



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA



Curso de Química Bacharelado

Grupo de Fotocatálise e Tecnologia Eletroquímica – GFTE

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS
IMPRESSOS EM PAPEL DO TIPO *REAGENT-FREE* MODIFICADOS
COM POLIANILINA PARA A DETERMINAÇÃO DE PARACETAMOL
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS.**

Gabrielly Ramos Duarte

DOURADOS - MS
2026

Gabrielly Ramos Duarte

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS IMPRESSOS EM PAPEL DO TIPO *REAGENT-FREE* MODIFICADOS COM POLIANILINA PARA A DETERMINAÇÃO DE PARACETAMOL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS.

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao curso de Química Bacharelado da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros.
Área de concentração: Química Analítica.

DOURADOS - MS
2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

D812d Duarte, Gabrielly Ramos

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS IMPRESSOS EM PAPEL DO TIPO REAGENT-FREE MODIFICADOS COM POLIANILINA PARA A DETERMINAÇÃO DE PARACETAMOL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS. [recurso eletrônico] /

Gabrielly Ramos Duarte. -- 2026.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Willyam Róger Padilha Barros.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2026.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. plataforma eletroquímica. 2. eletrodo impresso. 3. polímero condutores. 4. Fármacos. I. Barros, Willyam Róger Padilha. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

Gabrielly Ramos Duarte

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS IMPRESSOS EM PAPEL DO TIPO *REAGENT-FREE* MODIFICADOS COM POLIANILINA PARA A DETERMINAÇÃO DE PARACETAMOL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharela em Química junto à Universidade Federal da Grande Dourados.

Aprovada em 02/07/2026.

Documento assinado digitalmente
 **WILLYAM ROGER PADILHA BARROS**
Data: 06/07/2026 14:52:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros (Orientador)

 Documento assinado digitalmente
ADRIANA EVARISTO DE CARVALHO
Data: 06/07/2026 15:00:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Adriana Evaristo de Carvalho (Membro)

 Documento assinado digitalmente
IGOR GABRIEL SILVA OLIVEIRA
Data: 06/07/2026 15:06:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Igor Gabriel Silva Oliveira (Membro)

Dourados
2026

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado força, sabedoria e coragem para chegar até aqui. Em muitos momentos, a caminhada foi difícil, mas a fé me sustentou e me mostrou que eu era capaz de continuar, mesmo diante das inúmeras dificuldades.

Aos meus pais, Vanilton e Valdina, agradeço por todo amor, apoio, incentivo e por estarem ao meu lado durante essa trajetória. Em especial, agradeço à minha mãe, que esteve comigo durante toda a minha vida, me apoiando nos momentos mais difíceis, me ajudando quando pensei em desistir e me dando forças para continuar com meus estudos, sendo símbolo de resistência, força e principalmente de fé. Sua presença, suas palavras e seu cuidado foram essenciais para que eu conseguisse chegar até esta etapa.

Ao meu filho, Brayan, minha maior motivação, agradeço por ser a razão pela qual eu busco ser melhor todos os dias. Foi por você e pensando em você que encontrei forças para continuar, superar os desafios e não desistir dos meus sonhos.

Ao meu tio Zé, que infelizmente perdeu a batalha contra o câncer, deixo minha eterna gratidão e saudade, foi como um pai para mim, me apoiando sempre. Seu carinho, seus conselhos e sua presença foram muito importantes na minha vida. Mesmo não estando mais fisicamente presente, sua lembrança permanece comigo e faz parte desta conquista.

Aos demais familiares, agradeço por todo apoio, incentivo e pelas palavras de encorajamento ao longo dessa caminhada. Cada gesto de carinho contribuiu para que eu pudesse continuar seguindo em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Willyam Róger Padilha Barros, agradeço pela paciência, orientação, disponibilidade e pelos ensinamentos compartilhados durante o desenvolvimento deste trabalho. Sua contribuição foi fundamental para a realização desta pesquisa e para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos colegas de laboratório Igor, Fernando, Nailson, Eduardo, Manuel, Luiz, Rômulo, Andreia e Muriel, agradeço pela ajuda, pelos conselhos, pela troca de conhecimentos e pela parceria durante essa etapa. Cada auxílio, orientação e palavra de incentivo tornou essa caminhada mais leve e contribuiu de alguma forma para a conclusão deste trabalho.

À minha amiga Yasmin, agradeço a sua amizade, apoio, companheirismo e por estar presente nos momentos em que precisei. Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e para a concretização desta etapa tão importante da minha vida.

“Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.”

Josué 1:9

Resumo

O paracetamol, também chamado de acetaminofeno (AC) é um fármaco amplamente utilizado como analgésico e antipirético, sendo importante a sua detecção para o controle de qualidade farmacêutico e monitoramento ambiental. Este trabalho propõe o desenvolvimento de uma plataforma eletroquímica baseada em eletrodos impressos por serigrafia em papel do tipo *reagent-free* (livre de reagentes), modificados com polianilina, melhorando a transferência de elétrons e aumentando a área superficial eletroativa, de 3,55 para 6,98 mm², acompanhado do aumento real de área (de 125,7 para 256,9%). A caracterização eletroquímica da plataforma modificada (PAni/SPE) foi realizada por meio de VC, em [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1,0 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹. A morfologia e a avaliação da hidrofobicidade das plataformas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de ângulo de contato, respectivamente. A detecção de AC foi realizada por voltametria de pulso diferencial (VPD) utilizando como eletrólito PBS 0,1 mol L⁻¹ em pH 7. Realizou-se o estudo de otimização de pH para detecção de 2×10⁻⁴ mol L⁻¹ de AC em PBS 0,1 mol L⁻¹ na variação de 6,0 a 9,5, sendo 7,0 o valor ótimo para detecção. O AC foi estudado em uma faixa de concentração de 1,0 a 100 μmol L⁻¹ obtendo duas linearidades com diferentes valores de R² (0,997 e 0,993), alcançando limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) de 0,026 μmol L⁻¹ e 0,0853 μmol L⁻¹, respectivamente. O estudo de interferentes demonstrou que, embora compostos como cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, losartana e progesterona tenham provocado variações na corrente de pico, a plataforma manteve resposta seletiva para o AC. Além disso, os ensaios de recuperação em amostras de água de lago, água de torneira e urina sintética apresentaram valores entre 75,28% e 99,8%, com desvio padrão relativo inferior a 2,51%, evidenciando a aplicabilidade do sensor em amostras complexas. Dessa forma, os resultados demonstram que a plataforma PAni/SPE é uma alternativa promissora, portátil, sensível, de baixo custo e ambientalmente favorável para a determinação eletroquímica de paracetamol.

Palavras chaves: Plataforma eletroquímica, eletrodo impresso, polímeros condutores, fármacos.

Abstract

Paracetamol, also known as acetaminophen (AC), is a drug widely used as an analgesic and antipyretic, making its detection important for pharmaceutical quality control and environmental monitoring. This work proposes the development of an electrochemical platform based on reagent-free screen-printed paper electrodes modified with polyaniline. This process was performed by cyclic voltammetry - CV from (-0.2 to 1.2 V vs. graphite pseudo-reference), using $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$ of the aniline monomer. The formation of the polymeric film on the working electrode (referred to as PAni/SPE), was achieved after 40 cycles, improving electron transfer and increasing the electroactive surface area from 3.55 to 6.98 mm^2 , accompanied by an increase in the real area from 125.7 to 256.9% . The electrochemical characterization of the PAni/SPE platform was performed by CV, from (-0.8 to 0.8 V vs. graphite pseudo-reference), in $1.0 \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$. The morphology and hydrophobicity evaluation of the platforms were assessed by scanning electron microscopy (MEV) and contact angle measurements, respectively. AC detection was performed by differential pulse voltammetry (DPV), using a 0.1 mol L^{-1} PBS solution at pH 7.0 as the electrolyte. A pH optimization study was carried out for the detection of $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ AC in 0.1 mol L^{-1} PBS, within the pH range of 6.0 to 9.5, with pH 7.0 being the optimal value for detection. AC was studied over a concentration range from 1.0 to $100 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, yielding two linear ranges with different R^2 values (0.997 and 0.993) and achieving limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of $0.026 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ and $0.0853 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The interference study demonstrated that, although compounds such as caffeine, diclofenac, ibuprofen, losartan, and progesterone caused variations in the peak current, the platform maintained a selective response toward AC. In addition, recovery assays in lake water, tap water, and synthetic urine samples presented values between 75.28% and 99.8%, with a relative standard deviation lower than 2.51%, demonstrating the applicability of the sensor in complex samples. Thus, the results demonstrate that the PAni/SPE platform is a promising, portable, sensitive, low-cost, and environmentally friendly alternative for the electrochemical determination of paracetamol.

Keywords: Electrochemical platform; screen-printed electrode; conducting polymers; pharmaceuticals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Vias e mecanismo dos CE (adaptado de STUART *et al.*, 2012).

Figura 2: Estrutura molecular do AC (Próprio autor).

Figura 3: Mecanismo de oxidação do AC (Adaptado de VAN BENSCHOTEN *et al.* 1983).

Figura 4: (a) Varredura de potencial cíclica (b) Voltamograma resultante de VC (Adaptado de BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 5: Sinais de excitação para DPV.

Figura 6: Esquema estrutural do sistema trieletrodo do SPE utilizado neste trabalho (Própria autoria).

Figura 7: Fluxo operacional da plataforma eletroquímica para aquisição e processamento do sinal analítico (Própria autoria).

Figura 8: Estados de oxidação da Ani (adaptado de Oliveira et al. 2025).

Figura 9: Mecanismo de construção do SPE (Própria autoria).

Figura 10: Ilustração do sistema *reagent-free*, utilizado experimentalmente.

Figura 11: VC comparativa de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para as plataformas SPE em diferentes tipos de papel como substrato.

Figura 12: (a) VC do SPE obtida em diferentes velocidades ($5 \text{ a } 300 \text{ mVs}^{-1}$) de varredura em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) linearidade do i_{pa} e i_{pc} da corrente em função da $v^{1/2}$ de varredura.

Figura 13: VC empregando a sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob condição de *reagent-free* comparando a condição convencional.

Figura 14: VC do processo de eletropolimerização de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$ Ani.

Figura 15: (a) VC do PAni/SPE obtida em diferentes velocidades ($5 \text{ a } 300 \text{ mVs}^{-1}$) de varredura em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) linearidade do i_{pa} e i_{pc} da corrente em função da $v^{1/2}$ de varredura.

Figura 16: Imagens de MEV da superfície das plataformas SPE (a-c) e PAni/SPE (d-f) em diferentes amplitudes.

Figura 17: Imagens de ângulo de contato das plataformas SPE (a) e PAni/SPE (b).

Figura 18: (a) Diagrama de Nyquist em $1,0 \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl, (b) representação de circuito equivalente.

Figura 19: DPV de detecção de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AC em PBS ($\text{pH} = 7,0$), comparando a plataforma SPE e PAni/SPE.

Figura 20 Detecção de AC $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em PBS (pH= 7,0) utilizando as técnicas de (a) DPV e (b) VOQ.

Figura 21: (a) Respostas de DPV em diferentes pHs variando de 6,0 a 9,5 para a detecção de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AC, na plataforma PAni/SPE, (b) E (V) e i_p (μA) em função do pH.

Figura 22: (a) Detecção de diferentes concentrações de AC com variação de 1,0 a $100 \mu \text{ mol L}^{-1}$ na presença de PBS (pH = 7) (b) Faixa linear das respostas de corrente em função da concentração de AC.

Figura 23: Respostas de corrente para a detecção de AC na presença de diferentes interferentes usando a plataforma PAni/SPE como sensor.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de reversibilidade referentes a plataforma SPE e PAni/SPE.

Tabela 2: Valores dos parâmetros de EIS para a plataforma SPE e PAni/SPE.

Tabela 3: Estudo de recuperação de AC em amostras de água de lago, água da torneira e urina sintética.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%real: Percentual de área eletroativa real

ΔE_p : Variação de potencial de potencial de pico

CE: Contaminantes emergentes

CG: cromatografia gasosa

CLAE: cromatografia de alta eficiência

DPV: Voltametria de pulso diferencial

DPR: Desvio padrão relativo

$E_{1/2}$: Potencial de meia onda

E_f : Potencial final

E_i : Potencial inicial

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_p : Potencial de pico

E_v : Potencial de inversão

i_p : Corrente de pico

i_{pa}/i_{pc} : Razão entre a corrente anódica e catódica

I_{pa} : Pico anódico

I_{pc} : Pico Catódico

K^0 : Constante de transferência de elétrons

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

SPE: Eletrodo não modificado

SPES: Eletrodos impressos por serigrafia ou “*screen-printed electrodes*”

VC: voltametria cíclica

VOQ: Voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CONTAMINANTES EMERGENTES	12
1.2	ACETAMINOFENO (AC).....	13
1.3	OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO AC	15
1.4	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE AC.....	15
1.5	FUNDAMENTOS DOS MÉTODOS ELETROANALÍTICOS E VOLTAMETRIA.....	16
1.6	SENSORES ELETROQUÍMICOS.....	19
1.7	USO DE MATERIAIS FUNCIONAIS COMO MODIFICADORES	22
1.7.1	MODIFICAÇÃO COM ANILINA (ANI)	23
2	OBJETIVOS.....	26
2.1	OBJETIVO GERAL	26
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3	METODOLOGIA	27
3.1	PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE AC	27
3.2	CONSTRUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DO SPE.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	ESTUDO DO PERFIL ELETROQUÍMICO DA PLATAFORMA SPE: SISTEMA CONVENCIONAL E DO TIPO REAGENT-FREE	31
4.2	MODIFICAÇÃO DA PLATAFORMA SPE COM PANI.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESTUDO DE EIS DAS PLATAFORMAS SPE E PANI/SPE	35
4.4	ESTUDO DA DETECÇÃO DE AC	38
4.5	DETECÇÃO DE AC EM AMOSTRAS REAIS	41
5	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico associado à expansão das atividades industriais e agrícolas tem intensificado os impactos socioambientais negativos. Dentre as principais consequências globais, destacam-se a degradação de ecossistemas¹, a escassez hídrica severa² e a contaminação química de corpos d'água por meio do descarte inadequado de efluentes³. Diante disso, uma das maiores preocupações atuais da comunidade científica refere-se à qualidade da água, o que direciona diversas pesquisas para a detecção de poluentes como subprodutos industriais, hidrocarbonetos de petróleo e metais pesados^{4,5}. Com o melhoramento de técnicas analíticas, tornou-se possível evidenciar uma série de contaminantes em concentrações de ngL^{-1} a μgL^{-1} presentes em águas superficiais e residuais⁴. Esses compostos, tais como produtos de higiene pessoal, fármacos, pesticidas, são definidos pela comunidade científica como contaminantes emergentes (CE), potencialmente capazes de causar danos ao meio ambiente^{6,7} e à saúde humana, atuando, como por exemplo, como interferentes endócrinos ao afetar processo de síntese, secreção ou eliminação de hormônios naturais que possuem a responsabilidade de manutenção da homeostase⁸. Por essa razão, tem-se registrado um crescente interesse científico na ocorrência e monitoramento desses CE⁹⁻¹¹.

1.1 Contaminantes emergentes

Os CE, compreendem uma ampla variedade de compostos dispersos no meio ambiente, incluindo o solo, atmosfera e em recursos hídricos. A sua introdução nos ecossistemas decorre tanto de fontes antrópicas, associadas a efluentes urbanos, hospitalares, industriais e a resíduos da agropecuária, quanto de processos biogênicos, por meio da ocorrência natural em organismos vegetais^{12,13}.

