram um perfil eletroquímico quase-reversível, com aumento significativo quando comparadas com as anteriores, entretanto também é possível observar a maior influência da corrente capacitiva no sistema.

Para dar andamento aos estudos, a composição de 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB foi escolhida por apresentar maior magnitude dos picos de oxidação e redução. Se compararmos com a composições anteriores de GR, é possível observar a melhora nas correntes obtidas para a sonda eletroquímica, a partir da adição de CB ao compósito. Este fato pode ser associado ao menor tamanho das partículas do CB que estariam localizadas entre as lâminas de grafite e na rede polimérica de amilose e amilopectina proporcionando uma maior proximidade das partículas condutoras e assim permitindo que ocorra caminhos de condução para os elétrons, tornando o sistema mais condutor.

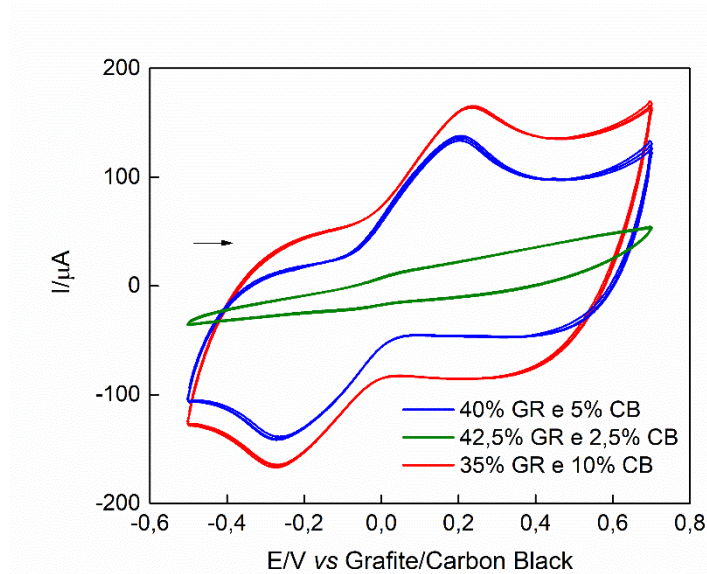


Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base das tintas condutoras dispersão de 6% (m/V) TP, 1% (m/m) sorbitol, variando as composições de material de carbono em 42,5% (m/m) GR e 2,5% (m/m) CB, 40% (m/m) GR e 5% (m/m) CB e 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Mesmo com as variações nas proporções de material condutor e no tipo de material, foi possível perceber a contribuição da corrente capacitiva nos sensores eletroquímicos fabricados. Desse modo, sua atuação pode estar associada a atuação da organização da rede polimérica da TP no processo de transferência de carga, que dificulta o processo de carregamento da dupla camada na interface eletrodo-solução e interfere na observação da corrente faradáica no processo de oxirredução da espécie eletroativa. Neste contexto, foram realizadas novas formulações de tintas com dispersões com menores concentrações de tapioca, sendo escolhidas as de 3 e 4% (m/V), mantendo a proporção de sorbitol em 1% (m/m), por apresentarem viscosidade mais adequadas, quando foram efetuados os estudos iniciais. Com base nos resultados obtidos nas composições anteriores, foi escolhida a proporção de 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB por ter apresentado o maior sinal de corrente.

A partir das 2 novas formulações, foram realizadas análises eletroquímicas com voltametria cíclica com os eletrodos impressos confeccionados, utilizando a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme visualizado na Figura 19. Para a tinta com dispersão de 3% (m/V) TP e 1% (m/V) sorbitol, foi possível observar picos oxidação e redução em aproximadamente 0,1V e -0,2V respectivamente, resultados que permitiram o cálculo de  $\Delta E_p = 305 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,93$ . Já para a formulação de 4% (m/V) TP e 1% (m/V) sorbitol, foram obtidos picos de oxidação em 0,1V e redução em

-0,2V aproximadamente, resultando num  $\Delta E_p = 350$  mV e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,94$ . A partir desses resultados a diminuição de tapioca mostrou perfis eletroquímicos com picos mais bem definidos, assim como melhora no sinal de corrente e uma diminuição na variação de potencial, sendo que para ambos esses perfis podem ser classificados como quase-reversíveis com base na literatura <sup>82</sup>. Com isso, a formulações de 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB e 3% (m/V) TP e 1% (m/V) sorbitol, foi escolhida como composição final para dar andamento ao trabalho e ao desenvolvimento de um sensor eletroquímico, pela tinta com dispersão de 3% (m/V) TP e 1% (m/V) sorbitol apresentar uma melhor definição de pico e menor  $\Delta E_p$  em comparação a de 4% (m/V) TP e 1% (m/V) sorbitol. Mesmo com uma variação não expressiva entre as dispersões, a melhora na definição e  $\Delta E_p$  podem estar relacionados a menor quantidade de polímero auxiliar na organização as partículas condutoras no compósito e melhorar os caminhos de condução.

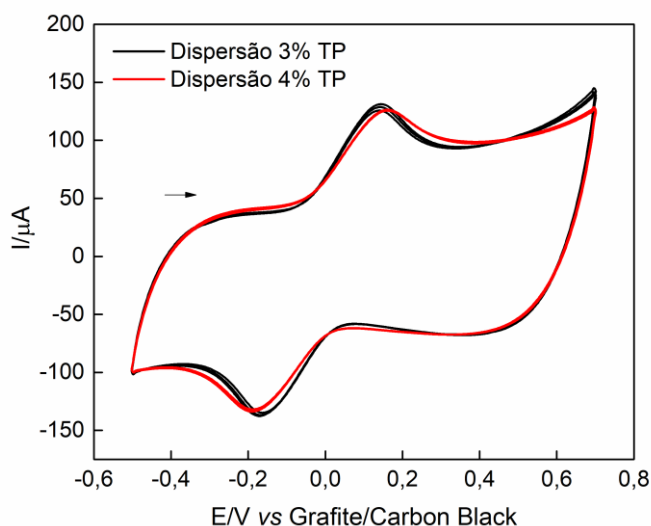


Figura 19. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base das tintas condutoras com 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB variando as concentrações de TP nas dispersão em 3% (m/V) TP (linha preta) e 4% (m/V) TP (linha vermelha) e 1% (m/m) sorbitol em ambas, em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  1,0 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>

#### 4.1.3. Estudo do comportamento eletroquímico

Visando melhorar o desempenho do dispositivo eletroquímico confeccionado com a tinta condutora a base d' água 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% TP (m/V) e 1% (m/m) sorbitol, e apoiado com os resultados obtidos no estudo de influência do tempo de secagem nos sensores, os mesmos foram submetidos a estudo de tratamento térmico em estufa variando a temperatura de 50 a 100°C por 1h para cada aumento num intervalo de 10°C, a fim de avaliar

o efeito causado aos eletrodos, assim como, garantir a ausência de água. Após o tratamento térmico, foram realizadas análises com voltametria cíclica em solução da sonda redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 20, onde apresentaram mudança significativa no perfil eletroquímico quando comparados ao eletrodo sem qualquer tratamento, com picos de oxidação em  $0,03\text{V}$  e redução em  $-0,07\text{V}$  aproximadamente, sendo que, não apresentaram grandes variações de potenciais entre as temperaturas. A partir do gráfico de pontos, Figura 20(B), o tratamento em  $80$  e  $100^\circ\text{C}$  mostraram os maiores sinais de corrente para o processo de oxidação, assim como, as maiores variações de corrente entre eles. A temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , mesmo não apresentando o maior sinal de corrente e menor desvio padrão entre os eletrodos, foi escolhida para ser aplicada nos dispositivos, por apresentar uma melhor definição de pico e menor adsorção da gota sobre o dispositivo. Outro motivo atrelado a escolha da temperatura, se dá pela percepção de deformação do substrato acetato  $100^\circ\text{C}$ . Além desses fatores, nesta temperatura se obteve um menor  $\Delta E_p$  de  $111 \text{ mV}$  e uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,94$ , resultando com isso, num perfil eletroquímico quase-reversível <sup>82</sup>.

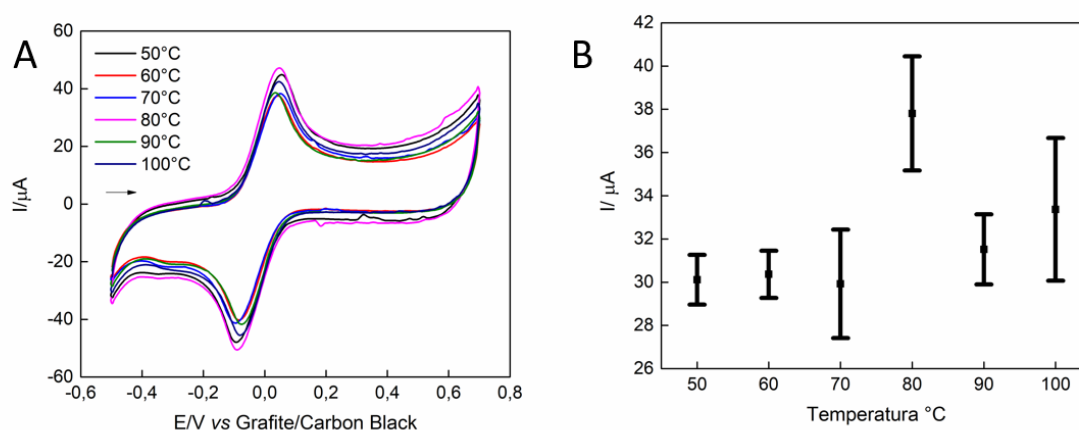


Figura 20. Estudo de tratamento térmico. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos após tratamento térmico com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% TP (m/V) e 1% (m/m) sorbitol em  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) Gráfico de dispersão de pontos T vs I

Definido o tratamento térmico em  $90^\circ\text{C}$  por uma 1 hora, foi realizada uma voltametria cíclica com sensor impresso a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol (GR-CB/TP) em solução da sonda redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito suporte a  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Na Figura 21 é possível observar o comportamento eletroquímico obtido com a presença dos picos de oxidação e redução em

aproximadamente 0,11 e -0,13 V, sendo calculado um distanciamento entre eles de 240 mV. Os picos apresentam uma boa definição, como magnitude de corrente anódica de 124,87 mA e corrente catódica de 128,52 mV, com uma relação  $I_{pa}/I_{pc} = 0,97$ . Com isso, o sistema pode ser considerado como quase-reversível <sup>82</sup>

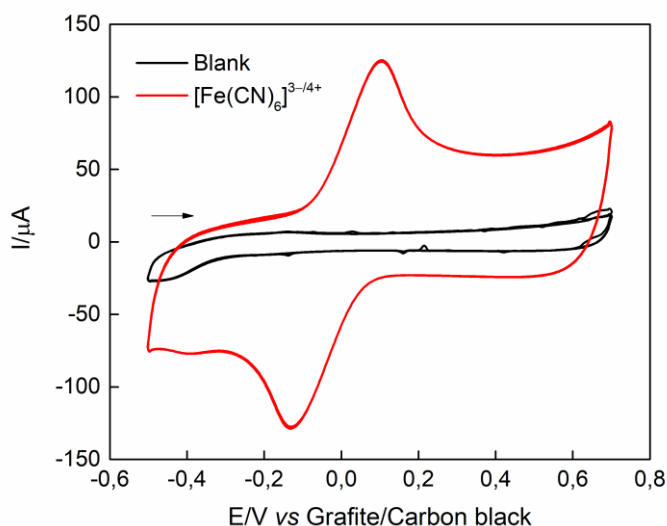


Figura 21. Voltamograma cíclico obtido com sensor impresso a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol (A)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  1,0 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>,  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

A partir da composição final definida, assim com a temperatura de tratamento térmico, visando avaliar o comportamento eletroquímico do sensor eletroquímico, se realizou voltametrias cíclicas variando as velocidades de varredura de 10 a 100 mV s<sup>-1</sup> em solução da sonda redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  1,0 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na Figura 22, estão presentes os resultados obtidos para cada velocidade, onde utilizando os dados de corrente de pico de oxidação e redução e a equação de Randles-Sevcik,

$$\Delta I_p = \pm 2.69 \times 10^5 \times A \times C \times D^{1/2} \times n^{3/2} \times \nu^{1/2}$$

onde,  $I_p$  é referente a magnitude de corrente de pico (A),  $A$  é a área eletroativa a ser calculada (cm<sup>2</sup>),  $C$  é a concentração (mol cm<sup>3</sup>) e  $D$  é o coeficiente de difusão da sonda eletroquímica ( $7,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons presentes na reação e  $\nu$  é a velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>), foi possível se estimar uma área eletroativa para o dispositivo de 1,021 cm<sup>2</sup>, 7,5 vezes maior que sua área geométrica de 0,136cm<sup>2</sup>.

