



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PROPESP
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFis
Doutorado Acadêmico

CARLOS EDUARDO ARÉVALO ANZOLA

**DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTIVAS PARA ELETRODOS IMPRESSOS E
SUA APLICAÇÃO EM IMUNOSENSOR ELETROQUÍMICO PARA SARS-CoV-2**

MANAUS - AM
2025

CARLOS EDUARDO ARÉVALO ANZOLA

DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTIVAS PARA ELETRODOS IMPRESSOS E
SUA APLICAÇÃO EM IMUNOSSENSOR ELETROQUÍMICO PARA SARS-CoV-2

Tese, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFis) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

Co-orientador.

Prof. Dr. Walter Ricardo Brito

MANAUS - AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

-
- A637d Anzola, Carlos Eduardo Arévalo
Desenvolvimento de tintas condutivas para eletrodos impressos e sua aplicação em imunossensor eletroquímico para Sars-Cov-2 / Carlos Eduardo Arévalo Anzola. - 2025.
77 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Marcos Marques da Silva Paula.
Coorientador(a): Walter Ricardo Brito .
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Física, Manaus, 2025.
1. Tinta condutora. 2. VINNOL® H 15/50. 3. Grafite. 4. Eletrodos impressos. 5. Imunossensor. I. Paula, Marcos Marques da Silva. II. Brito, Walter Ricardo. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título
-

DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTIVAS PARA ELETRODOS IMPRESSOS E SUA APLICAÇÃO EM IMUNOSSENSOR ELETROQUÍMICO PARA SARS-CoV-2

CARLOS EDUARDO ARÉVALO ANZOLA

Tese, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFis) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), como parte do requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA**
Data: 03/09/2025 14:23:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

Documento assinado digitalmente
 **FIDEL GUERRERO ZAYAS**
Data: 11/09/2025 10:40:18-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO MICHIELON DE SOUZA**
Data: 16/09/2025 17:53:05-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Sergio Michielon de Souza

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS AKIRA D AVILA**
Data: 04/09/2025 16:36:51-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANO DA SILVA**
Data: 04/09/2025 15:50:33-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Luciano da Silva

“Todo lo puedo en Cristo que me fortalece.”

(Filipenses 4:13)

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, toda a honra e toda a glória. **“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.” (Provérbios 16:3)**

À memória da minha mãe, que partiu durante o doutorado: sua coragem, ternura e fé continuam a ser o meu Norte. Esta tese também é sua.

Agradeço profundamente a Deus, que sustentou cada passo desta caminhada. À minha esposa, Natalia, minha companheira de todas as horas, abrigo seguro nos dias difíceis e alegria mansa nos dias bons. Obrigado pelo amor que não se cansa, pela paciência das madrugadas de estudo, pelas palavras que me levantaram quando o cansaço pesou e pelo silêncio generoso quando foi preciso apenas persistir. Aos meus filhos, Carlos Eduardo e Bianca, luz dos meus dias e lembrança viva do porquê de continuar: seus sorrisos acalmaram a pressa, seus abraços renovaram a esperança e seus olhares me ensinaram que cada conquista vale mais quando é compartilhada em família.

À minha família, Nathaly e Guillermo, pelo carinho, pelas orações e pelo apoio incondicional em cada etapa. Aos meus irmãos da igreja, cujas orações me fortaleceram e me guardaram ao longo de todo o processo.

Agradeço à **CAPES** pelo apoio concedido por meio do programa de bolsas de pós-graduação, essencial para o desenvolvimento desta pesquisa. Reconheço igualmente à **FAPEAM** pelo incentivo e financiamento às atividades científicas no Amazonas. Ambas as instituições foram fundamentais para a concretização deste trabalho e o fortalecimento da pesquisa na região.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula, e co-orientador, Prof. Dr. Walter Ricardo Brito, que, além de excelentes professores, foram amigos nas horas certas: obrigado pela orientação firme, pela confiança e pelos incentivos que abriram caminhos quando eles pareciam estreitos. Ao Josué Castanho, pela oportunidade e por me possibilitar a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza, Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas, Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila e Prof. Dr. Luciano da Silva pela contribuição fundamental para esta pesquisa e para o desenvolvimento científico e social.

Aos meus colegas de faculdade, pela parceria e companheirismo de estrada; em especial, Mark, cuja ajuda constante fez diferença nos momentos decisivos. A todos que, de alguma forma, contribuíram para que esta etapa se tornasse realidade, o meu muito obrigado.

RESUMO

Apesar do potencial de eletrodos impressos para diagnósticos de baixo custo, seu desempenho ainda é limitado pela formulação da tinta, que afeta a estabilidade do filme e a conectividade entre as partículas condutoras. Nesta pesquisa, foi desenvolvida e otimizada uma tinta condutora baseada no copolímero VINNOL® H 15/50 e cargas de carbono, e foi empregada na fabricação de um imunossensor eletroquímico para detecção da proteína Spike do Síndrome Respiratória Aguda Grave do Coronavírus-2 (SARS-CoV-2). A formulação mais eficiente da tinta combinou 2,5 g de VINNOL® H 15/50, 3,5 g de grafite e 1,5 g de negro de fumo (33,3 % de ligante na fase sólida; razão 70:30 entre grafite e negro de fumo), produzindo filmes homogêneos com resistência elétrica próxima de 5 Ω . A caracterização da tinta confirmou a natureza bifásica do compósito e a rede de percolação onde a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier identificou C=O e C–O–C do segmento acetato e C–Cl do segmento cloreto; Espectroscopia Raman preservou os modos D/G/2D do grafite com desordem moderada; Análise Termogravimétrica (TGA) em N₂ mostrou quatro eventos de degradação com resíduo carbonáceo elevado; difração de raios X (DRX) manteve as reflexões do grafite; e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou porosidade nanométrica favorável à infiltração do eletrólito. Eletroquimicamente, o eletrodo não modificado apresentou resposta quase-reversível em voltametria cíclica CV e resistência de transferência de carga de 127 Ω (ajuste Randles–CPE). O imunossensor foi construído por ativação EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide) e NHS (N-hydroxysuccinimide), imobilização de Imunoglobulina G (IgG) anti-S e bloqueio com albumina sérica bovina (BSA); em Voltametria de Pulso Diferencial DPV, operou em modo *signal-off*, com queda de corrente proporcional à concentração de antígeno. A curva analítica (100–700 ng mL⁻¹) foi linear ($R^2 = 0,983$; slope $-0,03194 \mu\text{A} \cdot (\text{ng mL}^{-1})^{-1}$) e o limite de detecção foi 82,6 ng mL⁻¹. O método foi identificado como simples, reprodutível e escalável, indicando potencial para plataformas de diagnóstico rápido baseadas em eletrodos impressos.

Palavras-chave: Tinta condutora; VINNOL® H 15/50; Grafite; Eletrodos impressos; Imunossensor; Proteína Spike; SARS-CoV-2.

ABSTRACT

Abstract

Despite the potential of printed electrodes for low-cost diagnostics, their performance is still limited by the ink formulation, which affects film stability and the connectivity between conductive particles. In this research, conductive ink based on the copolymer VINNOL® H 15/50 and carbon fillers were developed and optimized. This ink was then used to fabricate an electrochemical immunosensor for the detection of the Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) Spike protein. The most efficient ink formulation combined 2.5 g of VINNOL® H 15/50, 3.5 g of graphite, and 1.5 g of carbon black (33.3 % binder in the solid phase; 70:30 graphite to carbon black ratio), producing homogeneous films with an electrical resistance close to 5 Ω . The characterization of the ink confirmed the biphasic nature of the composite and the percolation network. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy identified C=O and C–O–C from the acetate segment and C–Cl from the chloride segment. Raman Spectroscopy preserved the D/G/2D modes of graphite with moderate disorder. Thermogravimetric Analysis (TGA) in N₂ showed four degradation events with a high carbonaceous residue. X-ray Diffraction (XRD) maintained the graphite reflections, and Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed nanometric porosity favorable for electrolyte infiltration. Electrochemically, the unmodified electrode showed a quasi-reversible response in Cyclic Voltammetry (CV) and a charge transfer resistance of 127 Ω (Randles–CPE fit). The immunosensor was constructed by EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide) and NHS (N-hydroxysuccinimide) activation, immobilization of anti-S Immunoglobulin G (IgG), and blocking with bovine serum albumin (BSA). In Differential Pulse Voltammetry (DPV), it operated in a signal-off mode, with a current drop proportional to the antigen concentration. The analytical curve (100–700 ng mL⁻¹) was linear ($R^2=0.983$; slope $-0.03194 \mu\text{A} \cdot (\text{ng mL}^{-1})^{-1}$) and the limit of detection was 82.6 ng mL⁻¹. The method was identified as simple, reproducible, and scalable, indicating its potential for printed electrode-based rapid diagnostic platforms.

Keywords: Conductive ink; VINNOL® H 15/50; Graphite; Printed electrodes; Immunosensor; Spike protein; SARS-CoV-2.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular do ácido tânico ($C_{76}H_{52}O_{46}$).	3
Figura 2 - A estrutura de um monômero (propileno) e um polímero (polipropileno). A unidade de repetição constitucional é mostrada entre parênteses.	9
Figura 3 - Estrutura do acetato de celulose.....	10
Figura 4 - Estrutura na parte superior grafeno em 2D. para formar os fulerenos, os nanotubos e o grafite.....	15
Figura 5 - Voltametria cíclica: (a) forma de onda triangular de potencial e taxa de varredura; (b) voltamograma reversível.	19
Figura 6 - Voltametria de pulso diferencial (DPV): rampa de potencial com pulsos retangulares (à esquerda) e voltamograma diferencial com pico $\Delta I = I_2 - I_1$ (à direita).....	21
Figura 7 – Diagrama de Nyquist e Circuito equivalente $[R(C[RW])]$ (Randles estendido): R_s em série com o ramo paralelo $C \parallel (R_{ct} + ZW)$ onde R_s é a resistência ôhmica, C a dupla camada (ou CPE), R_{ct} a transferência de carga e ZW a impedância de Warburg.	23
Figura 8- Estrutura do SARS-CoV-2 Legenda: M – membrana lipídica; S – espícula de contato com receptores celulares; E – envoltório glicoproteico; RNA+ – material genético viral; N – nucleocapsídeo proteico.	24
Figura 9 - Principais isotipos de imunoglobulinas: IgG (resposta secundária), IgM (resposta primária), IgA (resposta mucosal), IgE (alergia) e IgD (homeostase).....	25
Figura 10 - Procedimentos para a síntese das AgNPs.	33
Figura 11 - Procedimentos para a síntese das AuNPs.....	33
Figura 12 – Passo para a elaboração do eletrodo.....	35
Figura 13 - Representação esquemática da montagem do Imunossensor	37
Figura 14 - Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis das nanopartículas sintetizadas. Em (a), espectros das AgNPs com variação na concentração de amônia. Em (b), espectros das AgNPs com variação na concentração de $AgNO_3$. Em (c), espectro de absorção característico das AuNPs.	39

Figura 15 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas. AgNPs obtidas variando o volume de NH_3 : 10 μL (a), 50 μL (b) e 100 μL (c). AgNPs obtidas variando a concentração de AgNO_3 : $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (e) e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (f). e (g) AuNPs preparadas nas condições descritas.	41
Figura 16 - Difratoogramas de raios X (DRX) das AgNPs e as AuNPs.....	42
Figura 17 - Aderência de Filmes de Tinta com Diferentes Matrizes Poliméricas: (a) Acetato de Celulose, (b) Policloreto de Vinila (PVC) e (c) VINNOL® H 15/50.....	48
Figura 18 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do copolímero VINNOL® H 15/50, destacando as principais bandas vibracionais características dos segmentos de acetato de vinila e cloreto de vinila.....	50
Figura 19 - Espectros por Espectroscopia Raman comparativos do polímero VINNOL® H 15/50 puro, do grafite de partida e da tinta condutora otimizada, evidenciando as bandas D, G e 2D do carbono.....	51
Figura 20 Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para a tinta condutora otimizada, obtidas sob atmosfera de N_2	52
Figura 21 – Difratoogramas de Raios X (DRX) comparativos entre o grafite de partida (vermelho) e a tinta condutora final (azul), confirmando a preservação da fase grafítica.	53
Figura 22 - Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do filme da tinta condutora, mostrando a morfologia porosa e a interconexão das partículas carbonáceas.....	56
Figura 23 Avaliação da reprodutibilidade de três eletrodos distintos fabricados com a tinta otimizada: (a) Voltamogramas cíclicos e (b) Voltamogramas de pulso diferencial em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	57
Figura 24 - Diagrama de Nyquist obtido por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para o eletrodo não modificado em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. O detalhe mostra o circuito equivalente de Randles-CPE utilizado no ajuste dos dados.	58
Figura 25 - Comparação da resistência de transferência de carga (R_{ct}) deste estudo com valores medidos em outros eletrodos impressos utilizando a pasta comercial CARBON SENSOR PASTE, BG04 (SunChemical).....	60

Figura 26 – Comparação dos diagramas de Nyquist para os eletrodos fabricados com a Tinta VINNOL® H 15/50-Grafite e a pasta de carbono comercial CARBON SENSOR PASTE, BG04 (SunChemical).	61
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos comparativos dos eletrodos modificados com AuNPs e sem modificação com AuNPs.	62
Figura 28 Efeito da adição de nanopartículas de ouro (AuNPs) na resposta de impedância do eletrodo. À esquerda, os diagramas de Nyquist mostrando a redução do semicírculo. À direita, os circuitos equivalentes de Randles com os valores ajustados, confirmando a queda na resistência de transferência de carga.	63
Figura 29 - Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) monitorando as etapas de montagem do imunossensor, comparando a imobilização por adsorção física (gráfico à esquerda) com a imobilização covalente via EDC-NHS (gráfico à direita).	64
Figura 30 - Resposta do imunossensor a diferentes concentrações de Proteína Spike (PS). (Esquerda) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) mostrando a diminuição da corrente de pico. (Direita) Curva de calibração correspondente, demonstrando a relação linear entre a corrente e a concentração.	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações típicas de tintas condutivas (exemplos)	7
Tabela 2 - Evolução das gerações de biossensores eletroquímicos (1ª a 4ª): período, características, avanços tecnológicos e exemplos de aplicação.	17
Tabela 3 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base de Policloreto de Vinila (PVC).	44
Tabela 4 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base de Acetato de Celulose (AC).	45
Tabela 5 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base do copolímero VINNOL® H 15/50.	47
Tabela 6 - Comparação da resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtida neste trabalho com valores reportados na literatura para diferentes eletrodos impressos à base de carbono.	59
Tabela 7 - Comparativo de desempenho entre o imunossensor proposto e outras plataformas para a detecção da proteína Spike do SARS-CoV-2.	66

LISTA DE SIGLAS

AC: Acetato de celulose.

Ag: Prata

Anti-IgG-HRP: Anticorpo IgG marcado com a Enzima Peroxidase de Rábano

Anti-IgA-HRP: Anticorpo IgA marcado com a Enzima Peroxidase de Rábano

ATR: Refletância Total Atenuada

BSA: Albumina de Soro Bovino

COVID-19: Doença do Coronavírus 2019

EDC: Cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil) -N'-etilcarbodiimida

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

ELISA: Ensaio de Imunoabsorção Ligado a Enzima

FTIR: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

GC: Grafeno Carboxilado

HRP: Enzima Peroxidase de Rábano

Ig: Imunoglobulina

LOD: Limite de detecção

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NHS: N-hidroxí-succinimida

OMS: Organização Mundial da Saúde

PBS: Solução Tampão fosfato-salino

Proteína N: Proteína do nucleocapsídeo

SARS-CoV-2: Síndrome Respiratória Aguda Grave do Coronavírus-2

SPCE: Eletrodos Impressos de Carbono

TGA: Análise Termogravimétrica

TMB: 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina

VC: Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. OBJETIVOS	5
1.1 Objetivo Geral.....	5
1.2. Objetivos Específicos	5
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	6
2.1. Tintas condutivas.	6
2.1.1. Polímeros como Aglutinantes	8
2.1.2. Materiais Carbonáceos.....	13
2.2. Biossensores	16
2.2.1. Conceito e evolução dos biossensores	16
2.2.2. Sistemas de transdução em biossensores	18
2.3. Técnicas de Caracterização Eletroquímica.....	19
2.3.1. Voltametria cíclica (VC)	19
2.3.2. Voltametria de pulso diferencial (DPV)	21
2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	22
2.4. O Alvo Biológico: SARS-CoV-2 e seu Diagnóstico	23
2.4.1. Estrutura do Vírus e a Proteína Spike como Biomarcador	23
2.4.2. A Resposta Imunológica: Anticorpos e Imunoglobulinas	26
3. Materiais e Métodos	26
3.1. Reagentes.....	26
3.1.1. Tinta condutora	26
3.1.2. Síntese de nanopartículas.....	28

3.1.3.	Caracterização eletroquímica.....	28
3.2.	Equipamentos	28
3.2.1.	Caracterização da tinta condutora.....	28
3.2.2.	Análise e Caracterização de Nanopartículas Sintetizadas	29
3.2.3.	Eletrodos e caracterização eletroquímica	29
3.3.	Metodologia.....	29
3.3.1.	Elaboração das tintas condutoras.....	29
3.3.2.	Síntese AgNPs	32
3.3.3.	Sínteses de AuNPs	33
3.3.4.	Caracterização das AuNPs e AgNPs.....	34
3.3.5.	Elaboração dos eletrodos	34
3.3.6.	Caracterização do eletrodo	35
3.3.7.	Construção e Funcionalização da Superfície do Imunossensor.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1.	Síntese e Caracterização de Nanopartículas Metálicas.....	39
4.1.1.	Caracterização Óptica por Espectroscopia UV-Vis	39
4.1.2.	Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	40
4.1.3.	Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX)	41
4.2.	Desenvolvimento e Otimização da Tinta Condutora.....	43
4.2.1.	Testes Preliminares e Triagem de Aglutinantes	43
4.2.2.	Otimização das Formulações à Base de PVC, AC e VINNOL® H 15/50	43
4.2.3.	Avaliação da Aderência de Filmes de Tinta por Classificação Visual conforme a (ABNT NBR 11003).....	47
4.2.4.	Seleção e Caracterização da Formulação de Melhor Desempenho	49
4.2.5.	Caracterização Físico-Química da Tinta Otimizada	49
4.3.	Caracterização Eletroquímica e Desempenho do Eletrodo	56

4.3.1.	Reprodutibilidade e Resposta Eletroquímica	56
4.3.2.	Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	57
4.3.3.	Comparativo de Desempenho com Tinta Comercial	58
4.3.4.	Efeito da Modificação com Nanopartículas de Ouro (AuNPs)	61
4.4.	Desenvolvimento e Aplicação do Imunossensor para SARS-CoV-2	63
4.4.1.	Monitoramento das Etapas de Construção do Imunossensor	63
4.4.2.	Curva Analítica e Desempenho na Detecção.....	64
4.4.3.	Comparativo de Desempenho com Outros Biossensores	65
5.	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as tintas condutoras deixaram de ser nicho para ocupar um papel central em soluções de eletrônica impressa, dispositivos flexíveis e sensoriamento de baixo custo. A adoção dessa classe de materiais cresceu à medida que processos aditivos (serigrafia, *inkjet*, gravura) se consolidaram e que as demandas por plataformas portáteis, escaláveis e sustentáveis se ampliaram no contexto de internet das coisas e saúde digital. Na eletrônica, são empregadas em resistores, trilhas condutoras, contatos e semicondutores orgânicos em arquiteturas flexíveis e rígidas (Beecher *et al.*, 2007). Na medicina, destacam-se na fabricação de eletrodos para sensores e biossensores, possibilitando a leitura eletroquímica seletiva e em tempo reduzido de biomarcadores clínicos relevantes (Camargo *et al.*, 2021). Já no setor têxtil, a impressão direta de tintas condutoras em fibras e malhas abre caminho para tecidos funcionais capazes de monitoramento fisiológico, integração de antenas e interfaces táteis, conciliando conforto mecânico com resposta elétrica estável (Islam *et al.*, 2019). Em todos esses domínios, o desempenho final decorre de uma engenharia de formulação que equilibra viscosidade, flexibilidade, aderência e formação de filme, em sintonia com o processo de deposição escolhido.

A composição das tintas condutoras abrange uma ampla gama de materiais ativos. Entre os carbonáceos, empregam-se grafite (estável, custo competitivo e boa condutividade) (Phillips *et al.*, 2017), grafeno (alta mobilidade eletrônica, grande área específica) (He *et al.*, 2019) e nanotubos de carbono (transferência eletrônica eficiente e rede percolante robusta) (Kim *et al.*, 2016).

No grupo dos metais, a prata e o ouro são recorrentes, em especial como nanopartículas pela baixa resistência elétrica e facilidade de integração em tintas e pastas (Islam *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2023); também aparecem como micropartículas (Islam *et al.*, 2019) ou flocos metálicos com alta razão de aspecto, úteis para diminuir a resistividade por contatos laterais (Li, Wei *et al.*, 2018). Além disso, polímeros condutores têm se consolidado como alternativas funcionais em aplicações específicas, combinando desempenho elétrico com flexibilidade mecânica (Yang *et al.*, 2021).

Do ponto de vista microestrutural, a chave é atingir e estabilizar uma rede percolante com o menor teor possível de carga, preservando a integridade do filme: acima do limiar de

percolação, multiplicam-se os caminhos de condução e a resistividade cai de forma acentuada; abaixo dele, o material se comporta como isolante. Essa transição crítica depende não só do tipo e tamanho de partícula, mas também do aglutinante e dos dispersantes, que governam a distância média entre partículas, a energia de interação e a estabilidade coloidal do sistema.

Nesse papel de matriz, destaca-se o VINNOL® H 15/50, um copolímero de acetato de vinila e cloreto de vinila com solubilidade em solventes orgânicos, formação de filmes transparentes, excelente adesão a substratos poliméricos e estabilidade química em diferentes condições de operação (Wacker Chemie AG, 2024).

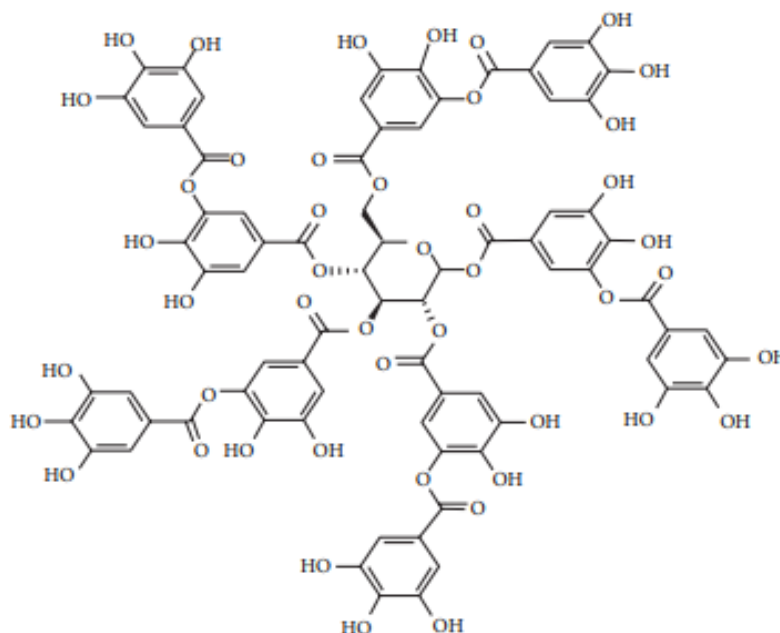
Em formulações baseadas em carbono, o VINNOL® H 15/50 atua simultaneamente como aglutinante, veículo de dispersão (mantém grafite/negro de fumo distribuídos de modo homogêneo) e moldador de microestrutura (controla porosidade e contato interpartículas), contribuindo para filmes condutores uniformes e mecanicamente coesos (Hashmi *et al.*, 2014; Shi *et al.*, 2022).

Contudo, alcançar esse balanço ótimo de forma reprodutível e de baixo custo, especialmente com aglutinantes como o VINNOL® H 15/50, ainda representa um desafio de formulação, e a literatura carece de estudos sistemáticos que correlacionem diretamente a composição da tinta com o desempenho eletroquímico final do eletrodo.

Visando potencializar ainda mais o desempenho desses eletrodos, este trabalho também explora a incorporação de nanopartículas metálicas (AgNPs e AuNPs). Para tal, optou-se pela rota de síntese verde, que utiliza agentes redutores de baixo impacto ambiental como o ácido tânico (Iravani, 2011) e alinhada aos princípios da sustentabilidade, viabiliza a produção de novos materiais de forma acessível e segura, evitando o impacto ecológico. Um exemplo notório é o crescente desenvolvimento de nanopartículas metálicas a partir de extratos vegetais, uma aplicação que se consolidou como uma das mais promissoras da nanotecnologia (Beecher *et al.*, 2007).

O ácido tânico (Figura 1), rico em grupos fenólicos, atua como agente redutor e estabilizante, favorecendo nucleação e crescimento controlados em meio aquoso e sob condições brandas, o que simplifica a integração das nanopartículas ao meio polimérico sem etapas agressivas (Ahmad, 2014).

Figura 1- Estrutura molecular do ácido tânico ($C_{76}H_{52}O_{46}$).



Fonte: (Ahmad, 2014)

As aplicações eletroquímicas de tintas condutoras são particularmente expressivas em biossensores, nos quais um elemento de reconhecimento biológico (enzima, anticorpo, DNA, aptâmero) se integra a um transdutor para converter o evento de reconhecimento em sinal elétrico. Nessa classe, os biossensores eletroquímicos destacam-se por sensibilidade, especificidade, baixo custo e tempo de resposta reduzido, sendo empregados em analitos diversos como glicose, colesterol, patógenos e toxinas (Mohanty; Koucianos, 2006). O uso de eletrodos impressos de carbono permite a produção em larga escala, geometrias padronizadas e funcionalização superficial controlada, reunindo os requisitos de portabilidade e descartabilidade demandados em triagem e monitoramento.

No contexto da COVID-19, a necessidade de diagnósticos rápidos e acessíveis impulsionou esforços em imunossensores eletroquímicos voltados ao SARS-CoV-2, com destaque para a detecção da proteína Spike (S), diretamente associada ao processo de entrada viral (Uzunian, 2020). Enquanto técnicas como Transcrição reversa seguida de reação em cadeia da polimerase (RT-PCR) permanecem como padrão laboratorial, enfrentam limitações de custo, tempo e infraestrutura, especialmente em cenários de grande demanda.

Por outro lado, os testes rápidos de antígeno oferecem praticidade, mas usualmente com sensibilidade inferior. Nesse cenário, biossensores descartáveis à base de tintas condutoras

surtem como rota intermediária promissora, conciliando simplicidade de uso, baixo custo por teste e seletividade conferida pelo reconhecimento imune (Liu; Johnson, 2022).

A integração entre tintas VINNOL® H 15/50-Grafite e nanopartículas metálicas obtidas por síntese verde, dá origem a uma plataforma tecnicamente coerente com a fabricação de eletrodos impressos e com a leitura por técnicas eletroquímicas (voltametrias e impedância), fornecendo a base para sistemas de biodeteção compatíveis com uso *point-of-care*.