Em 1980, iniciaram-se as primeiras investigações de CE no meio ambiente, em que técnicas novas de extração foram aliadas aos avanços de técnicas analíticas, sendo elas cromatografia líquida e gasosa acoplada à espectrometria de massas, que possibilitaram a detecção e quantificação dos contaminantes em matrizes ambientais. Dentre a classe de CE destacam-se os pesticidas, desreguladores endócrinos, fármacos, produtos de higiene pessoal, estrogênio natural ou sintético, dentre outros¹⁴⁻¹⁶.

As atividades antrópicas, são as principais fontes de inserção de CE nos ecossistemas, especialmente por meio dos efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto, que não possuem capacidade para a remoção completa dessas substâncias, recorrendo a tratamentos alternativos, como Processos Oxidativos Avançados. O escoamento superficial de fossas

sépticas, aterros sanitários e o descarte de esgoto sem seu devido tratamento em rios, também atuam como fontes de disseminação desses contaminantes, afetando diretamente à qualidade da água^{7,16-18}.

De acordo com Daughton (2013), as vias de disseminação dos CE em matrizes ambientais, possuem uma ampla complexidade. A Fig. 1 apresenta o mecanismo de introdução dos contaminantes no meio ambiente destacando as suas principais origens¹⁹⁻²¹.

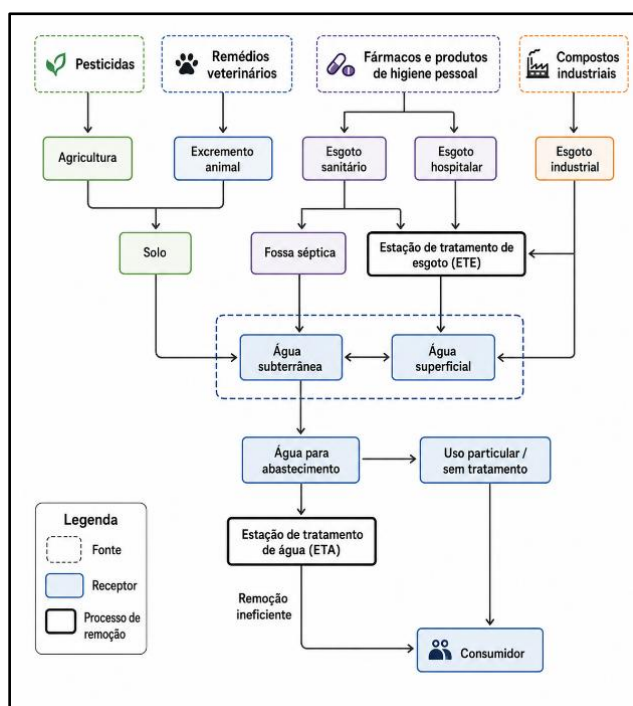


Figura 1: Vias e mecanismo dos CE (adaptado de STUART *et al*, 2012).

Dentre os CE, destacam-se os fármacos, em razão ao seu elevado consumo humano e, consequentemente, fator que contribui para a introdução desses compostos no ambiente. Em sua grande maioria são estruturados por micromoléculas orgânicas, com a capacidade de desempenhar diversas funções e aplicações biológicas e apresentarem elevada solubilidade em água, o que favorece sua ocorrência em matrizes aquáticas. A presença desses micropoluentes tem sido associada a potenciais riscos à saúde pública e ao equilíbrio dos ecossistemas, incluindo a seleção e disseminação de microrganismos resistentes a antibióticos. Dentre os fármacos, destaca-se o paracetamol, também conhecido como acetaminofeno (AC), amplamente consumido e frequentemente detectado em ambientes aquáticos devido à sua alta solubilidade e uso indiscriminado^{15, 22-27}.

1.2 Acetaminofeno (AC)

Desenvolvido pela primeira vez em 1893, pelo médico Joseph Von Mering, através da

reação de p-nitrofenol com estanho em meio de ácido acético^{28,29}, o AC ou *N*-acetil-*p*-aminofenol ($C_8H_9NO_2$, PM: 151,16 g mol⁻¹)¹⁵ é um sólido cristalino branco, inodoro e de sabor levemente amargo de solubilidade moderada em água. O composto possui pKa é de 9,51 a 25 °C, exibe estabilidade molecular em soluções de pH entre 5 e 7, com estrutura química apresenta caráter bifuncional que exibe com dois grupos funcionais característicos uma amina e um fenol^{15,28-31}, como ilustrado na Fig. 2.

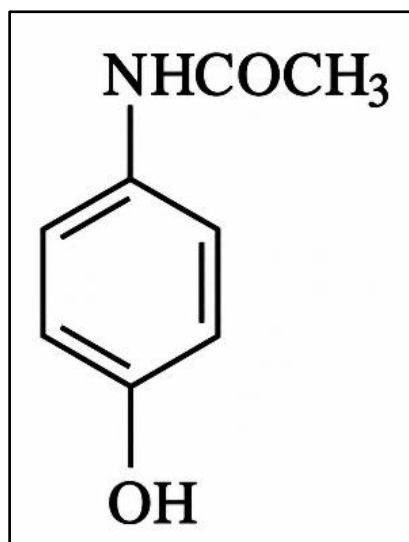


Figura 2: Estrutura molecular do AC (Próprio autor).

Em 1949, o AC passou a substituir a acetanilina e fenacetina, em razão da toxicidade associada a ambos os medicamentos no organismo humano. A partir da década de 1980, passou a ser amplamente utilizado em todo o mundo como um dos principais analgésicos, devido à sua eficácia na redução de febre e dor crônica, dor nas costas e articulação, neuralgia e terapia de osteoartrite, além de possuir propriedades antipiréticas, outro fator que contribui para sua ampla utilização é o fato de o AC poder ser adquirido sem necessidade de prescrição médica³²⁻³⁴.

Apesar de ser eficaz em doses terapêuticas, o uso do AC em quantidades elevadas pode desencadear quadros de hepatotoxicidade e nefrotoxicidade, resultando lesões em no fígado e no rim³⁵⁻³⁷. Até o ano de 1964, não haviam sido realizadas pesquisas sistemáticas acerca da toxicidade do AC, pois o medicamento era tido como seguro quando usado em doses terapêuticas. No mesmo ano, Boyd e Berecky relatam a ocorrência casos de necrose hepática em ratos submetidos à intoxicação por AC³². Efeitos parecidos foram observados em pessoas que tiveram superdosagem com remédios que possuíam os mesmos princípios ativos do AC, o que levaram muitos pesquisadores associarem o acréscimo de casos de necroses hepática aguda^{15,32}.

1.3 Oxidação eletroquímica do AC

O mecanismo de oxidação do AC foi investigado eletroquimicamente sob diferentes condições voltamétricas e de pH³⁸. Nesse contexto, a reação de oxidação do AC foi proposta por Van Benschoten *et al* (1993) e amplamente aceita na literatura atual^{15,30,38}, como ilustrada na Fig. 3.

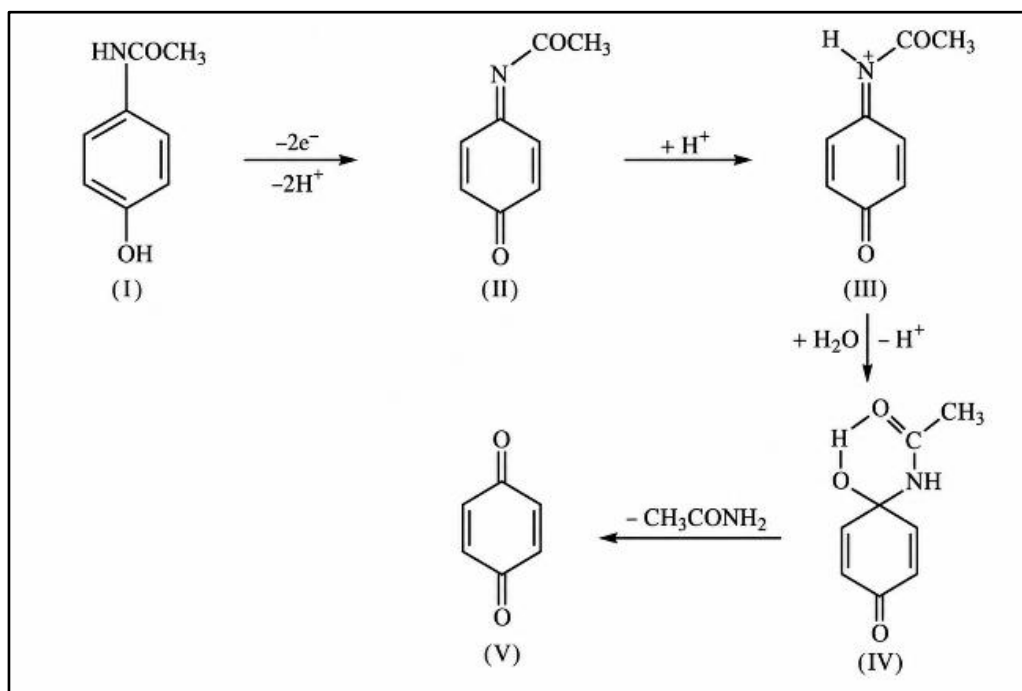


Figura 3: Mecanismo de oxidação do AC (Adaptado de VAN BENSCHOTEN *et al.*1983)³⁸.

O processo de oxidação do AC é descrito por um mecanismo eletroquímico em múltiplas etapas, fortemente influenciado pelo pH da solução. Na etapa inicial, a molécula (I) é oxidada com a transferência simultânea de dois elétrons e dois prótons ($2e^-$, $2H^+$), resultando na formação da N-acetil-*p*-quinoneimina uma espécie intermediária (II). A estabilidade dessa espécie é condicionada ao pH: em valores iguais ou superiores a 6, predomina sua forma desprotonada estável. Em meio ácido, entretanto, ocorre protonação rápida, gerando a espécie (III), de estabilidade menor, no entanto eletroquimicamente forte. Esta sofre hidratação subsequente, originando a espécie (IV), sem atividade eletroquímica detectável, a qual evolui para benzoquinona (V)^{15,30,38}.

1.4 Métodos para determinação de AC

A administração de AC em doses acima das recomendadas pode resultar no acúmulo de metabólitos potencialmente tóxicos, ocasionando comprometimento das funções hepática e renal. Nesse sentido, o monitoramento de sua concentração no contexto farmacêutico é

fundamental para minimizar riscos à saúde^{35-37,39,40}. Além disso, em virtude de seu uso amplamente disseminado, esse composto tem sido frequentemente identificado em diferentes matrizes aquáticas, sendo classificado como CE; dessa forma, sua detecção e quantificação tornam-se imprescindíveis também sob a perspectiva ambiental^{26,27}.

Assim, diferentes abordagens analíticas se destacam para a determinação de AC, tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)⁴¹, cromatografia gasosa (CG)⁴², métodos espectrofotométricos^{43,44}, espectrofluorimétricos⁴⁵ e quimioluminescentes^{46,47}. No entanto, essas abordagens, apesar da capacidade de detecção e boa resolução, apresentam limitações, como alto custo, baixa portabilidade e procedimentos operacionais complexos^{48,49}.

Diante dessas limitações, torna-se altamente desejável o desenvolvimento de novos dispositivos de detecção para essas substâncias que combinem elevada sensibilidade, seletividade, baixo custo e capacidade de automação.

Nesse cenário, os sensores eletroquímicos surgem como uma alternativa promissora e de grande eficiência. A integração desses sensores aos métodos voltamétricos oferece vantagens operacionais expressivas, tais como o reduzido custo de fabricação, simplicidade de operação, expressivo potencial para produção em larga escala, tempo de análise minimizado e, sobretudo, a necessidade de volumes ínfimos de reagentes e amostras para a realização das determinações analíticas⁵⁰⁻⁵².

1.5 Fundamentos dos métodos eletroanalíticos e voltametria

De acordo com Skoog *et al.* (2006), os resultados de uma análise quantitativa típica são determinados fundamentalmente a partir de duas medidas principais: a massa ou o volume da amostra sob análise e a determinação de uma grandeza que seja proporcional à quantidade do analito presente, sendo a natureza dessa medição final o critério adotado para a classificação dos métodos analíticos.

Dessa forma, enquanto as abordagens clássicas e instrumentais fundamentam-se em princípios distintos como os métodos gravimétricos (baseados na massa), os volumétricos (com base no volume de reagente) e os espectroscópicos (baseados na interação com a radiação eletromagnética), os métodos baseados em propriedades elétricas oferecem o cenário ideal para o desenvolvimento de sensores. Isso ocorre porque a capacidade de traduzir um estímulo químico diretamente em um sinal elétrico mensurável permite a obtenção de respostas rápidas, em tempo real e de alta sensibilidade sobre o sistema em estudo⁵³⁻⁵⁴.

Dentre as diferentes classes de métodos eletroanalíticos disponíveis para essa finalidade,

as técnicas voltamétricas destacam-se como ferramentas proeminentes. A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroanalíticas baseadas na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho e no monitoramento da corrente gerada em função do potencial aplicado e/ou do tempo. De maneira geral, essas técnicas são descritas pela relação entre potencial, corrente e tempo, sendo utilizadas para investigar processos de oxidação e redução de espécies eletroativas em solução, em regiões de potencial favoráveis à transferência de elétrons.

Nos métodos voltamétricos, a corrente medida resulta predominantemente de processos faradaicos, os quais obedecem à Lei de Faraday. Entretanto, durante a análise também podem ocorrer fenômenos de adsorção na superfície do eletrodo de trabalho, além da formação de corrente capacitiva associada ao carregamento da dupla camada elétrica. Dessa forma, a corrente observada no voltamograma corresponde à soma das contribuições faradaica e capacitiva^{15,53}.

Segundo Skoog *et al.* (2006), os métodos voltamétricos diferenciam-se de outras técnicas eletroquímicas, como a eletrogravimetria e a coulometria, por operarem sob condições de elevada polarização do eletrodo de trabalho, nas quais a velocidade das reações de oxidação ou redução é limitada pela transferência de massa do analito até a superfície eletródica. Em razão disso, os eletrodos empregados geralmente apresentam pequenas áreas superficiais, favorecendo o aumento da polarização. Além disso, ao contrário da eletrogravimetria e da coulometria, a voltametria promove consumo mínimo do analito durante a análise⁵⁴. Historicamente, a voltametria originou-se a partir da polarografia, técnica desenvolvida por Jaroslav Heyrovský no início da década de 1920, caracterizada pelo emprego do eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho⁵⁴⁻⁵⁶.

Atualmente, as técnicas voltamétricas são amplamente aplicadas em diferentes áreas da química, incluindo estudos de mecanismos de transferência de elétrons, processos de adsorção em superfícies eletródicas e investigações de sistemas redox em distintos meios. Além disso, apresentam grande relevância analítica em determinações de espécies de interesse ambiental, farmacêutico e biológico, bem como em sensores eletroquímicos, CLAE e eletroforese capilar⁵⁴.

A voltametria cíclica (VC) é considerada uma das técnicas eletroanalíticas mais relevantes e amplamente utilizadas em estudos eletroquímicos, especialmente na obtenção de informações qualitativas sobre processos redox. Frequentemente empregada como etapa inicial em investigações eletroanalíticas, essa técnica permite a rápida determinação dos potenciais redox de espécies eletroativas, além de contribuir para a elucidação de mecanismos de oxidação

e redução, identificação de intermediários reacionais, monitoramento de espécies formadas na interface eletrodo/solução e adsorção na superfície do eletrodo.

Na VC, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é variado linearmente em função do tempo, saindo de um potencial inicial (E_i) até um potencial limite de inversão (E_v). Ao atingir esse valor, ocorre a inversão do sentido da varredura, retornando ao potencial inicial ou a outro potencial final estabelecido (E_f). Esse procedimento gera um perfil de potencial característico na forma de onda triangular, promovendo varreduras nos sentidos direto e inverso^{30,54,57}, conforme ilustra a Fig. 4⁵⁸.