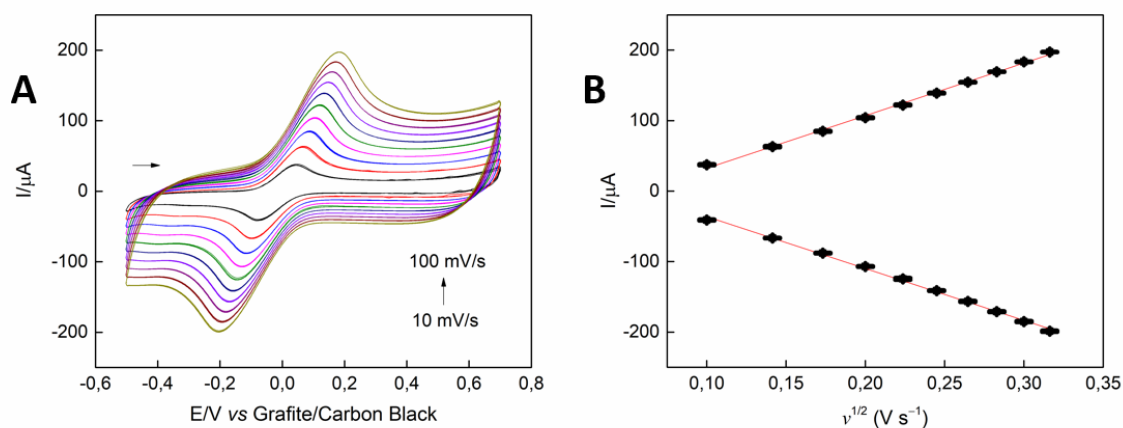


Figura 22. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  variando a velocidade de varredura de 10 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (B) Gráfico de pontos  $v^{1/2}$  vs I

Além das caracterizações eletroquímicas, um estudo relacionado ao possível envelhecimento do eletrodo foi considerado importante, a fim de avaliar tempo de vida útil estimado para a aplicação em detecções a partir da resposta eletroquímica obtida pelo dispositivo. Este estudo foi realizado, por voltametria cíclica, utilizando a sonda eletroquímica  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  com o sensor após 5 meses de armazenamento em temperatura ambiente e também na permanência em estufa a  $50^\circ\text{C}$ . Na Figura 23 é possível observar os resultados obtidos e a comparação com um eletrodo recém produzido. Os resultados apresentam uma redução na resposta de correntes anódicas e catódicas para ambos os dispositivos armazenados após 5 meses. Para os dispositivos armazenados em temperatura ambiente a diminuição de corrente foi de cerca de 1,16 vezes. Já para os armazenados em estufa a diminuição foi um pouco mais significativa, em aproximadamente 1,30 vezes. Apesar das reduções de correntes observadas, as mesmas são consideradas aceitáveis tendo como vista o longo período de armazenamento dos eletrodos sem estarem em embalagens ou sob condicionamento especial.

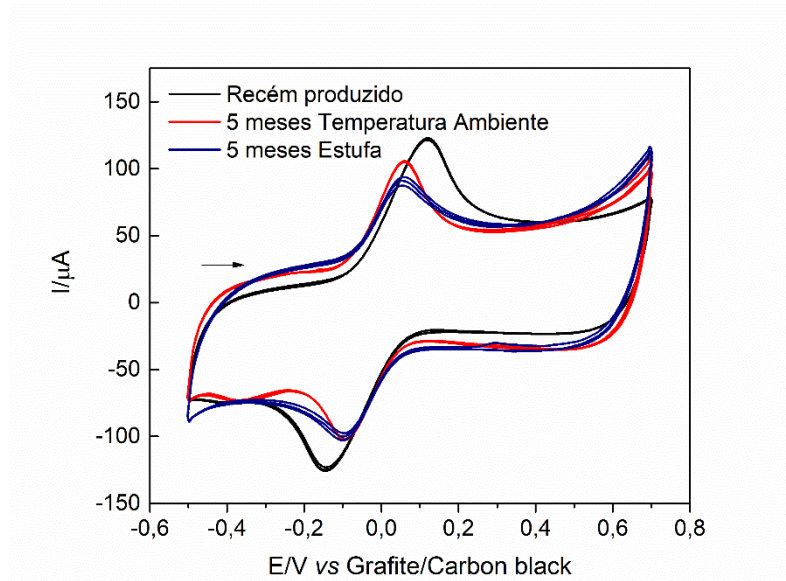


Figura 23. Estudo de envelhecimento. Voltamogramas cíclicos obtidos com sensores impressos a base de tinta 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a  $50 \text{ mV s}^{-1}$

#### 4.1.4. Caracterizações da tinta condutora

A caracterização morfológica para o dispositivo desenvolvido, substrato de acetato e dispersão de tapioca, pode ser observada nas análises de MEV nos aumentos de  $50\times$ ,  $1000\times$  e  $2000\times$ , apresentadas na Figura 24. Para a dispersão de tapioca (Figura 24A), é possível perceber a formação de um filme com algumas trincas provavelmente ocasionadas pelo processo de secagem. Já nos demais aumentos, as imagens mostram uma superfície lisa e homogênea. Nas imagens do substrato, Figura 24B, observou-se uma superfície rugosa para todos os aumentos, o que pode auxiliar no processo de impressão. Nas Figuras 24C e D as amostras da tinta condutora sem e com tratamento térmico não apresentam diferenças entre si, nos aumentos de  $50\times$ , onde a superfície do eletrodo de trabalho se mostrou rugosa, mas com uma impressão homogênea da tinta sobre o substrato de acetato, embora seja possível observar a maior presença de poros na Figura 24C-1. Nas ampliações de  $1000\times$  e  $2000\times$  foram identificados os flocos de grafite e foram observadas aglomerações esféricas nos flocos, que podem ser atribuídas ao *carbon black*.

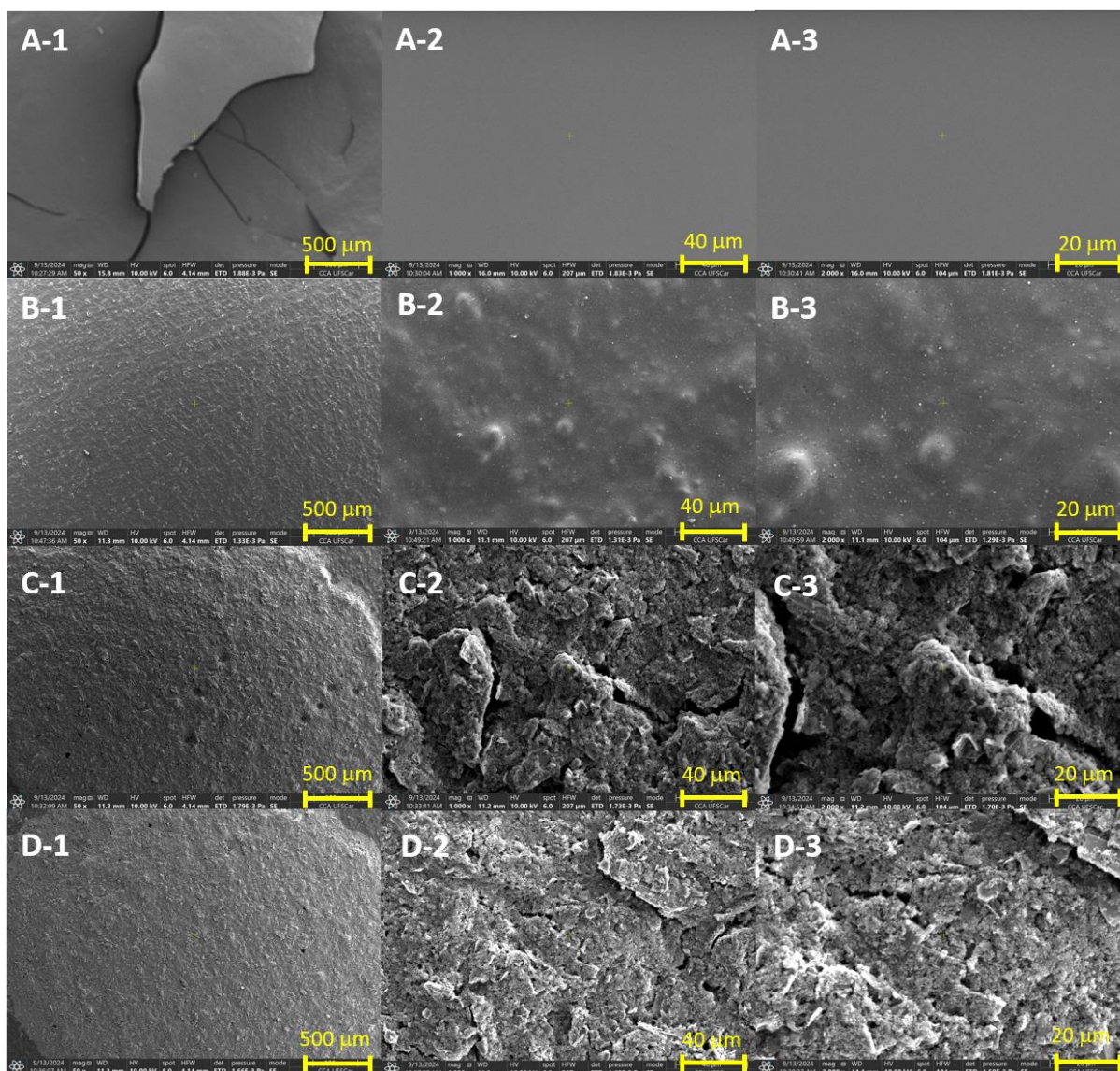


Figura 24. Imagens de MEV das amostras de dispersão de tapioca (A), substrato acetato (B) eletrodo em estufa 36 horas (C), eletrodo tratado termicamente em 90°C (D) nas magnificações 50× (1), 1000× (2) e 2000× (3)

Caracterizações estruturais também foram realizadas com os espectros de FTIR para a tinta condutora, GR, CB, TP, sorbitol e a dispersão 3% TP (m/V) e 1% sorbitol (m/m), são mostrados na Figura 25. Devido à similaridade de grupos funcionais entre o biopolímero TP e o plastificante sorbitol, os espectros para os mesmos, assim como, para a dispersão contendo os dois, apresentaram vibrações semelhantes. Na faixa de 2920 e 2895  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar a presença de bandas características de estiramento C-H, assimétricos e simétricos, respectivamente <sup>83</sup>. Para estes mesmos espectros, são identificadas bandas em cerca de 1015  $\text{cm}^{-1}$  referentes a vibrações de estiramento de C-O-H, assim como, de dobramento em 1410  $\text{cm}^{-1}$ , ocorrendo de forma mais intensa para o sorbitol <sup>83</sup>. Focando nos espectros da dispersão

de tapioca e para a farinha de tapioca, as bandas C-O-C presentes na faixa de 940 e 900  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas as ligações glicosídicas da amilose<sup>84; 85</sup>. Para os materiais carbonáceos de GR e CB são encontradas bandas em 1635  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas ao estiramento das ligações C=C de hibridização  $\text{sp}^2$ <sup>83</sup>, como esperado para estes materiais. No espectro da tinta condutora, é possível confirmar a incorporação dos diferentes materiais utilizados em sua composição, uma vez que a ocorrência das bandas em 1635 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, são características das ligações C=C dos materiais condutores e das ligações -C-O-H dos compostos TP e sorbitol<sup>83</sup>. Em todos os espectros analisados pode-se observar a banda acentuada em cerca de 3400  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas as vibrações das ligações O-H, sendo que em maiores números de ondas são consideradas vibrações livres, provenientes de umidade, e em menores números de onda, de vibrações das ligações O-H em que o H está ligado (H-ligado)<sup>83</sup>. Na Tabela 1 estão presentes as bandas referentes as ligações identificadas nos espectros das amostras estudadas, assim como, a classificação em relação as intensidades apresentadas em baixa, média e alta.