Diante desse cenário, o presente trabalho se propus desenvolver um biossensor eletroquímico descartável para a detecção da COVID-19, a partir de uma plataforma de tinta condutora otimizada. A rota experimental se inicia com a formulação e comparação de tintas baseadas em diferentes aglutinantes poliméricos, selecionando a de melhor desempenho elétrico para otimização detalhada.

Esta formulação, baseada no copolímero VINNOL® H 15/50 e cargas de grafite, foi submetida a uma caracterização físico-química e eletroquímica. O estudo também contempla a síntese verde de nanopartículas metálicas com ácido tânico, avaliando seu potencial para aprimorar a resposta do eletrodo. Por fim, o trabalho visa validar a viabilidade da plataforma final em sistemas de biossensoriamento de baixo custo, consolidando uma alternativa de diagnóstico.

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Desenvolver formulações de tintas condutoras à base de diferentes polímeros, para a fabricação de eletrodos e aplicar esta plataforma otimizada na construção de um Imunossensor eletroquímico para a detecção da proteína Spike do SARS-CoV-2.

1.2. Objetivos Específicos

- 1 Desenvolver uma tinta condutora, comparando formulações baseadas em diferentes matrizes poliméricas e ajustando a proporção de seus componentes.
- 2 Caracterizar por meio de técnicas físico-químicas para correlacionar sua estrutura e morfologia com o desempenho elétrico.
- 3 Fabricar eletrodos com a tinta otimizada, avaliar seu desempenho eletroquímico e comparar com uma referência comercial.
- 4 Sintetizar e incorporar nanopartículas de ouro e prata para investigar o efeito de sua modificação na resposta eletroquímica do eletrodo.
- 5 Construir e validar um imunossensor eletroquímico para a detecção da proteína Spike do SARS-CoV-2.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Tintas condutivas.

As tintas condutivas são formulações que dispersam uma fase eletricamente ativa como nanopartículas metálicas (Ag, Cu), nanocarbono (grafite, grafeno, nanotubos de carbono) ou polímeros condutores em um veículo líquido. Este veículo é cuidadosamente otimizado com viscosidade, tensão superficial e estabilidade coloidal adequadas para o processo de impressão. Após a deposição sobre um substrato, uma etapa de pós-tratamento, como sinterização (térmica, fotoquímica, plasma), consolida as partículas, criando uma rede percolada de baixa resistividade.

Essa capacidade de depositar materiais condutores de forma aditiva e em baixa temperatura revolucionou o campo da eletrônica impressa. A versatilidade das tintas condutivas permite sua aplicação em substratos flexíveis e não convencionais, como polímeros, papel e tecidos. Isso impulsiona o desenvolvimento de inovações disruptivas, incluindo sensores vestíveis (*wearables*), etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID), células solares flexíveis, displays e circuitos eletrônicos de baixo custo, oferecendo uma alternativa escalável e com menor desperdício de material em comparação aos métodos de fabricação tradicionais (Kamysny; Magdassi, 2014).

O sucesso da impressão e o desempenho elétrico final dependem de critérios reológicos, como o número de Ohnesorge (Z) o qual é um número adimensional que descreve a relação entre as forças de viscosidade, inércia e tensão superficial em um fluido, e do controle dimensional, como a razão entre o tamanho da partícula e o diâmetro do bico do impressor. Essa classe de tintas é a base da eletrônica impressa de baixo custo, permitindo a fabricação de interconexões, antenas, sensores, eletrodos transparentes e têxteis eletrônicos como pode ser observado em alguns estudos descritos na Tabela 1. Entre os componentes de maior impacto está o aglutinante, que governa a dispersão dos particulados e a adesão ao substrato; assim, detalhamos a seguir os polímeros considerados neste estudo.

Tabela 1 - Aplicações típicas de tintas condutivas (exemplos)

Aplicação típica	Família de tinta indicada	Processo comum	Observações de desempenho
Trilhas/interconexões flexíveis	Ag NP / Ag nanoflakes; Cu NP protegidas	Inkjet, serigrafia	Resistência de folha baixa após sinterização; Cu exige atmosfera redutora/flash para evitar oxidação. (Ibrahim; Akindoyo; Mariatti, 2022)
Antenas RFID/NFC e FSS	Prata; grafeno híbrido Ag-grafeno	Serigrafia, inkjet	Alta condutividade e controle geométrico; já há casos totalmente impressos em filme e papel. (Hamidon <i>et al.</i> , 2024)
Eletrodos eletroquímicos/biossensores	Grafite/grafeno/CNT; Ag/AgCl; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) e Poly(styrenesulfonate)	Serigrafia, stencil, inkjet	Eletrodos impressos mostram boa reprodutibilidade; grafeno/CNT aumentam área/eletrocataliticidade. (Long, Quan Xin <i>et al.</i> , 2020)
Têxteis/vestíveis (e-textéis)	PEDOT:PSS; grafeno/Ag híbrido	Revestimento/serigrafia/inkjet	Condução estável após ciclos de dobra; possível lavagem com tratamentos adequados. (Karim <i>et al.</i> , 2019)
Eletrodos transparentes/Óptica	Nanofios de Ag; grafeno	Spray/inkjet	Compromisso transparência-condutividade; grafeno e AgNWs são alternativas ao ITO. (Hu, Guohua <i>et al.</i> , 2018)
Aquecedores impressos/antigeada	Ag; grafeno/nanotubos de grafeno	Serigrafia, inkjet	Filme contínuo com Joule heating uniforme em polímeros e vidro. (Huang; Zhu, 2019)
Blindagem EMI/antiestática	Grafeno/nanotubos de grafeno; compósitos	Serigrafia, rotogravura	Requer redes percolantes espessas/moderadas para boa atenuação. (Hu, Guohua <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Elaboração própria (2025).

2.1.1. Polímeros como Aglutinantes

O termo “polímero” deriva do grego, em que *polýs* significa “muitos” e *méros* significa “parte” ou “unidade de repetição” (Gedde, 1999). Ele descreve macromoléculas constituídas por muitas unidades estruturais repetitivas, chamadas meros, ligadas entre si por ligações covalentes. A origem dessas unidades está nos monômeros, moléculas simples que, ao se repetirem, formam longas cadeias poliméricas. Para ilustrar, pode-se imaginar uma corrente metálica: cada elo corresponde a um monômero e a corrente completa corresponde ao polímero. Essa estrutura modular confere aos polímeros propriedades únicas, que variam conforme o tipo de monômero, a extensão da cadeia e a organização estrutural.

O uso de polímeros remonta à história antiga da humanidade, muito antes de sua definição científica. Polímeros naturais como a madeira e a celulose eram usados na construção e na fabricação de papel; a borracha natural, extraída do látex, era utilizada por povos mesoamericanos desde cerca de 1600 a.C. para fabricar bolas e objetos impermeáveis; e as fibras naturais como lã, algodão e seda foram fundamentais para a confecção de tecidos ao longo de milênios. Durante muito tempo, esses materiais eram usados sem que sua natureza molecular fosse compreendida.

O entendimento científico dos polímeros começou a se consolidar apenas no século XIX. Em 1839, Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha, introduzindo enxofre para melhorar sua resistência e elasticidade, o que marcou o início do uso tecnológico controlado dos polímeros. Em 1907, Leo Baekeland criou a baquelite, considerada o primeiro polímero totalmente sintético, amplamente aplicada em componentes elétricos e utensílios domésticos, inaugurando a era dos plásticos modernos.

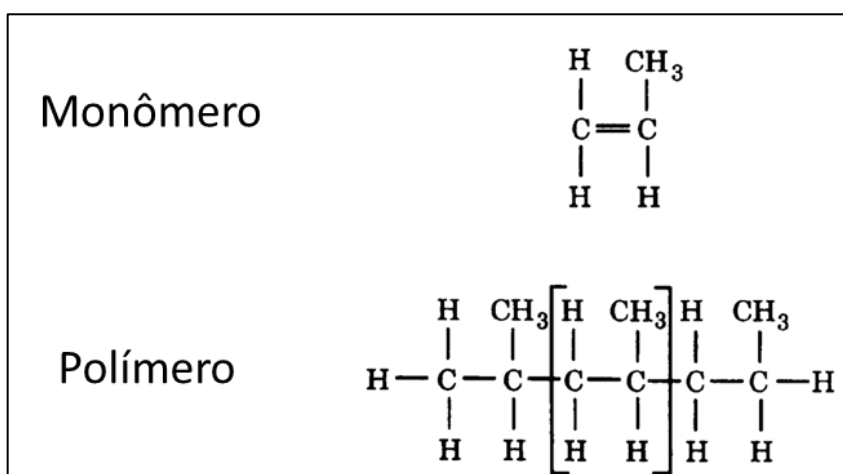
O grande avanço conceitual, no entanto, veio com o trabalho de Hermann Staudinger, em 1920, que propôs a teoria das macromoléculas. Até então, acreditava-se que polímeros eram agregados de pequenas moléculas unidas por forças secundárias. Staudinger demonstrou que, na verdade, eram cadeias longas de átomos ligados covalentemente, revolucionando a química de materiais. Por essa contribuição fundamental, ele recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953.

A partir da década de 1930, a síntese de novos polímeros acelerou-se, trazendo materiais como o náilon (1935), que revolucionou a indústria têxtil, e o poliestireno (1937), amplamente utilizado em embalagens e isolamento térmico. Durante a Segunda Guerra

Mundial, a demanda por substitutos para materiais naturais, como a borracha e a seda, impulsionou a produção em larga escala de polímeros sintéticos. No pós-guerra, os polímeros se popularizaram em praticamente todos os setores, desde utensílios domésticos até aplicações de alta tecnologia.

Hoje, os polímeros são fundamentais em áreas estratégicas, desde biomedicina (polímeros biodegradáveis e biocompatíveis para próteses, implantes e liberação controlada de fármacos) até eletrônica e energia (polímeros condutores, membranas poliméricas para células a combustível, compósitos estruturais leves para aeronáutica e automobilística). A evolução histórica evidencia como o domínio sobre a síntese e a modificação de polímeros permitiu transformar profundamente a sociedade moderna, consolidando-os como um dos pilares da ciência dos materiais.

Figura 2 - A estrutura de um monômero (propileno) e um polímero (polipropileno). A unidade de repetição constitucional é mostrada entre parênteses.



Fonte: (Gedde, 1999)

Acetato de Celulose: Propriedades, Produção e Aplicações

Os polímeros celulósicos são amplamente presentes em quase todas as células de plantas verdes e em várias espécies de fungos, o que o torna o polímero orgânico mais abundante globalmente. O acetato celulósico (AC), é altamente valorizado por sua resistência, brilho e transparência, é especialmente indicado para aplicações que demandam dureza e rigidez, desde que as condições de temperatura e umidade não comprometam sua estabilidade (Harper, 2000).

O AC é um polímero sintético obtido a partir da celulose, um componente natural presente nas paredes celulares das plantas (encyclopedia of food sciences and nutrition |

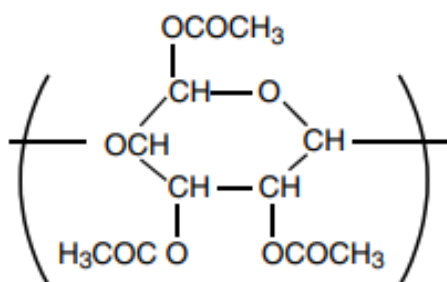
sciencedirect, 2023). A acetilação da celulose resulta em derivados acetilados, os quais podem ser produzidos através de dois tipos de reações: homogênea e heterogênea. Geralmente, essas reações são conduzidas utilizando ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores (Cerqueira *et al.*, 2010).

O AC é produzido substituindo os grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila na celulose (Cerqueira *et al.*, 2010). Esse material é amplamente empregado na fabricação de filmes, filtros, membranas, fibras, revestimentos e outros produtos. Em termos gerais, o AC é resistente, transparente e apresenta propriedades similares às do plástico, porém com maior capacidade de biodegradação.

Derivado da celulose, pode ser produzido por meio de rotas homogêneas ou heterogêneas. A diferença entre essas rotas está no uso de um agente não intumescível, como o tolueno, na rota heterogênea, resultando em um material mais cristalino e menos biodegradável em comparação à rota homogênea (Sassi; Chanzy, 1995).

Os AC encontram aplicação em diversas indústrias, como a têxtil e de cigarros. Além disso, podem ser utilizados na forma de membranas em diversos processos de separação, como diálise, hemodiálise e osmose reversa (Rodrigues Filho *et al.*, 2008). A estrutura química do AC é caracterizada pela substituição dos grupos hidroxilas da celulose por grupos acetato. A celulose é composta por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas. No AC, um ou mais grupos hidroxila (-OH) são substituídos por grupos acetato (-COCH₃) como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Estrutura do acetato de celulose



Fonte: (Harper, 2000)

Policloreto de Vinila (PVC) e o Copolímero VINNOL® H 15/50 como Matriz Polimérica para Tintas Condutoras

O policloreto de vinila (PVC) é um polímero termoplástico sintético obtido pela polimerização do monômero cloreto de vinila. Devido às suas propriedades físico-químicas como resistência à corrosão, durabilidade, baixo custo, facilidade de processamento e ampla versatilidade, o PVC figura entre os plásticos mais utilizados em escala industrial (Harper, 2000).

Na sua estrutura, o átomo de carbono ligado diretamente ao cloro apresenta caráter eletrofílico em função da elevada eletronegatividade do halogênio. Assim, as reações de modificação química do PVC geralmente ocorrem por substituição nucleofílica dos átomos de cloro. No entanto, diferentemente do que acontece em compostos de baixa massa molar, a macromolécula de PVC tende a favorecer reações de eliminação, levando à formação de duplas ligações conjugadas, responsáveis pelo escurecimento característico do material em processos de degradação (Harwood et al., 1973).

A modificação das propriedades do PVC pode ser obtida pela incorporação de plastificantes, que reduzem a temperatura de transição vítrea (T_g) e conferem maior flexibilidade ao polímero. A quantidade adicionada de plastificante determina um amplo espectro de propriedades mecânicas: maiores teores resultam em aumento da tenacidade, redução do módulo e menor resistência à tração. Já o PVC rígido pode ser processado em equipamentos convencionais, sendo empregado na fabricação de produtos como tubos, perfis extrudados, peças moldadas por injeção e materiais de construção (Nunes 2012; Harper, 2000).

Entre as variações derivadas do PVC destaca-se o VINNOL® H 15/50, um copolímero aleatório ou randômico de cloreto de vinila e acetato de vinila, fornecido na forma de pó branco, inodoro e praticamente insolúvel em água. Produzido pela Wacker Chemie AG, o material é amplamente utilizado como aglutinante em formulações industriais, como tintas, adesivos e lacas, desempenhando função essencial na dispersão de pigmentos e na adesão a substratos diversos.

A combinação das unidades de cloreto de vinila e acetato de vinila confere ao VINNOL® H 15/50 características diferenciadas: resistência química, estabilidade térmica e insolubilidade em água, associadas à flexibilidade, transparência e elevada adesão proporcionadas pelo acetato de vinila. Como resultado, o material forma filmes homogêneos, estáveis e resistentes, mesmo sob condições ambientais adversas.

O VINNOL® é um polímero derivado do cloreto de vinila e do acetato de vinila, amplamente utilizado como ligante em tintas e revestimentos funcionais. Sua principal contribuição em formulações contendo materiais condutores, como grafite, negro de fumo ou

nanotubos de carbono, está na capacidade de promover uma dispersão eficiente das partículas de carbono. Essas partículas possuem elevada energia superficial e forte tendência à aglomeração, o que compromete tanto a uniformidade do revestimento quanto a formação de redes condutoras contínuas. A presença do VINNOL®, no entanto, atua reduzindo a interação partícula-partícula e favorecendo a estabilidade coloidal do sistema, garantindo uma distribuição homogênea do material condutor na matriz polimérica.

Além de sua função dispersante, o VINNOL® apresenta elevada aderência a diferentes substratos, como plásticos e metais. Essa propriedade é atribuída à presença de grupos polares em sua estrutura, que interagem com superfícies poliméricas e metálicas, estabelecendo ligações físicas e, em alguns casos, químicas. Em substratos plásticos, como poliésteres ou PVC, essas interações aumentam a compatibilidade interfacial, resultando em maior coesão entre a matriz e a base do revestimento. Em metais, como alumínio ou aço, a interação ocorre preferencialmente com a camada de óxidos presente na superfície, garantindo forte adesão e resistência ao descolamento.

A combinação dessas propriedades faz do VINNOL® um ligante altamente eficiente na formulação de revestimentos uniformes e estáveis. A boa dispersão das partículas de carbono assegura a formação de uma rede de percolação elétrica contínua, essencial para a condutividade do material, enquanto a forte adesão ao substrato evita falhas de cobertura e delaminações. Dessa forma, o VINNOL® desempenha um papel central no equilíbrio entre propriedades mecânicas e elétricas, assegurando a qualidade e a durabilidade dos filmes obtidos (Wacker Chemie AG, 2024).

Em termos de segurança, o produto não contém substâncias classificadas como carcinogênicas, mutagênicas ou tóxicas para a reprodução em concentrações relevantes, e não apresenta propriedades de desregulação endócrina conhecidas. Ambientalmente, embora seja um material não biodegradável, é considerado estável, sem efeitos adversos significativos reportados sobre organismos aquáticos.

No contexto desta pesquisa, o VINNOL® H 15/50 assume especial importância por atuar como matriz polimérica em tintas condutoras à base de grafite. Sua capacidade de promover boa dispersão das partículas de carbono, associada à forte aderência a substratos plásticos e metálicos, permite a formação de revestimentos uniformes e funcionalmente condutores. Essas propriedades tornam o VINNOL® H 15/50 um material promissor para a fabricação de eletrodos impressos, etapa crucial no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos (Wacker Chemie AG, 2024).

2.1.2. Materiais Carbonáceos

O carbono é um elemento químico não metálico com número atômico 6 e símbolo C, pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. É um dos elementos mais abundantes na Terra e pode ser encontrado em diversas formas, como diamante, grafite, carvão e nanotubos de carbono (Figura 4).

As formas alotrópicas mais conhecidas do carbono são o grafite e o diamante, descobertas há bastante tempo. Somente em 1985, os Professores Robert F. Curl Jr., Harold W. Kroto e Richard E. Smalley descobriram os fulerenos, seguidos pela descoberta dos nanotubos por Lijima (1991). O grafeno, por sua vez, foi obtido e caracterizado pela primeira vez em (2004) pelos pesquisadores da Universidade de Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov, o que rendeu o Prêmio Nobel de Física de 2010 (Nunes, 2012).

Quanto às propriedades elétricas, o carbono apresenta características interessantes devido à sua estrutura eletrônica. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, o que permite a formação de quatro ligações covalentes com outros átomos de carbono ou elementos químicos (Kubozono, 2019). Essas ligações covalentes dão origem a estruturas complexas, como o grafite e o diamante, que possuem propriedades elétricas distintas.

O grafite, por exemplo, é um bom condutor elétrico devido à sua estrutura em camadas, com átomos de carbono ligados em um arranjo hexagonal (Sengupta *et al.*, 2011). Essas camadas são mantidas unidas por forças fracas chamadas interações de Van der Waals. Como os elétrons de valência dos átomos de carbono nessas camadas são deslocalizados, eles têm maior mobilidade e podem conduzir eletricidade.

Por outro lado, o diamante é um isolante elétrico, pois cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos de carbono em uma estrutura tridimensional altamente rígida. Essa estrutura impede a mobilidade dos elétrons de valência, tornando o diamante um mau condutor elétrico (Segundo *et al.*, 2016; Sengupta *et al.*, 2011).

Além disso, o carbono também é utilizado na fabricação de semicondutores, onde é dopado com outros elementos para controlar suas propriedades elétricas. Por exemplo, a adição de boro ao diamante pode criar regiões altamente condutoras do material, enquanto a adição de fósforo pode criar regiões altamente isolantes.

Grafite: Estrutura, Propriedades e Aplicações

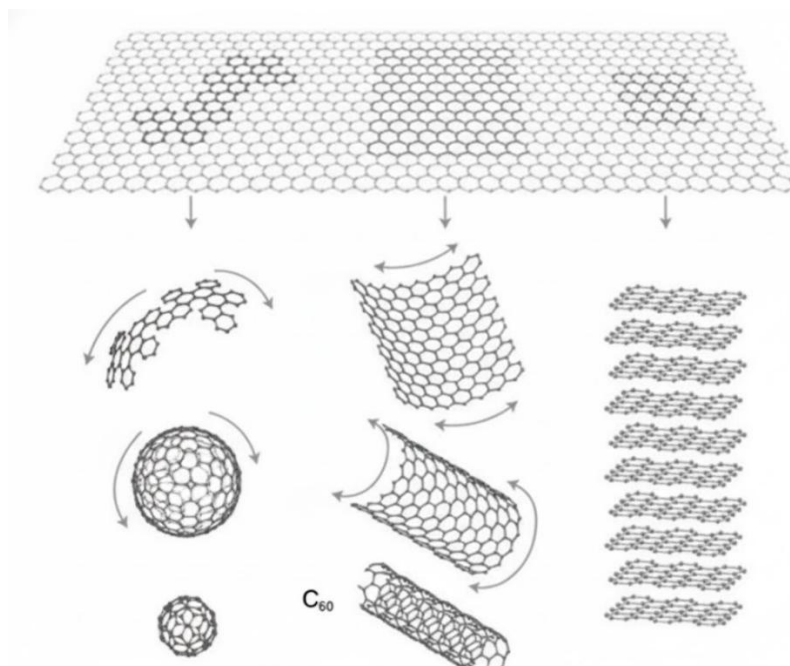
O grafite é uma das formas alotrópicas mais estáveis do carbono à temperatura e pressão ambientes, caracterizando-se por uma estrutura cristalina lamelar e anisotrópica. Seus átomos de carbono estão organizados em camadas planas de hexágonos regulares, semelhantes à estrutura do grafeno, que se empilham umas sobre as outras em um arranjo tridimensional. Cada átomo de carbono encontra-se hibridizado em sp^2 , formando três ligações covalentes σ fortes com átomos vizinhos no mesmo plano. O quarto elétron de valência ocupa um orbital p_z , perpendicular ao plano da camada, participando de um sistema de ligações π deslocalizadas, responsáveis pelas propriedades eletrônicas singulares do grafite (Segundo et al., 2016).

As camadas de grafite são mantidas unidas por interações fracas de Van der Waals, o que possibilita que elas deslizem facilmente umas sobre as outras. Essa característica explica tanto a sua aplicação como lubrificante sólido quanto a facilidade de esfoliação mecânica ou química, que pode originar materiais derivados como grafeno ou óxido de grafeno. Essa mesma estrutura laminar também confere ao grafite a capacidade de intercalar moléculas ou íons entre suas camadas, fenômeno explorado em sistemas eletroquímicos, como baterias e supercapacitores (Segundo; Vilar, 2016).

A elevada condutividade elétrica e térmica do grafite é atribuída ao mar de elétrons π deslocalizados, que se movem livremente ao longo das camadas, favorecendo o transporte eletrônico bidimensional. Essa condutividade, aliada à estabilidade química e ao baixo custo, torna o grafite um dos materiais de carbono mais utilizados em aplicações tecnológicas. Entre elas destacam-se seu uso em eletrodos de baterias de íon-lítio e de células a combustível, como material de fricção em pastilhas de freio, em lubrificantes sólidos para reduzir desgaste mecânico, além de sua aplicação em dispositivos eletrônicos como escovas de motores, contadores elétricos e circuitos de alta frequência (Phillips et al., 2017).

Em síntese, o grafite combina estrutura cristalina anisotrópica, condutividade elétrica e térmica elevada, estabilidade química e versatilidade de processamento, o que justifica seu protagonismo não apenas como material funcional isolado, mas também como matriz de referência para compósitos condutores e nanomateriais derivados de carbono.

Figura 4 - Estrutura na parte superior grafeno em 2D. para formar os fulerenos, os nanotubos e o grafite.



Fonte: (Segundo; Vilar, 2016)

Negro de Fumo: Propriedades, Morfologia e Aplicações

O negro de fumo, também conhecido como *carbone Vulcan*, é um material carbonáceo amorfo obtido pela combustão incompleta de hidrocarbonetos (Kajal et al., 2021). Tradicionalmente empregado como pigmento em tintas, plásticos e borrachas, sua relevância vai muito além da coloração, já que apresenta propriedades estruturais, elétricas e ópticas que o tornam indispensável em diferentes aplicações industriais e tecnológicas.

Do ponto de vista estrutural, o negro de fumo é constituído por partículas primárias esféricas, geralmente na faixa nanométrica, que se aglomeram em cadeias e estruturas tridimensionais ramificadas. Essa morfologia confere ao material uma alta área superficial específica, elevada dispersabilidade e grande densidade de bordas ativas. Tais características são determinantes para o seu desempenho como agente de reforço mecânico em borrachas e como aditivo funcional em compósitos poliméricos.

Em relação às propriedades elétricas, o negro de fumo apresenta caráter condutor devido à presença de domínios grafiticos altamente conjugados em sua estrutura. Embora sua condutividade elétrica seja relativamente baixa quando comparada à de metais, grafite, grafeno ou nanotubos de carbono, ele se destaca por sua capacidade de formar redes de percolação eficientes em baixas concentrações, permitindo o transporte eletrônico em matrizes

originalmente isolantes. Essa propriedade o torna particularmente útil em revestimentos antiestáticos, polímeros condutores e tintas funcionais, onde uma condutividade moderada é suficiente.

Além disso, o negro de fumo apresenta alta absorção de radiação eletromagnética, o que o torna um excelente aditivo para proteção contra radiação UV em plásticos e borrachas, bem como em sistemas de blindagem eletromagnética. Sua aplicação mais expressiva, entretanto, está na indústria de pneus, onde atua como agente de reforço na borracha, aumentando significativamente a resistência à abrasão, a durabilidade e o desempenho mecânico do material.

Apesar de não ser o material mais indicado para aplicações em que se exige condutividade elétrica máxima, como em eletrodos de alto desempenho ou dispositivos eletrônicos avançados, o negro de fumo apresenta vantagens competitivas difíceis de igualar: é um material abundante, de baixo custo, quimicamente estável, termicamente resistente e altamente compatível com diferentes matrizes poliméricas. Assim, a combinação de suas propriedades físicas, químicas e econômicas assegura ao negro de fumo um papel estratégico e multifuncional em setores que vão da engenharia de materiais à indústria eletrônica, consolidando-o como um dos aditivos mais versáteis e amplamente utilizados na atualidade.

2.2. Biossensores

2.2.1. Conceito e evolução dos biossensores

Os biossensores podem ser definidos como dispositivos analíticos que associam um elemento de reconhecimento biológico a um sistema de transdução físico-químico, permitindo converter a interação seletiva entre analito e biomolécula em um sinal mensurável. O marco fundador dessa área ocorreu em 1962, quando Clark e Lyons desenvolveram o primeiro eletrodo enzimático para glicose, utilizando glicose oxidase imobilizada em membrana de acetato de celulose. Esse protótipo rudimentar é considerado a origem da biossensoriamento moderno como pode ser observa na (Tabela 2), (Clark; Lyons, 1962).

Tabela 2 - Evolução das gerações de biossensores eletroquímicos (1ª a 4ª): período, características, avanços tecnológicos e exemplos de aplicação.