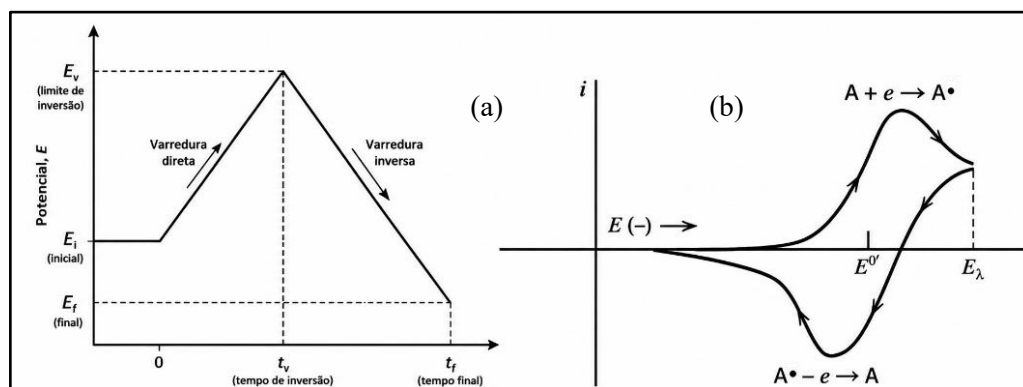


Figura 4: (a) Varredura de potencial cíclica (b) Voltamograma resultante da VC (Adaptado de BARD; FAULKNER, 2001)⁵⁸.

Como pode ser observado na Fig. 4(a), a formação de um triângulo pelo E_i até o E_f , passando pelo E_v , ponto máximo no qual muda de varredura direta para inversa, podendo realização ciclos únicos, parciais ou múltiplos ciclos consecutivos. Na Fig.4(b) ilustra o voltamograma resultante, no qual inicialmente a espécie é oxidada ($A + \rightarrow A^\bullet$) dando origem a uma onda catódica. O potencial catódico aumenta se aproximando do equilíbrio eletroquímico e ao passar do equilíbrio, o potencial é invertido (π), dando origem a corrente anódica, no qual a espécie é reduzida ($A^\bullet - \rightarrow A$), possuindo o formato semelhante ao do pico catódico^{53,54,58}. Tendo utilidade para a avaliação detalhada do comportamento eletroquímico das espécies presentes no sistema analisado^{54,58}.

A voltametria de pulso diferencial (VPD), também denominada *differential pulse voltammetry* (DPV), foi inserida na ciência através de Baker e Jenkin, com a pretensão de redução do limite de detecções em medidas voltamétricas pela diferença substancial entre correntes faradaicas e não faradaicas⁵⁹. Diferencia-se da voltametria de pulso normal principalmente pela variação contínua do potencial de base entre os pulsos sucessivos e pela forma de aquisição do sinal analítico²⁶.

A instrumentação determina a diferença entre as correntes medidas em dois instantes

distintos, representada pela variação da corrente, sendo a resposta obtida expressa como um gráfico da variação da corrente em função do potencial aplicado conforme ilustra a Fig. 5⁵⁴. Por se tratar de uma técnica diferencial, o sinal resultante apresenta perfil semelhante ao da primeira derivada, caracterizado pela formação de picos voltamétricos¹⁵.

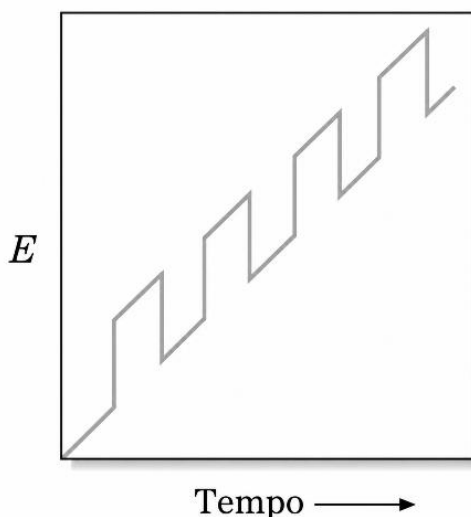


Figura 5: Sinais de excitação para DPV⁵⁴.

Com o avanço da instrumentação eletroanalítica, a DPV passou a permitir a aplicação de potenciais e a aquisição de correntes em intervalos de tempo reduzidos, tornando-se uma técnica altamente eficiente para a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes tipos de matrizes⁵⁹.

A intensidade da corrente de pico (i_p) obtida apresenta relação diretamente proporcional à concentração do analito. Dessa forma, parâmetros como amplitude de pulso e velocidade de varredura devem ser adequadamente selecionados, visando maximizar a sensibilidade analítica e a resolução do sistema. Quando amplitudes de pulso excessivamente elevadas são empregadas, observa-se o alargamento do pico voltamétrico, acompanhado do deslocamento do potencial de pico (E_p) em relação ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$). Esse comportamento favorece o aumento da irreversibilidade do sistema eletroquímico, promovendo maior afastamento entre E_p e $E_{1/2}$, sendo este último associado ao comportamento reversível do sistema quando E_p apresenta valores próximos ao $E_{1/2}$, ele pode ser utilizado como parâmetro para a identificação de espécies de interesse, conforme a equação: $E_p = (E_{1/2} - \Delta E/2)$ ^{15,59}.

1.6 Sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos configuram-se como dispositivos analíticos que operam de maneira contínua e seletiva, com o propósito de investigar a presença ou determinar a

concentração de espécie de interesse⁶⁰. Seu princípio operacional baseia-se na capacidade de identificar moléculas e converter uma propriedade química em um sinal analítico legível e mensurável, chamado de resposta, sendo estes computados para geração do perfil e tratamento de dados⁶⁰⁻⁶³. Apresentando características como alta seletividade e sensibilidade, baixo custo de fabricação, além de possuir simplicidade operacional, rápido tempo de resposta e grande potencial para miniaturização^{63,64}.

Os sensores eletroquímicos são agrupados conforme o princípio de detecção utilizado, podendo ser classificados como amperométricos, condutométricos, impedimétricos, potenciométricos e voltamétricos. No caso dos dispositivos voltamétricos, as informações do analito são obtidas através da medição da corrente elétrica sobre um potencial aplicado⁶¹. Para registrar o comportamento eletroquímico, podem ser empregadas diferentes técnicas como voltametria de onda quadrada (VOQ), DPV e VC⁶³.

O sensor eletroquímico deste trabalho baseia-se no princípio voltamétrico, operando a partir de um sistema tri-eletrodo composto por: eletrodo de trabalho, no qual ocorrem as reações eletroquímicas e superfície passível de modificações com intuito de melhorar a seletividade e sensibilidade eletroquímica; contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, local que completa o circuito elétrico e referência, região que mantém seu potencial constante durante a análise^{62,63,65,66}. A Fig. 6, ilustra detalhadamente a estrutura do desse dispositivo.

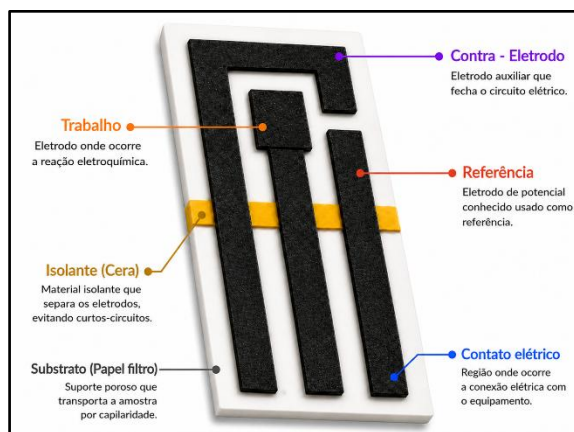


Figura 6: Esquema estrutural do sistema trieletrodo do SPE utilizado neste trabalho (Própria autoria).

Além do mais, o sensor eletroquímico é conectado a um potenciostato que por meio de conectores elétricos é responsável pela aplicação de potencial programado. A resposta eletroquímica é convergida e direcionada a um sistema de processamento de dados neste caso um computador equipado a um *software*, que atua como leitor da resposta final^{53,54}. O fluxo operacional completo e integração entre o dispositivo, instrumentação e processamento de dado estão ilustrado na Fig. 7.

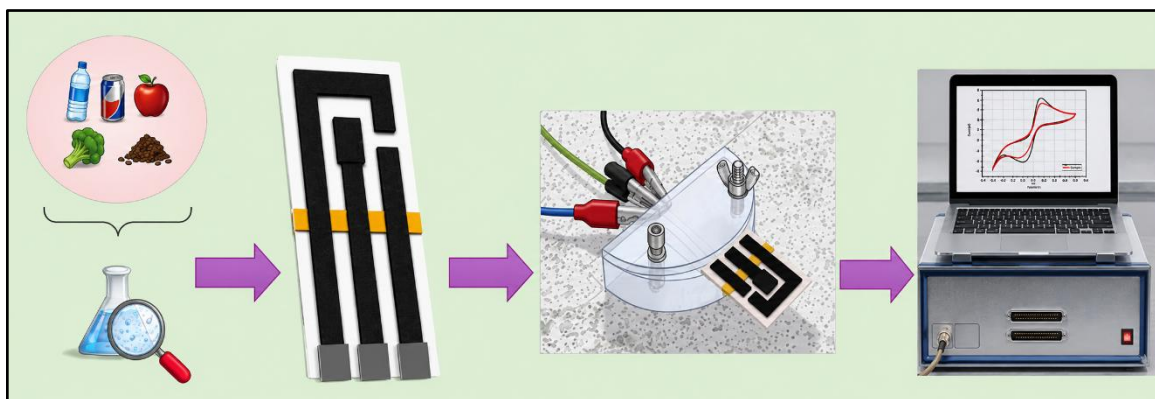


Figura 7: Fluxo operacional da plataforma eletroquímica para aquisição e processamento do sinal analítico (Própria autoria).

A necessidade de solucionar demandas práticas industriais, ambientais e de saúde, motivada também pela crescente exigência por monitoramento rápido e diretos em campo, impulsionou o desenvolvimento de plataformas analíticas miniaturizadas. Além de conservarem as qualidades dos sensores convencionais de bancada, apresentam a vantagem de fabricação automatizada e de fácil integração a dispositivos portáteis^{62,63,67}.

Diversos procedimentos disponibilizados para a miniaturização de sensores eletroquímicos têm sido empregados, garantindo uma elevada capacidade de detecção das espécies de interesse⁶⁸, dentre os quais destacam-se a técnica de serigrafia em virtude de sua grande produtividade, simplicidade e eficiência, possibilitando a realização de análises com micro volumes e a aplicação de medições *in-situ*. A técnica miniaturização consiste na produção de eletrodos impressos por serigrafia ou “*screen-printed electrodes*” (SPEs)^{69,70}, constituída pela impressão de uma camada condutora (tinta condutora), sobre um molde de material inerte (substrato), onde a tinta passa por um processo de cura⁶⁸.

Posteriormente, é construída uma camada de isolante na parte superior do sensor, que separa a área de contato elétrico e a área eletroativa onde ocorrem as reações de detecção do analito na amostra⁷¹. Dessa forma, os SPEs são extremamente atrativos devido sua simplicidade e fácil manuseio, baixo limite de detecção, composição de trieletrodo^{5,72}.

Na construção dos SPEs, o substrato deve reunir propriedades adequadas, tais como inercia eletroquímica e química, baixa corrente de fundo. Neste contexto, tais sistemas favorecem a aplicações de diferentes materiais, promovendo maior sustentabilidade e reprodutividade, incluindo biopolímero como filmes de gelatina, amido e cera de abelha^{73,74}.

Por outro lado, as tintas condutoras comerciais frequentemente apresentam custo elevados e são formuladas para aplicações muito específicas. O que impõe o desafio de desenvolver tintas *lab-made* de baixo custo, destinadas à fabricação de sensores⁷⁵. A

composição dessas tintas alternativas é composta por um material de elevada condutividade, um agente aglutinante (responsável pela aderência da tinta) e um solvente, que garante a homogeneização e viscosidade da mistura. Os materiais a base de carbono (nanotubo, grafeno, grafite) vem sendo amplamente utilizadas devido sua alta condutividade, apresentam baixo custo e facilidade de modificação, oferecendo baixa corrente de fundo e baixo ruído ^{63,75-77}.

Os aglutinantes possuem a função de dispersão e aderência da tinta condutora sob o substrato, relacionados com a rugosidade, resistência, espessura e flexibilidade da tinta evitando rachaduras. Devem possuir propriedades de inércia química e alta viscosidade ^{63,78,79}. O verniz vítreo é um exemplo de agente aglutinante usado para a fabricação de diversas tintas condutoras, possuindo propriedades excelentes, como durabilidade, resistência, adesão, secagem rápida e flexibilidade ⁸⁰.

Os solventes, como a acetona, desempenham um papel de manter os componentes da mistura com viscosidade adequada na sua forma líquida. Deve possuir baixa pressão de vapor, a fim de evitar formulações não homogêneas e secagem prematura da tinta durante seu manuseio ^{62,81}.

1.7 Uso de materiais funcionais como modificadores

Os SPEs não modificados possuem algumas limitações como cinética lenta de transferência de elétrons, sobrepotenciais elevados em reações redox, fatores que prejudicam a resposta eletroquímica do eletrodo quando aplicado a determinação de analitos ^{82,83}. Com isso, para amenizar tais limitações, a superfície do eletrodo de trabalho pode ser submetida a processos de modificações, o que contribui para o aumento da sensibilidade e seletividade na detecção de analitos específicos ⁷⁶. Essas modificações podem ser realizadas com o uso de diferentes materiais, como nanomateriais bimetálicos ⁸⁴, nanopartículas ⁸⁵, metais ⁵ e polímeros condutores ⁸⁶ com o objetivo de otimizar o desempenho do sensor e melhorar sua capacidade de resposta frente ao analito de interesse ^{77, 87}.

Polímeros condutores têm sido extensivamente explorados na área de nanotecnologia como modificadores em sistemas voltados ao armazenamento de energia, à eletrocatalise e ao desenvolvimento de sensores ⁸⁸. Em um primeiro momento, esses materiais eram utilizados predominantemente na forma de compósitos, nos quais fases condutoras eram incorporadas a matrizes poliméricas isolantes. Com o avanço da área, foram desenvolvidos polímeros com condutividade intrínseca, constituídos por cadeias orgânicas formadas por unidades monoméricas capazes de promover o transporte de cargas positivas e negativas ^{89,90}.

O interesse nesses materiais decorre da combinação de propriedades como elevada condutividade elétrica, flexibilidade estrutural, facilidade relativa de síntese e boa processabilidade. Além disso, suas características físicas-químicas e eletroquímicas podem ser ajustadas por meio da incorporação ou modificação com diferentes materiais, o que amplia significativamente sua versatilidade e potencial de aplicação⁸⁹⁻⁹¹.

A aplicação de polímeros condutores como modificadores de superfície visa superar as limitações cinéticas dos eletrodos convencionais, atuando na catálise de reações redox e na aceleração da transferência de elétrons.

A literatura traz várias pesquisas com o emprego de polímeros como modificadores da superfície de trabalho dos sensores eletroquímicos, dentre eles, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é frequentemente empregado na arquitetura de sensores avançados devido à sua alta condutividade e excelente estabilidade hidrolítica. Tao *et al.* (2022) reportaram o desenvolvimento de um transistor eletroquímico de acoplamento baseado em nanocompósitos de Au-PEDOT/ funcionalizados com óxido de grafeno reduzido (Au-PEDOT/rGO), alcançando uma detecção ultrasensível de AC em matrizes biológicas de urina humana⁹².