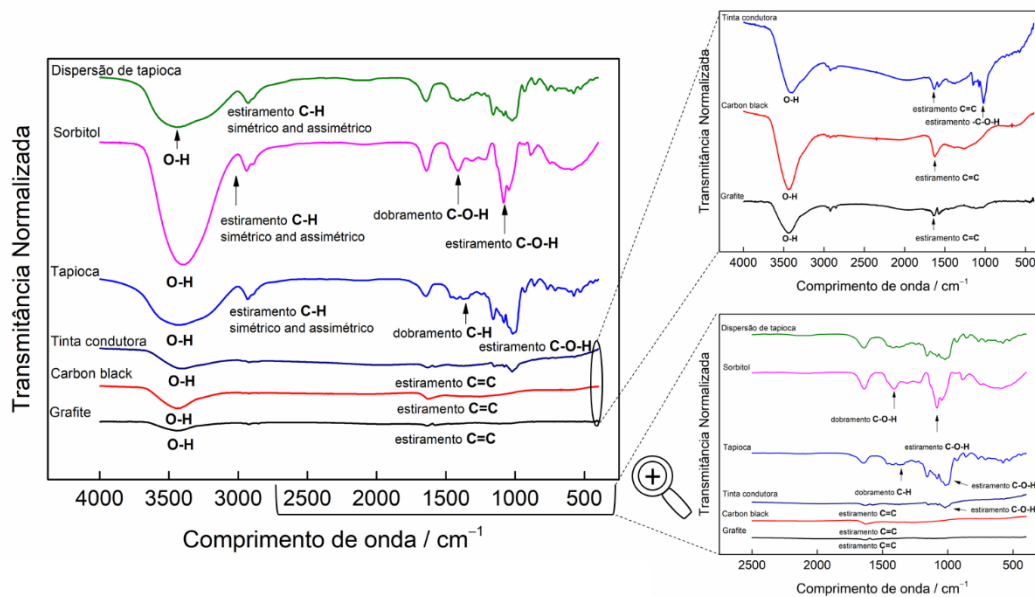


Figura 25. Espectros de FTIR obtidos de amostras de tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, dispersão de 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, sorbitol, farinha de tapioca, carbon black e pó de grafite. Espectros de FTIR obtidos de de amostras de tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol, carbon black e pó de grafite. Ampliação dos espectros de FTIR entre 2500 a 400  $\text{cm}^{-1}$

Tabela 2. Classificação das bandas identificadas nos espectros de FTIR na faixa de baixa, média e alta

<b>Intensidade das Bandas</b>						
<b>Amostras</b>	<b>O-H</b>	<b>Estiramento C-H</b>	<b>Dobramento C-O-H</b>	<b>Estiramento C-O-H</b>	<b>Dobramento C-H</b>	<b>Estiramento C=C</b>
Dispersão de tapioca	Alta	Baixa	-	-	-	-
Sorbitol	Média	Baixa	Baixa	Média	-	-
Farinha de tapioca	Média	Baixa	-	Média	Baixa	-
Tinta Condutora	Baixa	-	-	-	-	Baixa
CB	Baixa	-	-	-	-	Baixa
GR	Baixa	-	-	-	-	Baixa

Os padrões DRX apresentados na Figura 26, foram obtidos para as mesmas amostras analisadas em FTIR. Para a dispersão de tapioca e *carbon black* foi observado um padrão amorfo para ambas as amostras, sendo isso esperado para o material condutor, de acordo com a literatura <sup>86</sup>. O padrão de sorbitol apresentou picos característicos em  $2\theta$  em  $11,9^\circ$ ,  $14,2^\circ$ ,  $15,0^\circ$ ,  $17,2^\circ$ ,  $17,8^\circ$ ,  $18,9^\circ$ ,  $20,6^\circ$ ,  $22,0^\circ$ ,  $22,9^\circ$ ,  $23,7^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $26,4^\circ$ ,  $27,2^\circ$ ,  $29,2^\circ$ ,  $31,8^\circ$  e  $34,1^\circ$ . Esses picos correspondem à forma gama e indicam a alta cristalinidade do composto <sup>87</sup>. O difratograma da farinha de tapioca resultou na presença de picos em  $2\theta$  em  $15,4^\circ$  e  $23,3^\circ$ , sendo que os picos não definidos em  $17,5^\circ$  e  $18,3^\circ$  ocorrem devido à presença de estruturas de cristalinidade do tipo C, sendo esses polimorfismos típicos do amido de raízes. <sup>88</sup>. Na grafite foi observado pico em  $2\theta$  em  $26,2^\circ$  correspondente ao plano (002) <sup>89</sup>, onde foi possível calcular um tamanho de partícula = 28,39 nm. Já para a tinta condutora, os padrões DRX observados foram semelhantes à amostra de grafite com um leve deslocamento, apresentando um pico característico em  $2\theta$  a  $26,5^\circ$  e um tamanho de partícula = 9,47 nm. Este deslocamento pode ser atribuído à interação e aglomeração dos compostos da tinta no processo de fabricação, que também foi observado no trabalho de Orzari e colaboradores <sup>25</sup>.

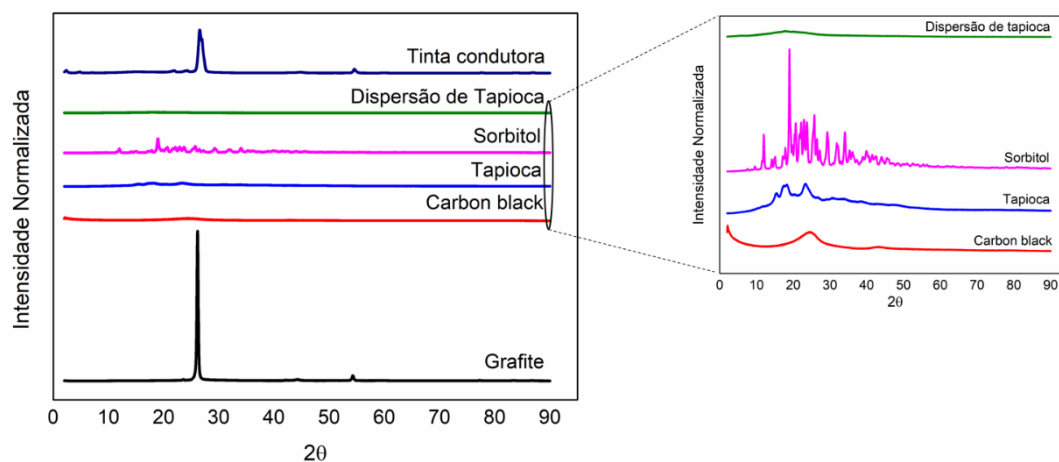


Figura 26. Padrões de difração de raios X obtidos das amostras tinta condutora (linha azul escura), dispersão de tapioca (linha verde), farinha de tapioca (linha azul), sorbitol (linha rosa), negro de fumo (linha vermelha) e grafite (linha preta)

Seguindo os estudos de caracterização, foram realizadas as análises de TGA para avaliar a degradação térmica do compósito condutor desenvolvido, sendo mostrado na Figura 27 os resultados obtidos de TGA e DTG. Iniciando pela TP, é possível observar sua curva de decomposição em relação as quebras das ligações C-C, C-H e C-O-H, mostradas no FTIR, assim como uma massa residual em 800°C igual a 14,15%. A faixa de decomposição principal pode ser observada entre 238 a 368°C, com sua degradação máxima em 312°C, sendo estes dados similares obtidos por outros trabalhos para este material <sup>90</sup>. Quando discutimos a curva de degradação sorbitol é possível observar uma maior degradabilidade comparada aos demais, que resultou numa massa residual de 2,55%. A faixa de degradação para o plastificante ocorreu entre 222°C a 275°C que envolve nas mesmas quebras de ligações ditas para a TP, presentes em seu espectro de FTIR, de modo que, esses dados corroboram com a literatura <sup>91</sup>. Para a dispersão de 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol sua curva de degradação ocorreu na faixa de 233 a 376°C, com maior taxa do processo em 314°C. Para a mesma, pode se observar uma maior degradabilidade se comparada ao biopolímero puro, tendo em 800°C uma massa residual de 8,63%, onde sua atuação como plastificante diminui o início da perda de massa e indica ser mais estável em relação a água <sup>92</sup>. A tinta condutora foi o material que apresentou menor degradação, ocorrendo o processo na faixa de 270 a 370°C resultando numa massa residual de 90,25%. Acredita-se que a presença em maior quantidade de materiais de GR e CB, dificulte a degradação do compósito, uma vez que a temperatura de quebra das ligações do GR é observada

em cerca de 900°C<sup>93</sup>. Além disso, é possível observar um aumento na temperatura de início de degradação da tinta em aproximadamente em 40°C. Isso permite concluir que o tratamento térmico não proporciona a degradação da tinta, corroborando com os resultados obtidos na análises eletroquímicas após 5 meses de produção dos eletrodos.

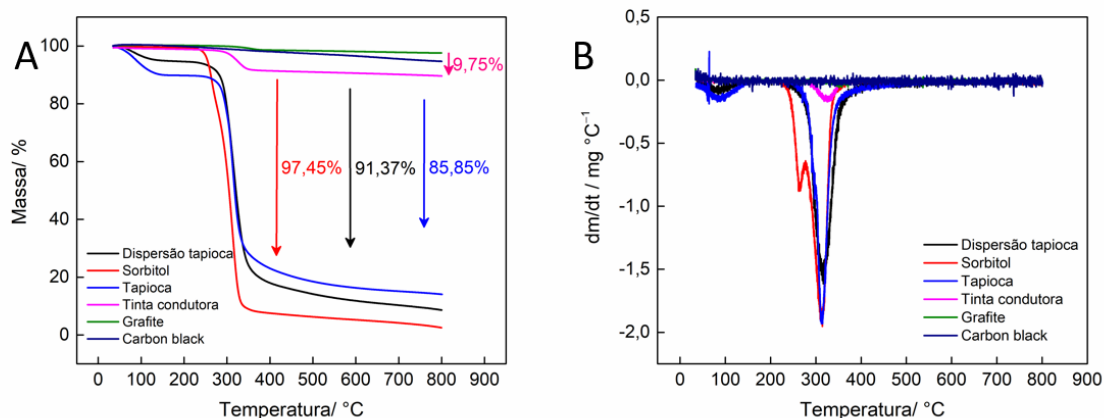


Figura 27. (A) Curvas de TGA obtidas pelos materiais dispersão de tapioca 3%(m/V) tapioca e 1%(m/m) sorbitol, sorbitol, tapioca e tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB; (B) Curvas de DTG obtidas pelos materiais dispersão de tapioca 3%(m/V) sorbitol 1%(m/m), sorbitol, tapioca e tinta condutora 35% (m/m) GR e 10% (m/m) CB

## 4.2. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos neste capítulo a viabilidade da produção de uma tinta condutora a base d'água a partir de um biopolímero como a tapioca se mostra possível, com uma formulação final de 35% (m/m) grafite, 10% (m/m) *carbon black*, 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol. De forma que, o estado em que veículo polimérico se encontra para adição na composição influi diretamente em sua obtenção, visto que através das diferentes composições estudadas das dispersões de TP, foi possível observar como interferem na viscosidade e processo de impressão dos eletrodos impressos, assim como, no processo de transferência de carga e condutividade do sensor eletroquímico. Outro ponto importante, foi o estudo referente a adição de plastificantes, que atuam auxiliando na organização das cadeias poliméricas do biopolímero, permitindo a obtenção de uma dispersão mais homogênea e consequentemente da tinta final com a presença dos materiais condutores. Por fim, a mistura de materiais condutores como grafite e *carbon black* foi necessária para se obter uma condutividade satisfatória na tinta condutora a ser formulada. Conclui-se assim, que existe a possibilidade de fabricação de uma tinta condutora mais sustentável, através da substituição de solventes orgânicos por água, desde

que se use como um aglutinante solúvel ao meio, assim como, é executável a utilização de um biopolímero biodegradável como o amido da tapioca para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

## **5. SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO DESCARTÁVEL A BASE DE TINTA CONDUTORA EM ACETATO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ÚRICO EM FLUIDOS BIOLÓGICOS**

### **5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1.1. Determinação eletroquímica de ácido úrico**

O ácido úrico é um metabólico presente nos fluidos biológicos como sangue, urina e suor no corpo humano, como sua concentração variando por idade e gênero. Sua atuação no organismo se dá principalmente como antioxidante e pode ser considerado um importante biomarcador pela variação dos seus níveis no corpo humano estarem associados a doenças com esclerose múltipla, diabetes tipo 2, gota, hiperuricemia, artrite, obesidade e doenças hepáticas, neurológicas cardiovasculares e renais. Sendo neste contexto, considerado de importante determinação nas áreas clínicas e por isso utilizado neste trabalho como prova de conceito do eletrodo eletroquímico desenvolvido.

##### **5.1.1.1. Comportamento Eletroquímico**

Buscando avaliar o comportamento eletroquímico do analíto escolhido, se realizou voltametria cíclica com solução  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ácido úrico em solução tampão salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  em  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Com os resultados obtidos, presentes na Figura 28, é possível observar um pico de oxidação em aproximadamente  $0,2\text{V}$ . Estes resultados corroboram com os apresentados no trabalho de Sakthivel e colaboradores<sup>53</sup> que, no qual é possível identificar o mecanismo de oxidação sugerido do ácido úrico para dehidrourato com a desprotonação de duas aminas.