Geração	Período	Características principais	Avanços tecnológicos	Exemplos de aplicação
1ª	1960–1970	Eletrodos enzimáticos simples; dependência de O ₂ ou H ₂ O ₂	Uso de membranas imobilizadas	Monitoramento de glicose em laboratório
2ª	1980–1990	Uso de mediadores redox artificiais	Maior eficiência de transferência eletrônica	Glicosímetros portáteis para diabéticos
3ª	2000–2010	Transferência direta de elétrons entre biomolécula e eletrodo	Nanomateriais (grafeno, CNTs, nanopartículas metálicas)	Sensores altamente sensíveis para DNA, proteínas e vírus
4ª	2010–Atual	Integração com microfluídica, eletrônica flexível e IA	Conectividade digital (IoMT), dispositivos portáteis e descartáveis	Diagnóstico rápido de COVID-19, sensores vestíveis de saúde

Fonte: Adaptado de (Clark; Lyons, 1962; Irkham et al., 2025; Justino; Rocha-Santos; Duarte, 2013; Turner, 2013; Zhang et al., 2023).

Durante a década de 1970, surgiram os chamados biossensores de primeira geração, baseados em sistemas enzimáticos nos quais o sinal elétrico era proporcional ao consumo de oxigênio ou à produção de peróxido de hidrogênio. Embora inovadores, apresentavam restrições de seletividade e dependência de condições ambientais (Updike; Hicks, 1967)

Nos anos 1980 e 1990, consolidaram-se os biossensores de segunda geração, caracterizados pela introdução de mediadores redox artificiais, que facilitaram a transferência eletrônica entre a enzima e o eletrodo, aumentando a eficiência e estabilidade. Esse período também coincidiu com o surgimento dos primeiros glicosímetros comerciais portáteis, representando um marco na aplicação clínica em larga escala (Turner, 2013)

Com os avanços em nanotecnologia e biologia molecular, emergiram os biossensores de terceira geração, que exploram interações diretas entre o elemento biológico e o eletrodo,

dispensando mediadores. A incorporação de nanomateriais como grafeno, nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas, ampliou a área superficial dos eletrodos, melhorando a sensibilidade e diminuindo limites de detecção (Justino; Rocha-Santos; Duarte, 2013)

Atualmente, fala-se em biossensores de quarta geração, que integram nanotecnologia, microfluídica, eletrônica flexível e algoritmos de inteligência artificial. Esses dispositivos não apenas realizam a detecção, mas também processam dados em tempo real, conectando-se a dispositivos móveis e à Internet das Coisas Médicas (IoMT). As aplicações incluem diagnóstico rápido de doenças infecciosas (como a COVID-19), monitoramento ambiental, indústria de alimentos e acompanhamento personalizado de parâmetros fisiológicos (Irkham *et al.*, 2025; Zhang *et al.*, 2023).

Essa trajetória evidencia que a evolução dos biossensores está intrinsecamente associada ao desenvolvimento de novos materiais, à miniaturização eletrônica e ao avanço das ciências biológicas. O que começou como um eletrodo enzimático rudimentar transformou-se em plataformas altamente sofisticadas, com impacto direto na saúde, na indústria e na sociedade contemporânea.

2.2.2. Sistemas de transdução em biossensores

A principal função de um biossensor é converter a interação seletiva entre o elemento biológico e o analito em um sinal mensurável, como corrente elétrica, voltagem, impedância ou variação óptica.

Entre os sistemas de transdução, destacam-se:

- **Amperométrico:** mede a corrente elétrica resultante de uma reação eletroquímica. Utiliza três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) para registrar a intensidade da corrente associada ao analito.
- **Potenciométrico:** avalia a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, sem passagem de corrente significativa. É proporcional à concentração do analito, sendo aplicado, por exemplo, em sensores de íons.
- **Condutimétrico:** baseia-se na variação da condutância elétrica durante uma reação catalítica.

• **Impedimétrico:** monitora alterações na impedância elétrica de uma superfície funcionalizada, frequentemente usado em imunossensores.

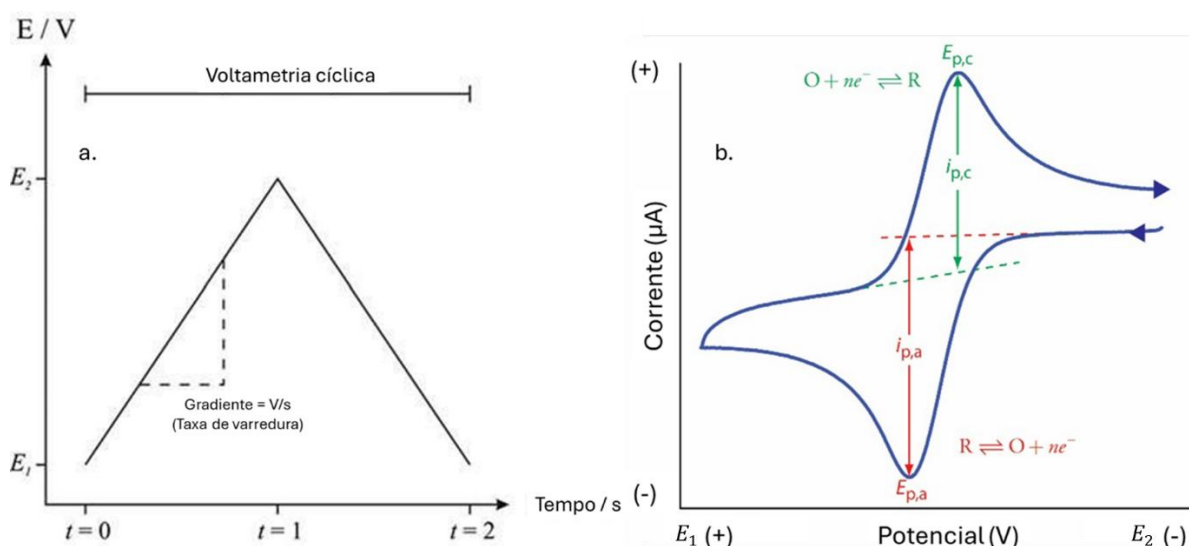
Esses diferentes sistemas ampliam as possibilidades de aplicação dos biossensores, permitindo seu uso em diversas áreas e para múltiplos tipos de analitos.

2.3. Técnicas de Caracterização Eletroquímica

2.3.1. Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica em que se registra a corrente gerada na interface eletrodo–solução enquanto o potencial do eletrodo de trabalho é varrido linearmente no tempo (Figura 5 a.), primeiro em um sentido e, em seguida, no sentido oposto (sinal em forma de onda triangular). Esse protocolo produz um voltamograma característico com picos de oxidação (anódico) e de redução (catódico) (Figura 5 b.), a partir dos quais se inferem propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema redox estudado. Em termos operacionais, a VC costuma ser a primeira técnica aplicada na avaliação de eletrodos e superfícies modificadas, pois fornece de modo rápido potenciais de pico, separação entre picos e tendências de reversibilidade, além de indicar possíveis reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica. (Elgrishi et al., 2018; Kissinger; Heineman, 1983).

Figura 5 - Voltametria cíclica: (a) forma de onda triangular de potencial e taxa de varredura; (b) voltamograma reversível.



Fonte: (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001)

No experimento típico, a corrente é medida enquanto o potencial é varrido com velocidade de varredura (V/s). A forma de onda triangular (varredura direta e reversa) permite oxidar a espécie redox na ida e reduzir o produto na volta, originando dois picos bem definidos quando o processo é controlado por difusão. A variação de v é particularmente informativa: para sistemas controlados por difusão e com cinética rápida (reversíveis), a corrente de pico (I_p) cresce com a raiz quadrada de v , e a separação entre picos (ΔE_p) para um processo monoelônico tende a ~ 59 mV a 25°C (valores maiores indicam limitações cinéticas e/ou queda ôhmica) (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001; Elgrishi *et al.*, 2018).

Em condições de solução diluída, temperatura ambiente e controle difusional, a intensidade de pico obedece à equação de Randles–Sevcik (25°C):

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

onde I_p é a corrente de pico (A), n é o número de elétrons, A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão da espécie redox (cm^2/s), C é a concentração no seio da solução ($\text{mol}/\text{cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura (V/s). A linearidade de I_p com $v^{(1/2)}$ é um diagnóstico central de controle difusional; desvios sugerem adsorção, limitações cinéticas ou contribuições capacitivas relevantes. (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001; Elgrishi *et al.*, 2018).

A análise de reversibilidade baseia-se em três critérios: (i) relação entre correntes de pico catódica e anódica próxima de unidade ($|I_{pc}|/I_{pa} \approx 1$); (ii) separação de picos próxima de 59 mV para $n = 1$ e pouco dependente de v ; e (iii) posição dos picos aproximadamente simétrica em torno do potencial formal do par redox. Em sistemas quase-reversíveis, ΔE_p aumenta com v e as correntes se tornam menores que as previstas pela Randles–Sevcik; em sistemas irreversíveis, os picos se alargam e se deslocam, refletindo barreiras cinéticas significativas. Esses cenários podem ser quantificados por modelos de transferência eletrônica heterogênea.

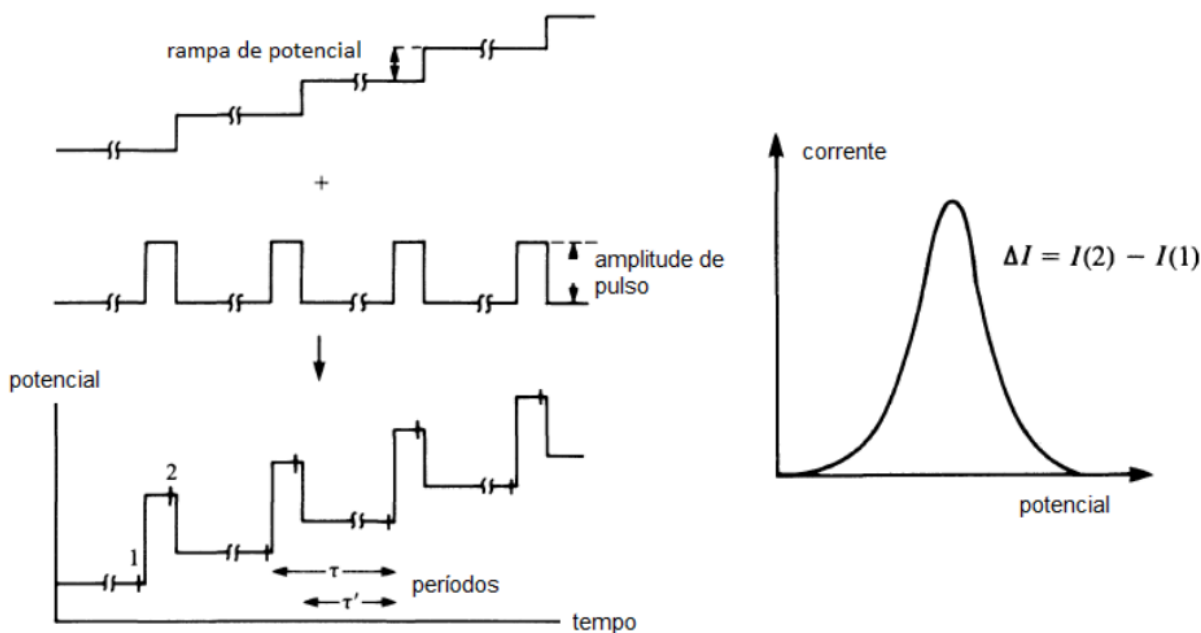
Na análise de eletrodos e superfícies funcionalizadas, utiliza-se frequentemente o sistema Ferri/Ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) em eletrólito suporte (KCl). Esse sistema é sensível a mudanças de barreira interfacial: adsorção de camadas orgânicas, deposição de nanomateriais ou biocamadas tende a aumentar ΔE_p e reduzir I_p , sinalizando maior resistência à transferência de carga e menor acessibilidade do mediador redox à superfície. A combinação da VC com EIS, usando o mesmo mediador, permite correlacionar diminuições de I_p com

aumentos da resistência de transferência de carga (R_{ct}) no circuito de Randles, fornecendo um quadro consistente do estado interfacial do eletrodo. (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001; Elgrishi *et al.*, 2018).

2.3.2. Voltametria de pulso diferencial (DPV)

Na DPV, aplica-se uma série de pequenos pulsos de potencial sobre uma rampa lenta (Figura 6). A corrente é amostrada duas vezes a cada passo: imediatamente antes do pulso (tempo t_1) e no final do pulso (tempo t_2). O sinal registrado é a diferença entre as amostras ($i_{DPV} = i(t_2) - i(t_1)$), o que suprime grande parte da corrente capacitiva de dupla camada e aumenta a relação sinal-ruído. O voltamograma resultante apresenta picos estreitos, cujo valor de pico I_p é proporcional à concentração do analito eletroativo ou ao grau de acessibilidade de um mediador redox à interface.

Figura 6 - Voltametria de pulso diferencial (DPV): rampa de potencial com pulsos retangulares (à esquerda) e voltamograma diferencial com pico $\Delta I = I(2) - I(1)$ (à direita).



Fonte: (Pacheco *et al.*, 2013)

A sensibilidade e a resolução da DPV são ajustadas por (i) amplitude do pulso (em mV), (ii) largura do pulso (tempo do pulso) e (iii) passo de potencial (incremento entre pulsos). Amplitudes maiores tendem a aumentar I_p , mas também podem alargar picos; larguras maiores

favorecem a contribuição faradaica em relação à capacitiva; passos menores melhoram a resolução em potencial. (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001)

Em sistemas de bloqueio interfacial (por exemplo, montagem de biocamadas em um eletrodo), a DPV costuma operar em regime *signal-off*: camadas orgânicas aumentam a barreira de transferência de carga e reduzem I_p da sonda redox em solução. Em sistemas puramente difusionais, o potencial de pico acompanha o potencial formal da espécie redox; grandes deslocamentos de potencial sugerem mudanças de mecanismo, transferência lenta ou queda ôhmica. relevante (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001).

Neste trabalho, os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) são definidos segundo a IUPAC para curvas analíticas lineares obtidas por voltametria, modeladas por regressão do tipo $y = a + s \cdot c$; adotou-se;

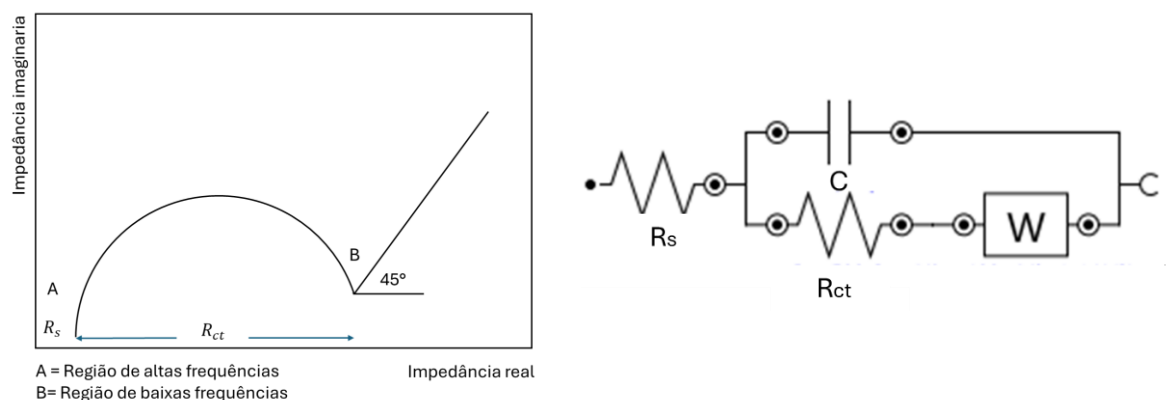
$$LOD = 3,3 \cdot \frac{SD}{S} \text{ e } LOQ = 10 \cdot \frac{SD}{S} \quad (2)$$

onde SD é o desvio-padrão do sinal do branco e S é a inclinação (slope) da curva de calibração) da curva; essas expressões pressupõem homoscedasticidade aproximada na faixa linear e retornam limites na mesma unidade de concentração usada na calibração; por isso, os valores reportados referem-se ao método completo (preparo da amostra + medição) e às condições experimentais descritas (matriz, eletrólito, temperatura e número de réplicas), recomendando-se estimar SD a partir de ≥ 10 medições independentes do branco para garantir precisão adequada (Long, Gary L.; Winefordner, 1983).

2.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A EIS mede a resposta do sistema a uma pequena perturbação senoidal de potencial (ou corrente) em muitas frequências. A impedância $Z(\Omega)$ é complexa e pode ser apresentada em Nyquist (parte real Z' no eixo x e parte imaginária $-Z''$ no eixo y).

Figura 7 – Diagrama de Nyquist e Circuito equivalente [R(C[RW])] (Randles estendido): R_s em série com o ramo paralelo $C \parallel (R_{ct} + ZW)$ onde R_s é a resistência ôhmica, C a dupla camada (ou CPE), R_{ct} a transferência de carga e ZW a impedância de Warburg.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os dados de impedância serão interpretados utilizando o circuito equivalente [R(C[RW])] representado na (Figura 7), onde: R_s é a resistência ôhmica do eletrólito e dos contatos (aparece como o intercepto de alta frequência no diagrama de Nyquist); o ramo paralelo reúne a capacitância da dupla camada (C) substituída por um Elemento de Fase Constante (CPE) quando a interface é não-ideal e o caminho faradaico. Este caminho é formado pela R_{ct} (resistência de transferência de carga) em série com ZW (impedância de Warburg), que traduz limitações difusionais.

Quando a difusão é semi-infinita, surge a cauda de $\sim 45^\circ$ em baixas frequências, e quando é de comprimento finito, a cauda se dobra em direção ao eixo real (Orazem; Tribollet, 2017). Em termos práticos: diminuições de R_{ct} indicam melhor acoplamento eletrônico; aumentos de Q (parâmetro do CPE) sugerem maior área/acessibilidade; variações de R_s refletem mudanças no eletrólito/contatos, como pode observasse na (Figura 7); e a forma da cauda de baixa frequência revela o regime difusional. A consistência dos ajustes é verificada por testes de Kramers–Kronig e análise de resíduos (Orazem; Tribollet, 2017)

2.4. O Alvo Biológico: SARS-CoV-2 e seu Diagnóstico

2.4.1. Estrutura do Vírus e a Proteína Spike como Biomarcador

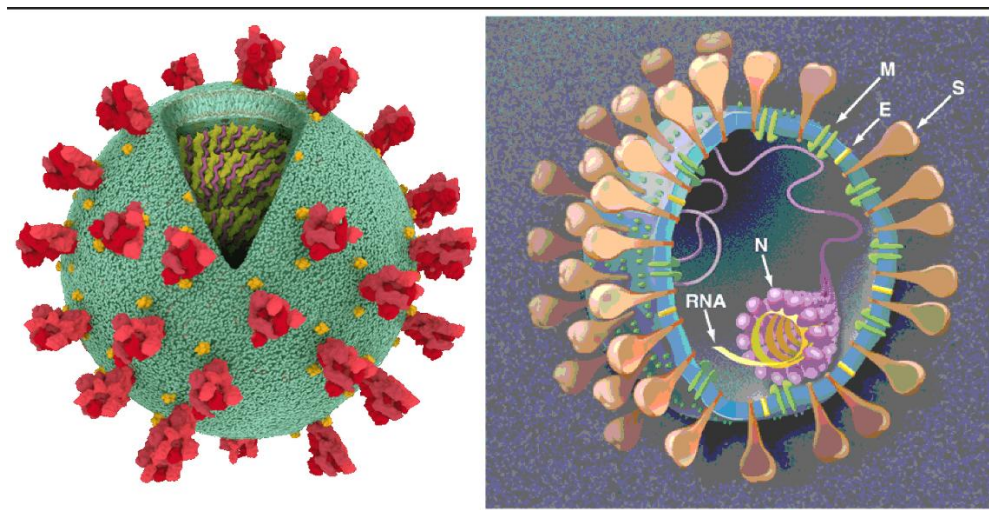
A COVID-19 é uma doença infecciosa causada pelo SARS-CoV-2, um vírus RNA de fita simples positiva, pertencente ao gênero *Betacoronavirus*, da família *Coronaviridae*. Esses vírus apresentam morfologia esférica com diâmetro médio de 80–120 nm e são caracterizados

pela presença de glicoproteínas em forma de espícula na superfície, que lhes conferem a aparência de uma “coroa” ao microscópio eletrônico (Hu et al., 2021).

O SARS-CoV-2 possui quatro proteínas estruturais principais:

- *Spike* (S): glicoproteína de superfície responsável pela ligação ao receptor ACE2 das células hospedeiras, sendo determinante para a entrada viral;
- Membrana (M): proteína transmembrana que define a forma do envelope viral;
- Envelope (E): proteína menor, envolvida na montagem e liberação do vírus;
- Nucleocapsídeo (N): proteína que se associa ao RNA viral, estabilizando e protegendo o genoma.

Figura 8- Estrutura do SARS-CoV-2 Legenda: M – membrana lipídica; S – espícula de contato com receptores celulares; E – envoltório glicoproteico; RNA+ – material genético viral; N – nucleocapsídeo proteico.



Fonte: Adaptado de (Uzunian, 2020).

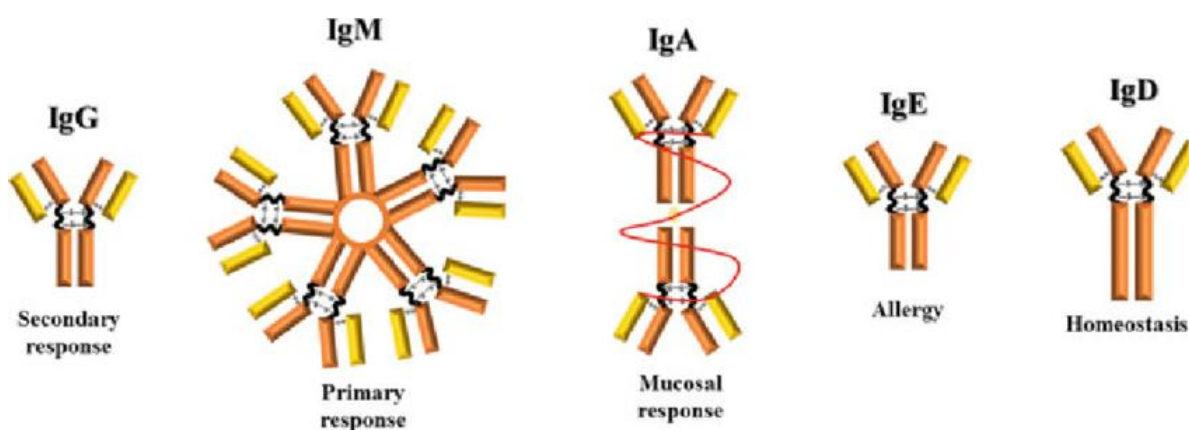
Na (Figura 8), observa-se a estrutura do SARS-CoV-2 em duas representações complementares. À esquerda, um modelo tridimensional evidencia as espículas da proteína S (em vermelho), responsáveis pela interação com os receptores celulares. No corte transversal, visualiza-se o RNA viral protegido pelo nucleocapsídeo N (em roxo). À direita, um esquema ilustrativo identifica as proteínas estruturais: M (membrana lipídica), S (espícula), E (envelope) e N (nucleocapsídeo associado ao RNA). Essa organização molecular é fundamental para compreender os mecanismos de infecção e os alvos para diagnóstico e terapêutica.

A proteína Spike (S) tornou-se o principal biomarcador para estratégias de diagnóstico, pois faz a intermediação e o reconhecimento e a entrada viral nas células. Além disso, é o alvo primário das vacinas desenvolvidas contra a COVID-19, uma vez que a resposta imune dirigida contra essa proteína é capaz de neutralizar o vírus (Walls et al., 2020).

O diagnóstico da COVID-19 baseia-se majoritariamente na técnica de RT-PCR, (*Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction*) considerada padrão por sua alta sensibilidade e especificidade (Corman *et al.*, 2020). Contudo, seu custo elevado, o tempo de resposta e a necessidade de laboratórios especializados limitam sua aplicação em larga escala. Testes rápidos imunocromatográficos de detecção de antígeno oferecem resultados em minutos, mas apresentam sensibilidade reduzida em comparação com a RT-PCR (Peeling *et al.*, 2021).

Nesse cenário, os biossensores eletroquímicos destacam-se como alternativa promissora: são capazes de detectar proteínas virais ou anticorpos com elevada precisão, baixo custo, rapidez e possibilidade de integração em dispositivos portáteis. Avanços recentes demonstram seu potencial para diagnóstico em tempo real, inclusive em contextos de monitoramento descentralizado e em países com recursos laboratoriais limitados (Long, Quan Xin *et al.*, 2020).

Figura 9 - Principais isotipos de imunoglobulinas: IgG (resposta secundária), IgM (resposta primária), IgA (resposta mucosal), IgE (alergia) e IgD (homeostase).



Fonte: (Castro et al., 2022)

2.4.2. A Resposta Imunológica: Anticorpos e Imunoglobulinas

Anticorpos anti-SARS-CoV-2 são imunoglobulinas produzidas contra proteínas virais, principalmente a Spike (S) em especial o domínio de ligação ao receptor (RBD) e a nucleocapsídeo (N); os principais isotipos humanos são IgM, IgG, IgA, IgE e IgD (Figura 9). Em infecções respiratórias, a resposta humoral típica inicia-se com IgM (marcador de resposta recente, declina em semanas) e/ou IgA (predominante em mucosas respiratórias e detectável no soro), seguida da soroconversão para IgG, que atinge pico em semanas e persiste por meses, sendo o marcador mais estável de exposição prévia; anticorpos neutralizantes são um subconjunto (geralmente IgG e IgA) capaz de bloquear a interação S–ACE2.

IgE tem papel principalmente alérgico, sem relevância diagnóstica de rotina, e IgD atua na ativação/seleção de linfócitos B, não sendo alvo usual de sorologia. Em populações vacinadas, ensaios anti-S/RBD detectam anticorpos induzidos por infecção ou vacina, enquanto anti-N indica infecção natural; testes sorológicos não diagnosticam infecção aguda, mas são úteis para vigilância, estudos epidemiológicos e avaliação de resposta imune (Long, Quan Xin et al., 2020).