Essa tendência de integrar polímeros condutores a matrizes ecológicas e novos substratos também se reflete no monitoramento farmacêutico e ambiental; Ndreka *et al.* (2025) revisaram a aplicação de sensores modificados com polímeros e nanomateriais para o controle rigoroso de contaminantes como o AC e o ibuprofeno em amostras de água⁹³. Dessa forma, o emprego de polímeros condutores corrobora como uma estratégia indispensável para desenhar interfaces eletródicas com desempenho analítico superior.

1.7.1 Modificação com Anilina (Ani)

Dentre os diversos polímeros condutores, a polianilina (PAni) se apresenta como um excelente modificador de SPE. Sendo reconhecida por sua elevada condutividade, facilmente dopada em diferentes ácidos, boa estabilidade térmica e propriedades catalíticas, exibindo propriedades importantes, tais como flexibilidade estrutural e síntese simplificada^{94,95}.

Em geral, a PAni é um polímero cuja estrutura é formada por anéis aromáticos ligados por átomos de nitrogênio, podendo estar na forma reduzida de (-NH-) ou até mesmo oxidada (=N-, imina)^{96,97}. Obtida através da polimerização oxidativa da anilina (Ani). Utilizando rotas eletroquímicas, permitindo a formação de filme finos, de morfologia rugosa, com alta área superfícias, características que potencializam seu desempenho em sensores eletroquímicos^{95,98-100}. A Fig. 8 ilustra o mecanismo de oxidação da Ani⁹⁵.

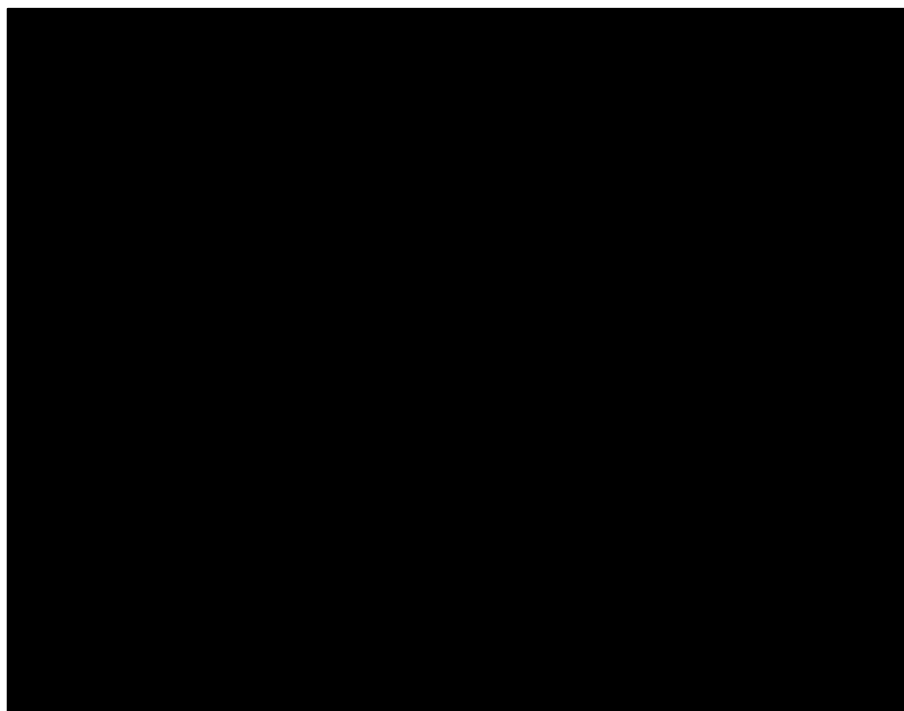


Figura 8: Estados de oxidação da Ani (adaptado de Oliveira et al. 2025)⁹⁵.

A oxidação da Ani, se apresenta em diversas configurações dependendo do número de amina e imina em sua composição⁹⁷. Possuindo a capacidade de existir em três estados de oxidação distintos (leucomeradina, esmeraldina e pernigranilina), a leucomeradina, se apresenta na forma reduzida da PAni, de coloração branca ou transparente; o segundo estado é a esmeraldina, que se apresenta como um sal (verde) base (azul), parcialmente oxidada; por fim o último estado a pernigranilina, com sua coloração variando entre azul e violeta sendo a forma totalmente oxidada da PAni. Sendo capaz de serem inter convergidas por meio dos processos de redução e oxidação, nos quais promovem alterações em seus estados de oxidação^{95,96}. A PAni, destaca-se pela capacidade de formar compósitos sinérgicos com nanomateriais metálicos e carbonos estruturados.

Oliveira *et al.* (2025) demonstraram que a modificação de eletrodos impressos com uma modificação com nanocompósito baseado em PAni, nanopartículas de ouro e carbono Printex L6 (PAni/Au/PL6C) promoveu um aumento expressivo na área eletroativa e na condutividade do sistema, viabilizando a determinação voltamétrica sensível e seletiva de teobromina em amostras de alimentos e chás⁵. De maneira análoga, Santos *et al.* (2025) exploraram a incorporação de carvão ativado obtido a partir de PAni combinado ao Printex L6 para a confecção de sensores serigrafados voltados à detecção do anti-inflamatório piroxicam, evidenciando que a presença da matriz polimérica rica em carbono melhora drasticamente os limites de detecção do dispositivo⁵¹.

A pesquisa contínua nessa área é fundamental para o desenvolvimento de uma plataforma eletroquímica, economicamente viável e ambientalmente amigável, que possa ser aplicada em amostras reais e biológicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a construção e caracterização de um sensor eletroquímico tipo *reagent-free* impresso por serigrafia à base de carbono em substrato de papel filtro do para a determinação de AC.

2.2 Objetivos Específicos

- Construir o SPE em diferentes tipos de papel como substrato;
- Caracterizar eletroquimicamente a superfície do SPE;
- Realizar o estudo da modificação do SPE com o processo de eletropolimerização de Ani;
- Realizar o estudo de detecção e otimização de AC;
- Estudo de detecção do AC pelo método de *reagent-free*;
- Construir a curva analítica em uma ampla faixa linear;
- Realizar a detecção de AC em amostras reais, tais como, urina sintética, água de rio e água da torneira.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo da solução estoque de AC

O AC foi adquirido pela Sigma Aldrich e a solução-estoque foi preparada numa concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando tampão fosfato (PBS - *phosphate buffered saline*) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Para as diluições subsequentes, empregou-se água ultrapura (Millipore Milli-Q $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Os valores de pH das soluções foram ajustados conforme a necessidade experimental mediante a adição controlada de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Construção, caracterização e modificação do SPE

Para escolha do substrato ideal para a construção do sensor, foi realizada uma comparação utilizando a técnica de VC usando o par redox ferricianeto e ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Sigma Aldrich) em cloreto de potássio (KCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (ProQuimios – Rio de Janeiro/ RJ). Os parâmetros de análise foram: total de 3 ciclos, velocidade de varredura de 50 mV^{-1} , seguindo uma faixa de potencial de $-0,8$ a $8,0 \text{ V}$. O perfil eletroquímico foi monitorado comparando diferentes tipos de substrato de papel (filtro, Kraft e sulfite), avaliando simultaneamente parâmetros, como maiores respostas de corrente, absorção, adesão da tinta condutora e resistência frente aos solventes utilizados. Todas as medições foram conduzidas empregando-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N Autolab (Metrohm)

A cera de abelha, obtida por meio de produtores de mel da região de Dourados/MS, Brasil, foi utilizada como uma barreira impermeável, promovendo a impermeabilização de ambos os lados da folha de papel, com o propósito de isolar a área de contato elétrico e a área eletroativa do sensor.

Após o preparo do substrato com cera, a tinta condutora *lab-made* foi preparada utilizando grafite em pó, em uma proporção de 70%, e verniz vitral comercial (Acrilex- São Bernardo do Campo / SP de 30% (m/m) seguindo a metodologia previamente otimizada pelo grupo⁵. Desse modo, 80% (v/v) de acetona (LS Chemicals – Ribeirão Preto/SP) foi adicionada a essa mistura para homogeneização e melhor dispersão do grafite, sob agitação constante até a completa homogeneização da tinta. Em seguida, a tinta foi depositada com auxílio de um pincel sobre o molde e, após a sua secagem completa, o molde foi retirado (Fig. 9).

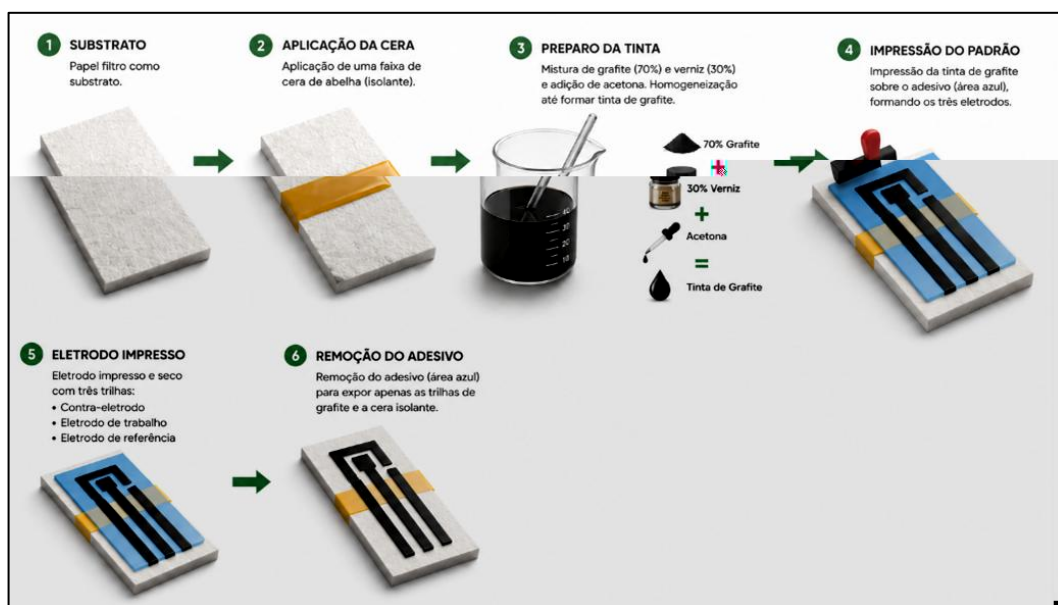


Figura 9: Mecanismo de construção do SPE (Própria autoria).

Inicialmente a caracterização eletroquímica foi realizada utilizando VC por meio da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de potencial estudada foi de $-0,8$ a $+0,8 \text{ V}$ vs *grafite* em diferentes velocidades (5 a 300 mVs^{-1}) de varredura. Realizou-se também um estudo comparativo utilizando o sistema do tipo *reagent-free*. Este formato, consistiu na operação do sistema de forma autossuficiente, ou seja, a determinação quantitativa dispensou a adição de eletrólitos, bastando somente a aplicação direta da amostra de interesse sobre a área de trabalho do eletrodo¹⁰¹. Para a comparação com o sistema convencional em relação ao sistema *reagent-free*, foram depositados $90 \mu\text{L}^{-1}$ de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a área eletroativa do eletrodo. Após a secagem, adicionaram-se $90 \mu\text{L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em água contendo o KCl previamente seco, sendo realizada uma leitura por VC.

A construção do sistema *reagent-free* está esquematizada na Fig. 10, sendo representado por todas as etapas de construção: (1) adição de solução de eletrólito, (2) secagem do eletrólito, (3) adição da sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em água.

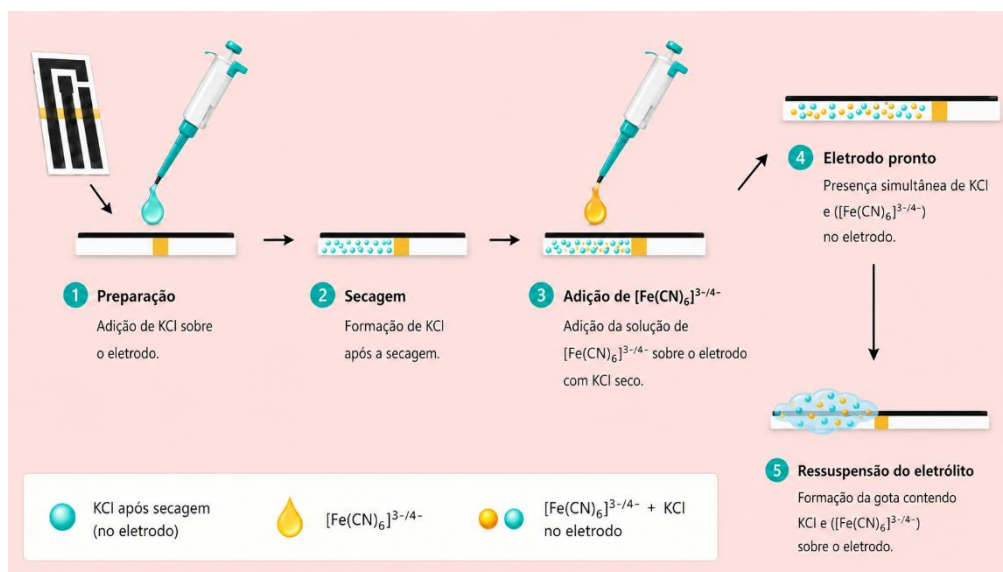


Figura 10: Ilustração do sistema *reagent-free*, utilizado experimentalmente.

Para a modificação do SPE, utilizou-se o monômero de Ani na concentração de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$ previamente otimizado⁹⁵, promovendo a formação um filme polimérico diretamente na área do eletrodo de trabalho. Processo conduzido por meio de eletropolimerização por VC com a aplicação de 40 ciclos¹⁰⁸, variando o potencial entre $-0,2$ a $1,2 \text{ V}$ a uma taxa de varredura de $0,05 \text{ V mV}^{-1}$ e *step* de $0,005 \text{ V}$.

Após a modificação, foi realizado o estudo cinético na plataforma modificada (PAni/SPE), utilizando VC de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades (5 a 300 mVs^{-1}) de varreduras, variando de uma faixa potencial de $-0,8$ a $+0,8 \text{ V}$ vs *grafite*.

A fim de verificar o aumento resposta eletroquímica da plataforma modificada, realizou um estudo comparativo entre a plataforma modificada (Pani/SPE) e a plataforma não modificada (SPE) para a detecção de AC com concentração fixa de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ realizada por meio de DPV em uma faixa de potencial de $-0,8$ a $+1,0 \text{ V}$, amplitude de $0,05 \text{ V}$, *step* de $0,004$, utilizando $\text{PBS } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Com o objetivo de determinar melhor estratégia analítica para quantificação de AC ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{PBS } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH } 6,0$), realizou-se um estudo comparativo entre as técnicas DPV e VOQ.

Em seguida, foi efetuado o estudo de otimização de pH, variando de $6,0$ a $9,5$ para detecção de AC na concentração de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{PBS } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, no PAni/SPE.

A caracterização morfológica da superfície dos eletrodos (SPE e PAni/SPE) foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP),

em um MEV FEG JEOL JSM – 7200F. As condições foram de: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente de 60 mA e taxa de deposição de 0,60 nm/s. Além do MEV, a análise de ângulo de contato também foi realizada para ambas as plataformas, para determinar o caráter hidrofóbico/hidrofílico das superfícies. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), também foi realizada para ambos os sistemas, avaliando as propriedades elétricas da interface SPE/solução. Os estudos foram realizados em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, seguindo os parâmetros eletroquímicos: faixa de frequência de 0,01 a 1×10^5 Hz, com amplitude de 5mV.

Para a curva analítica variou-se a concentração de AC de 1 a $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), e as leituras foram realizadas para plataforma PAni/SPE por DPV.