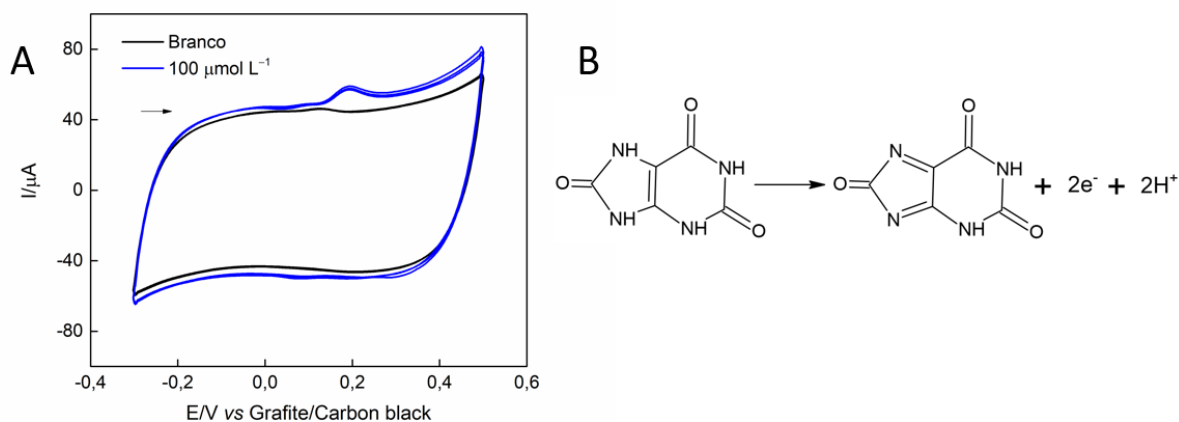


Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo impresso na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0),  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Mecanismo de oxidação do ácido úrico

#### 5.1.1.2. Comparação de técnicas pulsadas e otimização de parâmetros

Em sequência, foram realizadas as análises eletroquímicas com a técnicas voltamétricas DPV e SWV na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7), com os parâmetros pré-determinados pelo software, estando os resultados presentes na Figura 29. A partir dos mesmos, é possível observar a ocorrência dos picos de oxidação em aproximadamente em  $0,2\text{V}$ , assim como, uma melhor definição e corrente de pico para a técnica DPV, sendo este, cerca de 4,43 maior do que obtido pelo técnica de SWV. A maior corrente obtida pela técnica de DPV pode estar associada ao sistema do eletrodo apresentar uma cinética mais lenta<sup>94</sup>. Com isso, a técnica escolhida para os estudos futuros e a determinação analítica do ácido úrico foi a DPV.

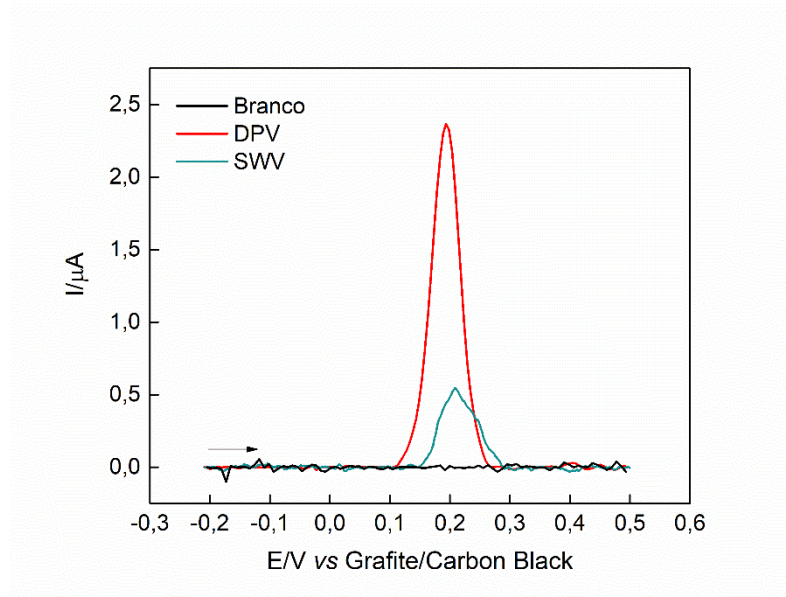


Figura 29. Voltamogramas de onda quadrada (linha azul) e de pulso diferencial (linha vermelha) obtidos com o eletrodo impresso na ausência (linha preta) e na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0); SWV,  $s = 2 \text{ mV}$ ,  $a = 20 \text{ mV}$  e  $f = 20 \text{ Hz}$ ; DPV  $s = 10 \text{ mV}$ ,  $a = 25 \text{ mV}$ , tempo de modulação ( $m$ ) = 50 ms

Com a técnica pulsada definida foram realizados estudos dos parâmetros que podem influenciar na determinação do ácido úrico, iniciando com as análises eletroquímicas com DPV variando o pH de 5 a 8 em solução em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de ácido úrico. A presença de ácido úrico em pH 7,0 foi o que apresentou maior sinal de corrente em comparação aos demais, conforme mostrado na Figura 30. Mesmo uma maior estabilidade ocorrendo m pH 8,0, se optou por continuar os estudos utilizando a solução tampão fosfato salino em pH 7,0 pela resposta de corrente anódica obtida.

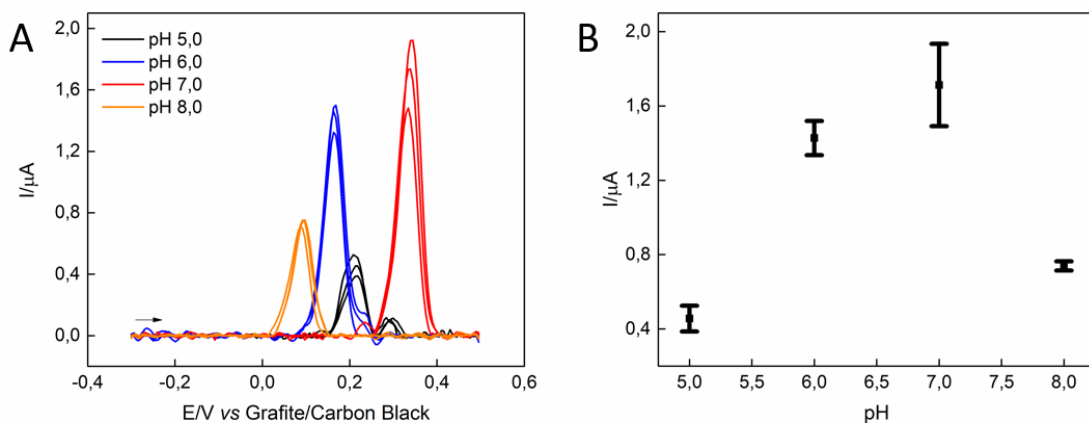


Figura 30. Estudo da influência do pH. (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de pH na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução

tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  variando pH 5,0 a 8,0,  $s = 5 \text{ mV}$ ,  $a = 25 \text{ mV}$ ,  $m = 50 \text{ ms}$  (B) Dispersão de pontos pH vs I

Além do estudo de pH, a análise do diagrama de especiação química do ácido úrico em função do pH, se torna importante para o melhor entendimento do mecanismo de oxidação que pode estar ocorrendo no sistema, assim como o porquê de a maior corrente resultante em pH 7,0. Quando analisamos o diagrama, apresentado na Figura 31, é possível observar que em pH 7,0 há a predominância da espécie hidrato de urato, com o declínio da espécie do ácido úrico não dissociado, ocasionado pela primeira dissociação do próton com um  $pK_a = 5,4$  <sup>95; 96; 97; 98</sup>. A partir do conhecimento da espécie em maior quantidade pode ser inferir que a mesma não influenciou negativamente na oxidação do ácido úrico em dehidrourato, mesmos estando em menor presença.

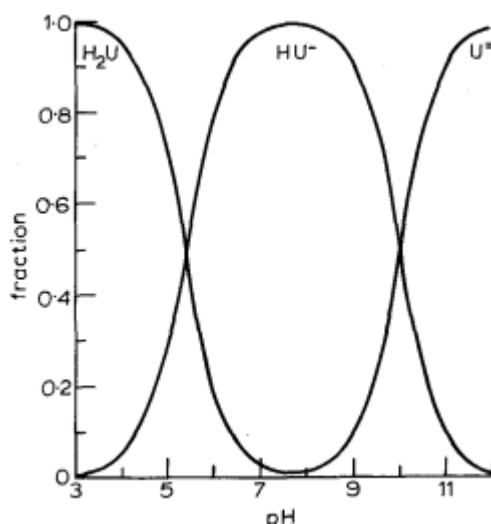


Figura 31. Proporções de ácido úrico-urates em solução a  $37^\circ\text{C}$  apresentando as diferentes espécies  $\text{H}_2\text{U}$ ,  $\text{HU}^-$  e  $\text{U}^{2-}$ . Fonte: Wilcox e KHALAF <sup>95</sup> Copyright (2024) SpringerNature

Considerando os parâmetros específicos da técnica de DPV, se efetuou o estudo de step variando os valores de 1,0 a 10mV na presença de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Este estudo foi realizado com o intuito de se avaliar o valor a ser determinado como ideal para se utilizar, levando em consideração a maior resposta de corrente, estabilidade, referentes aos desvios padrões das triplicatas e definição de pico de oxidação. Analisando os dados na Figura 32, foi escolhido a valor de 8,0 mV por apresentar uma melhor definição de pico e valores de corrente de oxidação coletados que não resultaram em um grande desvio padrão em relação aos demais.

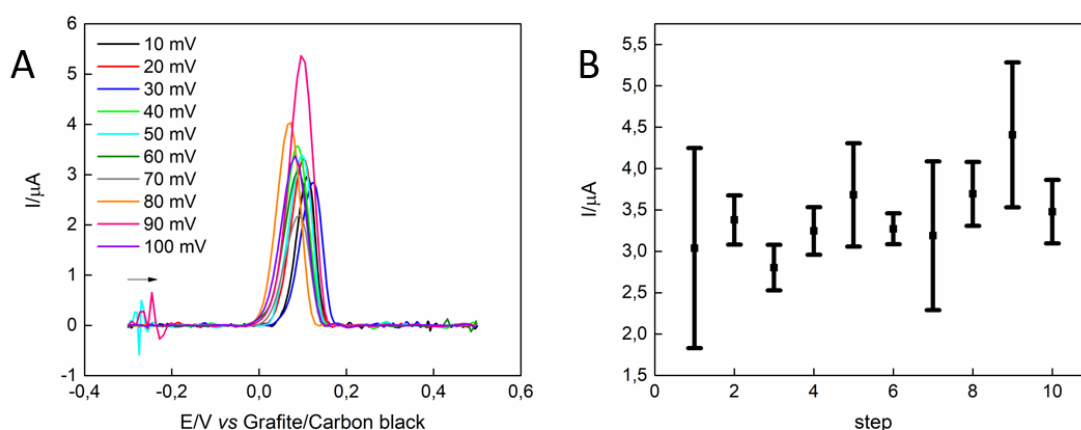


Figura 32. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando step (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de step variando de 1 a 10 mV na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0),  $a = 25 \text{ mV}$  e  $m = 50 \text{ ms}$  (B) Dispersão de pontos step vs I

Avaliando nas mesmas condições descritas no parâmetro anterior, o próximo parâmetro a ser estudado para a técnica DPV, foi referente a amplitude de aplicação de pulso, de modo que, o estudo variou os valores de 10 a 100 mV. As análises eletroquímicas foram realizadas com solução de ácido úrico na concentração de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Nos resultados obtidos neste ensaio, apresentados na Figura 33, o maior sinal de corrente foi observado na amplitude de 90 mV, com também, o maior valor de desvio padrão, sendo, este valor foi descartado. Os valores de 70 e 80 mV foram os seguintes a serem analisados para serem utilizados no desenvolvimento do trabalho por seus sinais de corrente anódica. Contudo, o valor escolhido para dar andamento na determinação do analíto foi a amplitude de 80 mV, por sua melhor definição de pico e menor desvio padrão das triplicatas.

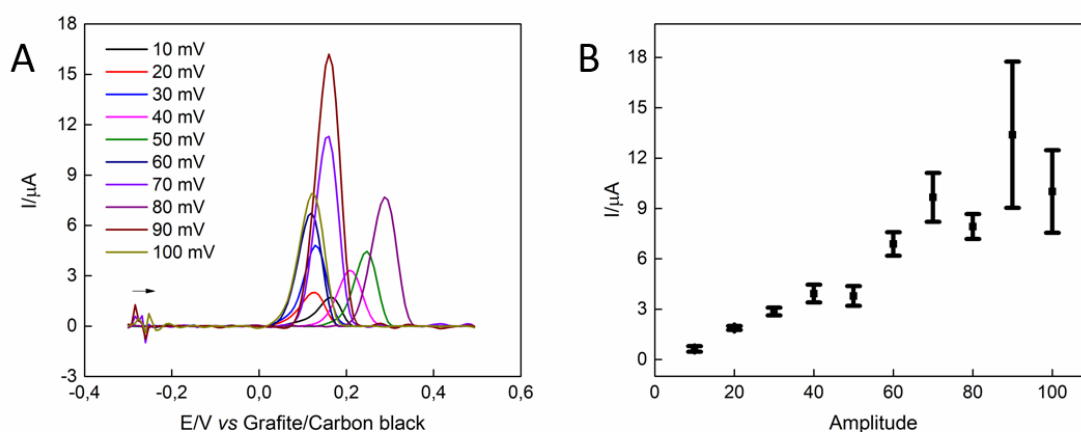


Figura 33. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando amplitude (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de amplitude variando de 10 a 100 mV na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0),  $s = 8 \text{ mV}$  e  $m = 50 \text{ ms}$ . (B) Dispersão de pontos amplitude *vs* I

O último parâmetro a ser estudado foi o tempo de modulação que consistiu na realização de voltametria de pulso diferencial, variando de 0,02 a 0,1 s, na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Através dos dados obtidos referentes as triplicatas, Figura 34, se escolheu o tempo de modulação de 0,08s, que mesmo não apresentando maior magnitude de corrente de pico, possui um baixo desvio padrão e uma melhor definição de pico em comparação com os demais. Desse modo, os parâmetros, químico e específicos de técnica, foram avaliados, estando descritos na Tabela 2.