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

3.1.1. Tinta condutora

Para a formulação da tinta condutora, os materiais foram classificados em três grupos: condutores, solventes e aglutinantes.

a) **Condutores:** Foram utilizados o Negro de Fumo VXC72 (Cabot, diâmetro médio de 30–60 nm), o grafite (Sigma-Aldrich) e a pasta de prata (SunChemical). Esses materiais apresentam características distintas e complementares, o que justifica sua seleção para a formulação de tintas funcionais. O Negro de Fumo atua como agente condutor de baixo custo, capaz de formar redes de percolação elétrica em baixas concentrações, além de melhorar a dispersão e a estabilidade da matriz polimérica. O grafite, por sua vez, contribui com elevada condutividade intrínseca e boa estabilidade química, sendo responsável por reforçar a conectividade elétrica ao longo do filme e aumentar a durabilidade do revestimento. Já a pasta de prata é empregada por sua altíssima condutividade elétrica e confiabilidade em aplicações

eletrônicas, funcionando como referência padrão de desempenho e assegurando a formação de trilhas altamente condutoras. Dessa forma, a combinação desses três condutores garante um balanço entre custo, desempenho elétrico, estabilidade e processabilidade, possibilitando a obtenção de tintas condutivas com propriedades adequadas para aplicações práticas em dispositivos eletrônicos impressos.

b) **Solventes:** Foram empregados ciclohexanona (Synth, C2433.01.BJ), xileno (Nuclear, 311971), acetona 100 % (CIAVICCO, 67-64-1), 4-metil-2-pentanona (Sigma-Aldrich) e acetato de 2-butoxietila (Sigma-Aldrich), todos em grau analítico e utilizados conforme recebidos, sem etapas adicionais de purificação. Esses solventes desempenham funções complementares na formulação da tinta condutora. A ciclohexanona atua como solvente de médio ponto de ebulição, promovendo boa solubilidade da matriz polimérica e contribuindo para o controle da viscosidade. O xileno, por ser um solvente aromático apolar, favorece a dispersão dos condutores de carbono e auxilia na compatibilidade com a fase orgânica da formulação. A acetona, de alta volatilidade, é responsável por ajustar a taxa de secagem inicial do filme, facilitando o espalhamento uniforme durante a deposição. Já a 4-metil-2-pentanona (MIBK) funciona como solvente de evaporação controlada, garantindo um equilíbrio entre tempo de trabalho e formação da película. Por fim, o acetato de 2-butoxietila, um solvente de caráter mais polar e com baixa taxa de evaporação, contribui para aumentar a coesão da tinta durante o processo de secagem, evitando defeitos como trincas ou formação de ilhas. A combinação desses solventes assegura um balanço adequado entre solubilidade, reologia e cinética de evaporação, fatores essenciais para a obtenção de revestimentos homogêneos, aderentes e condutores.

c) **Aglutinantes:** Foram empregados policloreto de vinila (PVC, Sigma Aldrich, 9002-86-2), acetato de celulose (Sigma Aldrich, 180955) e o copolímero VINNOL® H 15/50 (Wacker Chemie AG, 2024). A escolha desses materiais teve como objetivo principal assegurar a dispersão eficiente dos condutores e promover adesão adequada ao substrato, garantindo a formação de filmes homogêneos e estáveis.

O PVC é um polímero amplamente utilizado em composições de tintas devido à sua boa processabilidade, estabilidade química e capacidade de interação com partículas de carbono, contribuindo para a formação de uma matriz resistente e aderente. Já o acetato de celulose, por sua vez, atua como modificador de viscosidade e estabilizante da formulação, além de melhorar a compatibilidade entre os diferentes constituintes da tinta. Sua estrutura

semicristalina favorece a formação de filmes transparentes e flexíveis, reduzindo a possibilidade de defeitos superficiais durante a secagem.

Por fim, o VINNOL® H 15/50, copolímero à base de cloreto de vinila e acetato de vinila, destaca-se por sua elevada afinidade tanto com substratos plásticos quanto metálicos. Essa característica, associada à sua capacidade de ancorar partículas de carbono, permite a obtenção de revestimentos uniformes, com excelente adesão e maior estabilidade mecânica. Além disso, sua composição favorece a formação de uma rede polimérica compatível com a fase condutora, assegurando a percolação elétrica e contribuindo para a manutenção da condutividade do filme final.

3.1.2. Síntese de nanopartículas

As nanopartículas de prata (AgNPs) e de ouro (AuNPs) foram obtidas por síntese química utilizando precursores metálicos e agente redutor verde. Os reagentes utilizados foram: nitrato de prata (AgNO_3 , Sigma Aldrich, S6506-100 g), ácido cloroáurico (HAuCl_4 , Sigma Aldrich, 16903-35-8) e ácido tânico (Synth, A2012.01.AF), este último empregado como redutor e estabilizante.

3.1.3. Caracterização eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados foram utilizados ferricianeto de potássio 99 % ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), ferrocianeto de potássio 99 % ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e cloreto de potássio (KCl, PA, A.C.S.), todos adquiridos da Synth e empregados como recebidos.

3.2. Equipamentos

3.2.1. Caracterização da tinta condutora

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por Análise Termogravimétrica (TGA) utilizando um analisador Shimadzu, modelo DTG-60H, com faixa de aquecimento entre 10 e 950 °C, sob atmosfera de nitrogênio.

A estrutura cristalina foi determinada por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Panalytical Empyrean, permitindo a identificação de fases cristalinas e a análise do grau de cristalinidade.

Os grupos funcionais e as vibrações moleculares foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em um

espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS10 e complementados por Espectroscopia Raman, realizada em um sistema HORIBA Scientific XploRA Plus.

A análise da morfologia superficial foi conduzida por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) em um equipamento Leica IT500HR, possibilitando observar a topografia e a distribuição das partículas na matriz polimérica.

3.2.2. Análise e Caracterização de Nanopartículas Sintetizadas

A caracterização óptica, estrutural e morfológica das nanopartículas foi realizada por um conjunto de técnicas complementares.

- Propriedades ópticas: analisadas por espectroscopia de absorção UV-Visível em um espectrofotômetro Evolution 220 (Thermo Scientific), de feixe duplo, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e água destilada como referência.

- Estrutura cristalina: determinada por Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro Malvern Panalytical Empyrean.

- Morfologia e tamanho de partículas: investigados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em um microscópio Jeol JEM-1400Flash de 120 kV (CMABio/UEA), possibilitando a observação direta do diâmetro médio, dispersão e formato das nanopartículas sintetizadas.

3.2.3. Eletrodos e caracterização eletroquímica

- Substrato: folha de acrílico com camada adesiva condutora.

- Potenciostato/galvanostato: modelo PGSTAT204 (Autolab, Metrohm), acoplado a um computador, operando com o software NOVA versão 2.1 (LABEL), empregado para análises eletroquímicas como voltametria cíclica e medidas de impedância eletroquímica.

3.3. Metodologia

3.3.1. Elaboração das tintas condutoras

As tintas condutoras foram formuladas a partir de diferentes polímeros aglutinantes, classificados em três grupos: A1 (baseada em PVC – policloreto de vinila), A2 (baseada em AC – acetato de celulose) e A3 (baseada em VINNOL® H 15/50). O processo de preparação foi dividido em três etapas fundamentais: (i) preparação da base polimérica, (ii) diluição da base, e (iii) incorporação do material condutor.

i. Preparação da base polimérica

- **Base polimérica A1 (PVC):** A base foi preparada dissolvendo-se 5 % (m/v) de PVC (Sigma-Aldrich/9002-86-2) em 50 mL de ciclohexanona (Synth/C2433.01.BJ). A mistura foi aquecida a 50 °C sob agitação magnética contínua por 30 minutos, até a completa obtenção de uma solução homogênea e translúcida.

- **Base polimérica A2 (AC):** De maneira análoga, foi preparada a base contendo 5 % (m/v) de acetato de celulose (Sigma-Aldrich/180955) em 50 mL de ciclohexanona, também mantida a 75 °C sob agitação magnética por 30 minutos até a dissolução completa do polímero.

- **Base polimérica A3 (VINNOL® H 15/50):** Dissolveu-se 2,5 g de VINNOL® H 15/50 (WACKER) em 26 mL de 4-metil-2-pentanona (Sigma-Aldrich), correspondendo a aproximadamente 8 % (m/v) em relação à solução total. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 1000 rpm e 50 °C por 30 minutos, até completa dissolução. Em seguida, foram adicionados 2mL de acetato de 2-butoxietila (Sigma-Aldrich), obtendo-se uma base estável e homogênea.

ii. Diluição da base polimérica

- **Base polimérica A1 (PVC):** A solução-base foi diluída com 10mL de xileno (Nuclear/311971), mantendo-se a temperatura em 50 °C, o que resultou na diminuição da viscosidade e na aceleração do processo de secagem.

- **Base polimérica A2 (AC):** A diluição foi realizada em proporção 75/25 (15 mL da solução-base + 5 mL de acetona [CIAVICCO/67-64-1]), mantendo-se a temperatura em 55 °C, a fim de reduzir perdas por evaporação da acetona.

- **Base polimérica A3 (VINNOL® H 15/50):** Não foi submetida a diluição adicional, sendo utilizada diretamente após a etapa de preparação da base.

iii. Incorporação do material condutor

- **Tintas A1:** À solução diluída previamente preparada, foram adicionados 200 mg de grafite (Sigma-Aldrich) e 200 mg de negro de fumo VXC72 (Cabot, 30–60 nm), mantendo-se a proporção 50/50 (m/m) entre os condutores. A mistura foi submetida a agitação magnética por 30 minutos, seguida de 15 minutos de sonicação ultrassônica, a fim de assegurar a dispersão homogênea das partículas condutoras.

- **Tinta A2:** O mesmo procedimento adotado para a Tinta A1 foi utilizado na formulação da Tinta A2, variando-se apenas as condições de diluição inicial da solução polimérica. Assim, manteve-se a adição de 200 mg de grafite e 200 mg de negro de fumo VXC72 em proporção 50/50 (m/m), seguida por agitação por 30 minutos e sonicação ultrassônica por 15 minutos, garantindo a uniformidade da suspensão.

- **Tinta A3 (VINNOL® H 15/50):** Na formulação da Tinta A3, foram incorporados 1,25 g de negro de fumo VXC72 e 3,75 g de grafite (Sigma-Aldrich) à matriz polimérica contendo o copolímero VINNOL® H 15/50. A mistura foi mantida sob agitação contínua à temperatura ambiente por 4 horas, promovendo a homogeneização da dispersão e assegurando a adequada proporção entre os condutores no sistema final.

iv. **Variações experimentais**

As etapas acima foram repetidas de forma sistemática, variando-se:

- As massas dos materiais condutores, mantendo fixos os volumes de polímeros e solventes;
- As quantidades da solução polimérica e do solvente, mantendo fixas as massas dos condutores;
- As proporções de solventes, a fim de avaliar o impacto sobre viscosidade, tempo de secagem e estabilidade da dispersão.

v. **Teste de viscosidade**

A viscosidade das formulações foi determinada por meio de um viscosímetro SATRA, utilizando o spindle tipo 1, no modo automático. O ensaio foi conduzido em condições controladas de temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), assegurando reprodutibilidade das medições.

O equipamento mede a resistência ao escoamento do fluido a partir do torque necessário para girar o spindle em contato direto com a amostra, fornecendo o valor da viscosidade dinâmica ($\text{mPa}\cdot\text{s}$). Esse parâmetro é essencial para a formulação de tintas condutoras, visto que influencia a aplicabilidade sobre o substrato, a formação homogênea do filme e a estabilidade da dispersão dos materiais condutores.

vi. **Testes de aderência**

Para os ensaios de aderência, será adotado o procedimento descrito na norma brasileira ABNT NBR 11003 [30]. Esse método envolve a realização de um corte em forma de "x" com

um ângulo aproximado de 45° no centro da área pintada, seguido pela aplicação de uma fita adesiva de 10 cm sobre o corte. Em seguida, utiliza-se uma borracha para pressionar a partir do centro em direção às bordas, a fim de aumentar a aderência da fita na tinta. Após 2 minutos, a fita adesiva é removida a uma velocidade de aproximadamente 20 cm/s. A quantidade de tinta removida é visualizada e comparada com os padrões estabelecidos na norma, permitindo assim a avaliação da aderência.

3.3.2. Síntese AgNPs

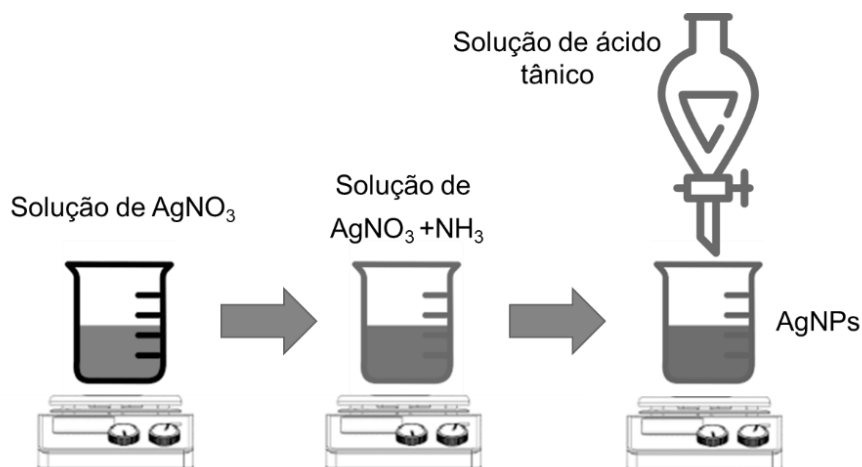
Para a síntese, a vidraria foi limpa com água régia, preparada separadamente utilizando três partes de ácido clorídrico e uma parte de ácido nítrico. Após a limpeza da vidraria, em um Becker, foi preparada uma solução de 50ml de água destilada e deionizada contendo ácido tânico em uma concentração de 7×10^{-4} mol L⁻¹. Em outro Becker, foram preparadas três concentrações de 50 ml de solução de AgNO₃, nas concentrações de 1×10^{-2} , 5×10^{-3} e $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, e adicionados 50 µL de amônia com se mostra na Figura 10.

Inicialmente, a solução de hidróxido de amônia foi adicionada na solução de AgNO₃, sob agitação em um agitador magnético à temperatura ambiente. Após a preparação, a solução de nitrato de prata foi gotejada na solução de ácido tânico (50 ml) por 30 minutos.

Para finalizar, foram preparadas três novas amostras de solução de AgNO₃, utilizando 50ml da solução de ácido tânico com uma concentração de 7×10^{-4} mol L⁻¹, 50ml de AgNO₃ com uma concentração de 7×10^{-3} mol L⁻¹, e adicionando 10, 50 e 100 µL de amônia. Os procedimentos realizados serão semelhantes aos descritos anteriormente, com a diferença de que a concentração de AgNO₃ será mantida constante, variando apenas as concentrações de amônia (10, 50 e 100) µL.

Das sínteses, foram separadas seis amostras: 1, 2 e 3 correspondem às soluções com amônia em concentrações de 10, 50 e 100 µL; 4, 5 e 6 referem-se às soluções com AgNO₃ em 1×10^{-2} , 5×10^{-3} e $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Para análise por MET, grids de níquel foram preparados, as amostras diluídas, os grids submersos e secos por pelo menos 24 horas.

Figura 10 - Procedimentos para a síntese das AgNPs.

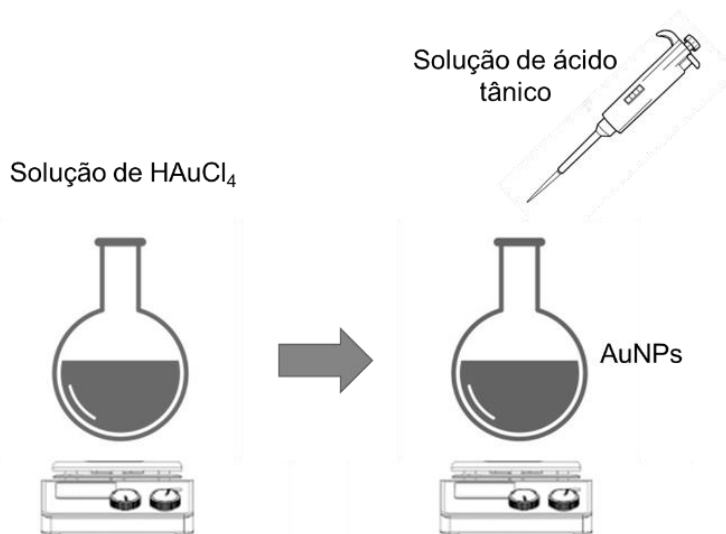


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.3.3. Sínteses de AuNPs

Para sintetizar as AuNPs, assim como na síntese das AgNPs, foi necessário realizar uma limpeza completa de todo o material de vidraria utilizando água régia e água destilada. Em seguida, para a preparação das AuNPs, foi criada uma solução combinando 35 μL de HAuCl_4 em 100ml de água destilada e deionizada (Sekowski *et al.*, 2017). Essa solução foi agitada em um balão de fundo redondo até obter uma mistura uniforme. Em seguida, adicionou-se gota a gota uma solução de ácido tânico com concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto aquece a mistura a 50 $^{\circ}\text{C}$ por um período de 30 minutos como se especifica na Figura 11.

Figura 11 - Procedimentos para a síntese das AuNPs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

3.3.4. Caracterização das AuNPs e AgNPs

A caracterização estrutural das nanopartículas de AuNPs e AgNPs, utilizando-se equipamentos específicos. O difratômetro de raios X Malvern Panalytical Empyrean foi empregado para analisar a estrutura cristalina das nanopartículas através da difração de raios X. Esse instrumento permitiu obter informações sobre a organização atômica das partículas.

Além disso, fez-se uso de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) da série Jeol JEM-1400Flash, com uma voltagem de 120 kV. Este microscópio está localizado no laboratório CMABio da Universidade Estadual do Amazonas-UFAM. Ele foi usado para observar a morfologia das nanopartículas em alta resolução. Essa técnica proporcionou a visualização detalhada das características morfológicas das partículas, permitindo uma análise minuciosa de sua forma, tamanho e distribuição.

Com o uso desses equipamentos, foi possível realizar uma caracterização completa das AuNPs e AgNPs, obtendo informações sobre sua estrutura cristalina e morfologia, essenciais para entender suas propriedades e aplicabilidades.

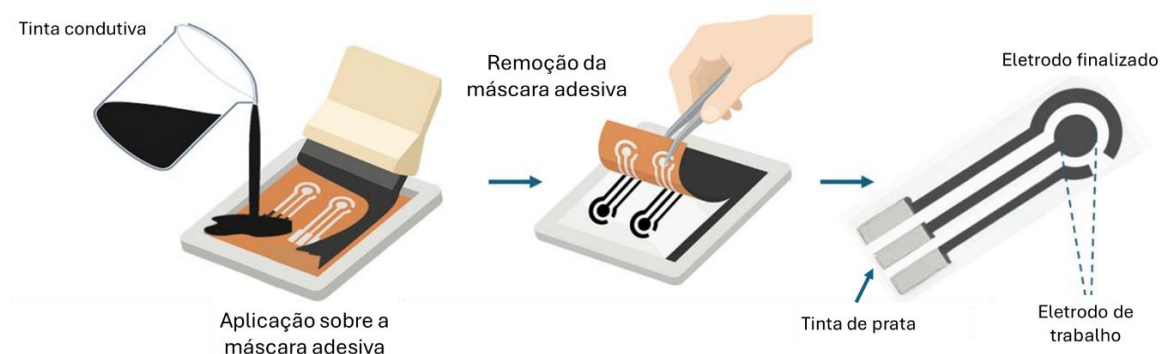
3.3.5. Elaboração dos eletrodos

A fabricação dos eletrodos foi realizada por meio de uma técnica de mascaramento adesivo para definir com precisão a geometria desejada, conforme ilustrado na Figura 13. O processo se iniciou com a aplicação de uma máscara adesiva pré-cortada sobre a superfície do substrato. Em seguida, uma tinta de carbono condutiva foi depositada manualmente, por meio de espatulação, para garantir o preenchimento homogêneo das aberturas da máscara. Este procedimento de deposição foi repetido por cinco ciclos, com um intervalo de secagem de 15 a 30 minutos a 60 °C entre as camadas, visando à evaporação controlada dos solventes e à obtenção de um filme com espessura homogênea e propriedades elétricas consistentes.

Para assegurar contatos elétricos robustos e de baixa resistência, uma camada de tinta de prata condutora (RS Pro® 186-3593) foi aplicada sobre as áreas de contato do eletrodo. Após a remoção cuidadosa da máscara, foram obtidos padrões condutores com bordas nítidas e uma superfície uniforme. Como etapa final de preparo, a área de trabalho do eletrodo foi submetida a um polimento mecânico fino com lixa de gramatura 1200 para regularizar a topografia,

visando otimizar a área eletroativa e garantir a reprodutibilidade das medições. Para fins de comparação, sensores adicionais foram produzidos com a mesma metodologia, utilizando uma pasta de carbono comercial (CARBON SENSOR PASTE, BG04 da SunChemical).

Figura 12 – Passo para a elaboração do eletrodo



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3.3.6. Caracterização do eletrodo

i. Voltametria cíclica do eletrodo (VC).

A caracterização inicial foi conduzida em meio aquoso contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo-se volume constante de $120 \text{ }\mu\text{L}$ sobre a área ativa do eletrodo desenvolvido neste trabalho. Antes das medições, a interface foi estabilizada por pré-condicionamento em KCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $-2,0 \text{ V}$ por 120 s e enxágue imediato com água destilada. pré-condicionamento padronizado contribuiu para histerese reduzida entre ciclos e relação I_{pc}/I_{pa} próxima de 1, favorecendo comparabilidade entre amostras. Em seguida, registrou-se a VC entre $-0,60$ e $+0,60 \text{ V}$ a $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ (três ciclos), empregando os critérios consagrados para extrair $I_{p,a}$, $I_{p,c}$ e ΔE_p , bem como para avaliar as tendências de reversibilidade/quase-reversibilidade. (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001; Elgrishi et al., 2018; Kissinger; Heineman, 1983; Nicholson, 1965; Nicholson; Shain, 1964).

ii. Espectroscopia de impedância do eletrodo (EIS).

Na mesma matriz redox e volume de $120 \text{ }\mu\text{L}$, a resposta em frequência foi obtida por EIS com varredura de 10 kHz a $0,10 \text{ Hz}$ sob pequena perturbação senoidal (10 mV_{rms} no potencial de operação definido para o par férrico/ferroso. Os espectros foram interpretados com

o circuito $[R(C[RW])]$ permitindo estimar a resistência iônica da solução/contatos (R_s), a resistência de transferência de carga (R_{ct}), a resposta capacitiva interfacial (C ou CPE, quando apropriado) e o termo difusional (Warburg); a consistência foi verificada por inspeção de resíduos e testes de Kramers–Kronig (Brug et al., 1984; Hsu; Mansfeld, 2001; Orazem; Tribollet, 2017).

iii. Voltametria de pulso diferencial (DPV).

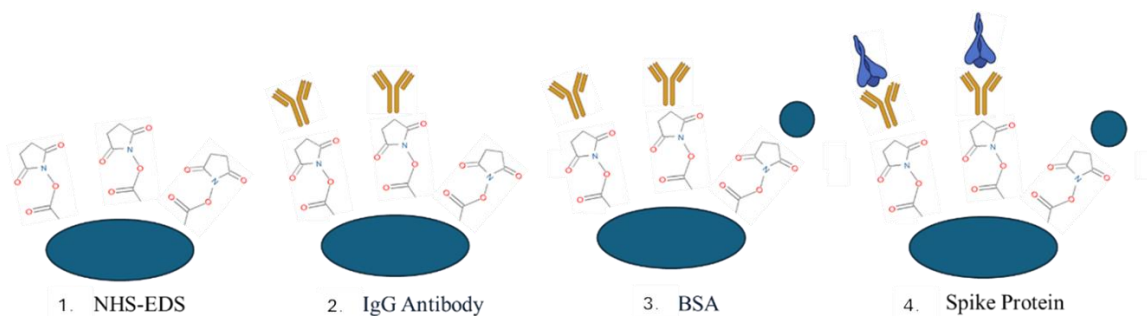
A DPV é uma técnica de pulso em que se aplica uma escada de potencial sobre a qual incidem pequenos pulsos retangulares; a corrente é amostrada duas vezes a cada passo imediatamente antes do pulso e no final do pulso e o sinal registrado é a diferença entre essas leituras ($i_{DPV} = i(t_2) - i(t_1)$). Esse procedimento suprime grande parte da corrente capacitiva da dupla camada, melhora a relação sinal-ruído e produz picos estreitos cujo valor de pico é proporcional à concentração do analito eletroativo (ou à acessibilidade de um mediador à interface); o potencial de pico acompanha o potencial formal em sistemas difusionais reversíveis, enquanto deslocamentos e alargamentos indicam limitações cinéticas ou queda ôhmica.

A sensibilidade e a resolução são ajustadas principalmente pela amplitude do pulso, largura do pulso e passo de potencial; amplitudes maiores elevam I_p , larguras maiores favorecem a contribuição faradaica e passos menores refinam a resolução em potencial. Por reduzir o fundo capacitivo e permitir quantificação por picos bem definidos, a DPV é amplamente empregada em eletrodos modificados e biossensores, alcançando limites de detecção baixos quando bem otimizados (Aoki; Tokuda; Matsuda, 1984; Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001)

3.3.7. Construção e Funcionalização da Superfície do Imunossensor

Para otimizar a condutividade elétrica e aumentar a área eletroativa dos eletrodos, foi realizado um pré-tratamento eletroquímico pela técnica de cronoamperometria, aplicando-se um potencial redutor de -2 V durante 60 segundos em solução de KCl 2 M. Esse processo promoveu a remoção de impurezas superficiais e a ativação do substrato condutor, favorecendo a aderência das camadas de modificação. (Ariamna Gandarilla *et al.*, 2025)

Figura 13 - Representação esquemática da montagem do Imunossensor



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Na etapa seguinte, a superfície do eletrodo de trabalho foi funcionalizada quimicamente com 7 μL de uma solução contendo N-hidroxissuccinimida (NHS, 200 mM) e 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC, 100 mM), ambos da Sigma-Aldrich, durante 1 hora a 25 °C. A reação EDC/NHS é amplamente utilizada em imunoenaios eletroquímicos, pois promove a ativação de grupos carboxílicos da superfície, formando intermediários ésteres altamente reativos que permitem a ligação covalente de biomoléculas contendo grupos amina livres (de Souza Freire et al., 2022; Dip Gandarilla et al., 2024; Gandarilla et al., 2022).

A imobilização do bioreceptor foi realizada por incubação com 7 μL de anticorpo monoclonal anti-SARS-CoV-2 IgG (Rhea Biotech, 1 mg mL^{-1} em PBS 0,1 M) durante 4 horas a 4 °C. Essa etapa é fundamental, pois garante o reconhecimento seletivo do antígeno viral (proteína Spike) por meio da interação antígeno-anticorpo, base do princípio de detecção do imunossensor (de Souza Freire et al., 2022; Dip Gandarilla et al., 2024; Gandarilla et al., 2022).

Para minimizar ligações não específicas e evitar ruído de fundo nas medições eletroquímicas, foi realizado um bloqueio de superfície com 7 μL de solução de albumina sérica bovina (BSA) a 1 % (p/v) durante 30 minutos. A BSA atua como proteína bloqueadora, saturando sítios livres na superfície e aumentando a seletividade do imunossensor. Todas as incubações foram conduzidas em câmara úmida, a fim de evitar evaporação e garantir reprodutibilidade. Após cada etapa, os eletrodos foram cuidadosamente lavados com água destilada para remover reagentes residuais (de Souza Freire et al., 2022; Dip Gandarilla et al., 2024; Gandarilla et al., 2022).

A etapa de detecção do antígeno consistiu na incubação dos imunossensores com 7 μL de proteína Spike recombinante do SARS-CoV-2 (Rhea Biotech) em diferentes concentrações (100, 250, 400, 550 e 700 ng mL^{-1} , preparadas em PBS 0,1 M) durante 30 minutos. A variação

da resposta eletroquímica em função da concentração permitiu avaliar a sensibilidade e seletividade do biossensor.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab) utilizando a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV), em solução eletrolítica composta por $K_3[Fe(CN)_6]$ (5mM, Sigma-Aldrich), $K_4[Fe(CN)_6]$ (5mM, MERK) e KCl (100 mM, Sigma-Aldrich). O potencial foi varrido de $-0,4$ V a $+0,45$ V, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Essa técnica foi escolhida devido à sua elevada sensibilidade para detectar pequenas variações de corrente decorrentes da ligação antígeno–anticorpo (de Souza Freire et al., 2022; Dip Gandarilla et al., 2024; Gandarilla et al., 2022).