O estudo de interferentes, foi realizado por DPV, para avaliar a seletividade do PAni/SPE frente à detecção de AC. O desempenho analítico do sistema de detecção foi avaliado na presença de outros fármacos, como os anti-inflamatórios ibuprofeno (IBUP) e diclofenaco (DIC), o anti-hipertensivo losartana (LOZ), um estimulante do sistema nervoso central a cafeína (CAF) além, do esteroide progesterona (PROG). Foram utilizadas proporções de 1:10, sendo utilizada a concentração de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AC em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0).

Realizou-se o estudo de recuperação em amostras de água da torneira, urina sintética e água de lago diluídas na proporção de 1:2 (v/v) em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando concentrações de 30 e $80 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Amostras de água de lago foram coletadas no lago lajeado (Mato Grosso do Sul, Brasil), enquanto amostras de água de torneira foram obtidas no laboratório de Físico-química da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). Por fim, as amostras de urina sintética foram preparadas utilizando compostos encontrados em amostras reais de urina humana, preparadas em um balão volumétrico de 25 mL, por meio da mistura isotônica de cloreto de zinco (ZnCl_2), cloreto de ferro (FeCl_2), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), sulfato de zinco (ZnSO_4) e fosfato de sódio monohidrato ($\text{NaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), conforme descrito pela literatura¹⁰²

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do perfil eletroquímico da plataforma SPE: sistema convencional e do tipo *reagent-free*.

A escolha do substrato ideal para a construção do sensor, foi realizada por VC, no qual utilizou o par redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O par redox possui cinética de transferência eletrônica altamente sensível⁷⁴, por consequência, o mesmo é amplamente usado para caracterização eletroquímica do sensor. Observa-se na Fig. 11 as respostas eletroquímicas das três plataformas ($\text{SPE}_{\text{papel filtro}}$, $\text{SPE}_{\text{papel kraft}}$ e $\text{SPE}_{\text{sulfite}}$), tendo o perfil difusional com a presença de um pico anódico (i_{pa}) associado a oxidação da sonda e um pico catódico (i_{pc}), referente a redução. A plataforma $\text{SPE}_{\text{papel Kraft}}$ se destaca comparado aos demais, apresentando maior corrente ($52,4$ e $-43,1 \text{ } \mu\text{A}$ para i_{pa} e i_{pc} , respectivamente), seguido pelo papel sulfite, e por fim o papel filtro obtendo a menor resposta.

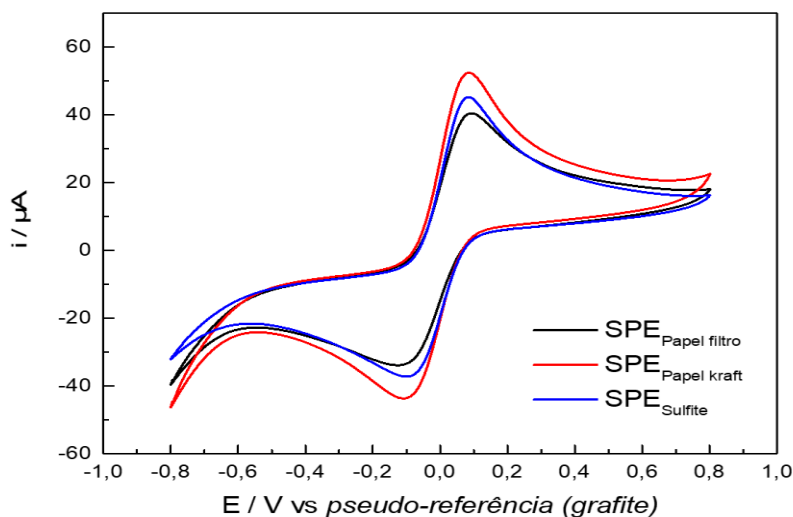


Figura 11: VC comparativa de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl para as plataformas SPE em diferentes tipos de papel como substrato.

Tais respostas podem ser justificadas através da característica estrutural de cada papel. O papel Kraft possui baixa porosidade, resultando na superfície mais plana e lisa, assim a dispersão da tinta condutora na superfície do eletrodo é mais homogênea, características que aumentam a resposta eletroquímica¹⁰³. O papel sulfite passa pelo processo de branqueamento que por consequência degrada parte das fibras de celulose, tornando-se mais hidrofílico, assim produz ondulações ao ser submetido a amostras líquidas prejudicando sua estabilidade¹⁰⁴. Já o papel filtro, também constituído por fibras celulósicas de diversas porosidades apresenta resposta de corrente mais baixa, no qual pode ser explicado pela sua elevada capacidade de

absorção. Neste caso, ao contrário das outras plataformas o contato com a amostra é maior, tendo maior aderência da tinta condutora, o que caracteriza o papel de filtro como substrato ideal para os demais experimentos¹⁰⁵.

Após a escolha do substrato ideal, foi conduzido o estudo cinético em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0,1 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹. A faixa estudada foi de -0,8 a + 0,8 V vs *grafite* em diferentes velocidades (5 a 300 mVs⁻¹) de varredura. Como ilustrado na Fig. 12(a) e pela Fig. 12(b), foi observado que ao aumentar a velocidade de varredura, ocorre também um aumento nas respostas de i_{pa} e i_{pc} .

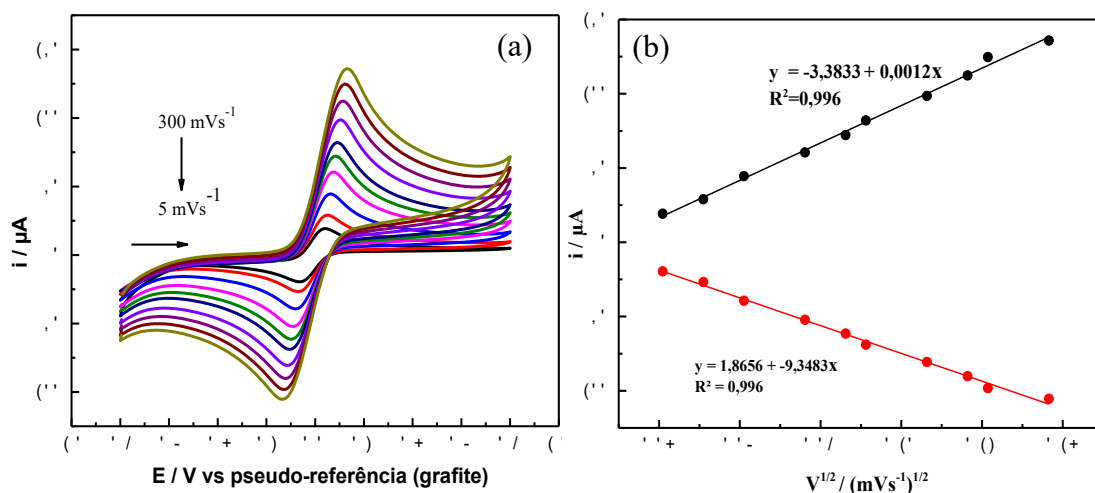


Figura 12: (a) VC do SPE obtida em diferentes velocidades (5 a 300 mVs⁻¹) de varredura em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0,1 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e (b) linearidade do i_{pa} e i_{pc} da corrente em função da $V^{1/2}$ de varredura.

Pela Fig. 12(a) foi possível observar que a cinética de transferência de elétrons aumenta em função do aumento da velocidade eletroquímica, e Fig. 12 (b) apresenta a alta linearidade dos valores da corrente em relação a $V^{1/2}$ com R^2 de 0,996 para i_{pa} e i_{pc} , demonstrando um mecanismo de transferência de massa controlado pelo processo de difusão.

O estudo comparativo entre os sistemas convencional e *reagent-free* foi conduzido por VC, utilizando como sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mol L⁻¹. No sistema convencional, a solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ foi aplicada diretamente sobre a área de trabalho do eletrodo. Já no sistema *reagent-free*, inicialmente foram depositados 90 μL de KCl 0,1 mol L⁻¹ sobre a área eletroativa. Após a secagem, adicionou-se o mesmo volume da solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mol L⁻¹ em água sobre o KCl previamente seco, e a análise foi realizada em seguida. O perfil eletroquímico obtido está apresentado na Fig. 13, e observa-se que as respostas foram semelhantes, com pequena perda de definição no sistema *reagent-free*. Ainda assim, essa plataforma apresenta vantagens importantes, como maior praticidade, baixo custo de fabricação, facilidade de descarte e boa estabilidade, atribuída à elevada capacidade de absorção do papel filtro.

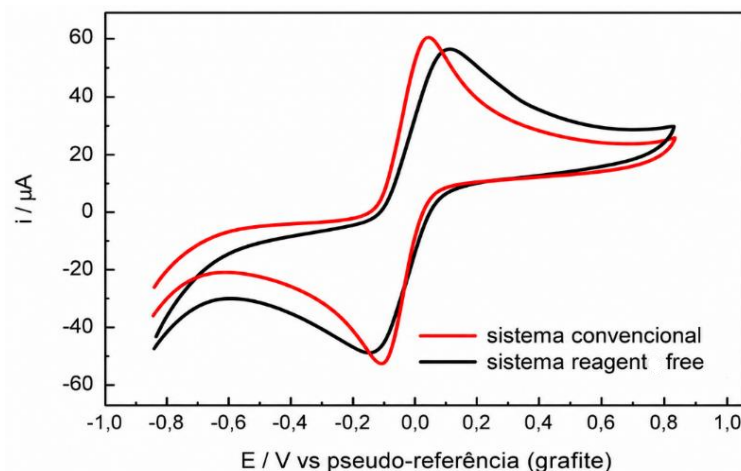


Figura 13: VC empregando a sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob condição de *reagent-free* comparando ao sistema convencional.

4.2 Modificação da plataforma SPE com PANi

Com o objetivo de aumentar a área eletroativa do sensor, tal como a sua sensibilidade e seletividade, foi realizada a modificação com PANi, pelo método da eletropolimerização do monômero de Ani. A Fig. 14, demonstra o perfil eletroquímico característico da eletropolimerização de PANi no eletrodo de trabalho.

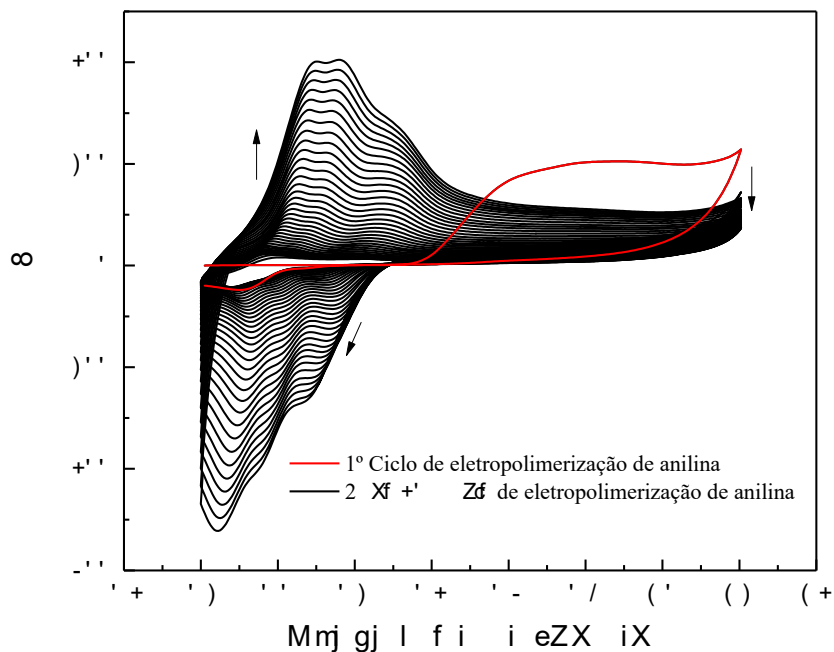


Figura 14: VC do processo de eletropolimerização de $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$ Ani.

A eletropolimerização de Ani acarreta a formação de um filme polimérico de PANi sobre o eletrodo de trabalho, que possibilita o aumento da interação e sensibilidade do sensor com o analito pela formação da fase esmeraldina (sal condutor)⁹⁰. Após a modificação, foi realizado a caracterização eletroquímica da plataforma modificada (PANi/SPE), utilizando VC em

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 1,0 mol L⁻¹ KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varreduras (5 a 300 mVs⁻¹) para se comparar com os resultados previamente realizados no sensor não modificado (SPE). A Fig. 15(a) ilustra a resposta da sonda, obtendo um deslocamento de i_p , comparado a resposta do SPE, enquanto na Fig. 15(b) demonstra a linearidade das i_{pa} e i_{pc} .

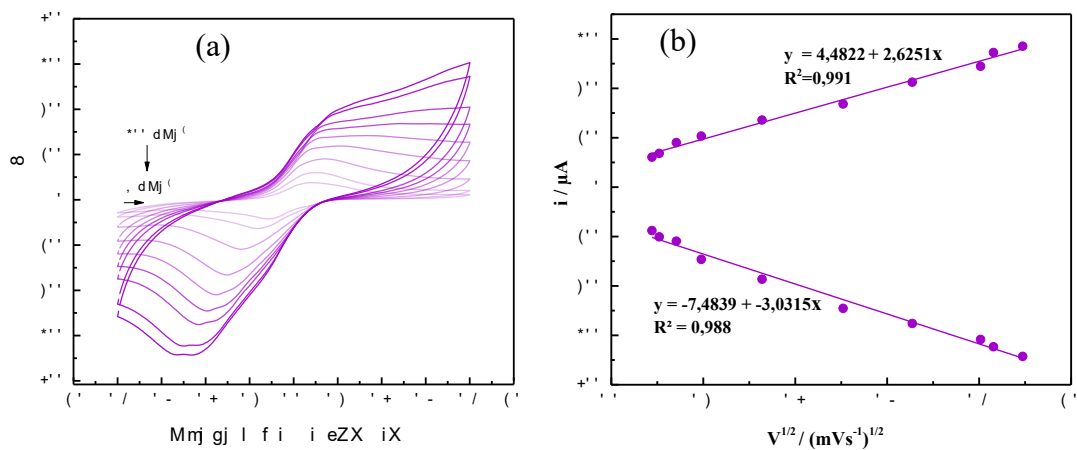


Figura 15: (a) VC da plataforma PANi/SPE obtida em diferentes velocidades (5 a 300 mVs⁻¹) de varredura em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0,1 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ e (b) linearidade do i_{pa} e i_{pc} da corrente em função da $V^{1/2}$ de varredura.