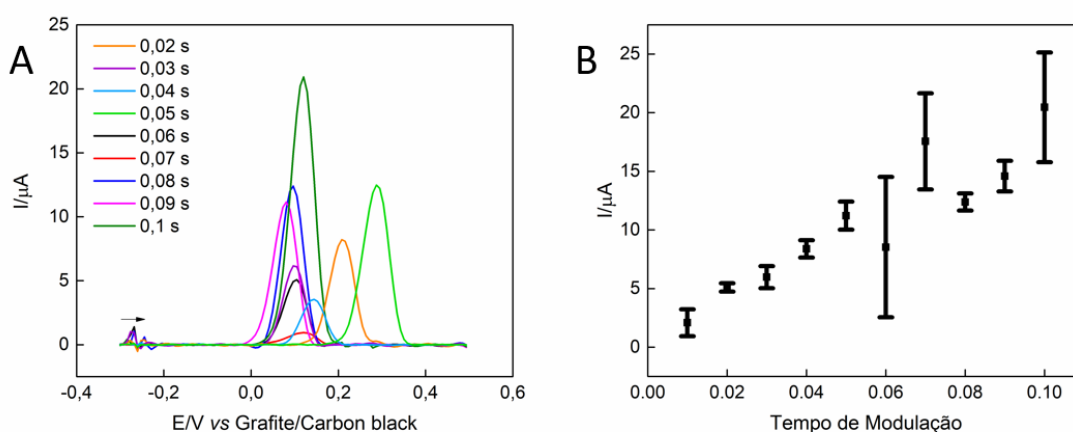


Figura 34. Estudo de parâmetros específicos da técnica variando tempo de modulação (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso para estudo de tempo de modulação variando de 0,02 a 0,1 s na presença de ácido úrico  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0),  $s = 8 \text{ mV}$ ,  $a = 80 \text{ mV}$ . (B) Dispersão de pontos tempo de modulação *vs* I

Tabela 3. Valores dos parâmetros utilizados na técnica DPV

<b>Otimização de Parâmetros</b>		
Parâmetros	Valores estudados	Valores escolhidos
pH	5,0 a 8,0	7,0
Step	1,0 a 10 mV	8,0 mV
Amplitude	10 a 100 mV	80 mV
Tempo de modulação	0,02 a 0,1s	0,08s

### 5.1.1.3. Curva Analítica

Após análises do comportamento eletroquímico do analíto e da otimização dos parâmetros foi possível realizar a construção de uma curva analítica na presença de ácido úrico, variando a concentração de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 7,0. Como apresentado na Figura 35, a curva mostrou uma linearidade na faixa estudada, se obtendo uma equação da reta a partir da relação diretamente proporcional de concentração e corrente, sendo igual a  $I_p(\text{A}) = 0,1264 \times C_{(\text{ácido úrico})} (\text{mol L}^{-1}) - 1,92 \times 10^{-7}$ , com  $R^2 = 0,999$ . O limite de detecção foi calculado a partir da fórmula  $3 \times$  o desvio padrão do branco dividido pela inclinação da reta da curva analítica, sendo de 0,34  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Em sequência, o estudo de reprodutibilidade na presença de ácido úrico a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , em tampão fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 7,0, de modo, que se obteve um RSD = 8,99 com  $n = 4$ . O estudo de repetibilidade não foi realizado, uma vez que, o sensor impresso apresentou uma considerável queda na magnitude de pico de oxidação para o analíto após a realização da primeira análise.

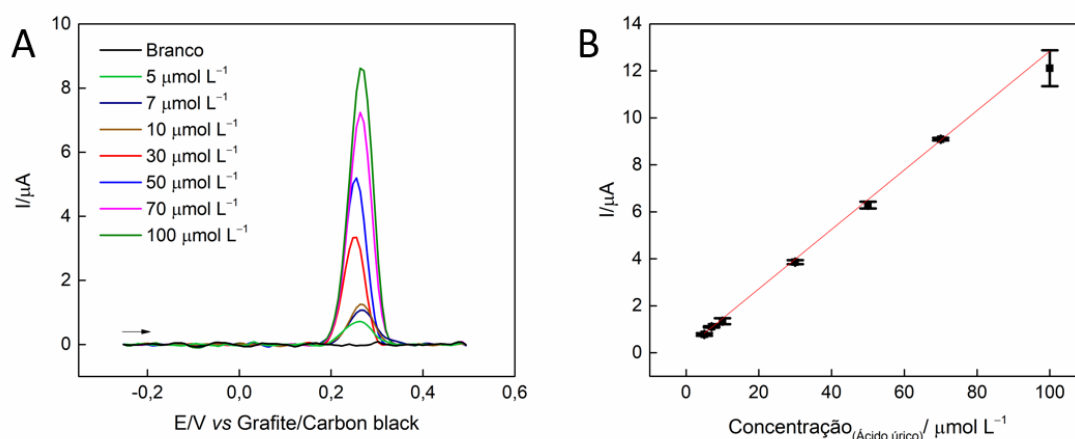


Figura 35. (A) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) obtidos com o eletrodo impresso na presença de ácido úrico variando a concentração de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH = 7,0),  $s = 8$  mV,  $a = 25$  mV e  $m = 50$  ms. (B) Dispersão de pontos C vs I

#### 5.1.1.4. Amostras de ácido úrico por adição e recuperação em fluidos biológicos

Com a finalidade de avaliar o desempenho do dispositivo eletroquímico para a determinação de ácido úrico, foram então realizadas análises em amostras de urina sintética e soro de sangue humano. As análises foram realizadas pelo método de adição e recuperação, dentro da faixa linear da curva analítica, utilizando a técnica DPV com os valores otimizados, sendo apresentados na Tabela 3, de modo que, foram recuperados valores entre 86,91% a 109,3% para as amostras de urina sintética e para as de soro de sangue humano entre 94,71% a 112,1%. Com isso, o sensor coletou resultados analiticamente satisfatórios para a detecção de ácido úrico para amostras clínicas.

Tabela 4. Determinação de ácido úrico em amostras de urina sintética e soro de sangue humano

Amostra	Adicionado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Porcentagem (%)
<b>Urina sintética</b>			
1	5,00	5,46 $\pm$ 0,09	109
2	7,00	6,1 $\pm$ 0,1	86,9
3	30,0	30,9 $\pm$ 0,5	103
4	50,0	46,3 $\pm$ 0,2	92,8
5	70,0	67,5 $\pm$ 0,8	96,5
6	100	95,9 $\pm$ 0,2	95,9

<b>Soro de sangue humano masculino Tipo AB</b>			
<b>1</b>	7,00	$6,7 \pm 0,2$	96,4
<b>2</b>	10,0	$11,2 \pm 0,2$	112
<b>3</b>	50,0	$48,3 \pm 0,5$	96,6
<b>4</b>	70,0	$66,3 \pm 0,2$	94,7

### 5.1.1.5. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura

A determinação de ácido úrico em amostras biológicas é de grande interesse clínico, de modo que, a busca por sensores eletroquímicos na literatura pode ser facilmente realizada. Na Tabela 4 é possível observar trabalhos coletados em que realizaram a detecção do analito por meio de dispositivos eletroquímicos como no trabalho de Kanyong e colaboradores<sup>99</sup> que modificaram um eletrodo impresso com óxido de grafeno reduzido e realizam a determinação de ácido úrico por DPV, com uma ampla faixa de concentração e baixo LOD, quando comparado aos demais. Tanto Jirakunakorn e colaboradores<sup>100</sup> e Cruz e colaboradores<sup>101</sup> desenvolveram um biossensor para ácido úrico com modificação de eletrodos impressos com azul da Prússia e a enzima uricase, com a diferença entre eles, que primeiro utilizou um criogel de grafeno e quitosana e o segundo, o poli(ácido 4-aminossalicílico). Ambos apresentaram uma boa faixa de concentração e maiores LODs dentre os demais. Já sensor desenvolvido por Fanjul-Bolado e colaboradores<sup>102</sup> detectou ácido úrico por meio de um eletrodo impresso modificado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes, obtendo um faixa linear, muito próxima a alcançada no presente trabalho. Se embasando na comparação dos trabalhos apresentados, o dispositivo eletroquímico descartável confeccionado nesta qualificação apresentou uma satisfatória faixa linear de detecção e LOD, para o composto proposto. Assim, podemos destacar a não utilização de nenhum tipo de modificação sobre a superfície do eletrodo, além de ser um dispositivo mais econômico neste ponto de vista e sustentável.

Tabela 5. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura para ácido úrico

<b>Sensores</b>	<b>Técnica de eletroquímica</b>	<b>Faixa de detecção (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Literatura</b>
<b>Uricase/Chi-Gr cry/PB/SPCE<sup>1</sup></b>	Amperometria	2,5 a 400	2,5	100
<b>rGO-SPCE<sup>2</sup></b>	DPV	10 a 3000	0,35	99

<b>Poly(4- ASA)- PB-SPE</b> <sup>3</sup>	Amperometria	10 a 200	3,0	101
<b>Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) SPE</b> 4	LSV	1 a 100	0,86	102
<b>Gr-CB/TP</b>	DPV	5 a 100	0,34	Este trabalho

1 biossensor a partir de eletrodo impresso modificado com azul da Prússia e modificado com compósito criogel de grafeno e quitosana

2 eletrodo impresso de carbono (SPCE) modificado quimicamente com oxido de grafeno reduzido (rGO)

3 eletrodo impresso modificado com azul da Prússia/poli(4-ácido aminosalicílico) e uricase

4 eletrodo impresso modificado com nanotubos de carbono de múltiplas paredes

## 5.2. CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos nesta secção é possível concluir que é viável confeccionar um eletrodo impresso descartável com a tinta à base d'água desenvolvida no capítulo anterior, de forma relativamente fácil, rápida e reproduzível. O dispositivo eletroquímico apresentou resultados analíticos satisfatórios para ser empregado na determinação eletroquímica do ácido úrico. Isto com base em sua faixa linear de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  obtida pela curva analítica, com um LOD = 0,34  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e uma sensibilidade de 0,12  $\mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$ , sendo considerado reproduzível com RSD = 8,99 (n = 4). Além disso, o dispositivo eletroquímico foi aplicado para a detecção de ácido úrico em amostras de urina sintética e soro de sangue humano fortificadas, das quais, os valores de recuperação situaram entre 86,91 e 112,1%. Por sim, o sensor impresso descartável pode ser considerado de relativo baixo custo, feito a partir de uma nova tinta condutora, sustentável e com aplicação analítica eficiente para o analíto proposto.

## **6. BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO CONFECCIONADO A PARTIR DE TINTA CONDUTORA A BASE D'ÁGUA COM ENZIMA PEROXIDASE PROVENIENTE DE FIBRA DE COCO PARA A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

### **6.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **6.1.1. Determinação eletroquímica de peróxido de hidrogênio**

Seguindo como base trabalho desenvolvido por Kozan e colaboradores <sup>69</sup> se realizou a obtenção da FC a partir do coco verde in natura. Com isso, a primeira composição da tinta a ser testada foi com adição de 5% (m/m) FC em pó. A tinta proveniente desta composição apresentou um aspecto mais granuloso, sendo visualmente perceptível a incorporação das fibras. Com o aumento da granulometria da tinta, o processo de serigrafia sobre o eletrodo de trabalho do sensor impresso descartável não ocorreu de forma uniforme, uma vez que, alguns poros da malha delimitadora foram obstruídos. O dispositivo eletroquímico foi submetido a secagem por 12 horas, e após a delimitação da área da gota, foram realizadas voltametrias cíclicas a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,4, das quais, apresentaram a influência de interferentes na solução em ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Posteriormente, um dispositivo com 4% (m/m) de FC foi confeccionado e as análises eletroquímicas foram realizadas nas mesmas condições descritas anteriormente. Na Figura 36, é possível observar os resultados obtidos, não identificando um pico para o analíto proposto, mais a evolução de oxigênio, proveniente da oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em potenciais mais positivos com o aumento da concentração <sup>69</sup>, conforme o mecanismo apresentado na Figura 36(B).