Adicionalmente, foi realizada a caracterização eletroquímica do eletrodo não modificado, por meio de voltametria cíclica (CV) no intervalo de $-0,6$ V a $+0,6$ V, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Esse procedimento permitiu estabelecer parâmetros comparativos de área eletroativa e comportamento redox antes e após a funcionalização.

Complementarmente, foi empregada a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) na mesma solução redox, com faixa de frequência de 10.000 Hz a 0,1 Hz, amplitude de 10 mV e taxa de aquisição de 10 pontos por década. Essa análise forneceu informações sobre a resistência de transferência de carga e a capacitância de dupla camada, parâmetros diretamente relacionados à eficiência de imobilização do bioreceptor e à resposta do biossensor (de Souza Freire et al., 2022; Dip Gandarilla et al., 2024; Gandarilla et al., 2022).

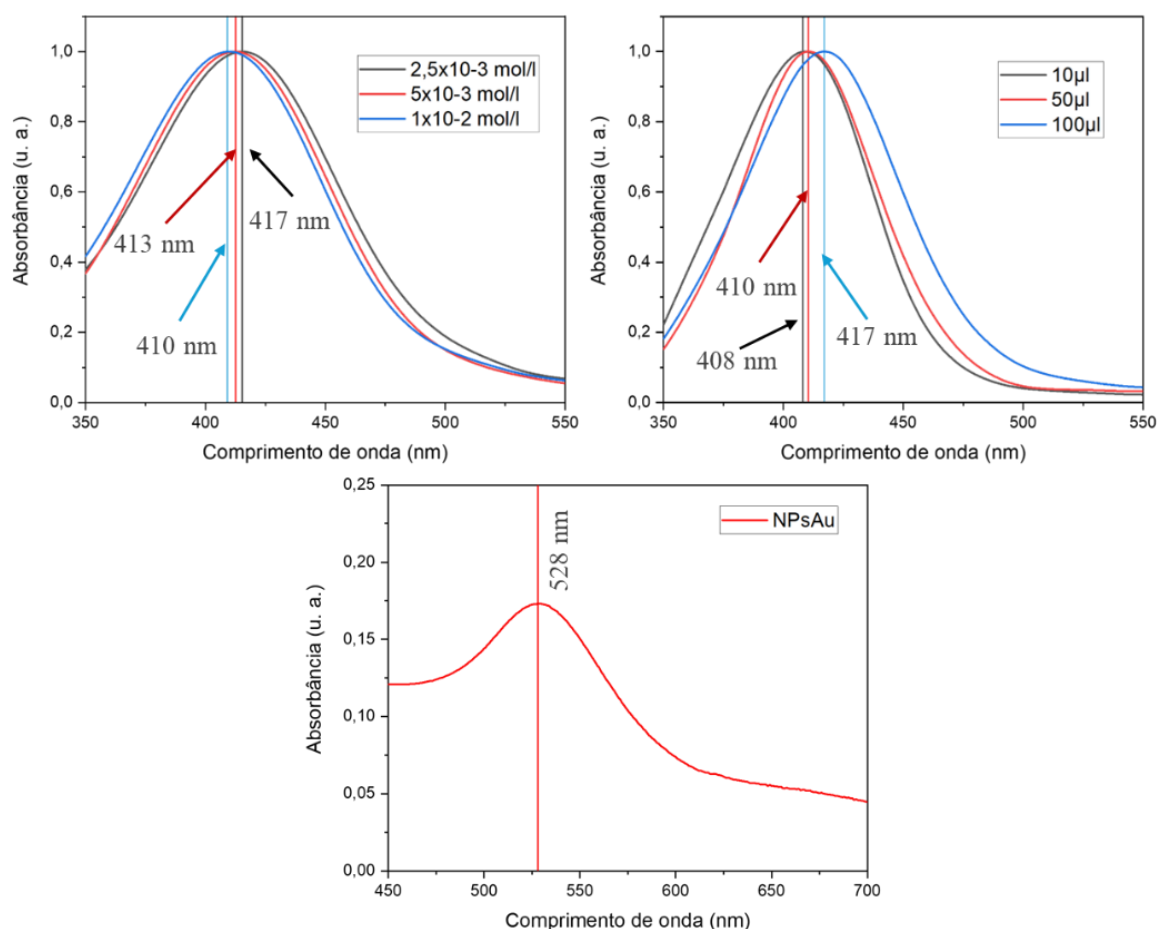
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Metálicas

4.1.1. Caracterização Óptica por Espectroscopia UV-Vis

A síntese das AuNPs e das AgNPs foi evidenciada inicialmente pela mudança visual na coloração das soluções reacionais para, respectivamente, vermelho-rubi e amarelo-acastanhado, indicando a formação coloidal. Neste estudo, foram preparadas e caracterizadas um total de sete amostras: uma de AuNPs e duas séries de três amostras de AgNPs, nas quais se variou a concentração de amônia e de AgNO_3 . As propriedades ópticas, morfológicas e estruturais foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX).

Figura 14 - Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis das nanopartículas sintetizadas. Em (a), espectros das AgNPs com variação na concentração de amônia. Em (b), espectros das AgNPs com variação na concentração de AgNO_3 . Em (c), espectro de absorção característico das AuNPs.



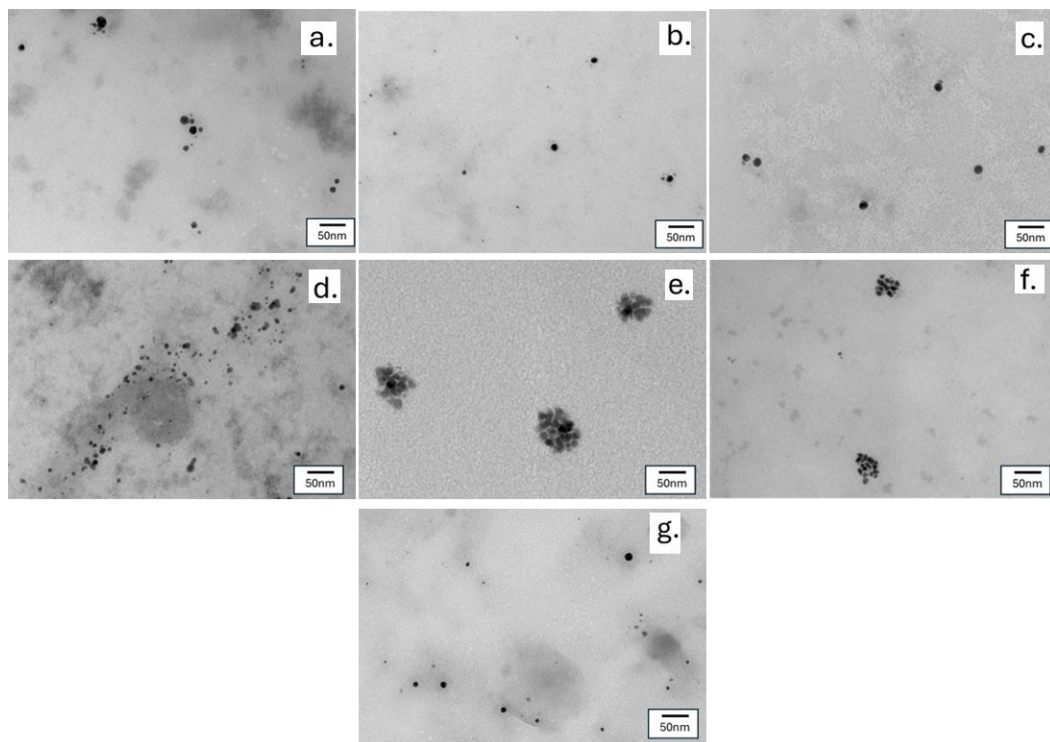
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O estudo da formação e das propriedades ópticas das nanopartículas foi realizado por meio de espectroscopia de absorção UV-Visível (Figura 14). Para as AgNPs, todas as amostras exibiram uma banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR) entre 410-417 nm, confirmando a formação das partículas, tal como relatado por Kim, Tae Yoon et al. (2016). Notou-se que o acréscimo de amônia causou um deslocamento significativo para o vermelho (*redshift*) e ampliou a largura da banda, indicando a presença de partículas maiores e maior polidispersidade. Em contraste, quando se aumentou a concentração do precursor AgNO₃, observou-se um deslocamento discreto para o azul (*blueshift*), sugerindo uma leve redução no tamanho médio das partículas. No caso das AuNPs, a caracterização apontou um espectro com banda SPR única, simétrica e com pico máximo de absorção próximo a 528 nm, valores semelhantes aos encontrados por Aswathy Aromal e Philip (2012). .

4.1.2. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A partir das micrografias de MET (Figura 15), foi realizada uma análise estatística do diâmetro das partículas. Para a variação de amônia, as amostras com 10 µL e 50 µL apresentaram diâmetros médios similares ($11,47 \pm 4$ nm e $11,61 \pm 3$ nm, respectivamente), enquanto a adição de 100 µL resultou em partículas maiores ($15,69 \pm 5$ nm). A amostra com 50 µL exibiu o menor desvio padrão, indicando maior uniformidade. Para a variação de AgNO₃, observou-se uma clara relação inversa: o aumento da concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para 1×10^{-2} mol L⁻¹ resultou na diminuição do tamanho médio das partículas de $17,85 \pm 5$ nm para $7,56 \pm 1$ nm. A análise das AuNPs revelou partículas arredondadas com diâmetro médio de $12,5 \pm 3$ nm.

Figura 15 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas. AgNPs obtidas variando o volume de NH_3 : 10 μL (a), 50 μL (b) e 100 μL (c). AgNPs obtidas variando a concentração de AgNO_3 : $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (d), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (e) e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (f). e (g) AuNPs preparadas nas condições descritas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

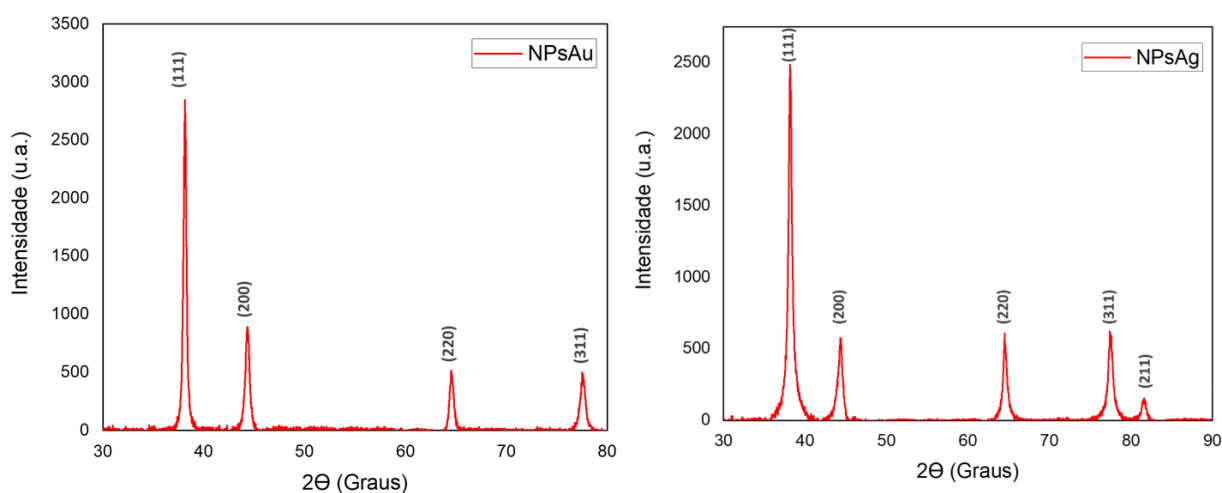
4.1.3. Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina das amostras foi investigada por difração de raios X (DRX) (Figura 16). O difratograma das nanopartículas de prata (AgNPs) apresentou picos característicos indexados aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (211) (Kim, Tae Yoon et al., 2016). O refinamento estrutural pelo método de Rietveld, realizado no software FullProf, confirmou uma rede cúbica de face centrada (FCC, grupo espacial Fm-3m), com parâmetro de rede de $4,0834(2) \text{ \AA}$ e índices de qualidade satisfatórios ($\chi^2 = 3,12$; R-Bragg = 10,1 %). O tamanho médio dos cristalitos, estimado pela equação de Scherrer a partir do pico (111), foi de aproximadamente 12,0 nm, evidenciando a natureza nanocristalina do material e corroborando os resultados obtidos por MET. De forma análoga, as nanopartículas de ouro (AuNPs) exibiram picos atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) (Aswathy Aromal; Philip, 2012). O refinamento pelo método de Rietveld confirmou igualmente uma estrutura cúbica de face centrada (FCC, grupo espacial Fm-3m), com parâmetro de rede de $4,0726 \text{ \AA}$ e excelente qualidade de ajuste ($\chi^2 = 1,64$; R-Bragg = 2,43 %). O tamanho médio dos cristalitos, calculado pela equação de Scherrer a partir do pico (111) ($\text{FWHM} = 0,467^\circ$), foi de aproximadamente 18,2 nm, confirmando a natureza nanocristalina do material. Em ambas as

amostras, os planos cristalográficos observados mostraram-se consistentes com a estrutura cúbica de face centrada (Mehtab; Zaidi; Irshad Siddiqi, 2018).

A comparação entre DRX e MET evidencia a complementaridade das técnicas de caracterização. O tamanho médio dos cristalitos obtido por DRX (12,0 nm para AgNPs e 18,2 nm para AuNPs) mostrou-se compatível com os diâmetros médios observados nas micrografias de MET, que variaram entre $11,47 \pm 4$ nm e $15,69 \pm 5$ nm, dependendo das condições de síntese. Essa concordância reforça a natureza nanocristalina dos materiais e a confiabilidade dos resultados. Ressalta-se, contudo, que o DRX fornece informações estruturais em escala atômica, enquanto o MET possibilita a visualização direta da morfologia e da uniformidade das partículas. Nesse sentido, observou-se que as AgNPs sintetizadas com 50 μ L de amônia apresentaram maior homogeneidade, enquanto as AuNPs exibiram predominantemente partículas esféricas com diâmetro médio de $12,5 \pm 3$ nm. Assim, a integração dos resultados de DRX e MET válida tanto a dimensão nanométrica quanto a qualidade estrutural e morfológica das nanopartículas sintetizadas, assegurando uma caracterização abrangente do sistema estudado.

Figura 16 - Difratogramas de raios X (DRX) das AgNPs e as AuNPs.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Dessa forma, a caracterização óptica, morfológica e estrutural confirmou com consistência a formação bem definida das nanopartículas de prata e de ouro, ambas apresentando dimensões nanométricas, boa cristalinidade e morfologia predominantemente esférica. Contudo, ao considerar a aplicação eletroquímica subsequente, é importante destacar que a prata apresenta comportamento redox significativo na faixa de potenciais de interesse, podendo sofrer processos de oxidação e redução que comprometeriam a estabilidade do

eletrodo modificado. Em contraste, as nanopartículas de ouro se mantêm eletroquimicamente inertes nas mesmas condições, garantindo maior robustez e reprodutibilidade ao sistema. Por esse motivo, a etapa de modificação do eletrodo será realizada exclusivamente com AuNPs, que reúnem as vantagens de estabilidade eletroquímica, elevada área superficial e propriedades estruturais adequadas para a aplicação proposta.

4.2. Desenvolvimento e Otimização da Tinta Condutora

4.2.1. Testes Preliminares e Triagem de Aglutinantes

As etapas iniciais do desenvolvimento da tinta condutora envolveram testes preliminares de formulação. Nessas avaliações, as tintas foram analisadas considerando dois parâmetros principais: aderência a superfícies lisas e condutividade elétrica. Para essa caracterização inicial, a resistência dos filmes foi mensurada utilizando um multímetro da marca Minipa.

Os testes preliminares buscaram variar o aglutinante empregado. Inicialmente, foi utilizado um verniz comercial incolor da marca BMC, diluído em acetona na proporção de 2 ml de verniz para cada 20 ml de solvente. Adicionalmente, 600 mg de grafite e 600 mg de negro de fumo foram incorporados à solução, resultando em uma tinta escura com propriedades de aderência satisfatórias. No entanto, constatou-se que os valores de resistência das tintas permaneceram elevados, atingindo $1,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Mesmo após variações na quantidade de solvente, os resultados mantiveram-se próximos aos observados nas composições anteriores.

4.2.2. Otimização das Formulações à Base de PVC, AC e VINNOL® H 15/50

Após a triagem inicial, foi realizada a otimização sistemática das formulações das tintas condutoras, investigando-se as três matrizes poliméricas selecionadas: Policloreto de Vinila (PVC), Acetato de Celulose (AC) e VINNOL® H 15/50. Para cada sistema, foram conduzidos ensaios variando-se parâmetros-chave da formulação, como o balanço de solventes, a carga total de materiais condutores e a razão mássica entre grafite e negro de fumo. O desempenho de cada composição foi avaliado por meio da medição da resistência elétrica do filme seco utilizando um multímetro na escala de resistência, com o objetivo de identificar a formulação que apresentasse a menor resistividade.

Tabela 3 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base de Policloreto de Vinila (PVC).

PVC (g / 50 mL ciclohexanona)	NF (mg)	GF (mg)	Solução (mL)	Xileno (mL)	Resistência (Ω)
3,0	700	700	10	10	5978
3,0	600	600	10	10	454
3,0	500	500	10	10	664
3,0	400	400	10	10	427
5,0	600	600	5	15	366
5,0	600	600	10	10	2073
5,0	600	600	15	5	4972
3,0	500	500	10	10	563
3,0	750	250	10	10	536
3,0	250	750	10	10	3895

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Formulações à Base de Policloreto de Vinila (PVC)

Para orientar a formulação da tinta condutora com PVC em ciclohexanona, conduzimos três variações sistemáticas e lemos a resposta pela resistência elétrica do filme depositado. (i) Balanço de solventes: mantendo PVC em 5 g/50 mL e cargas fixas (negro de fumo, NF = 600 mg; grafite, GF = 600 mg), o simples ajuste “solução: xileno” alterou fortemente a microestrutura: com 5:15 obteve-se 366 Ω , em 10:10 a resistência subiu para 2073 Ω , e em 15:5 atingiu 4972 Ω . A maior fração de xileno favorece a reologia e a cinética de secagem, promovendo empacotamento mais eficiente e contatos elétricos estáveis; à medida que o xileno diminui, aparecem trajetórias mais pobres de percolação e a resistência cresce. (ii) Carga total condutora: com PVC em 3g/50 mL e solventes em 10:10, cargas moderadas e simétricas entregaram os melhores resultados; 400/400 mg e 600/600 mg (NF/GF) ficaram em 427–454 Ω , enquanto 500/500 mg rendeu 563–664 Ω (variação esperada por espessura e microdefeitos). Ao ultrapassar esse patamar, 700/700 mg degradou o desempenho para 5.978 Ω , quadro típico de sobrecarga: pior dispersão, aglomeração e trincas reduzem o número de contatos efetivos,

apesar do “mais sólido”. (iii) Razão NF:GF com carga total fixa (1.000 mg): a mistura rica em negro de fumo (750/250 mg) apresentou 536 Ω , ao passo que a formulação rica em grafite (250/750 mg) chegou a 3.895 Ω .

Neste sistema, portanto, o negro de fumo é o componente-chave para fechar a rede percolante (pela alta estrutura e grande área específica, que “costuram” as lamelas de grafite), enquanto o excesso de grafite isola domínios e eleva a resistência. Em conjunto, esses ensaios definem um corredor de formulação robusto para eletrodos impressos: privilegiar maior fração de xileno no par de solventes (melhor filme e menor resistência), evitar sobrecarga de partículas (ficar na faixa 400–600 mg por componente, nesta condição) e inclinar a razão para NF, garantindo filmes com baixa resistência, boa coesão e reprodutibilidade.

Tabela 4 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base de Acetato de Celulose (AC).

AC (g / 50mL ciclohexanona)	NF (mg)	GF (mg)	Solução (mL)	Clorofórmio (mL)	Resistência (Ω)
3	700	700	10	10	122
3	600	600	10	10	111
3	500	500	10	10	442
3	400	400	10	10	551

AC (g / 50mL ciclohexanona)	NF (mg)	GF (mg)	Solução (mL)	Acetona (mL)	Resistência (Ω)
5	600	600	5	15	301
5	600	600	10	10	636
5	600	600	15	5	1168
3	500	500	10	10	435
3	750	250	10	10	4385
3	250	750	10	10	376

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Formulações à Base de Acetato de Celulose (AC)

Os resultados com AC em ciclohexanona evidenciam que a resistência do filme depende fortemente do cossolvente e da arquitetura das cargas condutoras. Com clorofórmio (10:10 mL), observa-se um ótimo em 600/600 mg (NF/GF), com 111 Ω ; reduzir a carga total para 500/500 e 400/400 mg eleva a resistência para 442 e 551 Ω , enquanto o excesso (700/700 mg) piora levemente para 122 Ω relativamente ao mínimo, indicando uma janela estreita de percolação estável. Com acetona, a razão de solventes é decisiva: mantendo 600/600 mg de cargas, mais acetona (5:15 mL) produz a menor resistência (301 Ω); já 10:10 mL e 15:5 mL elevam o valor para 636 e 1168 Ω , sugerindo que a cinética de evaporação e a reologia, quando fora do ponto ótimo, geram microdefeitos e perda de conectividade. Mantendo 3 g/50 mL e 10:10 mL de solventes, a composição 500/500 mg fica em 435 Ω , mas a razão NF:GF é crítica: a mistura rica em NF (750/250 mg) degrada drasticamente o desempenho (4385 Ω), ao passo que rica em grafite (250/750 mg) reduz para 376 Ω . Em síntese, os dados definem um corredor de formulação para AC: (i) otimizar a fração de acetona (condição 5:15 mL mostrou menor resistência), (ii) ajustar a carga total próximo de 600/600 mg quando se usa clorofórmio, evitando déficit ou sobrecarga, e (iii) privilegiar grafite frente ao negro de fumo ao variar a razão entre as cargas, assegurando filmes com baixa resistência, boa integridade e reprodutibilidade para eletrodos impressos.

Ao realizar a variação da massa dos materiais condutores (Grafite e Negro Fumo). Verificou-se que, à medida que a massa dos materiais condutores aumentava, houve uma diminuição na resistência elétrica do material. O valor de resistência mais baixo obtido foi de 225 Ω para a tinta à base de PVC, enquanto para a tinta de AC foi de 560 Ω , ambos com uma massa de 600 mg de grafite e 600 mg de Negro Fumo conforme a (Tabela 5).

Tabela 5 - Parâmetros de formulação e valores de resistência resultantes para a tinta condutora à base do copolímero VINNOL® H 15/50.

VINNOL® H 15/50 (g)	Acetato de 2-butoxietila (ml)	4-metil-2-pentanona (ml)	Gr (g)	NF (g)	Resistividade (Ω)
2,5	2	26	3,5	1,5	5
2,5	2	26	2,5	2,5	29
2,5	2	26	1,5	3,5	740
2,5	0	26	3,5	1,5	5
2,5	1	26	3,5	1,5	5
2,5	2	26	3,5	1,5	5
2,5	3	26	3,5	1,5	7
1,5	2	26	3,8	1,7	50
3,0	2	26	4,2	1,3	32

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Formulações à Base de VINNOL® H 15/50

Nos ensaios de otimização da tinta à base de VINNOL® H 15/50, os menores valores de resistência foram obtidos mantendo-se 2,5 g de aglutinante, condutores totais $\approx$ 5,0 g e 26–28 mL de solventes: com grafite 3,5 g e negro de fumo 1,5 g a resistência ficou em torno de 5 Ω de forma reprodutível, ao passo que a mistura 1:1 (2,5 g + 2,5 g) elevou a resistência para 29 Ω ; aumentar o co-solvente (acetato de 2-butoxietila) para 3 mL também degradou o desempenho ($\sim$ 7 Ω), sugerindo pior contato entre partículas. Um valor 740 Ω foi observado para a condição Gr 1,5 g / NF 3,5 g, sendo tratado como outlier (provável dispersão/filme inadequado). Além disso, alterar o conteúdo de VINNOL® H 15/50 para 1,5 g ou 3,0 g (com condutores $\approx$ 5,5 g) aumentou a resistência para 50 Ω e 32 Ω , respectivamente, indicando que 2,5 g é o ponto ótimo de polímero para conciliar coesão do filme e conectividade elétrica como pode ser observado na (Tabela 5).

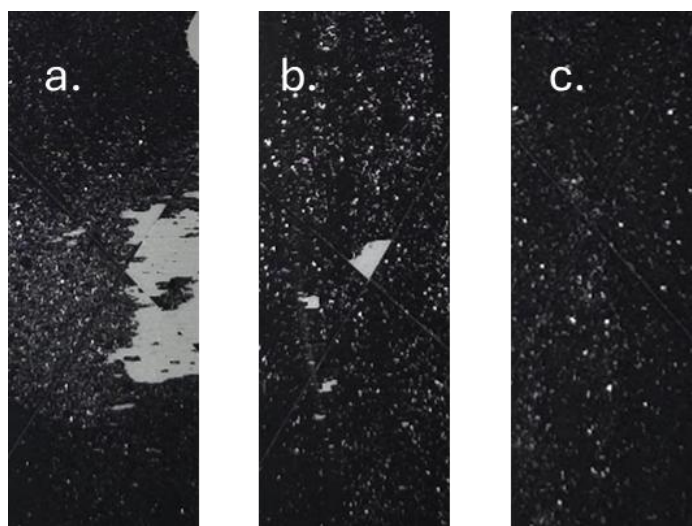
4.2.3. Avaliação da Aderência de Filmes de Tinta por Classificação Visual conforme a (ABNT NBR 11003)

O ensaio de corte em grade (ABNT NBR 11003) foi empregado para avaliar a aderência dos filmes de tinta impressos sobre o substrato, permitindo identificar diferenças significativas entre as formulações em função do aglutinante utilizado (Figura 17). A amostra

(a), formulada com acetato de celulose, apresentou desempenho insatisfatório, evidenciado por um lascamento extensivo do revestimento e pela remoção de grandes áreas, expondo diretamente o substrato. Esse comportamento indica baixa interação interfacial entre o filme e a superfície, comprometendo a integridade mecânica do recobrimento. A amostra (b), contendo PVC como aglutinante, demonstrou um avanço em relação à primeira, exibindo melhor aderência, embora ainda com falhas visíveis nos pontos de intersecção dos cortes, sugerindo que a coesão interna e a ancoragem ao substrato não foram plenamente eficazes. Em contraste, a amostra (c), preparada com o copolímero VINNOL® H 15/50, apresentou adesão substancialmente superior, com o filme de tinta permanecendo praticamente intacto, exibindo apenas pequenos desprendimentos localizados nas bordas dos cortes.

Esses resultados demonstram que a composição da tinta exerce papel determinante nas propriedades de adesão do revestimento. Enquanto o acetato de celulose e o PVC conferem desempenho limitado, o uso do VINNOL® H 15/50 garante maior ancoragem e adesão da matriz polimérica com o substrato, favorecendo a formação de um recobrimento mais resistente e durável. Essa diferença pode ser atribuída à maior afinidade química e interfacial do VINNOL®, capaz de interagir de maneira mais eficiente tanto com as partículas condutoras quanto com a superfície do substrato, consolidando-se como o aglutinante mais adequado para formulações de tintas funcionais.