Observou-se que a resposta eletroquímica do PANi/SPE obteve correntes maiores comparada ao estudo cinético do SPE, explicado pela presença do sal de esmeraldina formado sobre a superfície do eletrodo, aumentando a condutividade. Através da Fig. 13(b) demonstrou a alta linearidade dos valores da corrente em função a $V^{1/2}$ com R^2 de 0,991 e 0,998 para i_{pa} e i_{pc} , respectivamente, indicando que esse sistema também opera pelo processo de transporte de massa por difusão na interface eletródica. Com o objetivo de comparar área eletroativa, percentual de área eletroativa real (%real), i_{pa}/i_{pc} , variação de potencial de pico (ΔE_p), $E_{1/2}$ e contante heterogênea de transferência de elétrons (K^0), estes parâmetros foram calculados para ambas as plataformas, conforme mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de reversibilidade referentes a plataforma SPE e PANi/SPE

Eletrodo	Área eletroativa real (mm ²)	a%real (%)	i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	K^0 (cm s ⁻¹)
SPE	3,55	125,7	1,17 (±0,06)	186,3 (±6,31)	-6,94 (±1,94)	2,68E ^{-03*}
Pani/SPE	6,98	256,9	0,67 (±0,05)	679,7 (±1,97)	-11,98 (±1,19)	4,86E ^{-04**}

* Valores de $\Delta E_p < 200\text{mV}$ as equações de Nicholson e Lavagnini foram utilizadas;

** Valores de $\Delta E_p > 200\text{mV}$ as equações de Klinger e Kochi foram utilizadas.

$$\frac{6}{7} \quad \text{Nicholson (Eq. 1)}$$

$$\frac{6}{6} \frac{7}{6} \quad \text{Lavagnini (Eq. 2)}$$

Onde:

Ψ é parâmetro cinético de Lavagnini;

K^0 é a constante de transferência heterogênea de elétrons;

π é 3,14;

D é o coeficiente de difusão ($7,6 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

n é o nº de elétrons (1);

v é a velocidade de leitura (0,075V);

F é a constante de Faraday (96485Cmol^{-1});

R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

T é a temperatura (298,15K).

$$7 \quad 6 \quad \frac{\beta}{\beta} \quad \text{Klinger e Kochi (Eq. 3)}$$

Observa-se que após a modificação, obteve-se um aumento da área eletroativa de 3,55 para 6,98 mm², acompanhado ao aumento da % real de 125,7 para 256,98%. Esse aumento pode ser explicado pela formação de um filme mais rugoso, melhorando a interação do eletrodo com o eletrólito sonda. Observou-se ainda a diferença significativa do parâmetro i_{pa}/i_{pc} , de 1,17(±0,06) para 0,67 (±0,05), indicando a diminuição da reversibilidade, justificada pela formação do filme de PANi, que por sua vez elevada a condutividade e minimiza a resistência do eletrodo. A PANi/SPE exibiu uma redução no ΔE , resultando no aumento na irreversibilidade eletroquímica do par redox da sonda que passou de 186,3 (±6,31) para 679,7 (±1,97). Já o valor de K^0 obteve uma redução para a plataforma modificada passando de $2,68 \text{E}^{-03}$ para $4,86 \text{E}^{-04} \text{cm s}^{-1}$, o que significa que na plataforma modificada a reação de transferência de elétrons foi mais lenta. Neste caso, a presença do filme polimérico aumenta a espessura sobre a área do eletrodo resultando uma barreira ou resistência maior comparado ao SPE.

4.3 Caracterização estrutural e estudo de EIS das plataformas SPE e PANi/SPE

Para a visualização morfológica da superfície do eletrodo, foi realizada a técnica de MEV. Observa-se a diferença da estrutura superficial da área de trabalho dos eletrodos, em que a Fig. 16 a-c demonstra que a superfície do SPE possui estrutura irregular com lascas amorfas e distribuídas em camadas, características típicas de materiais gráfiticos como o grafite.

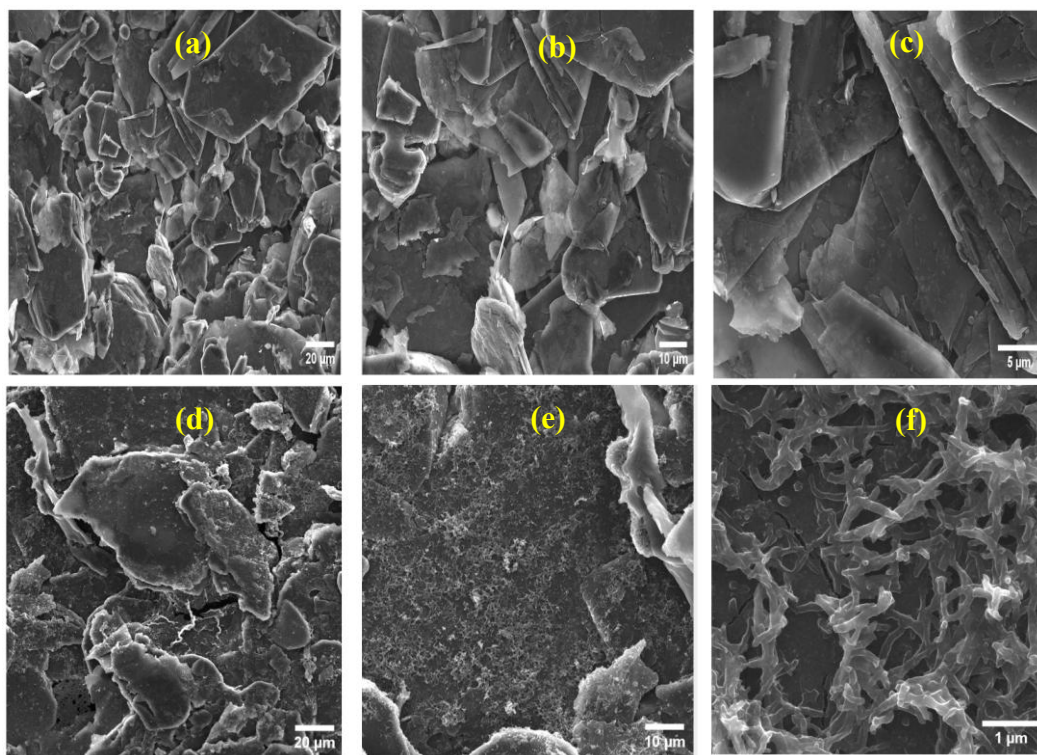


Figura 16: Imagens de MEV da superfície das plataformas SPE (a-c) e PANi/SPE (d-f) em diferentes amplitudes.

Em contraste, a plataforma PANi/SPE apresenta uma camada de filme polimérico que recobre parcialmente as lâminas do substrato, formando uma morfologia granular e rugosa. Observa-se uma rede fibrilar de PANi, indicando crescimento polimérico bem distribuído. Essa modificação aumenta a área superficial, a rugosidade e oferece mais sítios ativos, melhorando a sensibilidade do eletrodo frente a oxidação do analito.

A análise do ângulo de contato mostrou a formação de gota mais alta e menos aderente, conforme representada pela Fig. 17b. Neste caso a superfície da plataforma PANi/SPE tornou o sistema mais hidrofóbico, elevando o ângulo de $48,88^\circ$ (SPE) para $91,22^\circ$.

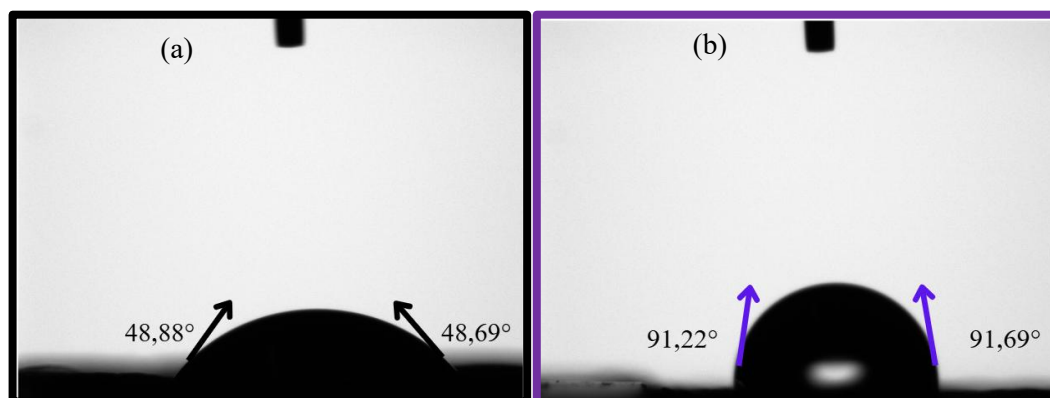


Figura 17. Imagens de ângulo de contato das plataformas SPE (a) e PANi/SPE (b).

A técnica de EIS foi aplicada para ambas as plataformas para investigar suas

características elétricas, conforme ilustrado nos diagramas de Nyquist (Fig. 18a) e no circuito equivalente (Fig. 18b), utilizado para calcular a resistência de transferência de carga (R_{ct}). Os resultados indicam que a plataforma SPE apresentou um semicírculo de grande diâmetro, evidenciando maior resistência e uma cinética de transferência de elétrons limitada, comportamento típico de eletrodos de carbono não modificados. Por outro lado, a plataforma PAni/SPE exibiu um semicírculo menor, sinalizando um valor reduzido de R_{ct} .

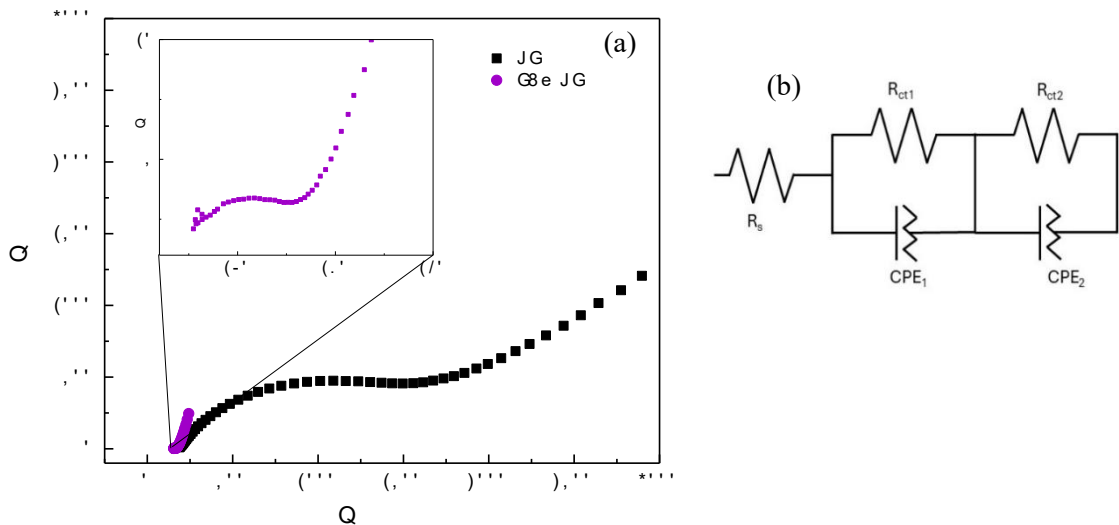


Figura 18: (a) Diagrama de Nyquist em $1,0 \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, (b) representação de circuito equivalente.

Conforme mostrado na Tabela 2, a resistência da solução (R_s) também diminuiu com a modificação, passando de $182 \text{ } \Omega$ para $151 \text{ } \Omega$. Essa melhoria no desempenho eletroquímico é atribuída à presença do filme polimérico, que ampliou o contato entre a superfície do eletrodo e o eletrólito.

Tabela 2: Valores dos parâmetros de EIS para as plataformas SPE e PAni/SPE.

Parâmetros	Plataforma	
	SPE	PAni/SPE
$R_s \text{ (}\Omega\text{)}$	182,0	151,0
$\text{CPE}_{(1)} \text{ (}\mu\text{F s}^{n-1}\text{)}$	17,5	4,76
$R_{ct1} \text{ (}\Omega\text{)}$	1520,0	21,8
$R_{ct2} \text{ (}\Omega\text{)}$	1100,0	1250,0
$\text{CPE}_{(2)} \text{ (}\mu\text{F s}^{n-1}\text{)}$	156,0	322,0
χ^2	8.28×10^{-3}	8.89×10^{-3}

4.4 Estudo da detecção de AC

A fim de verificar a eficiência da modificação, realizou um estudo comparativo entre Pani/SPE e a plataforma não modificada para a detecção de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ AC na presença de PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) por DPV sob uma faixa de potencial de -0,8 a +1,0 V (vs. *grafite*). A partir da Fig. 19, observa-se um evidente aumento na resposta eletroquímica da detecção do AC na plataforma modificada em relação a resposta do SPE.

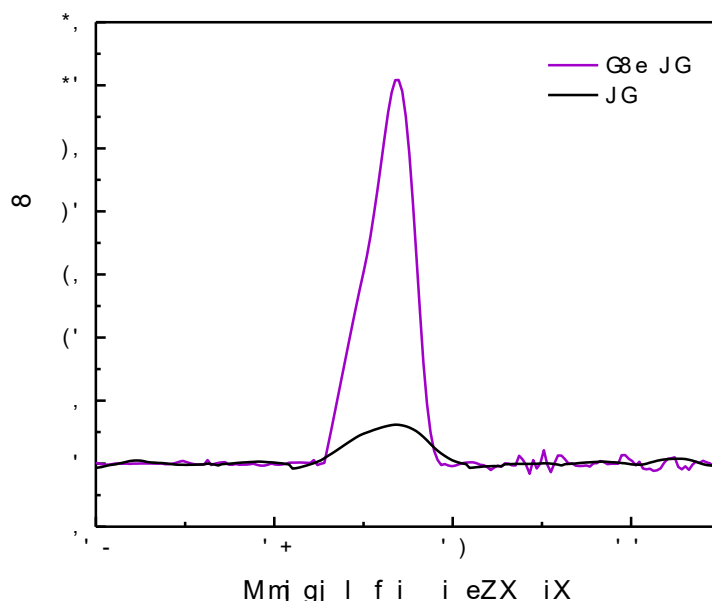


Figura 19: DPV de detecção de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AC em PBS (pH = 7,0), comparando a plataforma SPE e PAni/SPE.

O PAni/SPE apresentou desempenho superior obtendo o valor de i_p de $30,41 \mu\text{A}$, sendo $3,08 \mu\text{A}$ para o SPE. Esse aumento é atribuído à presença do filme de PAni na sua forma condutora de esmeraldina, melhorando a transferência de elétrons resultando em um sensor mais eficiente no processo de oxidação do AC⁹⁴.

Com o objetivo de determinar melhor estratégia analítica para detecção de AC, realizou-se um estudo comparativo entre as técnicas DPV e VOQ. A resposta por DPV é mostrada na Fig. 20(a) e apresenta significativa resposta de corrente quando comparada à técnica por VOQ Fig. 20(b), apresentando por sua vez valor de corrente menor.

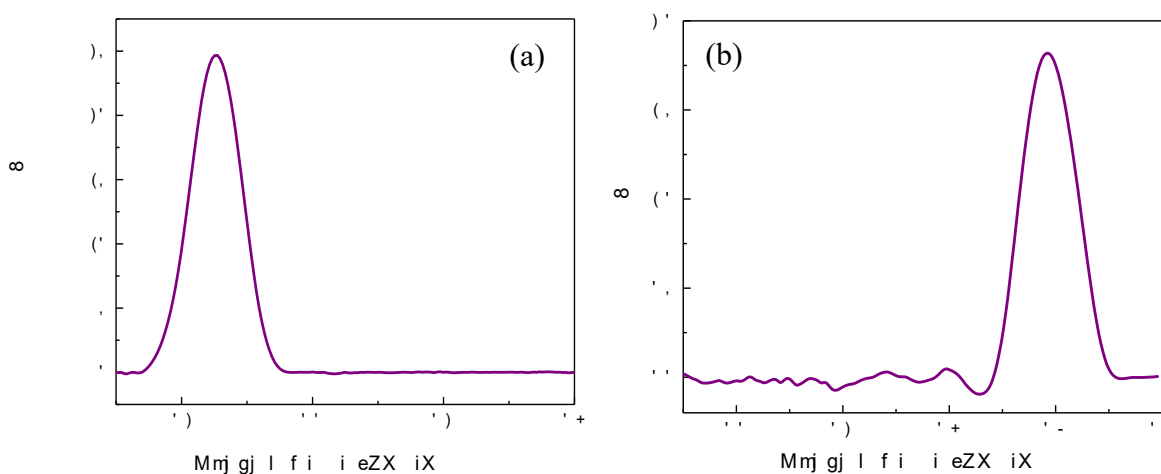


Figura 20: Detecção de AC 2×10^{-4} mol L⁻¹ em PBS (pH= 7,0) utilizando as técnicas de (a) DPV e (b) VOQ.

A partir dos voltamogramas obtidos, a técnica que apresentou melhor desempenho analítico foi a DPV com resposta de corrente de 24,66 μ A. Portanto, através dos resultados a melhor técnica para a detecção de AC na plataforma PAni/SPE foi a DPV, escolhida para os estudos subsequentes.