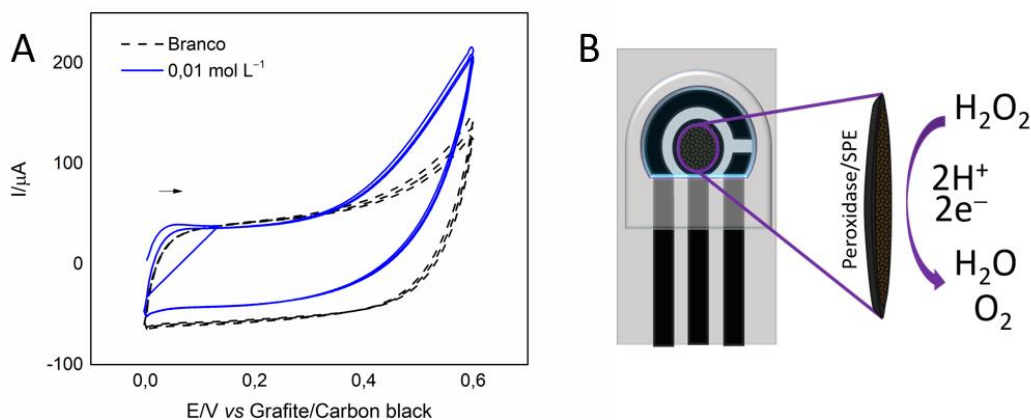


Figura 36. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensor com 4% (m/m) de fibra de coco na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4)  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ . (B) Mecanismo de oxidação  $\text{H}_2\text{O}_2$

Visando aumentar a sensibilidade do biossensor e estipular uma composição limitante que tornaria o processo de impressão possível sem obstrução dos poros da tela, uma nova composição foi estudada, aumentando a quantidade de FC para 10% (m/m). A tinta obtida apresentou um aspecto muito próximo ao de uma pasta, mas ainda assim foi possível realizar a impressão utilizando a tela, porém como anteriormente, houve uma maior obstrução dos poros da malha e a impressão não ocorreu de maneira uniforme. Com os biossensores resultantes, foram realizados ensaios com voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4). Com os resultados obtidos, foi possível observar o perfil resistivo do biossensor, de modo que, o aumento das fibras de coco na tinta resultou no impedimento da passagem dos elétrons.

A partir disso, novas composições foram confeccionadas com as proporções de 2 a 4% (m/m) de FC, onde a melhor composição no processo de impressão foi a tinta com 2% (m/m) de fibra de coco, da qual, não resultou no entupimento dos poros da tela. Sendo que, a proporção de 1% (m/m) de FC, não foi testada devido o intuito de maior sensibilidade para o dispositivo. Com os biossensores fabricados, foram realizadas análises com voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4). Por meio dos resultados obtidos, presentes na Figura 37, se observou uma maior mudança de comportamento eletroquímico para o biossensor com composição de 2% (m/m) FC, sendo que, mesmo com a estimativa de maior atividade enzimática, com o aumento da quantidade de fibra de coco, outros componentes presentes na mesma, como celulose, podem influenciar no impedimento da transferência de carga e da observação da atividade enzimática<sup>10</sup>. De maneira,

que os ensaios posteriores focos na determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram realizados mantendo a proporção de 2% (m/m) FC na tinta condutora.

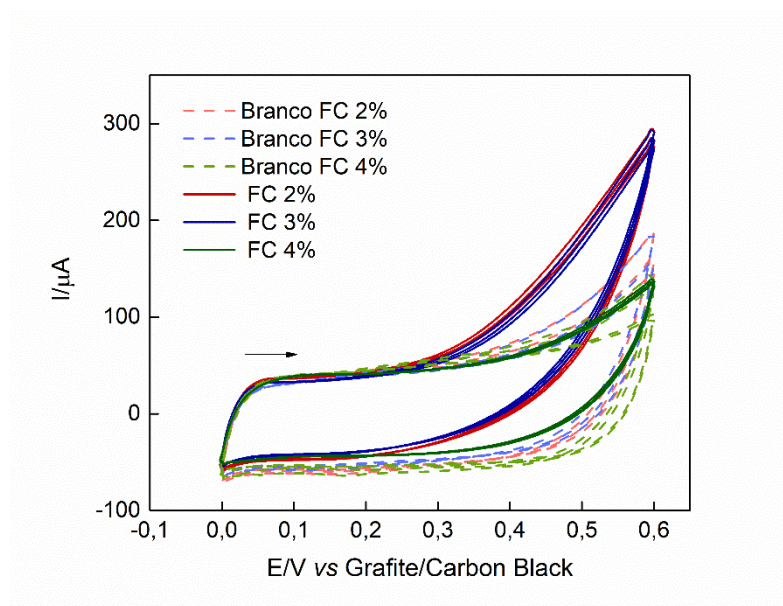


Figura 37. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensores com 2 a 4% (m/m) de fibra de coco na presença de na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4)  $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$

#### 6.1.1.1. Comportamento eletroquímico: Comparação entre SPE e Biossensor

Com o intuito de comprovar que a alteração do comportamento eletroquímico observado se refere a atividade enzimática da peroxidase presente na FC, ensaios eletroquímicos foram realizado comparando o biossensor produzido com tinta condutora com 2% (m/m) de FC e somente o SPE com a deposição de mais uma camada de tinta condutora sem FC. As análises foram realizadas por voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,4). Conforme os dados apresentados na Figura 38, a mudança no sinal de corrente é mais significativa no biossensor com a presença de 2% (m/m) de FC, mostrando uma maior evolução de oxigênio, do que somente o SPE não enzimático, podendo se assim, atribuir essa diferença a atividade enzimática de peroxidase presente na fibra de coco.

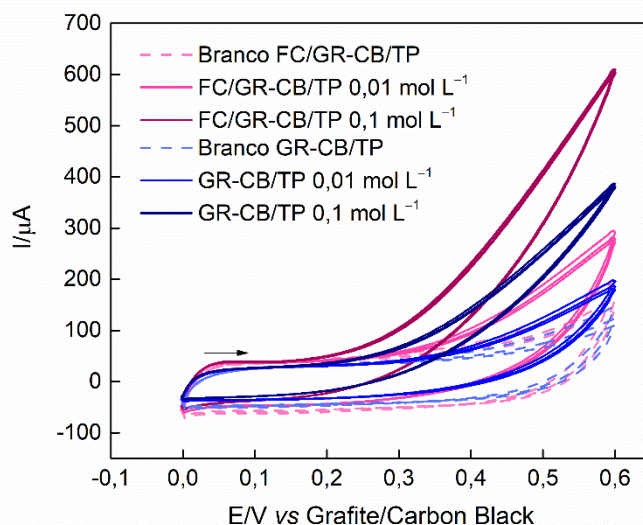


Figura 38. Voltamogramas cíclicos obtidos com o biossensor com 2 % (m/m) de fibra de coco e com SPE nova camada de tinta condutora, na presença de na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,01 a 1 mol  $\text{L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,4)  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$

#### 6.1.1.2. Curva Analítica

Após a definição da composição de FC na tinta, foram realizadas análises com voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  variando a concentração de 2,3 a 11,4 mmol  $\text{L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salino 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,4) para a construção de uma curva analítica, conforme apresentado na Figura 39. Se estabeleceu um potencial fixo de 0,55V para a coleta das correntes anódicas referente a evolução de oxigênio, o que tornou possível observar uma linearidade da faixa de concentração estuda e um equação da reta igual a  $I_{pa} = 0,00776 \pm 1,85 \times 10^{-4} \times C_{(\text{H}_2\text{O}_2)} (\text{mol L}^{-1}) \times 1,32 \times 10^{-6}$ , com LOD calculado a partir da formula  $3 \times$  o desvio padrão do branco dividido pela inclinação da reta da curva analítica, sendo igual a 0,6 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Os ensaios com a finalidade de avaliar a repetibilidade e reprodutibilidade do dispositivo foram realizadas utilizando voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 5,7 mmol  $\text{L}^{-1}$  em solução tampão fosfato salina 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,4), se obtendo, respectivamente,  $\text{RSD} = 3,54\%$  ( $n = 3$ ) e  $\text{RSD} = 1,53\%$  ( $n = 3$ ).

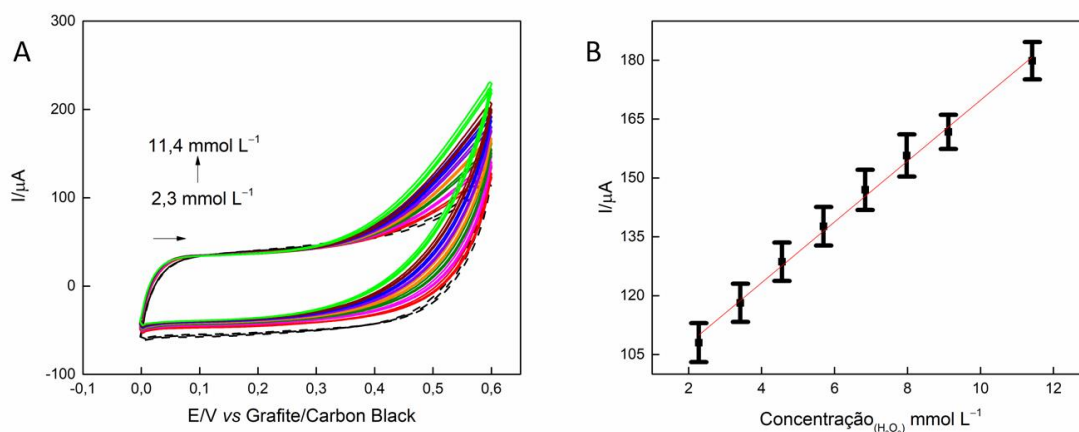


Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo impresso na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando a concentração de 2,3 a 11,4 mmol L<sup>-1</sup> em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH = 7,4,  $\nu = 25 \text{ mVs}^{-1}$ , com coleta das correntes anódicas em 0,55 V. (B) Dispersão de pontos C vs I

### 6.1.1.3. Amostras de peróxido de hidrogênio por adição e recuperação em produtos farmacêuticos

Após a construção da curva analítica buscou-se avaliar o desempenho do biossensor eletroquímico em amostras farmacêuticas de água oxigenada volume 20, para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizando a técnica de voltametria cíclica a  $25 \text{ mV s}^{-1}$  em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,4. Na Tabela 5 são mostrados os valores recuperados nas amostras, por meio de adição e recuperação, estando entre 90,33 a 106,9%. Desse modo, a coleta de resultados do biossensor desenvolvido se apresentou de forma satisfatória para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para amostras farmacêuticas.

Tabela 6. Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras farmacêuticas

Amostra	Adicionado (mmol L <sup>-1</sup> )	Recuperado (mmol L <sup>-1</sup> )	Porcentagem (%)
<b>Água oxigenada – Volume 20</b>			
1	5,0	4,5 ± 0,01	90,33
2	5,0	5,3 ± 0,005	106,9

### 6.1.1.4. Comparação com outros dispositivos encontrados na literatura

Na literatura outros dispositivos podem ser encontrados para a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes amostras, apresentados na Tabela 6. O biossensor desenvolvido por Maksuk e colaboradores<sup>103</sup> consiste em um sensor amperométrico não enzimático baseado na

modificação de poros de ouro sobre um eletrodo impresso, sendo o que apresentou maior faixa linear de oxidação na determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e menor LOD. Dentre as comparações encontradas na literatura temos apresentados sensores que realizaram a modificação da superfície de um GCE. Como o biossensor desenvolvido por Devaraj e colaboradores <sup>104</sup> possui uma menor faixa linear de quantificação e maior LOD para a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na redução mesmo utilizando a peroxidase presente na raiz-forte em um nanocomposito de quitosana, oxido de grafeno e ouro. Outros trabalhos também realizaram a modificação de nanopartículas metálicas para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como Bian e colaboradores <sup>105</sup> e Guler e colaboradores <sup>106</sup>, que desenvolveram dispositivos com microesferas de platina e polipirrol e nanopartículas bimetalicas de paládio e prata funcionalizadas com oxido de grafeno reduzido, respectivamente. Como visto, todos os trabalhos presentes na tabela realizaram a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pela técnica de amperometria, sendo que, até a presente etapa de desenvolvimento desse trabalho somente foram realizados os estudos em relação a voltametria cíclica, apresentando um LOD considerado alto para o emprego do dispositivo. Além disso, somente um dispositivo citado se encontra numa faixa de determinação em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , evidenciando uma quantidade de sensores eletroquímicos na literatura em faixas de concentração próximas a estudado neste trabalho.