Figura 17 - Aderência de Filmes de Tinta com Diferentes Matrizes Poliméricas: (a) Acetato de Celulose, (b) Policloreto de Vinila (PVC) e (c) VINNOL® H 15/50.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2.4. Seleção e Caracterização da Formulação de Melhor Desempenho

Concluindo as análises A formulação que apresentou o melhor desempenho elétrico foi composta por 2,5 g de VINNOL® H 15/50, 3,5 g de grafite e 1,5 g de negro de fumo, equivalendo a 33,3 % em massa de aglutinante polimérico e 66,7 % de cargas condutoras na fase sólida; dentro desta fração condutora, a razão mássica de 70:30 entre grafite e negro de fumo mostrou a sinergia mais eficiente para formar caminhos de percolação longos e bem conectados, conciliando baixa resistência de contato, boa coesão do filme e estabilidade mecânica. Do ponto de vista reológico, a tinta apresentou viscosidade aparente de 77,9 mPa·s (medida com o protocolo de viscosimetria adotado), valor intermediário que favorece molhabilidade e nivelamento durante a deposição, reduz a formação de ilhas e sulcos por secagem diferencial e mantém as partículas carbonáceas suficientemente suspensas para evitar sedimentação prematura; na prática, esse balanço facilita a formação de filmes uniformes e repetíveis, condição necessária para reprodutibilidade elétrica.

Sob a ótica físico-química, trata-se de um sistema bifásico: uma matriz orgânica contínua de copolímero VINNOL® H 15/50 que confere adesão, ancoragem e integridade, e uma rede descontínua de partículas carbonáceas que estabelece a condução eletrônica; o grafite, em lâminas maiores e mais cristalinas, sustenta trajetórias de condução de longo alcance, enquanto o negro de fumo, mais finamente dividido, preenche lacunas e “faz pontes” entre flocos de grafite, reduzindo a resistência nas junções.

4.2.5. Caracterização Físico-Química da Tinta Otimizada

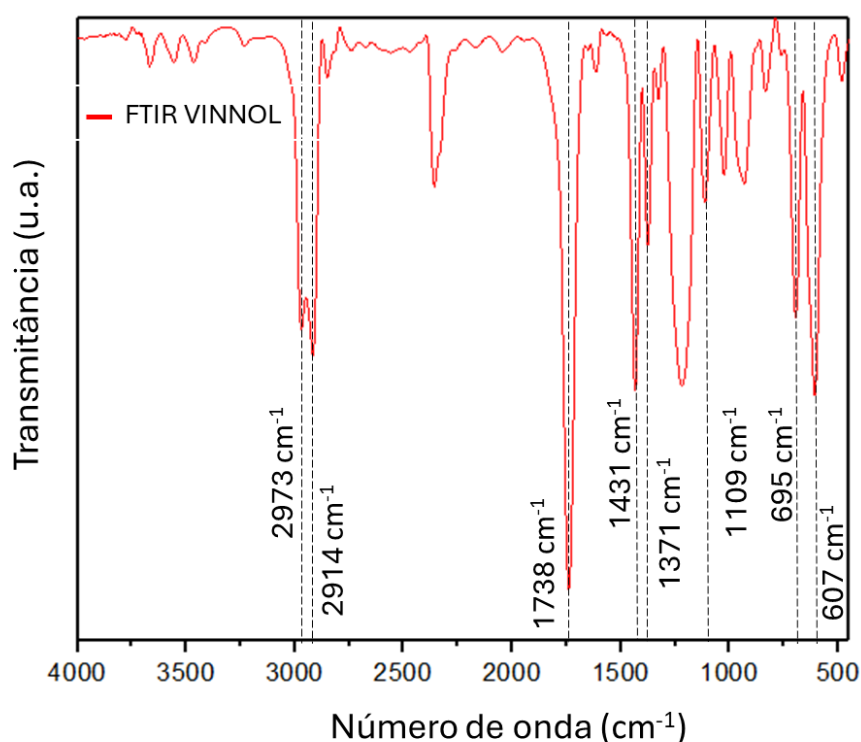
Após a seleção da formulação de melhor desempenho elétrico, baseada no copolímero VINNOL® H 15/50, foi conduzida uma caracterização físico-química aprofundada. O objetivo desta etapa foi investigar as propriedades estruturais, químicas, térmicas e morfológicas da tinta otimizada. Para isso, foram empregadas um conjunto de técnicas analíticas, incluindo FTIR, Espectroscopia Raman, TGA, DRX e MEV, a fim de estabelecer uma correlação direta entre a microestrutura do material e sua performance como condutor elétrico.

Análise vibracional (FTIR e Espectroscopia Raman)

A identidade química da matriz polimérica VINNOL® H 15/50 foi corroborada por FTIR (Figura 18). O espectro exibe uma banda intensa de estiramento C=O do éster em 1 738

cm^{-1} , acompanhada do estiramento assimétrico C–H de grupos CH_3/CH_2 em 2973 e 2914 cm^{-1} . Na região de médias frequências, observa-se o dobramento de C–H em 1431 e 1371 cm^{-1} e o estiramento C–O–C do éster em 1109 cm^{-1} , todos compatíveis com o segmento de acetato de vinila. Em baixas frequências, as bandas em 695 e 607 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C–Cl do segmento de cloreto de vinila, confirmando a natureza copolimérica do VINNOL® H 15/50 e a preservação de seus grupos funcionais após a formulação.

Figura 18 - Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do copolímero VINNOL® H 15/50, destacando as principais bandas vibracionais características dos segmentos de acetato de vinila e cloreto de vinila.

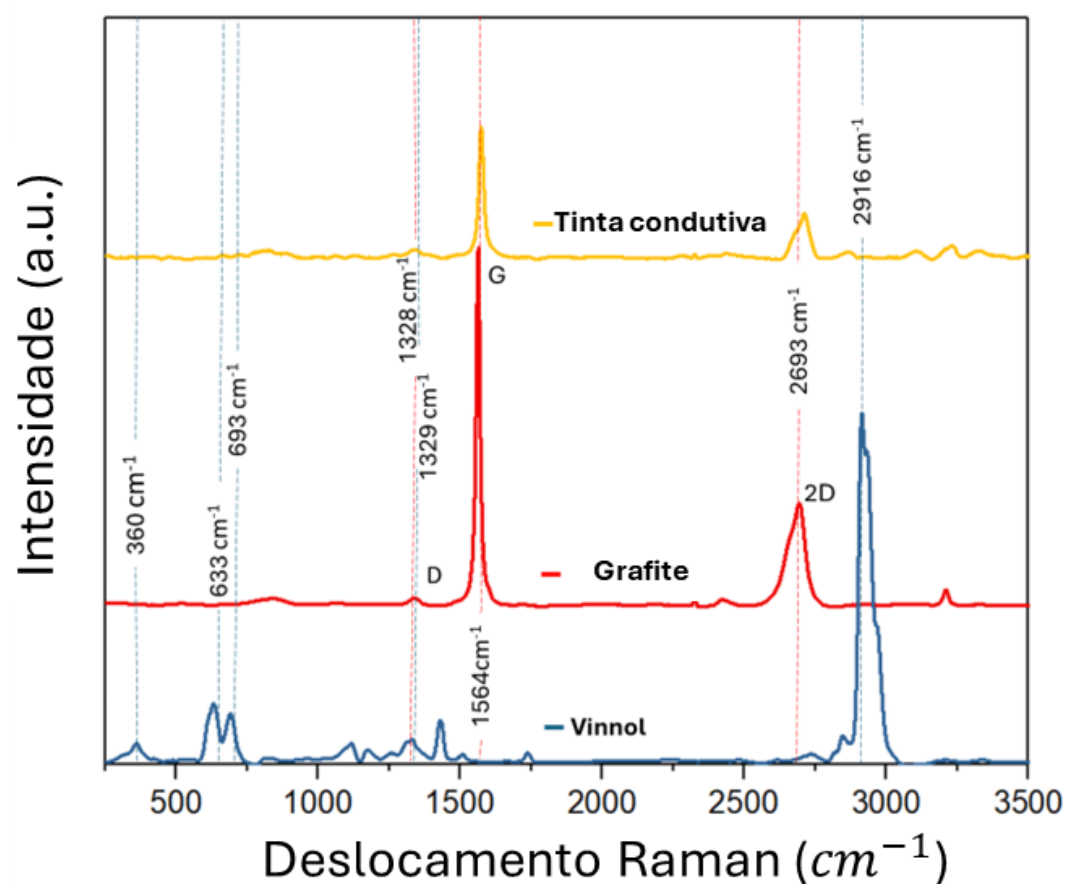


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Com base na Figura 19, a Espectroscopia Raman é consistente com a presença da matriz polimérica e da fase carbonácea, revelando detalhes sobre a estrutura de cada componente e da tinta final. Inicialmente, o espectro do VINNOL® exibe bandas alargadas que são características da matriz polimérica, destacando-se a forte contribuição em $\sim 2916\text{ cm}^{-1}$ referente aos alongamentos de ligações C–H, e um envelope de bandas na região de baixa energia ($\sim 633\text{--}693\text{ cm}^{-1}$) associado às vibrações de ligações C–Cl. Em seguida, o espectro do Grafite serve como referência, mostrando as bandas típicas de materiais carbonosos: a banda D em $\sim 1329\text{ cm}^{-1}$, indicativa de defeitos ou desordem estrutural; a banda G em $\sim 1564\text{ cm}^{-1}$, que confirma a presença de carbono sp^2 ; e a banda 2D em $\sim 2693\text{ cm}^{-1}$, relacionada com o

empilhamento das camadas de grafeno. Por fim, o espectro da Tinta Condutiva se mostra como uma superposição dos espectros dos materiais precursores. Nele, a estrutura do grafite é preservada, como evidenciado pelas bandas D, G e 2D bem definidas. Ao mesmo tempo, as contribuições do polímero são mantidas, confirmando que a tinta é um compósito onde a matriz polimérica e a fase carbonácea coexistem sem perder suas assinaturas vibracionais características.

Figura 19 - Espectros por Espectroscopia Raman comparativos do polímero VINNOL® H 15/50 puro, do grafite de partida e da tinta condutora otimizada, evidenciando as bandas D, G e 2D do carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

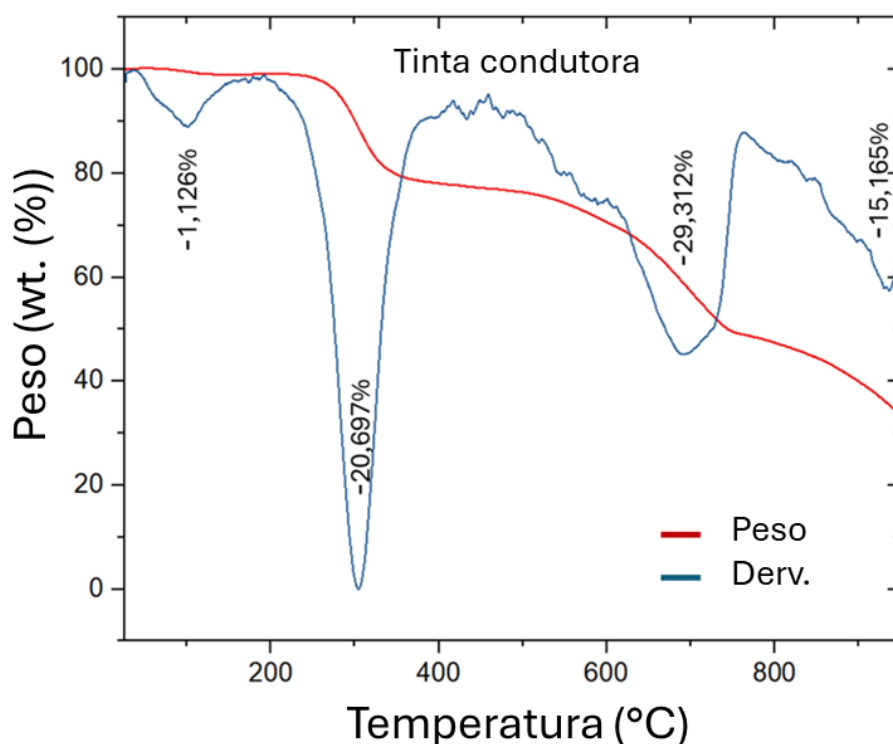
A razão de intensidades I_D/I_G que mede o grau de desordem em materiais carbonosos, aumentou de 0,06 no grafite de partida para 0,19 na formulação final da tinta. Esse aumento indica a introdução de desordem estrutural moderada, atribuída ao processo de mistura e sonicação, que gera bordas e defeitos e promove uma leve esfoliação das camadas de grafite (Núñez-Marinero; Gajjala; del Campo, 2024). Esse controle de defeitos é benéfico, pois otimiza

a conectividade entre as partículas de carbono, favorecendo a condução interpartícula por um mecanismo de "hopping" (salto de elétrons), sem comprometer a natureza predominantemente cristalina do material grafitico.

Caracterização Térmica por Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria em atmosfera de N₂ (Figura 20) revela um perfil multietapas típico de compósitos polímero-carbono. Observa-se, primeiro, uma perda discreta entre ~27 e 180 °C ($\approx 1,13$ %), atribuída à eliminação de solventes residuais e voláteis fisissorvidos. Em seguida ocorre a principal etapa de decomposição do copolímero VINNOL® H 15/50, entre ~180 e 400 °C, responsável por $\approx 20,70$ % de perda de massa, compatível com processos de desidrogenação/de-hidrocloração dos segmentos de cloreto de vinila e clivagens do esqueleto polimérico. A terceira etapa, ampla, estende-se de ~400 a 760 °C e soma $\approx 29,61$ %, correspondendo à degradação e carbonização do remanescente orgânico (char) formado na etapa anterior.

Figura 20 Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) para a tinta condutora otimizada, obtidas sob atmosfera de N₂.



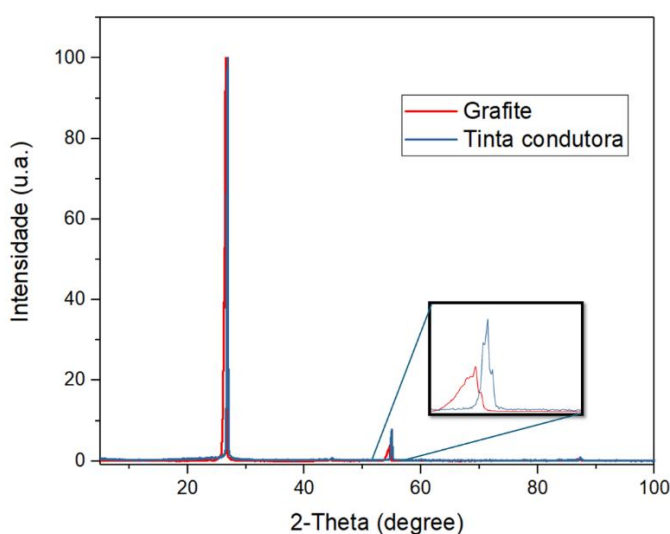
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Por fim, entre ~ 760 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se nova perda ($\approx 15,20\%$), atribuída à queima lenta em meio inerte, por desvolatilização/estruturação das frações carbonáceas menos ordenadas. Os mínimos da curva derivada (DTG, traço azul) próximos de $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\sim 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ sustentam essas transições. O resíduo a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ é de $\approx 33,7\%$ e é majoritariamente composto pelas cargas condutoras à base de grafite/negro de fumo, coerente com a alta fração sólida da formulação e com a estabilidade térmica esperada para a rede de carbono sob N_2 .

Análise Estrutural do Grafite e da Tinta Condutora por Difração de Raios X (DRX)

O difratograma de raios X apresentado na Figura 21 evidencia a preservação da estrutura grafítica na tinta condutora, ainda que acompanhada por alterações morfológicas significativas. A manutenção das posições angulares dos picos (002) e (004) confirma que a fase cristalina do grafite não sofreu modificações químicas relevantes durante sua incorporação à matriz polimérica. Entretanto, a redução na intensidade e o alargamento dos picos, particularmente do plano (002), indicam uma diminuição no tamanho coerente de empilhamento das lamelas (L_c), além da introdução de desordem turbostrática. Esses efeitos são atribuídos aos processos de mistura e sonicação, que favorecem uma parcial esfoliação do grafite, fragmentando domínios cristalinos maiores em unidades menores e aumentando a densidade de bordas ativas.

Figura 21 – Difratogramas de Raios X (DRX) comparativos entre o grafite de partida (vermelho) e a tinta condutora final (azul), confirmando a preservação da fase grafítica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A alteração na razão de intensidades $I(002)/I(004)$, que decresceu de 26,0 no grafite puro para 13,4 na tinta condutora, fornece uma confirmação quantitativa dessa mudança estrutural. O empilhamento mais raso e a presença de microdomínios gráfiticos menos ordenados resultam em maior área superficial disponível e em um número aumentado de pontos de contato entre as partículas. Esse cenário microestrutural é particularmente favorável à formação de redes de percolação eficientes no compósito, uma vez que facilita a conectividade elétrica entre os domínios condutores. Como consequência, o desempenho elétrico do filme impresso pode ser mantido mesmo em condições de menor concentração de material gráfitico, justificando a boa condutividade observada.

Além dos fatores intrínsecos à modificação estrutural, é importante destacar que a preparação da amostra também pode influenciar significativamente os resultados de DRX. No caso do grafite puro, a análise foi realizada em pó, preparado de acordo com protocolos rigorosos como prensagem ou preenchimento uniforme em porta amostras de modo a garantir um arranjo aleatório das partículas e uma superfície plana, minimizando efeitos de orientação preferencial e absorção. Em contrapartida, a tinta condutora foi caracterizada na forma de filmes espessos depositados sobre um substrato, condição que pode introduzir artefatos experimentais que afetam a intensidade e a posição dos picos difratados. Entre esses artefatos, destacam-se: i) efeitos de absorção, já que a maior espessura e densidade do filme atenuam os feixes de raios X incidente e difratado, reduzindo a intensidade dos picos; ii) rugosidade superficial, que pode provocar desvios angulares, distorções no perfil dos picos ou deslocamentos de background; iii) orientação preferencial, uma vez que as lamelas de grafite tendem a se alinhar paralelamente ao substrato durante a deposição e secagem, intensificando artificialmente o pico (002) e alterando as razões de intensidade; e iv) deslocamento do zero angular, que pode ocorrer quando a amostra é posicionada de forma inadequada ou apresenta geometria irregular, levando a erros sistemáticos de calibração e a pequenos deslocamentos das posições angulares.

Esses aspectos devem ser considerados com cautela na interpretação quantitativa dos difratogramas, uma vez que podem mimetizar ou amplificar efeitos atribuídos exclusivamente à redução do tamanho cristalino ou à introdução de desordem estrutural. O difratograma comparativo (Figura 21) entre o grafite puro e a tinta condutora reforça essas observações. O padrão do grafite apresenta picos intensos e bem definidos, característicos de sua alta cristalinidade, especialmente no plano (002), em torno de 26° . Já na tinta condutora, observa-se uma redução significativa da intensidade e um alargamento do pico (002), acompanhado da

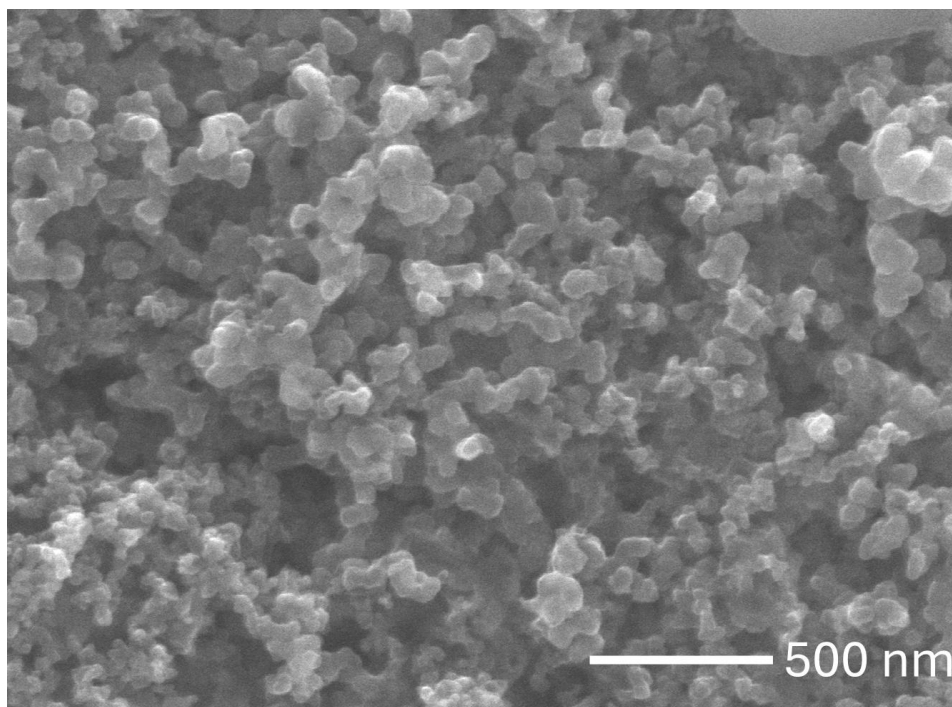
queda da razão $I(002)/I(004)$, o que confirma a diminuição do empilhamento coerente e o aumento da desordem estrutural. Essa diferença é ainda mais evidente no detalhe ampliado da região entre 55° e 70° , onde os picos associados ao plano (004) aparecem mais largos e deslocados, reforçando a hipótese de microdomínios grafiticos menos ordenados e parcialmente esfoliados.

Essas alterações corroboram a interpretação de que os processos de dispersão e incorporação do grafite na matriz polimérica promoveram tanto a fragmentação dos domínios cristalinos quanto a introdução de desordem turbostrática, resultando em uma estrutura mais desorganizada, porém mais adequada para o transporte eletrônico devido ao aumento de contatos elétricos entre partículas.

Análise Morfológica (MEV)

As micrografias de MEV (Figura 22; barra de escala = 500 nm) mostram uma morfologia granular, com aglomerados “tipo couve-flor” interconectados e porosidade distribuída em nanoescala (ordem de dezenas a poucas centenas de nanômetros). Observam-se numerosos “pescoços” entre grãos, indicando coalescência parcial e multiplicidade de pontos de contato carbono-carbono ao longo do filme. Essa textura favorece três aspectos críticos para o desempenho eletroquímico: (i) percolação elétrica eficiente, pois os contatos entre partículas reduzem a resistência nas junções e encurtam o caminho de condução; (ii) transporte de massa facilitado, uma vez que a rede de poros permite rápida penetração do eletrólito e renovação do par redox no interior do revestimento; e (iii) área eletroativa ampliada, útil tanto para ancoragem de camadas biofuncionais quanto para intensificar a resposta faradaica.

Figura 22 - Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do filme da tinta condutora, mostrando a morfologia porosa e a interconexão das partículas carbonáceas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

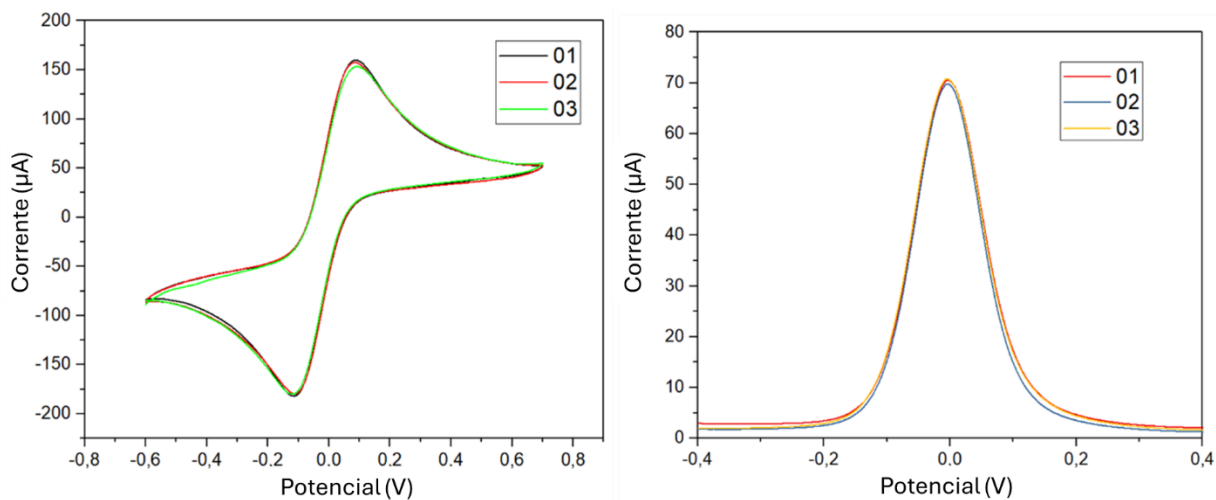
4.3. Caracterização Eletroquímica e Desempenho do Eletrodo

4.3.1. Reprodutibilidade e Resposta Eletroquímica

Após a confirmação das propriedades físico-químicas da tinta otimizada, a investigação avançou para a caracterização eletroquímica dos eletrodos fabricados com este material. Esta etapa é fundamental para avaliar o desempenho funcional do dispositivo em um ambiente eletroquímico. A análise inicial, detalhada a seguir, focou na avaliação da reprodutibilidade de fabricação e na resposta eletroquímica fundamental dos eletrodos frente a um par redox padrão, estabelecendo a linha de base para seu desempenho em aplicações de sensoriamento.

Os três eletrodos exibem perfis quase sobrepostos, com picos bem definidos do par ferri/ferrocianeto em torno de 0 V. O eletrodo 03 apresenta levemente maiores correntes de pico (anódica e catódica), sugerindo maior área eletroativa e/ou melhor conectividade da rede condutora. O eletrodo 01 fica muito próximo, e o 02 é discretamente inferior. A separação de picos ($\Delta E_p \sim 0,20\text{--}0,25$ V, pela escala) indica comportamento quase-reversível com alguma contribuição de resistência não compensada e da própria rugosidade do filme coerente com eletrodos impressos à base de carbono (Figura 23).

Figura 23 Avaliação da reprodutibilidade de três eletrodos distintos fabricados com a tinta otimizada: (a) Voltamogramas cíclicos e (b) Voltamogramas de pulso diferencial em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

DPV. Os três eletrodos mostram picos estreitos e centrados próximos de 0 V, com diferenças de altura pequenas (poucos μA) sinal de excelente reprodutibilidade entre dispositivos. O eletrodo 01 apresenta pico ligeiramente mais alto, seguido de muito perto pelos eletrodos 03 e 02; na prática, as performances são estatisticamente similares se considerarmos a incerteza típica de impressão e preparo de filmes. A coincidência do potencial de pico indica comportamentos de transferência de carga equivalentes conforme observado na (Figura 23).