Efetuuou-se o estudo de otimização de pH, avaliando a influência do meio no desempenho do sensor. Esta é uma das etapas primordiais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, uma vez que o pH influencia no processo de oxidação da molécula na superfície do eletrodo. Para isso, o pH foi variado na faixa de 6,0 a 9,5 para detecção de AC, que apresenta pKa aproximadamente 9,5.

A Fig. 21(a) ilustra o voltamograma obtido para diferentes respostas de detecção de AC numa faixa ampla de pH. É possível observar um deslocamento para valores mais negativos com o aumento do pH do meio, enquanto na Fig. 20(b) apresenta proporcionalidade da i_p em função do pH (representada pela linha vermelha) e os valores de corrente em função do pH (representada pela curva roxa).

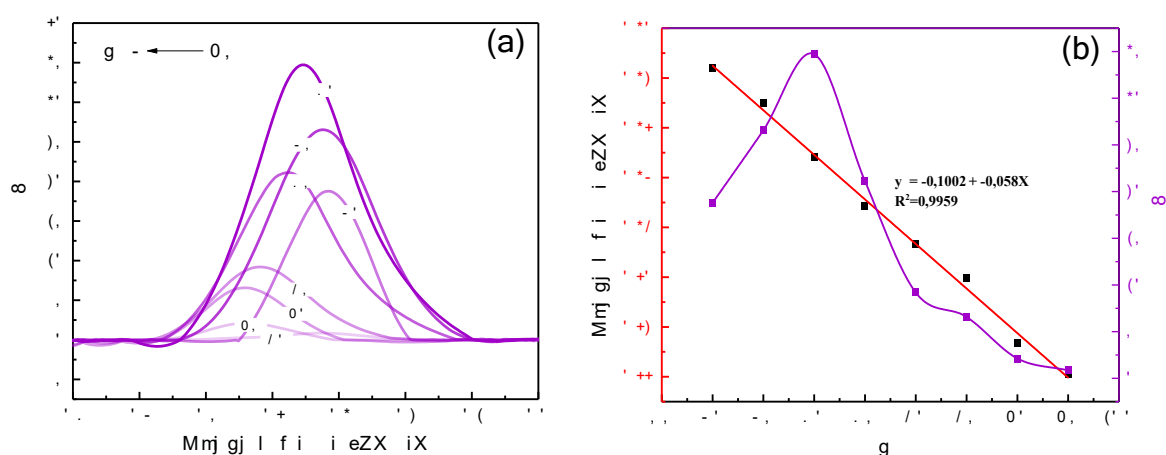


Figura 21: (a) Respostas de DPV em diferentes pHs variando de 6,0 a 9,5 para a detecção de 2×10^{-4} mol L⁻¹ de

AC, na plataforma PAni/SPE, (b) E (V) e i_p (μA) em função do pH.

Observa-se que, conforme o valor de pH aumenta, o potencial de oxidação do AC é deslocado para região catódicas e diminui o valor da corrente ($35\mu A$) após atingir o valor ótimo (pH 7,0) em $-0,31V$. A diminuição de valor no potencial indica o envolvimento de íons de hidrogênio (H^+) na transferência de carga durante a reação de oxidação de AC. A equação da reta obtida e ilustrada na Fig. 21(b) resultou em um valor de *slope* de 0,058, valor próximo a 0,0592 dado pela equação de Nernst, indicando que no mecanismo de oxidação de AC há igualdade no número de prótons e elétrons.

Para a construção da curva analítica foram realizadas leituras de DPV variando a concentração de AC de 1,0 a $100 \mu mol L^{-1}$ na presença de PBS $0,1 mol L^{-1}$ (pH= 7,0) utilizando a plataforma PAni/SPE.

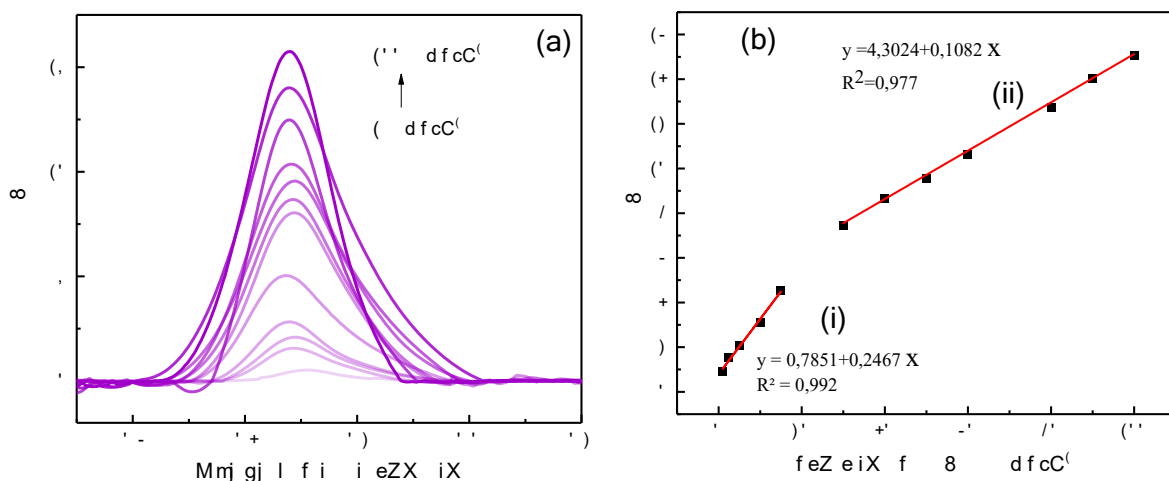


Figura 22 (a) Detecção de diferentes concentrações de AC com variação de 1,0 a $100 \mu mol L^{-1}$ na presença de PBS (pH = 7) (b) Faixa linear das respostas de corrente em função da concentração de AC.

A Fig. 22(a) demonstra que a i_p aumenta conforme aumenta a concentração de AC. A Fig. 22(b) apresenta a relação linear do aumento dos valores de i_p obtidos, originando duas equações lineares: (i) valores de concentração de AC menores ou igual a $20 \mu mol L^{-1}$, no qual ocorre o efeito de difusão (Eq. 4) e (ii) valores de concentração de AC maiores ou igual a $30 \mu mol L^{-1}$, resultando em maiores efeitos de difusão (Eq.5) ⁹⁵.

$$(i) \quad g = 0,7851 + 0,2467 [AC] / \mu mol L^{-1}; R^2 = 0,992 \quad (Eq. 4)$$

$$(ii) \quad g = 4,3024 + 0,1082 [AC] / \mu mol L^{-1}; R^2 = 0,977 \quad (Eq. 5)$$

Segundo Skoog *et al.* (2006), o limite de detecção (LOD) é a menor concentração de analito detectável com confiança por um determinado procedimento analítico, sendo calculado pela Eq. 6, sendo obtido um valor de $0,0256 \mu mol L^{-1}$. Já o limite de quantificação (LOQ), estabelece o menor valor possível de quantificar com exatidão (Eq. 7), obtendo valor de $0,0853 \mu mol L^{-1}$. Estes dados demonstram a elevada sensibilidade ao comparar seu valor com o da

literatura⁷⁴.

$$T = \frac{Q}{a} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$Q = \frac{S}{a} \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo,

S = desvio padrão do branco – eletrólito (PBS 0,1 mol L⁻¹ em pH 7,0)

a = coeficiente angular da reta

O estudo de interferentes foi elucidado para explorar a seletividade da plataforma PAni/SPE comparando o desempenho analítico do sistema de detecção de AC na presença de IBUP, DIC, LOZ, PROG e CAF. A Fig.23 mostra a influência dos interferentes na detecção de AC, havendo algumas alterações nas i_p da mistura de AC + interferentes comparada a i_p somente do composto.

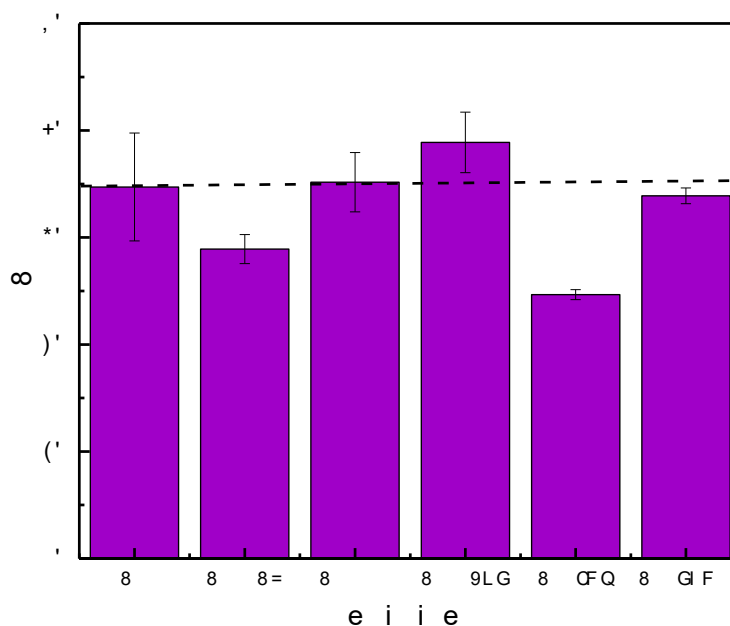


Figura 23: Respostas de corrente para a detecção de AC na presença de diferentes interferentes usando a plataforma PAni/SPE como sensor.

Os resultados obtidos a partir da Fig. 23 mostram uma ligeira variação de i_p entre o AC e as amostras contendo os interferentes. Destaca-se que, apesar da resposta eletroquímica da detecção de AC na presença de LOZ apresentar uma drástica diminuição do valor de i_p , a plataforma PAni/SPE apresenta seletividade para detecção da analito de interesse.

4.5 Detecção de AC em amostras reais

Realizou-se o estudo de recuperação de AC utilizando a técnica de DPV para a plataforma PAni/SPE em amostras de água da torneira, água de lago e urina sintética. Para os testes, foram utilizadas as concentrações de 30 e 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ AC. A recuperação (%) (Tabela 3) do analito, foi determinada com base na relação entre a concentração encontrada e a concentração adicionada, conforme mostra a Eq. 8.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{[\text{AC}]_{\text{encontrada}}}{[\text{AC}]_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Tabela 3: Estudo de recuperação de AC em amostras de água de lago, água da torneira e urina sintética.

Amostra	[AC] adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	[AC] encontrada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	i_p obtida (μA)	Recuperação (%)	DPR (%)
Água de lago	30,0	29,60	7,50	98,66	2,51
	80,0	60,23	10,82	75,28	1,63
Água de torneira	30,0	29,94	7,54	99,8	0,70
	80,0	75,73	12,49	94,66	2,38
Urina sintética	30,0	29,77	7,52	99,23	1,16
	80,0	74,66	12,38	93,32	1,84

A faixa de recuperação obtida variou entre 99,23% e 75,28% com desvio padrão relativo (DPR) menor que 2,51%, demonstrando eficácia do sensor proposto para detecção de AC em amostras reais.

O estudo demonstrou uma recuperação eficiente para detecção de AC em amostras reais analisadas, sendo obtidos valores de recuperações próximas das concentrações adicionadas de AC. Estes dados juntamente aos valores calculados de DPR, pode-se concluir que a plataforma PAni/SPE apresenta alta eficiência e exatidão na determinação de AC em amostras reais.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível a construção e a caracterização da plataforma eletroquímica PANi/SPE feito pelo método de serigrafia, em substrato de papel filtro comercial e modificado pelo método de eletropolimerização da Ani, para a detecção de AC. A construção do sensor por serigrafia demonstrou ser uma estratégia de baixo custo, enquanto o uso do papel filtro favoreceu para a aplicação do sistema *reagent-free*, devido sua alta capacidade de absorção e retenção do eletrólito na área eletroativa. A modificação com PANi, melhorou a sua sensibilidade para resposta de detecção de AC, comparado ao SPE não modificado. Considerando o estudo cinético das plataformas PANi/SPE e SPE, o eletrodo modificado apresentou aumento área eletroativa de 3,55 para 6,98 mm², acompanhado ao aumento da % área real de 125,7 para 256,98, neste caso, a formação do filme polimérico na superfície do eletrodo contribuiu para o aumento da superfície disponível para a interação com o analito. A morfologia de PANi/SPE foi visualizada pelas imagens de MEV, confirma o crescimento do filme PANi bem distribuído oferecendo com maior número de sítios ativo. Além disso, os resultados de EIS indicaram redução na resistência de transferência de carga, demonstrando que a modificação favoreceu propriedades na interface do eletrodo. A plataforma PANi/SPE apresentou maior desempenho em relação ao SPE para a detecção de AC, obtendo maior resposta de corrente por DPV. A otimização de pH indicou o valor de pH igual a 7,0 mais adequado na detecção de AC, além do deslocamento de potencial de oxidação do AC confirmando a participação de prótons em pHs mais elevados. A curva analítica apresentou duas regiões lineares, demonstrando que em baixas concentrações de AC ocorre o processo de difusão e em altas concentrações ocorre o processo de adsorção, obtendo através de cálculos o LOD de 0,0256 µmolL⁻¹ e o LOQ de 0,0853 µmolL⁻¹, demonstrando que o PANi/SPE possui elevada sensibilidade. O estudo de interferentes mostrou que a plataforma manteve a sensibilidade e seletividade mesmo com a presença de outras espécies como a cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, losartana e progesterona, embora, a losartana e cafeína tenham provocado alterações maiores na *i_p*. Além disso, os estudos em amostras reais como água de lago, água da torneira e urina sintética, apresentaram alta recuperação variando entre 75,28% e 99,8%, obtendo também o DPR inferiores a 2,51% , demonstrando boa precisão e aplicabilidade da plataforma. Dessa forma, conclui-se que o PANi/SPE desenvolvido nesse trabalho apresentou baixo custo, simplicidade de fabricação alta sensibilidade, baixo consumo de reagentes. Além de destaca-se por operar em sistema *reagent-free*, sendo possível pela alta absorção do papel filtro, permitindo a retenção prévia do eletrólito na área eletroativa, trazendo inúmeras vantagens como

praticidade e simplicidade nas leituras, realização de análise mais rápidas e em campo com menor dependência de preparo prévio de soluções no momento da detecção e fácil descarte após o uso.

Referências

1. PAULO, R. F. O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional como fatores geradores do impacto ambiental. *Veredas do Direito*, v. 7, n. 13-14, p. 173-189, jan./dez. 2010.
2. TAL, A. Os impactos ambientais da superpopulação. **Encyclopedia**, v. 5, n. 2, p. 45, 2025.
3. SILVA JUNIOR, A. I. G. Impactos causados pelos lançamentos de efluentes em corpos hídricos. **RevistaFT**, v. 28, n. 135, jun. 2024. Disponível em: <https://revistaft.com.br/impactos-causados-pelos-lancamentos-de-efluentes-em-corpos-hidricos/>. Acesso em: 28 abr. 2026
4. PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014.
5. OLIVEIRA, I. G. S. et al. Eletrodo de carbono descartável e flexível impresso em tela, modificado com Au/poli-beta-ciclodextrina, como plataforma eletroquímica para detecção de estriol. **Microchemical Journal**, v. 206, p. 111521, 2024
6. LI, Y. et al. A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism. **The Science of the Total Environment**, v. 468-469, p. 908-932, 2014.
7. GROSSELI, G. M. **Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
8. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME; WORLD HEALTH ORGANIZATION. **State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012**. Edited by J. J. Heindel, S. Jobling, K. A. Kidd and R. T. Zoeller. Geneva: UNEP/WHO, 2012
9. KOROL, D. et al. Synthesis of conducting molecularly imprinted polymer nanoparticles for estriol chemosensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 382, p. 133476, 2023.
10. XIN, X. et al. Sensitive detection of estriol with an electrochemical sensor based on core-shell N-MWCNT/GONR-imprinted electrode. **Ionics**, v. 26, n. 5, p. 2633-2641, 2020.