Tabela 7. Comparação com outros sensores encontrados na literatura para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

<b>Sensores</b>	<b>Deteção</b>	<b>Técnica eletroquímica</b>	<b>Faixa linear</b>	<b>LOD</b>	<b>Literatura</b>
<b>AuSPE eletrodo</b> <b>1</b>	Oxidação	Amperometria	10 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,37 $\mu\text{mol L}^{-1}$	<sup>103</sup>
<b>Pt/PPy/GC</b> <b>elétrodo</b> <sup>2</sup>	Redução	Amperometria	1,0 a 8,0 mmol $\text{L}^{-1}$	1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$	<sup>105</sup>
<b>HRP/Au/ERGO-</b> <b>CHIT/GCE</b> <b>eletrodo</b> <sup>3</sup>	Redução	Amperometria	0,01 a 6,31 mmol $\text{L}^{-1}$	4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	<sup>104</sup>

<b>Nf/Pd@Ag/rGO-NH<sub>2</sub>/GC eletrodo <sup>4</sup></b>	Redução	Amperometria	0,002 a	0,7	106	
			19,5	μmol		
			mmol	L <sup>-1</sup>		
			L <sup>-1</sup>			
<b>FC-GR-CB/TP</b>	Oxidação	CV	2,3 a	0,6	<b>Este trabalho</b>	
			11,4	mmol		
			mmol	L <sup>-1</sup>		
			L <sup>-1</sup>			

1 eletrodo impresso modificado com ouro poroso

2 biossensor eletroquímico com microesferas híbridas de polipirrol/Pt

3 biossensor eletroquímico com peroxidase de raiz forte imobilizada em nanocompósito de óxido de grafeno, quitosana e ouro

4 Eletrodo de carbono vítreo modificado com oxido de grafeno reduzido funcionalizado e nanopartículas bimetálicas de Pd@Ag

## 6.2. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste capítulo se conclui que o biossensor proposto tem potencialidade de ser desenvolvido a partir da utilização da peroxidase presente na fibra de coco verde. A obtenção da peroxidase presente na fibra de coco se mostrou ser de relativo baixo custo, pelo coco verde ser um produto natural de fácil comercialização e aquisição, do qual, processo consiste em etapas de simples operação, sem necessidade de equipamentos específicos. Assim, a incorporação da fibra de coco a tinta condutora a base d'água desenvolvida trabalho se mostrou possível, assim como sua impressão sobre o eletrodo impresso descartável fabricado anteriormente, através da técnica de serigrafia. Com isso, o biossensor pode ser empregado na determinação eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo uma curva analítica com faixa linear de 2,3 a 11,4 mmol L<sup>-1</sup> e LOD de 0,6 mmol L<sup>-1</sup>, apresentando uma repetibilidade e reprodutibilidade igual a RSD = 3,54 (n = 3) e RSD = 1,53 (n = 3), respectivamente. O dispositivo eletroquímico também pode ser considerado hábil a ser aplicado para a detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em amostras farmacêuticas de água oxigenada volume 20 a partir dos valores recuperados de 90,33 e 106,9%. Com isso, se conclui a possibilidade do desenvolvimento de um biossensor eletroquímico a partir de materiais naturais mais sustentáveis, como o biopolímero amido, vindo da tapioca, e a utilização da água como solvente para a tinta condutora. Bem como, a redução do custo do dispositivo pelo relativo baixo custo de todos os componentes envolvidos, principalmente da fonte de reconhecimento biológico utilizado, sendo a fibra de coco que contem a presença da enzima peroxidase.

## **7. CONCLUSÕES GERAIS**

Com base nos resultados apresentados em todos os capítulos desta dissertação, pode se concluir a viabilidade da produção de tinta condutora sustentável a base d'água, utilizando a TP, com fonte de amido, com a combinação dos materiais condutores de GR e CB. Com isso, foi possível obter uma tinta condutora com composição de 35% (m/m) GR, 10% (m/m) CB, 3% (m/V) TP e 1% (m/m) sorbitol. Assim como, a aplicação desta tinta para a produção de eletrodos impresso serigrafados sobre um substrato de acetato e o emprego dos mesmos na determinação eletroquímica de ácido úrico com uma faixa linear de 5,0 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um LOD = 0,34  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em amostras fortificadas de fluidos biológicos de maneira analiticamente satisfatória e reproduzível. Por fim, se mostrou possível a modificação da tinta condutora desenvolvida com a fibra de coco verde contendo a enzima peroxidase, para a confecção de um biossensor eletroquímico para a determinação de peróxido de hidrogênio numa faixa analítica de 2,3 a 11,4  $\text{mmol L}^{-1}$  e LOD de 0,6  $\text{mmol L}^{-1}$  podendo ser aplicado em amostras farmacêuticas de água oxigenada com boa eficiência. Por fim, com os resultados apresentados nesta dissertação pode se concluir que é possível o desenvolvimento de compósitos e sensores eletroquímicos mais sustentáveis e ambientalmente corretos com relativo baixo custo, fácil produção e reproduzíveis em grandes quantidades.

## **8. PERSPECTIVAS**

Como perspectivas para este trabalho, espera-se a conclusão da escrita do artigo científico, bem como a publicação em periódico científico da área. Além disso, pretende-se realizar a divulgação dos resultados obtidos através da participação em eventos acadêmicos da área.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> AMARAL, E. M. et al. Sensores Eletroquímicos e Biossensores: Seus Princípios Básicos de Funcionamento e Algumas Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 15, 2023.
- <sup>2</sup> ATAIDE, V. N. D. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos de carbono visando à detecção de furosemida em amostras farmacêuticas e clínicas**. 2018. (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo
- <sup>3</sup> KIMMEL, D. W. et al. Electrochemical sensors and biosensors. **Analytical chemistry**, v. 84, n. 2, p. 685-707, 2012. ISSN 0003-2700.
- <sup>4</sup> CAMARGO, J. R. et al. Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors. **Microchemical Journal**, v. 164, p. 105998, 2021. ISSN 0026-265X.
- <sup>5</sup> SILVA, R. M. et al. Carbon nanomaterials-based screen-printed electrodes for sensing applications. **Biosensors**, v. 13, n. 4, p. 453, 2023. ISSN 2079-6374.
- <sup>6</sup> HAYAT, A.; MARTY, J. L. Disposable screen printed electrochemical sensors: Tools for environmental monitoring. **Sensors**, v. 14, n. 6, p. 10432-10453, 2014.
- <sup>7</sup> FERRARI, A. G.-M.; ROWLEY-NEALE, S. J.; BANKS, C. E. Screen-printed electrodes: Transitioning the laboratory in-to-the field. **Talanta Open**, v. 3, p. 100032, 2021. ISSN 2666-8319.
- <sup>8</sup> ANDREOTTI, I. A. D. A. **Desenvolvimento de sensores impressos e descartáveis para a detecção de compostos de importância ambiental e biológica**. 2019. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de São Carlos
- <sup>9</sup> THIYAGARAJAN, N. et al. Disposable electrochemical sensors: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 38, p. 86-90, 2014. ISSN 1388-2481.
- <sup>10</sup> SINGH, A. et al. Recent advances in electrochemical biosensors: Applications, challenges, and future scope. **Biosensors**, v. 11, n. 9, p. 336, 2021. ISSN 2079-6374.
- <sup>11</sup> SURESH, R. R. et al. Fabrication of screen-printed electrodes: opportunities and challenges. **Journal of Materials Science**, v. 56, p. 8951-9006, 2021. ISSN 0022-2461.
- <sup>12</sup> TALEAT, Z.; KHOSHROO, A.; MAZLOUM-ARDAKANI, M. Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008–2013). **Microchimica Acta**, v. 181, n. 9-10, p. 865-891, 2014. ISSN 0026-3672.

- 13 ZHANG, Y. et al. Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. **Journal of energy chemistry**, v. 63, p. 498-513, 2021. ISSN 2095-4956.
- 14 HUEBNER\*, G. Comparing inkjet with other printing processes and mainly screen printing. **Handbook of Industrial Inkjet Printing: A Full System Approach**, p. 7-22, 2017.
- 15 PHILLIPS, C. et al. The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9520-9530, 2017. ISSN 0022-2461.
- 16 PEKAROVICOVA, A.; FLEMING, P. D. **Innovations in ink on paper technology to improve printability**. Pira International, 2005. ISBN 185802515X.
- 17 SILVA, M. J. Preparação e caracterização elétrica do compósito de Poliuretano/Negro de Fumo. 2009. 101f. 2009.
- 18 HTWE, Y.; MARIATTI, M. Surfactant-assisted water-based graphene conductive inks for flexible electronic applications. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 125, p. 402-412, 2021. ISSN 1876-1070.
- 19 KOUTSIUKIS, A.; BELESSI, V.; GEORGAKILAS, V. Solid phase functionalization of MWNTs: An eco-friendly approach for carbon-based conductive inks. **Green Chemistry**, v. 23, n. 15, p. 5442-5448, 2021.
- 20 MARTINEZ-CRESPIERA, S. et al. Use of Nanocellulose to Produce Water-Based Conductive Inks with Ag NPs for Printed Electronics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 6, p. 2946, 2022. ISSN 1422-0067.
- 21 JIA, L.-C. et al. Water-based conductive ink for highly efficient electromagnetic interference shielding coating. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123368, 2020. ISSN 1385-8947.
- 22 CAMARGO, J. R. et al. Novel eco-friendly water-based conductive ink for the preparation of disposable screen-printed electrodes for sensing and biosensing applications. **Electrochimica Acta**, v. 409, p. 139968, 2022. ISSN 0013-4686.
- 23 ZAPPI, D. et al. Innovative eco-friendly conductive ink based on carbonized lignin for the production of flexible and stretchable bio-sensors. **Nanomaterials**, v. 11, n. 12, p. 3428, 2021. ISSN 2079-4991.

- 24 GHOLAMALIZADEH, N. et al. Stencil printing of a highly conductive graphene ink toward flexible electrochemical biosensors for glucose monitoring. **Progress in Organic Coatings**, v. 172, p. 107083, 2022. ISSN 0300-9440.
- 25 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. 111310, 2019. ISSN 0956-5663.
- 26 DE ARAUJO ANDREOTTI, I. 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. ISSN 1572-6657.
- 27 WAHYUNI, W. T. et al. A simple approach to fabricate a screen-printed electrode and its application for uric acid detection. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 16, n. 2, p. 210221, 2021. ISSN 1452-3981.
- 28 REZAEI, A.; KAMALI, B.; KAMALI, A. R. Correlation between morphological, structural and electrical properties of graphite and exfoliated graphene nanostructures. **Measurement**, v. 150, p. 107087, 2020. ISSN 0263-2241.
- 29 CHUNG, D. D. L. Review graphite. **Journal of materials science**, v. 37, p. 1475-1489, 2002. ISSN 0022-2461.
- 30 CHEHREH CHELGANI, S. et al. A review of graphite beneficiation techniques. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, n. 1, p. 58-68, 2016. ISSN 0882-7508.
- 31 MARINHO, B. et al. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder technology**, v. 221, p. 351-358, 2012. ISSN 0032-5910.
- 32 CELZARD, A. et al. Electrical conductivity of carbonaceous powders. **Carbon**, v. 40, n. 15, p. 2801-2815, 2002. ISSN 0008-6223.
- 33 SILVA, T. A. et al. Electrochemical biosensors based on nanostructured carbon black: A review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, n. 1, p. 4571614, 2017. ISSN 1687-4129.
- 34 PANTEA, D. et al. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1-4, p. 181-193, 2003. ISSN 0169-4332.

- 35 BACCARIN, M. et al. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/carbon black/chitosan composite for the simultaneous determination of dopamine and paracetamol concentrations in urine samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 436-443, 2017. ISSN 1572-6657.
- 36 HINDERMANN-BISCHOFF, M.; EHRBURGER-DOLLE, F. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites: Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 375-382, 2001. ISSN 0008-6223.
- 37 DEROCO, P. B. et al. Carbon black supported Au–Pd core-shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 535-542, 2018. ISSN 0925-4005.
- 38 DEROCO, P. B.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. A new and simple method for the simultaneous determination of amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor. **Talanta**, v. 179, p. 115-123, 2018. ISSN 0039-9140.
- 39 AYDIN, E. B.; AYDIN, M.; SEZGINTÜRK, M. K. Electrochemical immunosensor based on chitosan/conductive carbon black composite modified disposable ITO electrode: An analytical platform for p53 detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 121, p. 80-89, 2018. ISSN 0956-5663.
- 40 DE FREITAS, R. C. et al. Pd and Ag Binary Nanoparticles Supported on Carbon Black and Tapioca for Nitrite Electrochemical Detection. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 11, p. 117518, 2021. ISSN 1945-7111.
- 41 ORZARI, L. O. et al. Lab-made disposable screen-printed electrochemical sensors and immunosensors modified with Pd nanoparticles for Parkinson's disease diagnostics. **Microchimica Acta**, v. 191, n. 1, p. 76, 2024. ISSN 0026-3672.
- 42 DE OLIVEIRA CÂNDIDO, T. C.; PEREIRA, A. C.; DA SILVA, D. N. Development and characterization of conductive ink composed of graphite and carbon black for application in printed electrodes. **Analytica**, v. 4, n. 4, p. 513-526, 2023. ISSN 2673-4532.
- 43 DE OLIVEIRA, S. P. et al. Electrochemical Determination of Catechol Using a Disposable Printed Electrode with Conductive Ink Based on Graphite and Carbon Black. **Analytica**, v. 5, n. 2, p. 250-262, 2024. ISSN 2673-4532.
- 44 HAPUARACHCHI, S. N. et al. Mechanically robust tapioca starch composite binder with improved ionic conductivity for sustainable lithium-ion batteries. **ACS Sustainable Chemistry Engineering**, v. 8, n. 26, p. 9857-9865, 2020. ISSN 2168-0485.