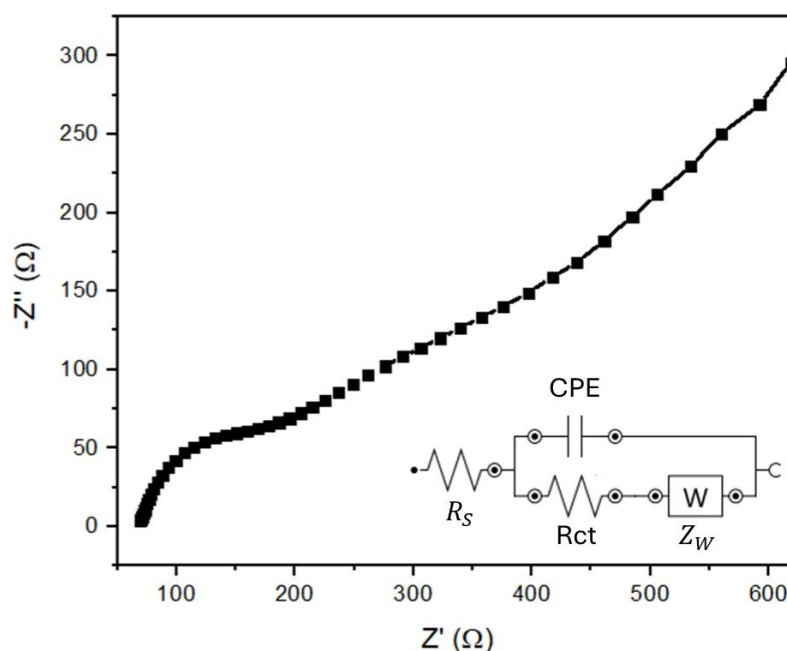
4.3.2. Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O diagrama de Nyquist mostra o comportamento típico de eletrodos de carbono em solução redox: começa com um intercepto em alta frequência no eixo real, que corresponde à resistência ôhmica da célula (R_s); em seguida aparece um semicírculo “deprimido”, cujo diâmetro define a resistência de transferência de carga (R_{ct}) em paralelo com a capacitância de dupla camada modelada por um elemento de fase constante (CPE), e, nas baixas frequências, surge uma cauda próxima de 45° , característica da impedância de Warburg (Z_w), indicando limitação difusional.

O ajuste não linear dos dados ao circuito de Randles–CPE, descrito como R_s em série com (R_{ct} em paralelo com CPE) e, ao final, Z_w em série, resultou em $R_{ct} = 127 \, \Omega$, valor compatível com cinética de transferência de carga relativamente rápida e boa conectividade elétrica do filme evidenciado na (Figura 24). A cauda confirma a contribuição difusional nas baixas frequências, como esperado para revestimentos porosos de grafite/negro de fumo. Este

espectro serve como linha de base: após as etapas de funcionalização (EDC/NHS, anticorpo, bloqueio e reconhecimento do antígeno), espera-se aumento progressivo do diâmetro do semicírculo (ou seja, R_{ct} maior), enquanto R_s deve permanecer praticamente inalterado.

Figura 24 - Diagrama de Nyquist obtido por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) para o eletrodo não modificado em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. O detalhe mostra o circuito equivalente de Randles-CPE utilizado no ajuste dos dados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.3.3. Comparativo de Desempenho com Tinta Comercial

À luz das medidas de impedância eletroquímica com a sonda ferri/ferrocianeto, o valor de transferência de carga obtido para a tinta VINNOL® H 15/50 – Grafite ($R_{ct} = 127 \Omega$) posiciona-se no patamar superior de desempenho entre plataformas impressas à base de carbono. Esse número é substancialmente inferior ao reportado para tintas de grafite e negro de fumo veiculadas em esmalte ($R_{ct} \approx 0,348 \text{ k}\Omega$ em formulações otimizadas por (Cândido *et al.*, 2023).), o que indica uma barreira interfacial mais baixa e cinética de heterotransferência mais favorável na formulação aqui proposta. A comparação também é favorável em relação a eletrodos serigrafados com “tinta de grafeno”: (Shuai; Lei, 2016) relataram 430Ω para um SPE de grafeno sob as mesmas espécies redox, enquanto um SPE comercial de carbono alcançou 1.218Ω nas mesmas condições experimentais, valores ambos os superiores ao observado neste trabalho.

Resultados em substratos alternativos impressos corroboram essa tendência. (Cinti *et al.*, 2017) observaram que a modificação com negro de fumo reduz significativamente o R_{ct} de eletrodos serigrafados em papéis e polímeros, mas os valores permaneceram na faixa de quilohms (por exemplo, 2.583 Ω em papel-toalha e 2.283 Ω em Parafilm após modificação), ainda acima do patamar atingido pela nossa tinta. Mesmo em formulações aquosas de grafite concebidas por planejamento experimental caso em que Marchianò *et al.* relataram R_{ct} típicos entre 15 e 30 k Ω e um mínimo de $9,5 \pm 0,4$ k Ω , além de $23,3 \pm 1,3$ k Ω para um SPE comercial de grafite o desempenho aqui obtido (127 Ω) permanece significativamente mais baixo como pode ser observado na (Tabela 6). Em conjunto, esses comparativos apontam que a combinação VINNOL® H 15/50 – grafite promove uma rede percolante eficiente e uma interface eletrodo/solução pouco resistiva. Ainda assim, é importante reconhecer que diferenças de geometria, área ativa, composição do eletrólito, concentração do par redox e escolha do circuito equivalente no ajuste podem deslocar valores absolutos entre estudos; por isso, a superioridade observada deve ser interpretada considerando-se essas variáveis de contorno.

Tabela 6 - Comparação da resistência de transferência de carga (R_{ct}) obtida neste trabalho com valores reportados na literatura para diferentes eletrodos impressos à base de carbono.

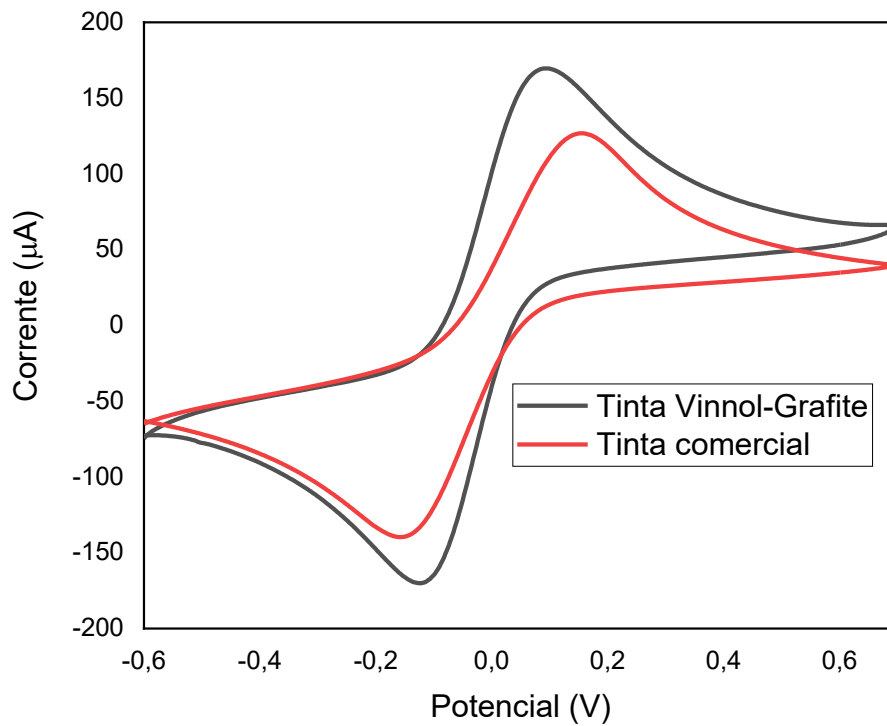
Referência	Tinta / Material	R_{ct} reportado
Cândido <i>et al.</i> , 2023 (MDPI)	Grafite+negro de fumo com verniz (nail polish)	0,348 k Ω (mistura GF+NF) e 0,527 k Ω (apenas grafite) isto é, 348 e 527 Ω . (Cândido <i>et al.</i> , 2023)
Shuai <i>et al.</i> , 2016	“Graphene ink” (grafeno) em SPE vs. SPE comercial de carbono	430 Ω (SPE de grafeno) vs 1.218 Ω (SPE comercial). (Shuai; Lei, 2016)
Ehsan <i>et al.</i> , 2021 (Diagnostics)	Eletrodos de grafeno/carbono sobre papel e polímero	$R_{ct} \sim 2$ k Ω para os SPEs de partida. (Ehsan; Khan; Rehman, 2021)
Cinti <i>et al.</i> , 2017 (Sensors)	Tinta comercial de carbono (Electrodag 421) com/sem modificação por negro-de-fumo (drop-casting)	Sem CB: 15.670 Ω (papel-toalha), 118.700 Ω (papel encerado), 110.700 Ω (Parafilm®). Com CB: 2.583 Ω (papel-toalha), 11.562 Ω (papel encerado), 2.283 Ω (Parafilm®). (Cinti <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: (Cândido *et al.*, 2023; Cinti *et al.*, 2017; Ehsan; Khan; Rehman, 2021; Shuai; Lei, 2016).

O traçado comparativo mostra vantagem clara da formulação VINNOL® H 15/50 – grafite frente à tinta comercial. Para a VINNOL® H 15/50 – grafite, os picos ocorreram em $E_{p,a}$

$= +0,084 \text{ V}$; $I_{pa} = +170,23 \text{ } \mu\text{A}$ e $E_{p,c} = -0,121 \text{ V}$; $I_{pc} = -170,11 \text{ } \mu\text{A}$, resultando em $\Delta E_p = 0,205 \text{ V}$ e $|I_{pa}|/|I_{pc}| \approx 1,00$. Já a tinta comercial apresentou $E_{p,c} = +0,1552 \text{ V}$; $I_{pa} = +126,3 \text{ } \mu\text{A}$ e $E_{p,c} = -0,1556 \text{ V}$; $I_{pc} = -139,21 \text{ } \mu\text{A}$, com $\Delta E_p = 0,3108 \text{ V}$ e $\frac{|I_{pa}|}{|I_{pc}|} \approx 0,91$ como poder ser evidenciado na (Figura 25). Em termos eletrocinéticos, a VINNOL® H 15/50 - Grafite combina correntes de pico mais altas (maior área eletroativa/percolação) com separação de picos menor (ΔE_p reduzido), compatível com transferência eletrônica mais rápida e menor queda ôhmica interna. A tinta comercial, com I_p menores e ΔE_p maior, opera em regime mais afastado do reversível, sugerindo maior barreira interfacial e rede condutora menos eficiente.

Figura 25 - Comparação da resistência de transferência de carga (R_{ct}) deste estudo com valores medidos em outros eletrodos impressos utilizando a pasta comercial CARBON SENSOR PASTE, BG04 (SunChemical).

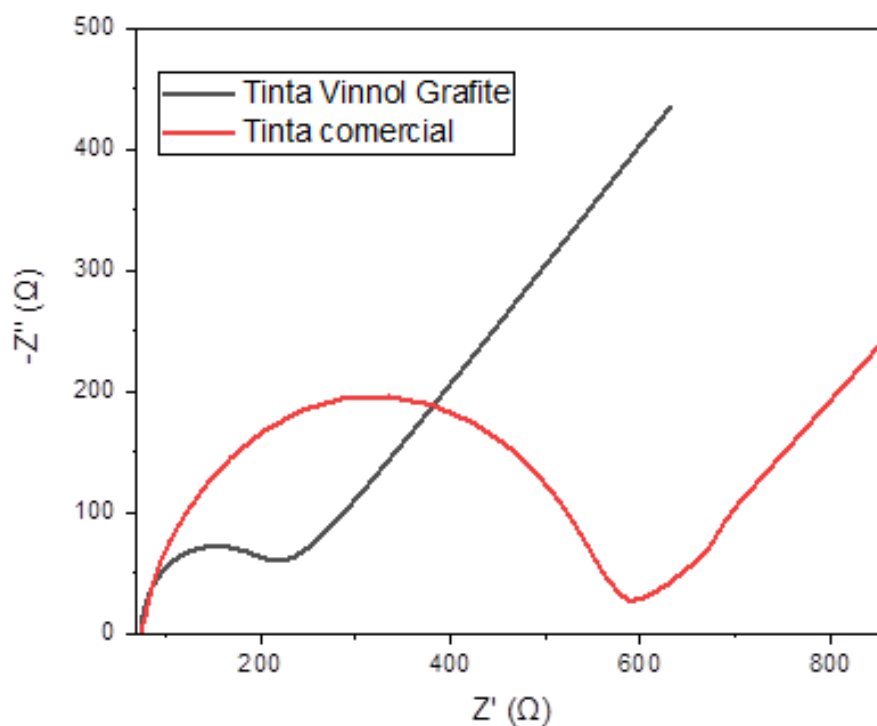


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

No diagrama de Nyquist, ambas as tintas exibem intercepto de alta frequência semelhante (R_s da célula na mesma ordem), porém diferem na cinética interfacial: o diâmetro do semicírculo fornece $R_{ct} = 127 \text{ } \Omega$ para a tinta VINNOL® H 15/50-Grafite e $270 \text{ } \Omega$ para a tinta comercial. Adicionalmente, o valor de R_s foi de $74,2 \text{ } \Omega$ para a tinta desenvolvida e $358 \text{ } \Omega$ para a comercial (Figura 26). Esses valores indicam

que a VINNOL® H 15/50 – Grafite apresenta transferência de carga aproximadamente duas vezes mais rápida (R_{ct} menor), coerente com a maior $|I_p|$ e o ΔE_p reduzido observados na CV. Além disso, o espectro da VINNOL® H 15/50 – Grafite conserva a cauda ~ 45 graus típica de contribuição difusional (Warburg) em filmes de carbono, enquanto a comercial apresenta arco mais amplo e sinais de processo adicional em baixa frequência, sugerindo bloqueio interfacial mais pronunciado. Em conjunto, CV e EIS corroboram que a interface VINNOL® H 15/50 – Grafite é mais condutora e eletroquimicamente ativa, favorecendo maior sensibilidade e reprodutibilidade em sensores.

Figura 26 – Comparação dos diagramas de Nyquist para os eletrodos fabricados com a Tinta VINNOL® H 15/50-Grafite e a pasta de carbono comercial CARBON SENSOR PASTE, BG04 (SunChemical).



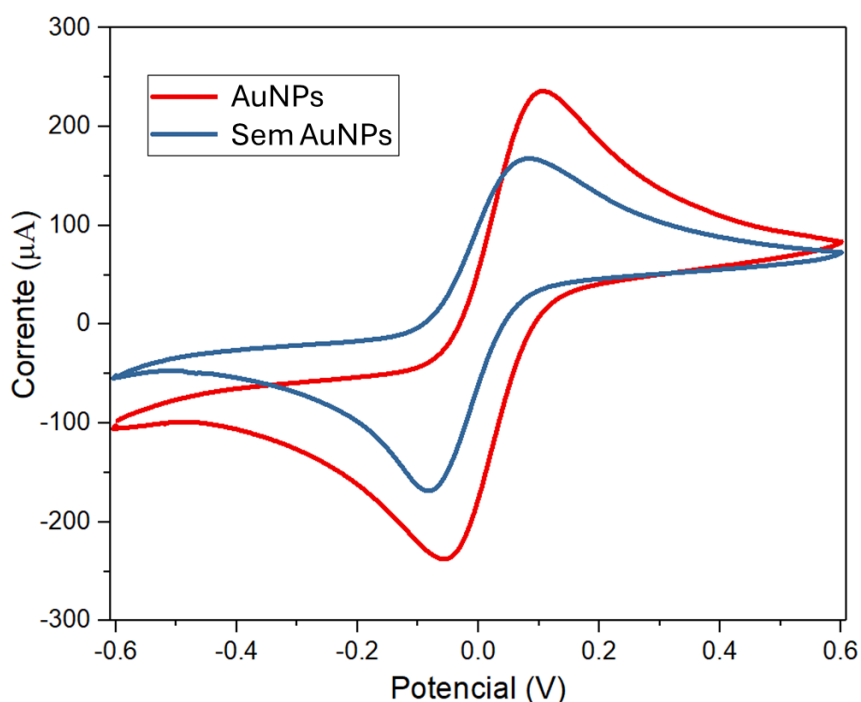
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

4.3.4. Efeito da Modificação com Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

A modificar o eletrodo com nanopartículas de ouro (AuNPs) se observou um aumento das correntes de pico anódica e catódica (*de $\approx +167,7$ para $\approx +236,0 \mu A$ e de $\approx -168,1$ para $\approx -237,6 \mu A$; +41 % em ambos*) (Figura 27), mantendo a separação entre picos praticamente inalterada ($\Delta E_p \approx 0,16 V$ com AuNPs vs. $\approx 0,158 V$ sem AuNPs) e provocando apenas leve deslocamento do potencial formal estimado para valores mais positivos (+26 mV vs. $\sim +2$ mV); esse padrão é consistente com aumento da área

eletroativa/acessibilidade de sítios e redução de barreiras locais (rugosidade/conductividade superficial) sem alteração marcante da cinética heterogênea global (processo segue quase-reversível), de acordo com a relação de Randles–Ševčík e os critérios clássicos de interpretação em voltametria cíclica (Bard, Allen J.; Faulkner, Larry, 2001; Elgrishi et al., 2018; Kissinger; Heineman, 1983; Nicholson, 1965).

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos comparativos dos eletrodos modificados com AuNPs e sem modificação com AuNPs.



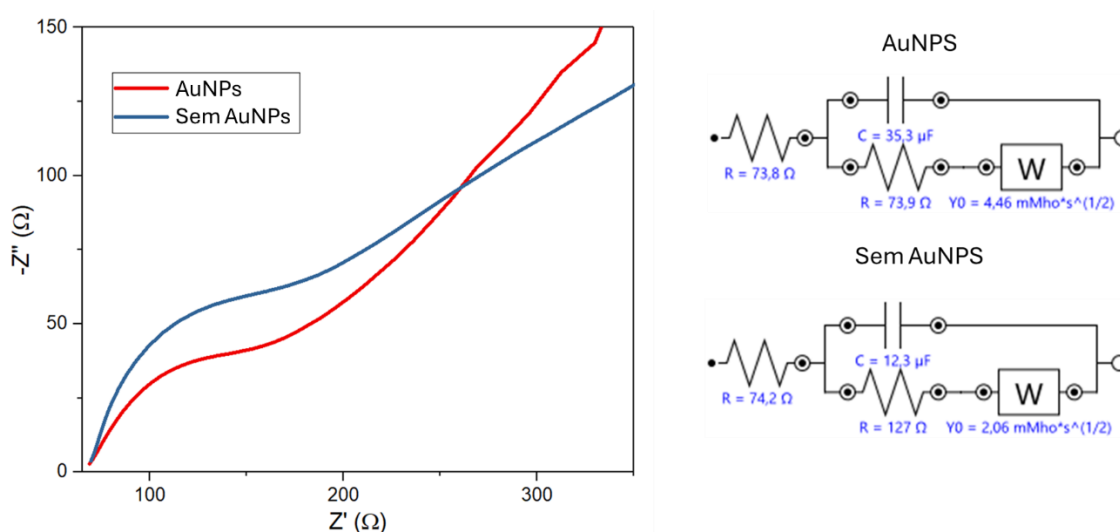
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A influência da modificação da superfície do eletrodo com nanopartículas de ouro (AuNPs) nas propriedades interfaciais foi investigada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), e os resultados são apresentados na Figura 27. A análise visual do diagrama de Nyquist (gráfico à esquerda) revela uma mudança significativa no comportamento do eletrodo, onde a presença das AuNPs (curva vermelha) promove uma nítida diminuição no diâmetro do semicírculo em comparação com o eletrodo não modificado (curva azul).

A quantificação deste efeito, obtida pelo ajuste dos dados a um circuito equivalente de Randles (gráficos à direita), corrobora a melhoria eletrocatalítica. A resistência de transferência de carga (R_{ct}), que corresponde ao diâmetro do semicírculo, foi drasticamente reduzida de 127 Ω para 73,9 Ω após a deposição das AuNPs. Essa redução de aproximadamente 42 % na R_{ct} indica que as nanopartículas de ouro facilitam a cinética de transferência de elétrons na interface

eletrodo-solução. Adicionalmente, observou-se um aumento expressivo na capacitância da dupla camada, que passou de 12,3 μF para 35,3 μF , sugerindo um aumento da área superficial eletroativamente acessível. Os valores de resistência da solução (R_s) permaneceram praticamente inalterados ($\approx 74 \Omega$), como esperado. Em conjunto, esses dados de impedância confirmam que a incorporação das AuNPs aprimora significativamente o desempenho do eletrodo, tornando-o mais condutivo e com maior área ativa, o que é altamente desejável para aplicações em biossensores (Figura 28).

Figura 28 Efeito da adição de nanopartículas de ouro (AuNPs) na resposta de impedância do eletrodo. À esquerda, os diagramas de Nyquist mostrando a redução do semicírculo. À direita, os circuitos equivalentes de Randles com os valores ajustados, confirmando a queda na resistência de transferência de carga.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

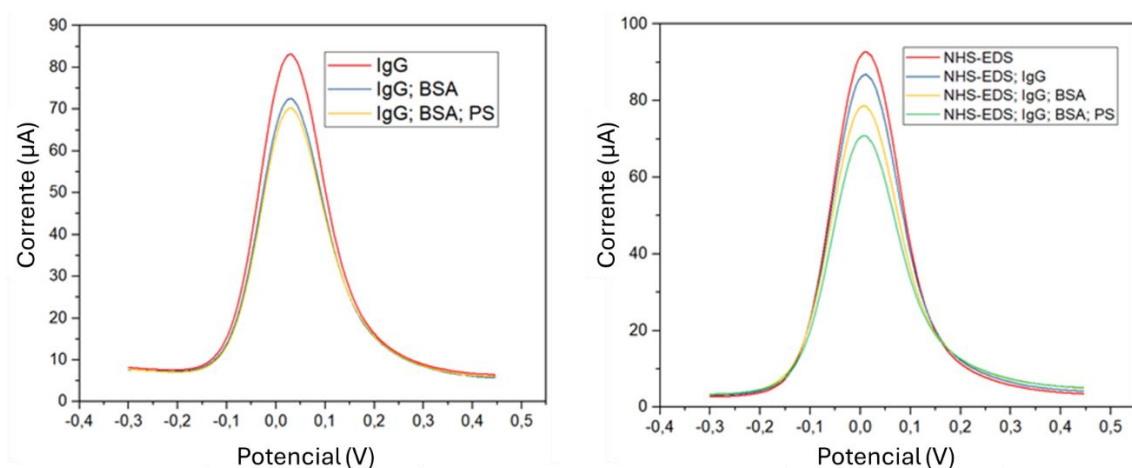
4.4. Desenvolvimento e Aplicação do Imunossensor para SARS-CoV-2

4.4.1. Monitoramento das Etapas de Construção do Imunossensor

Nos voltamogramas de pulso diferencial (DPV), o imunossensor opera em modo signal-off com a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$: a cada etapa de modificação da superfície aumenta a barreira de transferência de carga e a corrente de pico diminui. No conjunto sem ativação, observa-se a sequência $\text{IgG} \rightarrow \text{IgG} + \text{BSA} \rightarrow \text{IgG} + \text{BSA} + \text{proteína Spike (PS)}$: a imobilização do anticorpo estabelece a linha de base; o bloqueio com BSA reduz a corrente em $\sim 10\text{--}15\%$, compatível com preenchimento de sítios livres e supressão de caminhos condutivos; a incubação com PS provoca nova queda de $\sim 5\text{--}10\%$, indicando reconhecimento específico e formação de complexo antígeno–anticorpo que espessa a camada dielétrica. Com a etapa

EDC/NHS incluída, a tendência é mais acentuada: após a superfície ativada (maior corrente), ocorrem quedas sucessivas depois de IgG, BSA e PS; de forma aproximada, a corrente cai ~10–15 % após IgG, ~25–30 % após BSA e ~30–35 % após PS em relação ao estado EDC/NHS, mantendo o potencial de pico praticamente inalterado (próximo de 0 V) (Figura 29), o que confirma que a variação do sinal decorre principalmente de bloqueio interfacial e não de mudança no mecanismo redox. Para quantificação, recomenda-se expressar o sinal como $\Delta I/I_0$ (por exemplo, I_0 = corrente após BSA ou após EDC/NHS) e correlacioná-lo com a concentração de Spike, além de corroborar o comportamento com EIS (aumento de R_{ct}) e incluir controles de seletividade com antígenos não relacionados para descartar adsorção inespecífica.

Figura 29 - Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) monitorando as etapas de montagem do imunossensor, comparando a imobilização por adsorção física (gráfico à esquerda) com a imobilização covalente via EDC-NHS (gráfico à direita).



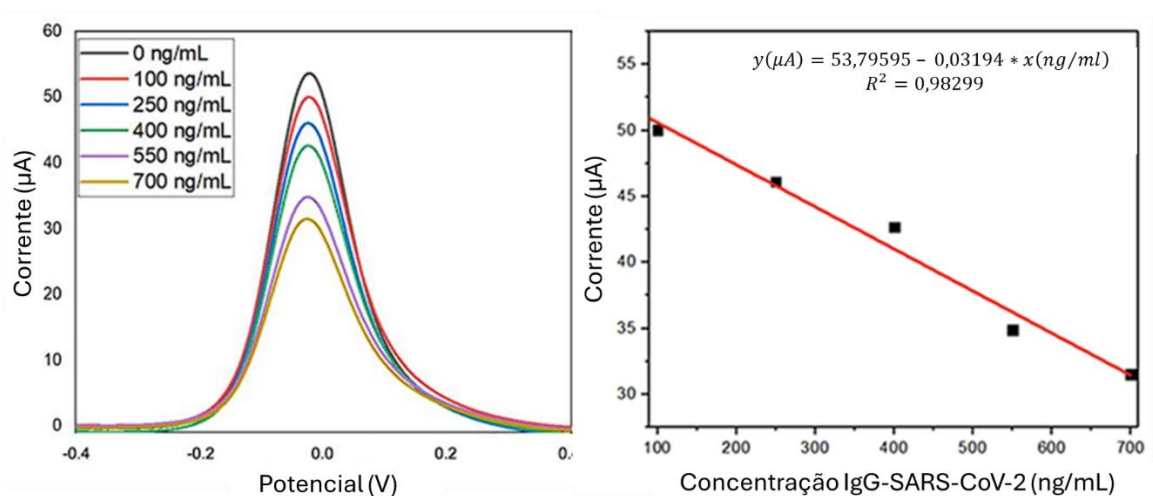
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.4.2. Curva Analítica e Desempenho na Detecção

O desempenho final do imunossensor foi avaliado por DPV e apresentou resposta do tipo signal-off: a corrente de pico diminuiu monotonicamente com o aumento da concentração de proteína Spike, mantendo o potencial de pico próximo de 0 V (bloqueio interfacial dominante). A curva de calibração entre 100 e 700 ng mL⁻¹ foi linear, descrita por $I_p(\mu A) = 53,796 - 0,03194 \cdot [\text{Spike}]$, com $R^2 = 0,983$, indicando excelente ajuste no intervalo estudado; o coeficiente angular corresponde a uma sensibilidade de $3,194 \times 10^{-2} \mu A \cdot (\text{ng mL}^{-1})^{-1}$ ($\approx 31,94 \mu A \cdot (\mu g \text{ mL}^{-1})^{-1}$), e o intercepto ($\sim 53,8 \mu A$) representa o sinal do branco. Ao longo da faixa, o sinal decresceu de $\sim 53,8$ para $\sim 31,4 \mu A$ (queda relativa $\approx 42 \%$), compatível com o aumento de

resistência de transferência de carga após a formação do complexo antígeno–anticorpo. O limite de detecção (LOD) foi $82,55 \text{ ng mL}^{-1}$, calculado por $LOD = 3,3 \times (SD/S)$ (onde **SD** é o desvio-padrão do sinal do branco e **S** é a inclinação (slope) da curva de calibração)(Ariamna Gandarilla *et al.*, 2025), confirmando a capacidade do dispositivo de detectar proteína S em níveis sub-100 ng mL^{-1} e validando o protocolo com ativação EDC/NHS como a condição mais sensível para o biossensor (Figura 30).