11. ZHAO, Q. et al. Simultaneous determination of dopamine, uric acid and estriol in maternal urine samples based on the synergetic effect of reduced graphene oxide, silver nanowires and silver nanoparticles in their ternary 3D nanocomposite. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 105185, 2020.
12. SANTOS, A. M. **Estudo do comportamento eletroquímico e determinação de estrogênios utilizando eletrodo de diamante dopado com boro**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
13. RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546-582, 2016.
14. SILVA, R. F. et al. Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.
15. ALVES, C. A. **Estudos eletroanalíticos e determinação voltamétrica do paracetamol**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
16. FARRÉ, M. et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.
17. CORADA-FERNÁNDEZ, C. et al. Occurrence and spatial distribution of emerging contaminants in the unsaturated zone: case study of the Guadalete River basin (Cadiz, Spain). **Chemosphere**, v. 119, p. 1-7, 2014.
18. SCHWARZENBACH, R. P. et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072-1077, 2006.
19. DAUGHTON, C. G. "Emerging" chemicals as pollutants in the environment: a 21st century perspective. **Renewable Resources Journal**, v. 23, n. 2, p. 6-23, 2005.
20. DAUGHTON, C. G. **Pharmaceuticals in the Environment: sources and their management**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013.
21. STUART, M. et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1-21, 2012.
22. BELL, K. Y. et al. Emerging pollutants. **Water Environment Research**, v. 84, n. 10, p. 1909-1940, 2011.

23. FEITOSA, R. S.; SODRÉ, F. F.; MALDANER, A. O. Drogas de abuso em águas naturais e residuárias urbanas: ocorrência, determinação e aplicações forenses. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 291-298, 2013.
24. SIM, W.-J. et al. Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 82, n. 10, p. 1448-1453, 2011.
25. SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. 10th anniversary perspective: reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, n. 12, p. 1476-1485, 2008.
26. ZHANG, Y. et al. ZIF-67-derived highly dispersed Co₃O₄ nanoparticles@hollow carbon chamfer cube-reduced graphene oxide for electrochemical detection of dopamine, acetaminophen and xanthine. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 936, p. 168000, 2023.
27. DURAISAMY, M. et al. Novel ruthenium-doped vanadium carbide/polymeric nanohybrid sensor for acetaminophen drug detection in human blood. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 244, p. 125329, 2023.
28. RODRIGUES, R. M. **Desenvolvimento de metodologia voltamétrica para a quantificação de paracetamol, fenilefrina e clorfeniramina em preparações farmacêuticas antigripais, utilizando eletrodos com diferentes alótropos de carbono**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
29. AYOUB, S. S. Paracetamol (acetaminophen): a familiar drug with an unexplained mechanism of action. **Temperature**, v. 8, n. 4, p. 351-371, 2021.
30. CONNORS, K. A.; AMIDON, G. L.; STELLA, V. J. **Chemical stability of pharmaceuticals: a handbook for pharmacists**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
31. JANSSEN-CILAG. **Tylenol® (paracetamol): informações profissionais do produto**. Fort Washington: McNeil Consumer Healthcare, 1999. 35 p.
32. PRESCOTT, L. F.; CRITCHLEY, J. A. J. H. The treatment of acetaminophen poisoning. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 23, p. 87-101, 1983.
33. MALODE, S. J. et al. Silica gel modified electrode as an electrochemical sensor for the detection of acetaminophen. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104206, 2019.
34. ADHIKARI, B.-R. et al. Electrochemical detection of acetaminophen using nanomaterials. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 198-206, 2015.

35. TANUJA, S. B. et al. Electrochemical determination of paracetamol in presence of folic acid at nevirapine modified carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 798, p. 17-23, 2017.
36. CERNAT, A. et al. Electrochemical determination of paracetamol using modified electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 886, p. 16-28, 2015.
37. KEERTHI, M. et al. An efficient electrochemical sensor based on silver nanoparticles decorated ternary MnO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for detection of paracetamol in human urine samples. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 14, p. 346-358, 2019.
38. VAN BENSCHOTEN, J. J. et al. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 772-776, 1983.
39. WANG, H. et al. Electrochemical sensor based on palladium-reduced graphene oxide modified with gold nanoparticles for simultaneous determination of acetaminophen and 4-aminophenol. **Talanta**, v. 178, p. 188-194, 2018.
40. GOMES, R. N. et al. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in [BMIM]PF for electrochemical sensing of acetaminophen. **Materials Science and Engineering: C**, v. 88, p. 148-156, 2018.
41. VERAS, T. B. et al. Investigação da presença de paracetamol em águas superficiais: estudo de caso do rio Beberibe-PE. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 20., 2013, Bento Gonçalves. **Anais [...]**. Bento Gonçalves: ABRHidro, 2013. p. 1-8.
42. ANUAR, N. S. et al. Fabrication of platinum nitrogen-doped graphene nanocomposite modified electrode for the electrochemical detection of acetaminophen. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 266, p. 375-383, 2018.
43. FILIK, H. et al. Spectrophotometric determination of paracetamol in urine with tetrahydroxycalix[4]arene as a coupling reagent and preconcentration with Triton X-114 using cloud point extraction. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 54, n. 6, p. 891-896, 2006.
44. GHADIMI, H. et al. Simultaneous electrochemical determination of paracetamol, caffeine and codeine using a modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 765, p. 70-76, 2013.
45. MOREIRA, A. B. et al. Direct determination of paracetamol in powdered pharmaceutical samples by fluorescence spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, p. 257-261, 2005.

46. BISWAS, S. et al. Electrochemical sensor for the determination of paracetamol using nanostructured materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 890, p. 98-107, 2015.
47. RUENGSIAGOON, W. et al. Flow injection chemiluminescence determination of paracetamol. **Talanta**, v. 69, n. 4, p. 976-983, 2006.
48. WU, P. et al. Self-assembled multilayer Nb₂C MXene/MnFe₂O₄ electrochemical sensor with Schottky junctions for the detection of acetaminophen and dopamine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 667, p. 131377, 2023.
49. WANG, S. et al. A graphene oxide/Zn-metal organic framework electrochemical sensor for acetaminophen detection. **Surfaces and Interfaces**, v. 39, p. 102910, 2023.
50. VESELI, A. et al. Additional studies on the electrochemical behaviour of three macrolides on Pt and carbon-based electrodes. **Electroanalysis**, v. 33, n. 1, p. 219-227, 2021.
51. SANTOS, A. M. et al. Utilização de um eletrodo sensível impresso em tela, baseado em Printex L6 e carvão ativado de polianilina, para detecção de piroxicam. **Talanta**, v. 285, p. 127412, 2025.
52. GALLINA, F. C. et al. Da colmeia ao laboratório: utilizando substrato de cera de abelha como material ecológico e sustentável na construção de eletrodos serigrafados para vitamina B9 detecção. **Microchemical Journal**, v. 218, p. 115579, 2025.
53. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.
54. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006.
55. HEYROVSKÝ, J. Electrolysis with the dropping mercury cathode. **Chemické Listy**, v. 16, p. 256-264, 1922.
56. BARD, A. J.; ZOSKI, C. G. Electroanalytical chemistry: a series of advances. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 11, p. 346A-352A, 2000.
57. WANG, C. H. et al. Covalent modification of glassy carbon electrode with L-cysteine for the determination of acetaminophen. **Microchimica Acta**, v. 155, n. 3-4, p. 365-370, 2006.
58. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.
59. DUARTE, E. H. **Desenvolvimento de um método voltamétrico para a determinação simultânea de paracetamol e ácido ascórbico na presença de surfactante catiônico**

- empregando eletrodo de pasta de nanotubo de carbono.** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
60. BANDODKAR, A. J.; WANG, J. Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review. **Trends in Biotechnology**, v. 32, n. 7, p. 363-371, 2014.
 61. AMARAL, E. M. F. et al. Electrochemical Sensors and Biosensors: Their Basic Working Principles and Some Applications. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 3, p. 519-535, 2023.
 62. SQUISSATO, A. L. **Eletrodos impressos descartáveis: aplicações em amostras ambientais, alimentícias e combustíveis.** 2019. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
 63. HOPPE, T. D. **Polímero molecularmente impresso eletrossintetizado sobre eletrodo serigrafado de carbono para determinação eletroquímica de paracetamol em águas.** 2024. Dissertação (Mestrado em Nanociência, Processos e Materiais Avançados) – Campus Blumenau, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2024.
 64. MADURAIVEERAN, G. et al. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 103, p. 113-129, 2018.
 65. RAMÍREZ-MALULE, H. et al. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179-193, 2020
 66. HAO, G. et al. Development and application of estradiol sensor based on layer-by-layer assembling technique. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 6, n. 1, p. 13-28, 2011.
 67. ARDUINI, F. et al. Electrochemical biosensors based on nanomodified screen-printed electrodes: Recent applications in clinical analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 79, p. 114-126, 2016.
 68. MUSA, A. M. et al. Recent progress in screen-printed electrochemical sensors and biosensors for the detection of estrogens. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 139, p. 116254, 2021.
 69. FERRARI, A. G.-M. et al. Screen-printed electrodes: transitioning the laboratory into the field. **Talanta Open**, v. 3, p. 100032, 2021.
 70. MANASA, G. et al. Facile preparation of poly (methylene blue)-modified carbon paste electrode for the detection and quantification of catechin. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, p. 552-561, 2017.

71. SILVA, L. R. G. **Desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para o monitoramento de fármacos em urina e estruvita usada como fertilizante na agricultura orgânica.** 2020. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2020.
72. DA SILVA, J. L. et al. Non-enzymatic lactose molecularly imprinted sensor based on disposable graphite paper electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 1143, p. 53-64, 2021.
73. PADGURSKAS, J. et al. Tribological study of beeswax-thickened biogrease and its modification with carbon nanoparticles. **Tribology International**, v. 184, p. 108465, 2023.
74. GALLINA, F. C. **Eletrodo impresso de carbono em substrato de cera de abelha modificado com material carbonáceo e quitosana para a detecção de acetaminofeno.** 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Biotecnologia) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2023.
75. CAMARGO, J. R. et al. Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors. **Microchemical Journal**, v. 164, p. 105998, 2021.
76. NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.
77. ECONOMOU, A. Screen-printed electrodes modified with "green" metals for electrochemical stripping analysis of toxic elements. **Sensors**, v. 18, n. 4, p. 1032, 2018.
78. KIT-ANAN, W. et al. Disposable paper-based electrochemical sensor utilizing inkjet-printed Polyaniline modified screen-printed carbon electrode for Ascorbic acid detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 685, p. 72-78, 2012.
79. THÉVENOT, D. R. et al. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 16, n. 1-2, p. 121-131, 2001.
80. WONGKAEW, N. et al. Functional nanomaterials and nanostructures enhancing electrochemical biosensors and lab-on-a-chip performances: recent progress, applications, and future perspective. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 120-194, 2018.
81. ALEEVA, Y.; PIGNATARO, B. Recent advances in upscalable wet methods and ink formulations for printed electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 32, p. 6436-6453, 2014.
82. MALODE, S. J. et al. Carbon and carbon paste electrodes. In: SHETTI, N. P. (ed.). **Electrochemical Sensors.** [S. l.]: Elsevier, 2022. p. 79-114.

83. SILVA, A. C. da et al. Determinação eletroquímica de diuron em culturas brasileiras: eletrodo serigrafado modificado com nanocompósito MWCNT@Chi-AgNPs para monitoramento da segurança alimentar. **FlatChem**, v. 54, p. 100929, 2025.
84. MADURAIVEERAN, G. et al. Advanced nanomaterials-based electrochemical sensor and biosensor platforms for biological and biomedical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 103, p. 113-129, 2018.
85. LAVANYA, N. et al. Electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and folic acid based on Mn-SnO₂ nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 770, p. 23-32, 2016.
86. MAHALAKSHMI, S.; SRIDEVI, V. In situ electrodeposited gold nanoparticles on polyaniline-modified electrode surface for the detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid. **Electrocatalysis**, v. 12, p. 415-435, 2021.
87. DOS SANTOS, S. M. V. et al. Screen-printed electrodes constructed using carbon black as conductive material. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 626-640, 2017.
88. LAKSHMI, G. B. V. S. et al. Radiofrequency plasma polymerization and characterization of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 10, p. 2873-2877, 2009.
89. NAMBIAR, S.; YEOW, J. T. W. Conducting polymer-based sensors for biomedical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 1825-1832, 2011.
90. SILVA, A. C. et al. Electrochemical surface modification of a screen-printed electrode with Vulcan XC72R and Au/conducting polymers: application for highly sensitive and selective detection of theobromine. **Surfaces and Interfaces**, v. 66, p. 106570, 2025.
91. SIMON, D. T. et al. Organic bioelectronics: bridging the signaling gap between biology and technology. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 21, p. 13009-13041, 2016.
92. TAO, T. et al. Au-PEDOT/rGO nanocomposites functionalized graphene electrochemical transistor for ultrasensitive detection of acetaminophen in human urine. **Analytica Chimica Acta**, v. 1191, p. 339306, 2022.
93. NDREKA, X. et al. Applications of electrochemical sensors for the determination of acetaminophen and ibuprofen in water samples: A review. **Electrochimica Acta**, v. 539, p. 147049, 2025.
94. RAO, H. et al. A novel electrochemical sensor based on Au@PANI composite film modified glassy carbon electrode combined with molecular imprinting technique for determination of melamine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 1029-1035, 2017.

95. OLIVEIRA, I. G. S. et al. Determination of theobromine in cocoa products and tea samples: a new sensitive and selective electrochemical sensor approach using Printex L6/Au and polyaniline. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 148, p. 108372, 2025.
96. DELLA PINA, C. et al. Conductive materials by metal catalyzed polymerization. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 11-27, 2011.
97. BATISTA, A. F. **Síntese e caracterização da polianilina obtida por um novo método de polimerização da anilina utilizando fibra de carbono como catalisador**. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2024.
98. EL AGGADI, S. et al. Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 138-145, 2020.
99. ARAKAWA, C. K.; DEFOREST, C. A. Design and development of polymers. In: **Biological Engineering of Stem Cell Niches**. [S. l.]: Academic Press, 2017. p. 295-314.
100. BEYGISANGCHIN, M. et al. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films: a review. **Polymers**, v. 13, n. 12, p. 2003, 2021.
101. CINTI, S. et al. Low-cost and reagent-free paper-based device to detect chloride ions in serum and sweat. **Talanta**, v. 179, p. 186-192, 2018.
102. VAN QUYNH, N. et al. Electrochemical deposition of gold nanoparticles-based plasmonic catalyst for glucose oxidation. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 785-791, 2020.
103. CUI, Y. et al. Kraft-Based Laser-Induced Graphene for Electrochemical Sensing. **Langmuir**, v. 40, n. 4, p. 2135-2143, 2024.
104. PRADELA-FILHO, L. A. et al. Accessible and low-cost preparation of graphite-based conductive ink for the fabrication of electrochemical paper-based analytical devices. **Electrochemistry Communications**, v. 119, p. 106821, 2020.
105. BASTOS, A. R.; AFONSO, J. C. Separação sólido-líquido: centrífugas e papéis de filtro. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 749-756, 2015.
106. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.
107. EL AGGADI, S. et al. Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 138-145, 2020.

108. MUSA, A. M. et al. An Electrochemical screenprinted Sensor based on gold-nanoparticle-decorated reduced Graphene Oxide–Carbon nanotubes composites for the determination of 17- β estradiol. **Biosensors**, v. 13, n. 4, p. 491, 2023.