- 45 JAVADIAN, N.; MOHAMMADI NAFCHI, A.; BOLANDI, M. The effects of dual modification on functional, microstructural, and thermal properties of tapioca starch. **Food Science Nutrition**, v. 9, n. 10, p. 5467-5476, 2021. ISSN 2048-7177.
- 46 MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010. ISSN 1676-546X.
- 47 COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527-1534, 2009. ISSN 0268-005X.
- 48 VICENTINI, F. C. et al. Starch-based electrochemical sensors and biosensors: a review. **Biomedical Materials & Devices**, v. 1, n. 1, p. 319-338, 2023. ISSN 2731-4812.
- 49 PLAUSINAITIS, D. et al. Evaluation of electrochemical quartz crystal microbalance based sensor modified by uric acid-imprinted polypyrrole. **Talanta**, v. 220, p. 121414, 2020. ISSN 0039-9140.
- 50 SHA, R.; VISHNU, N.; BADHULIKA, S. MoS<sub>2</sub> based ultra-low-cost, flexible, non-enzymatic and non-invasive electrochemical sensor for highly selective detection of uric acid in human urine samples. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 279, p. 53-60, 2019. ISSN 0925-4005.
- 51 WANG, J. et al. Dopamine and uric acid electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with cubic Pd and reduced graphene oxide nanocomposite. **Journal of colloid interface science**, v. 497, p. 172-180, 2017. ISSN 0021-9797.
- 52 ZHANG, W. et al. Electrochemical sensing platform based on the biomass-derived microporous carbons for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 121, p. 96-103, 2018. ISSN 0956-5663.
- 53 SAKTHIVEL, P. et al. Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid using Au decorated carbon nanofibers modified screen printed electrode. **Carbon Letters**, p. 1-17, 2024. ISSN 1976-4251.
- 54 NDREPEPA, G. Uric acid and cardiovascular disease. **Clinica Chimica Acta**, v. 484, p. 150-163, 2018. ISSN 0009-8981.
- 55 EL RIDI, R.; TALLIMA, H. Physiological functions and pathogenic potential of uric acid: A review. **Journal of advanced research**, v. 8, n. 5, p. 487-493, 2017. ISSN 2090-1232.

- 56 MUHAMMAD, F. et al. Design of highly selective, and sensitive screen-printed electrochemical sensor for detection of uric acid with uricase immobilized polycaprolactone/polyethylene imine electrospun nanofiber. **Electrochimica Acta**, v. 439, p. 141675, 2023. ISSN 0013-4686.
- 57 HERNÁNDEZ, H. D.; DOMINGUEZ, R. B.; GUTIÉRREZ, J. M. Screen-printed carbon electrode functionalized with AuNPs-cysteamine self-assembled monolayers for enzymatic uric acid detection in non-invasive samples. **Sensing and Bio-Sensing Research**, p. 100677, 2024. ISSN 2214-1804.
- 58 TURKKAN, G. et al. An electrochemical sensor based on a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ERGO nanocomposite modified screen-printed electrode for detection of uric acid in artificial saliva. **Analytical Methods**, v. 14, n. 1, p. 67-75, 2022.
- 59 WU, Y. et al. Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid via an electrochemical sensor based on PVP-graphene composite. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 18, n. 1, p. 1-13, 2020. ISSN 1477-3155.
- 60 ZHU, C. et al. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. **Analytical chemistry**, v. 87, n. 1, p. 230-249, 2015. ISSN 0003-2700.
- 61 LIN, M.-H. et al. Carbon nanotubes/polyethylenimine/glucose oxidase as a non-invasive electrochemical biosensor performs high sensitivity for detecting glucose in saliva. **Microchemical Journal**, v. 180, p. 107547, 2022. ISSN 0026-265X.
- 62 IBÁÑEZ-REDÍN, G. et al. Effect of carbon black functionalization on the analytical performance of a tyrosinase biosensor based on glassy carbon electrode modified with dihexadecylphosphate film. **Enzyme and microbial technology**, v. 116, p. 41-47, 2018. ISSN 0141-0229.
- 63 SHI, W. et al. An electrochemical biosensor based on multi-wall carbon nanotube-modified screen-printed electrode immobilized by uricase for the detection of salivary uric acid. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 412, p. 7275-7283, 2020. ISSN 1618-2642.
- 64 PHAM, L. J. Coconut (cocos nucifera). In: (Ed.). **Industrial oil crops**: Elsevier, 2016. p.231-242.
- 65 NAMPOOTHIRI, K. U. K. et al. **The Coconut Palm (Cocos Nucifera L.)--Research and Development Perspectives**. Springer, 2019. ISBN 9811327548.
- 66 KUMAR, N. S. et al. Synthesis and evaluation of mechanical properties for coconut fiber composites-A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 2482-2487, 2021. ISSN 2214-7853.

- 67 BRÍGIDA, A. I. S. et al. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 832-838, 2010. ISSN 0144-8617.
- 68 LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II—Structure and properties. **Carbohydrate polymers**, v. 102, p. 576-583, 2014. ISSN 0144-8617.
- 69 KOZAN, J. V. B. et al. Biosensing hydrogen peroxide utilizing carbon paste electrodes containing peroxidases naturally immobilized on coconut (*Cocos nucifera* L.) fibers. **Analytica Chimica Acta**, v. 591, n. 2, p. 200-207, 2007. ISSN 0003-2670.
- 70 KOZAN, J. V. B. et al. Amperometric detection of benzoyl peroxide in pharmaceutical preparations using carbon paste electrodes with peroxidases naturally immobilized on coconut fibers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 5, p. 1143-1148, 2010. ISSN 0956-5663.
- 71 CHEN, W. et al. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. **Analyst**, v. 137, n. 1, p. 49-58, 2012.
- 72 XING, L. et al. Fabrication and application of electrochemical sensor for analyzing hydrogen peroxide in food system and biological samples. **Food Chemistry**, v. 385, p. 132555, 2022. ISSN 0308-8146.
- 73 AHMAD, T. et al. Recent advances in electrochemical sensing of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) released from cancer cells. **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, p. 1475, 2022. ISSN 2079-4991.
- 74 DENG, Z. et al. Recent advances in electrochemical analysis of hydrogen peroxide towards in vivo detection. **Process Biochemistry**, v. 115, p. 57-69, 2022. ISSN 1359-5113.
- 75 BENVIDI, A. et al. Developing an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduced graphene oxide and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for determination of hydrogen peroxide. **Materials Science and Engineering: C**, v. 75, p. 1435-1447, 2017. ISSN 0928-4931.
- 76 LIU, Y. et al. Horseradish peroxidase supported on porous graphene as a novel sensing platform for detection of hydrogen peroxide in living cells sensitively. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 101-107, 2017. ISSN 0956-5663.
- 77 AHMAD, K.; KIM, H. Fabrication of nitrogen-doped reduced graphene oxide modified screen printed carbon electrode (N-rGO/SPCE) as hydrogen peroxide sensor. **Nanomaterials**, v. 12, n. 14, p. 2443, 2022. ISSN 2079-4991.

- 78 BILGI KAMAC, M.; KIYMAZ ONAT, E.; YILMAZ, M. A novel non-enzymatic amperometric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor based on screen-printed electrode modified with reduced graphene oxide, polyneutralred and gold nanoparticles. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 100, n. 4, p. 408-418, 2020. ISSN 0306-7319.
- 79 CAMPOS, A. M. et al. Size control of carbon spherical shells for sensitive detection of paracetamol in sweat, saliva, and urine. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 2, p. 654-661, 2018. ISSN 2574-0970.
- 80 MAURUTO DE OLIVEIRA, G. C. et al. Tapioca Biofilm Containing Nitrogen-doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Electrochemical Detection of 17- $\beta$  Estradiol. **Electroanalysis**, v. 29, n. 11, p. 2638-2645, 2017. ISSN 1040-0397.
- 81 OLSSON, E. et al. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate polymers**, v. 98, n. 2, p. 1505-1513, 2013. ISSN 0144-8617.
- 82 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. Oxford University Press, 1993. ISBN 9780198553885. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=NmmeQgAACAAJ> >.
- 83 PAVIA, D. L. et al. Infrared Spectroscopy. In: (Ed.). **Intrductin to spectroscopy**. Fourth edition. United States of America: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009. cap. 2, p.752.
- 84 KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3912-3918, 2002. ISSN 0021-8561.
- 85 DEEYAI, P. et al. Characterization of modified tapioca starch in atmospheric argon plasma under diverse humidity by FTIR spectroscopy. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 1, p. 018103, 2013. ISSN 0256-307X.
- 86 LEE, S.-M.; LEE, S.-H.; ROH, J.-S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. **Crystals**, v. 11, n. 2, p. 153, 2021. ISSN 2073-4352.
- 87 NEZZAL, A. et al. Polymorphism of sorbitol. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 15, p. 3863-3870, 2009. ISSN 0022-0248.

- 88 GÓMEZ-LÓPEZ, R. A. et al. Co-plasticization of starch with glycerol and isosorbide: effect on retrogradation in thermo-plastic cassava starch films. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2104, 2023. ISSN 2073-4360.
- 89 PRADELA-FILHO, L. A. et al. Glass varnish-based carbon conductive ink: A new way to produce disposable electrochemical sensors. **J Sensors Actuators B: Chemical** v. 305, p. 127433, 2020. ISSN 0925-4005.
- 90 ALI, I. et al. Dual modification approach for tapioca starch using gamma irradiation and carboxymethylation. **Hybrid Advances**, v. 3, p. 100071, 2023. ISSN 2773-207X.
- 91 DARMAWAN, A.; MIFTIYATI, S. D.; AZMIYAWATI, C. Synthesis of Carbon Membranes Using Sorbitol as a Carbon Source for Desalination Applications. **Journal of Materials Engineering Performance**, p. 1-11, 2023. ISSN 1059-9495.
- 92 MA, X. et al. Effect of sorbitol content on microstructure and thermal properties of chitosan films. **International journal of biological macromolecules**, v. 119, p. 1294-1297, 2018. ISSN 0141-8130.
- 93 FARIVAR, F. et al. Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters. **C — Journal of Carbon Research**, v. 7, n. 2, p. 41, 2021. ISSN 2311-5629.
- 94 COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding voltammetry**. World Scientific, 2018. ISBN 1786345285.
- 95 WILCOX, W. R. et al. Solubility of uric acid and monosodium urate. **Medical and biological engineering**, v. 10, p. 522-531, 1972. ISSN 0025-696X.
- 96 WANG, Z.; KÖNIGSBERGER, E. Solubility equilibria in the uric acid–sodium urate–water system. **Thermochimica acta**, v. 310, n. 1-2, p. 237-242, 1998. ISSN 0040-6031.
- 97 MARTILLO, M. A.; NAZZAL, L.; CRITTENDEN, D. B. The crystallization of monosodium urate. **Current rheumatology reports**, v. 16, p. 1-8, 2014. ISSN 1523-3774.
- 98 WELCH, J. et al. Assessment of non-anthropogenic addition of uric acid to a water treatment wetlands. **Environments**, v. 7, n. 8, p. 60, 2020. ISSN 2076-3298.
- 99 KANYONG, P.; RAWLINSON, S.; DAVIS, J. A voltammetric sensor based on chemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrode for the simultaneous analysis of uric acid, ascorbic acid and dopamine. **Chemosensors**, v. 4, n. 4, p. 25, 2016. ISSN 2227-9040.

- <sup>100</sup> JIRAKUNAKORN, R. et al. Uric acid enzyme biosensor based on a screen-printed electrode coated with Prussian blue and modified with chitosan-graphene composite cryogel. **Microchemical Journal**, v. 154, p. 104624, 2020. ISSN 0026-265X.
- <sup>101</sup> DA CRUZ, F. S. et al. Electrochemical detection of uric acid using graphite screen-printed electrodes modified with Prussian blue/poly (4-aminosalicylic acid)/Uricase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 806, p. 172-179, 2017. ISSN 1572-6657.
- <sup>102</sup> FANJUL-BOLADO, P. et al. Uric Acid Determination by Adsorptive Stripping Voltammetry on Multiwall Carbon Nanotubes Based Screen-Printed Electrodes. **Electroanalysis**, v. 27, n. 5, p. 1276-1281, 2015. ISSN 1040-0397.
- <sup>103</sup> MAKSUK, C. et al. Rapid Determination of Hydrogen Peroxide in Milk with Non-enzymatic Amperometric Sensor Based on Porous Gold Modified Screen-printed Electrode in Online Dialysis System. **Electroanalysis**, v. 35, n. 2, p. e202100691, 2023. ISSN 1040-0397.
- <sup>104</sup> DEVARAJ, M. et al. Horseradish peroxidase-immobilized graphene oxide-chitosan gold nanocomposites as highly sensitive electrochemical biosensor for detection of hydrogen peroxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 167, n. 14, p. 147517, 2020. ISSN 1945-7111.
- <sup>105</sup> BIAN, X. et al. Fabrication of Pt/polypyrrole hybrid hollow microspheres and their application in electrochemical biosensing towards hydrogen peroxide. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 813-818, 2010. ISSN 0039-9140.
- <sup>106</sup> GULER, M. et al. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using Pd@ Ag bimetallic nanoparticles decorated functionalized reduced graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 263, p. 118-126, 2018. ISSN 0013-4686.