Figura 30 - Resposta do imunossensor a diferentes concentrações de Proteína Spike (PS). (Esquerda) Voltamogramas de pulso diferencial (DPV) mostrando a diminuição da corrente de pico. (Direita) Curva de calibração correspondente, demonstrando a relação linear entre a corrente e a concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.4.3. Comparativo de Desempenho com Outros Biossensores

Os limites de detecção variam amplamente conforme a plataforma e a estratégia de reconhecimento. Dispositivos baseados em transistores de grafeno e em arquiteturas de captura com ACE2 imobilizado sobre SPCEs modificados ($\text{SiO}_2/\text{UiO-66}$) alcançam faixas ultrabaixas (femto a picogramas por mililitro), mas dependem de microfabricação, camadas funcionais complexas e etapas de modificação múltiplas. No grupo de eletrodos serigrafados convencionais, há resultados de referência na escala subnanograma por mililitro ($0,15 \text{ ng mL}^{-1}$) quando se combinam anticorpos com otimizações de superfície. Em contrapartida, sensores de grafeno “pronto-para-uso” e eletrodos interdigitados de ouro mostram, em geral, LODs mais altos (microgramas por mililitro), refletindo menor ganho transdutivo ou química de superfície menos seletiva. O desempenho deste trabalho, com LOD de 83 ng mL^{-1} usando uma tinta condutora à base de VINNOL® H 15/50, negro de fumo e grafite, posiciona-se como alternativa competitiva dentro do espectro de SPEs de carbono: preserva a simplicidade de fabricação,

baixo custo e descarte, com resposta analítica adequada para triagem rápida; o ganho de sensibilidade adicional, quando necessário, pode ser buscado por rotas conhecidas na literatura sem renunciar ao processo de impressão de baixo custo conforme detalhado na (Tabela 7).

Tabela 7 - Comparativo de desempenho entre o imunossensor proposto e outras plataformas para a detecção da proteína Spike do SARS-CoV-2

Biossensor	Material do eletrodo	Limite de detecção (LOD)	Referencias.
Este trabalho – tinta carbono VINNOL® H 15/50 + negro de fumo + grafite	VINNOL® H 15/50 com negro de fumo e grafite	83 ng mL ⁻¹	
Anticorpo S / PBASE / transistor de efeito de campo (FET) de grafeno	Grafeno com metalização Au/Cr	1 fg mL ⁻¹	(Seo <i>et al.</i> , 2020)
Anticorpo S / PBASE / eletrodos de grafeno	Sensores de grafeno (PreDiagnose, #GPH381-2)	20 µg mL ⁻¹	(Mojsoska <i>et al.</i> , 2021)
Anticorpo S / SPE de carbono	Eletrodo de carbono serigrafado	0,15 ng mL ⁻¹	(Li, Jianyong <i>et al.</i> , 2021)
ACE2 humano (Fc-tag) / cisteamina–glutaraldeído / SiO ₂ @UiO-66 / SPE de carbono	Eletrodo de carbono serigrafado	100 fg mL ⁻¹	(Mehmandoust <i>et al.</i> , 2022)
Anticorpo S / microesferas magnéticas carboxiladas / SPE de ouro	Eletrodo de ouro serigrafado	22,5 ng mL ⁻¹	(Vásquez <i>et al.</i> , 2022)
Proteína S + 3-APBA / 4-MPBA / Cu ₇ S ₄ -Au / SPE de carbono	Eletrodo de carbono serigrafado	1,76 pg mL ⁻¹	(Yin <i>et al.</i> , 2023)

Fonte: (Ariamna Gandarilla *et al.*, 2025)

5. CONCLUSÃO

Ao longo desta pesquisa, foi desenvolvida uma rota simples, reprodutível e de baixo custo para a formulação de tintas condutoras à base de carbono, avaliando-se o desempenho de diferentes polímeros aglutinantes. Entre as formulações testadas, as tintas elaboradas com acetato de celulose (AC) apresentaram baixa aderência, resultando em desprendimento do filme, enquanto aquelas formuladas com PVC tiveram comportamento intermediário, ainda com falhas visíveis nos pontos de corte. Em contrapartida, a tinta baseada no copolímero VINNOL® H 15/50 destacou-se, exibindo adesão superior, maior coesão do filme e condutividade elétrica otimizada, confirmando-se como a matriz polimérica mais adequada para a fabricação de eletrodos impressos.

A caracterização das nanopartículas metálicas demonstrou a formação de AgNPs e AuNPs nanométricas, cristalinas e de morfologia esférica. No entanto, as AgNPs não foram aplicadas na modificação dos eletrodos devido ao seu comportamento redox na faixa de potenciais de trabalho, o que comprometeria a estabilidade eletroquímica e a reprodutibilidade do sistema. Por essa razão, foram empregadas exclusivamente as AuNPs, que, graças à sua inércia eletroquímica e alta área superficial, proporcionaram maior confiabilidade e robustez ao sensor desenvolvido.

A formulação final da tinta condutora — composta por 2,5 g de VINNOL® H 15/50, 3,5 g de grafite e 1,5 g de negro de fumo (aprox. 33,3 % de ligante e 66,7 % de cargas na fase sólida; razão 70:30 entre grafite e negro) — mostrou-se a mais eficiente. Essa composição garantiu processamento estável, formação de filme homogênea e resistência elétrica adequada para a fabricação de plataformas condutivas impressas.

As análises físico-químicas corroboraram a integridade e funcionalidade do material. As técnicas de FTIR e Raman confirmaram as bandas características do copolímero e dos carbonos (D, G e 2D). A TGA permitiu identificar claramente as etapas de evaporação, decomposição do polímero e resíduo estável. Já os resultados de DRX evidenciaram a preservação das reflexões do grafite, com redução da razão $I(002)/I(004)$ de 26,0 (grafite puro) para 13,4 (na tinta), coerente com empilhamento mais raso e microdomínios parcialmente esfoliados, que favorecem a condutividade ao aumentar o número de pontos de contato entre flocos.

Do ponto de vista eletroquímico, os eletrodos produzidos com a tinta VINNOL® H 15/50 – Grafite apresentaram desempenho superior ao de eletrodos confeccionados com tinta comercial. Em voltametria cíclica, as correntes de pico foram mais altas e a separação de picos (ΔE_p) menor, indicando melhor reversibilidade. Em EIS, a resistência de transferência de carga

(Rct) foi de 127 Ω , significativamente inferior à da tinta comercial (270 Ω), além de um perfil difusional mais bem definido em baixa frequência, confirmando a existência de uma rede percolante mais eficiente e de barreira interfacial reduzida.

A modificação dos eletrodos com AuNPs trouxe ganhos adicionais de desempenho. A voltametria cíclica registrou aumento de ~ 41 % nas correntes de pico, enquanto a espectroscopia de impedância evidenciou redução de Rct de 127 Ω para 73,9 Ω , equivalente a uma queda de ~ 42 %. Simultaneamente, a capacitância da dupla camada aumentou de 12,3 μF para 35,3 μF , indicando um crescimento na área superficial eletroativa. Esses resultados confirmam que a incorporação de AuNPs favorece tanto a condutividade quanto a sensibilidade do sistema.

Na etapa de montagem do imunossensor, a sequência de ativação EDC/NHS, imobilização do anticorpo anti-Spike e bloqueio com BSA resultou em comportamento típico de biossensores em regime “signal-off” por DPV. A resposta foi linear na faixa de 100 a 700 ng mL^{-1} da proteína Spike, com $R^2 \approx 0,98$ e limite de detecção de 82,6 ng mL^{-1} , valores que, embora não alcancem técnicas laboratoriais de referência, são consistentes com aplicações de triagem rápida, onde custo reduzido, simplicidade operacional e portabilidade são fatores determinantes.

De forma prática, este trabalho demonstrou que a melhoria no desempenho dos eletrodos não depende apenas da carga condutora, mas principalmente da escolha do aglutinante e do balanço solvente–polímero, que controlam dispersão, reologia e microestrutura do filme. A comparação direta com a tinta comercial evidenciou esse ponto: mesmo utilizando materiais de natureza semelhante, a formulação VINNOL® H 15/50 – Grafite – Negro de Fumo apresentou maior corrente de pico, menor Rct e melhor reprodutibilidade, confirmando-se como alternativa de maior sensibilidade e confiabilidade.

Apesar dos avanços, algumas limitações devem ser reconhecidas. Seria desejável aprofundar a avaliação de seletividade frente a interferentes, analisar a estabilidade dos sensores em condições reais, estudar variações lote a lote e explorar estratégias de amplificação de sinal (como inclusão controlada de AuNPs/AgNPs ou polímeros redox). Além disso, a integração com microfluídica e eletrônica portátil, bem como testes em matrizes biológicas reais, representam passos necessários para a transição do protótipo para dispositivos point-of-care.

Em síntese, os resultados confirmam a conclusão central: a tinta condutora desenvolvida à base de VINNOL® H 15/50 – Grafite – Negro de Fumo permite a fabricação de eletrodos impressos com desempenho eletroquímico superior ao de uma tinta comercial, viabilizando a construção de um imunossensor descartável para proteína Spike do SARS-CoV-2 com

desempenho compatível a cenários de triagem. A partir do que foi demonstrado, há base material e metodológica para a evolução do sistema em direção a dispositivos portáteis de baixo custo e com maior impacto social.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, Tufail. Reviewing the Tannic Acid Mediated Synthesis of Metal Nanoparticles. **Journal of Nanotechnology**, [s. l.], vol. 2014, nº 1, p. 954206, 1 jan. 2014. DOI 10.1155/2014/954206. Disponível em: /doi/pdf/10.1155/2014/954206. Acessado em: 20 ago. 2025.
- AOKI, Koichi; TOKUDA, Koichi; MATSUDA, Hiroaki. Theory of differential pulse voltammetry at stationary planar electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], vol. 175, nº 1–2, p. 1–13, 10 set. 1984. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80342-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80342-3). Acessado em: 22 ago. 2025.
- ARIAMNA GANDARILLA; YONNY ROMAGUERA-BARCELAY; JULIANE CORRÊA GLÓRIA; LUCIANA FREIRE; TAISA FARIAS; JESSICA FEITOSA; CARLOS ANZOLA; LUÍS ANDRÉ MORAIS MARIUBA; WALTER RICARDO BRITO. IgY antibodies/Cysteamine: simple and effective methodology for electrochemical detection of SARS-CoV-2 S-protein. **Mem Inst Oswaldo Cruz**, [s. l.], vol. 120, 2025. .
- BARD, ALLEN J.; FAULKNER, LARRY, R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**, [s. l.], , p. 1–833, 2001. . Acessado em: 22 ago. 2025.
- BEECHER, Paul; SERVATI, Peyman; ROZHIN, Alex; COLLI, A; SCARDACI, Vittorio; PISANA, S; HASAN, T; FLEWITT, A; ROBERTSON, J; HSIEH, Gen-Wen; LI, F; NATHAN, Arokia; FERRARI, A; MILNE, W. Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], vol. 102, p. 43710, 27 ago. 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2770835>.
- BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A. L.G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], vol. 176, nº 1–2, p. 275–295, 25 set. 1984. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1). Acessado em: 22 ago. 2025.
- CAMARGO, Jéssica Rocha; ORZARI, Luiz Otávio; ARAÚJO, Diele Aparecida Gouveia; DE OLIVEIRA, Paulo Roberto; KALINKE, Cristiane; ROCHA, Diego Pessoa; LUIZ DOS SANTOS, André; TAKEUCHI, Regina Massako; MUNOZ, Rodrigo Alejandro Abarza; BONACIN, Juliano Alves; JANEGITZ, Bruno Campos. Development of conductive inks for electrochemical sensors and biosensors. **Microchemical Journal**, [s. l.], vol. 164, p. 105998, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105998>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X21000837>.
- CÂNDIDO, Oliveira; PEREIRA, T C ; DA SILVA, A C ; CRISTINA DE OLIVEIRA CÂNDIDO, Thaís; PEREIRA, Arnaldo César; NUNES DA SILVA, Daniela. Development and Characterization of Conductive Ink Composed of Graphite and Carbon Black for Application in Printed Electrodes. **Analytica 2023, Vol. 4, Pages 513-526**, [s. l.], vol. 4, nº 4, p. 513–526, 4 dez. 2023. DOI 10.3390/ANALYTICA4040035. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4532/4/4/35/htm>. Acessado em: 23 ago. 2025.
- CASTRO, Karla; VALLE DE ALMEIDA, Sthefane; FARIA, Ronaldo; CRESPILO, Frank. Fundamentals for Virus and Antigen Detection in Immunotechnologies. [S. l.: s. n.], 2022. p. 31–49. https://doi.org/10.1007/978-3-030-97921-8_2.
- CERQUEIRA, Daniel A.; FILHO, Guimes Rodrigues; CARVALHO, Rui De A.; VALENTE, Artur J.M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN. **Polímeros**, [s. l.], vol. 20, nº 2, p. 85–91, abr. 2010. DOI 10.1590/S0104-14282010005000017.

Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/233933198_Caracterizacao_de_Acetato_de_Celulose_Obtido_a_partir_doBagaco_de_Cana-de-Acucar_por_1H-RMN. Acessado em: 20 ago. 2025.

CINTI, Stefano; MAZZARACCHIO, Vincenzo; CACCIOTTI, Ilaria; MOSCONE, Danila; ARDUINI, Fabiana. Carbon Black-Modified Electrodes Screen-Printed onto Paper Towel, Waxed Paper and Parafilm M®. **Sensors** **2017**, Vol. **17**, Page **2267**, [s. l.], vol. 17, nº 10, p. 2267, 3 out. 2017. DOI 10.3390/S17102267. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/17/10/2267/htm>. Acessado em: 23 ago. 2025.

CLARK, Leland C.; LYONS, Champ. ELECTRODE SYSTEMS FOR CONTINUOUS MONITORING IN CARDIOVASCULAR SURGERY. **Annals of the New York Academy of Sciences**, [s. l.], vol. 102, nº 1, p. 29–45, 1962. DOI 10.1111/J.1749-6632.1962.TB13623.X,. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14021529/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

CORMAN, Victor M.; LANDT, Olfert; KAISER, Marco; MOLENKAMP, Richard; MEIJER, Adam; CHU, Daniel K.W.; BLEICKER, Tobias; BRÜNINK, Sebastian; SCHNEIDER, Julia; SCHMIDT, Marie Luisa; MULDER, Daphne G.J.C.; HAAGMANS, Bart L.; VAN DER VEER, Bas; VAN DEN BRINK, Sharon; WIJSMAN, Lisa; GODERSKI, Gabriel; ROMETTE, Jean Louis; ELLIS, Joanna; ZAMBON, Maria; PEIRIS, Malik; GOOSSENS, Herman; REUSKEN, Chantal; KOOPMANS, Marion P.G.; DROSTEN, Christian. Detection of 2019 novel coronavirus (2019-nCoV) by real-time RT-PCR. **Eurosurveillance**, [s. l.], vol. 25, nº 3, 23 jan. 2020. DOI 10.2807/1560-7917.ES.2020.25.3.2000045,. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31992387/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

DANIELA, Sílvia; DA, Araújo; RAMÔA, Silva. Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono. [s. l.], 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/95582>. Acessado em: 20 ago. 2025.

DE SOUZA FREIRE, Luciana; RUZO, Camila Macena; SALGADO, Bárbara Batista; GANDARILLA, Ariamna María Dip; ROMAGUERA-BARCELAY, Yonny; TAVARES, Ana P.M.; SALES, Maria Goreti Ferreira; CORDEIRO, Isabelle; LALWANI, Jaila Dias Borges; MATOS, Robert; FONSECA FILHO, Henrique; ASTOLFI-FILHO, Spartaco; ȚĂLU, Ștefan; LALWANI, Pritesh; BRITO, Walter Ricardo. An Electrochemical Immunosensor Based on Carboxylated Graphene/SPCE for IgG-SARS-CoV-2 Nucleocapsid Determination. **Biosensors**, [s. l.], vol. 12, nº 12, 1 dez. 2022. <https://doi.org/10.3390/BIOS12121161>. Acessado em: 23 ago. 2025.

DIP GANDARILLA, Ariamna María; DE SOUZA FREIRE, Luciana; RUZO, Camila Macena; ROMAGUERA BARCELAY, Yonny; BRITO, Walter Ricardo. Electrochemical Biosensors as Promising Methods for Diagnosis of Covid-19—A Minireview. **Analytical Letters**, [s. l.], vol. 57, nº 5, p. 812–828, 2024. <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2225658>. Acessado em: 23 ago. 2025.

EHSAN, Muhammad Ali; KHAN, Safyan Akram; REHMAN, Abdul. Screen-Printed Graphene/Carbon Electrodes on Paper Substrates as Impedance Sensors for Detection of Coronavirus in Nasopharyngeal Fluid Samples. **Diagnostics** **2021**, Vol. **11**, Page **1030**, [s. l.], vol. 11, nº 6, p. 1030, 3 jun. 2021. DOI 10.3390/DIAGNOSTICS11061030. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4418/11/6/1030/htm>. Acessado em: 23 ago. 2025.

ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T.; DEMPSEY, Jillian L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], vol. 95, nº 2, p. 197–206, 13 fev. 2018. <https://doi.org/10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361>. Acessado em: 22 ago. 2025.

ENCYCLOPEDIA OF FOOD SCIENCES AND NUTRITION | SCIENTEDIRECT. [s. d.].

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780122270550/encyclopedia-of-food-sciences-and-nutrition>. Acessado em: 20 ago. 2025.

GANDARILLA, Ariamna María Dip; GLÓRIA, Juliane Correa; BARCELAY, Yonny Romaguera; MARIUBA, Luís André Morais; BRITO, Walter Ricardo. Electrochemical immunosensor for detection of Plasmodium vivax lactate dehydrogenase. **Memorias do Instituto Oswaldo Cruz**, [s. l.], vol. 117, 2022. <https://doi.org/10.1590/0074-02760220085>. Acessado em: 23 ago. 2025.

GEDDE, Ulf W. Polymer Physics. **Polymer Physics**, [s. l.], 1999. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0543-9>. Acessado em: 20 ago. 2025.

HAMIDON, Mohd Nizar; FARNANA, Tark D.; HASAN, Intan H.; SALI, Aduwati; ISA, Maryam Md. Printing of passive RFID tag antennas on flexible substrates for long read distance applications: Materials and techniques. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [s. l.], vol. 9, nº 4, 1 dez. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2024.100778>. Acessado em: 23 ago. 2025.

HARPER, Charles A. Modern Plastics Handbook, New York San Francisco Washington, D.C. [s. l.], 2000. . Acessado em: 20 ago. 2025.

HASHMI, Syed Ghufan; HALME, Janne; MA, Ying; SAUKKONEN, Tapio; LUND, Peter. A Single-Walled Carbon Nanotube Coated Flexible PVC Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials Interfaces**, [s. l.], vol. 1, nº 2, p. 1300055, 1 abr. 2014. DOI 10.1002/ADMI.201300055. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/admi.201300055](https://doi.org/10.1002/admi.201300055). Acessado em: 20 ago. 2025.

HE, Pei; CAO, Jianyun; DING, Hui; LIU, Chongguang; NEILSON, Joseph; LI, Zheling; KINLOCH, Ian A.; DERBY, Brian. Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], vol. 11, nº 35, p. 32225–32234, 4 set. 2019. DOI 10.1021/ACSAMI.9B04589/SUPPL_FILE/AM9B04589_SI_003.MP4. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.9b04589>. Acessado em: 20 ago. 2025.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Concernng the conversion of the constant phase element parameter Y0 into a capacitance. **Corrosion**, [s. l.], vol. 57, nº 9, p. 747–748, 2001. <https://doi.org/10.5006/1.3280607>. Acessado em: 22 ago. 2025.

HU, Ben; GUO, Hua; ZHOU, Peng; SHI, Zheng Li. Characteristics of SARS-CoV-2 and COVID-19. **Nature Reviews Microbiology**, [s. l.], vol. 19, nº 3, p. 141–154, 1 mar. 2021. DOI 10.1038/S41579-020-00459-7,. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33024307/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

HU, Guohua; KANG, Joohoon; NG, Leonard W.T.; ZHU, Xiaoxi; HOWE, Richard C.T.; JONES, Christopher G.; HERSAM, Mark C.; HASAN, Tawfique. Functional inks and printing of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], vol. 47, nº 9, p. 3265–3300, 8 maio 2018. DOI 10.1039/C8CS00084K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/cs/c8cs00084k>. Acessado em: 23 ago. 2025.

HUANG, Qijin; ZHU, Yong. Review 1800546 (1 of 41) Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications. [s. l.], 2019. DOI 10.1002/admt.201800546. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admt.201800546>. Acessado em: 23 ago. 2025.

IBRAHIM, Najwa; AKINDOYO, John O.; MARIATTI, M. Recent development in silver-based ink for flexible electronics. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, [s. l.], vol. 7, nº 1, 1 mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.09.002>. Acessado em: 23 ago. 2025.

IRAVANI, Siavash. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, [s. l.], vol. 13, nº 10, p. 2638–2650, 10 jan. 2011. DOI 10.1039/C1GC15386B. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/gc/c1gc15386b>. Acessado em: 20 ago. 2025.

IRKHAM; IBRAHIM, Abdullahi Umar; NWEKWO, Chidi Wilson; PWAVODI, Pwadubashiye Coston; ZAKIYYAH, Salma Nur; OZSOZ, Mehmet; HARTATI, Yeni Wahyuni. From nanotechnology to AI: The next generation of CRISPR-based smart biosensors for infectious disease detection. **Microchemical Journal**, [s. l.], vol. 208, p. 112577, 1 jan. 2025. DOI 10.1016/J.MICROC.2024.112577. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X24026900>. Acessado em: 22 ago. 2025.

ISLAM, Rashedul; KHAIR, Nipa; AHMED, Dewan Murshed; SHAHARIAR, Hasan. Fabrication of low cost and scalable carbon-based conductive ink for E-textile applications. **Materials Today Communications**, [s. l.], vol. 19, p. 32–38, 1 jun. 2019. DOI 10.1016/J.MTCOMM.2018.12.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492818303842>. Acessado em: 20 ago. 2025.

JUSTINO, Celine I.L.; ROCHA-SANTOS, Teresa A.P.; DUARTE, Armando C. Advances in point-of-care technologies with biosensors based on carbon nanotubes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], vol. 45, p. 24–36, 1 abr. 2013. DOI 10.1016/J.TRAC.2012.12.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993613000307>. Acessado em: 20 ago. 2025.

KAMYSHNY, Alexander; MAGDASSI, Shlomo. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. **Small**, [s. l.], vol. 10, nº 17, p. 3515–3535, 1 set. 2014. DOI 10.1002/SMLL.201303000. Disponível em: [/doi/pdf/10.1002/sml.201303000](https://doi.org/10.1002/sml.201303000). Acessado em: 23 ago. 2025.

KARIM, Nazmul; AFROJ, Shaila; TAN, Sirui; NOVOSELOV, Kostya S.; YEATES, Stephen G. All Inkjet-Printed Graphene-Silver Composite Inks for Highly Conductive Wearable E-Textiles Applications. [s. l.], 2 maio 2019. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/1905.00839>. Acessado em: 23 ago. 2025.

KIM, Jung Hyun; LEE, Sanghyeon; WAJAHAT, Muhammad; JEONG, Hwakyung; CHANG, Won Suk; JEONG, Hee Jin; YANG, Jong Ryul; KIM, Ji Tae; SEOL, Seung Kwon. Three-Dimensional Printing of Highly Conductive Carbon Nanotube Microarchitectures with Fluid Ink. **ACS Nano**, [s. l.], vol. 10, nº 9, p. 8879–8887, 27 set. 2016. DOI 10.1021/ACSNANO.6B04771/SUPPL_FILE/NN6B04771_SI_013.AVI. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.6b04771>. Acessado em: 20 ago. 2025.

KISSINGER, Peter T.; HEINEMAN, William R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], vol. 60, nº 9, p. 702–706, 1983. <https://doi.org/10.1021/ED060P702>. Acessado em: 22 ago. 2025.

KUBOZONO, Yoshihiro. Physics and chemistry of carbon-based materials: Basics and applications. **Physics and Chemistry of Carbon-Based Materials: Basics and Applications**, [s. l.], , p. 1–293, 26 mar. 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3417-7/COVER>. Acessado em: 20 ago. 2025.

LI, Jianyong; LIN, Rui; YANG, Yi; ZHAO, Rongtao; SONG, Shiping; ZHOU, Yi; SHI, Jiye; WANG, Lihua; SONG, Hongbin; HAO, Rongzhang. Multichannel Immunosensor Platform for the Rapid

Detection of SARS-CoV-2 and Influenza A(H1N1) Virus. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], vol. 13, n° 19, p. 22262–22270, 19 maio 2021. DOI 10.1021/ACSAMI.1C05770/SUPPL_FILE/AM1C05770_SI_001.PDF. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.1c05770>. Acessado em: 23 ago. 2025.

LI, Wei; XU, Xiaoxue; LI, Wenjiang; ZHAO, Yun; CHEN, Minfang. Green synthesis of micron-sized silver flakes and their application in conductive ink. **Journal of Materials Science**, [s. l.], vol. 53, n° 9, p. 6424–6432, 1 maio 2018. DOI 10.1007/S10853-017-1962-0/METRICS. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-017-1962-0>. Acessado em: 20 ago. 2025.

LIU, Yang; JOHNSON, Blake N. Electrochemical biosensors for detection of SARS-CoV-2. **Sensing Tools and Techniques for COVID-19**, [s. l.], p. 193, 1 jan. 2022. DOI 10.1016/B978-0-323-90280-9.00011-0. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9334985/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

LONG, Gary L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, [s. l.], vol. 55, n° 7, p. 713A-724A, 1983. <https://doi.org/10.1021/AC00258A724>. Acessado em: 22 ago. 2025.

LONG, Quan Xin; LIU, Bai Zhong; DENG, Hai Jun; WU, Gui Cheng; DENG, Kun; CHEN, Yao Kai; LIAO, Pu; QIU, Jing Fu; LIN, Yong; CAI, Xue Fei; WANG, De Qiang; HU, Yuan; REN, Ji Hua; TANG, Ni; XU, Yin Yin; YU, Li Hua; MO, Zhan; GONG, Fang; ZHANG, Xiao Li; TIAN, Wen Guang; HU, Li; ZHANG, Xian Xiang; XIANG, Jiang Lin; DU, Hong Xin; LIU, Hua Wen; LANG, Chun Hui; LUO, Xiao He; WU, Shao Bo; CUI, Xiao Ping; ZHOU, Zheng; ZHU, Man Man; WANG, Jing; XUE, Cheng Jun; LI, Xiao Feng; WANG, Li; LI, Zhi Jie; WANG, Kun; NIU, Chang Chun; YANG, Qing Jun; TANG, Xiao Jun; ZHANG, Yong; LIU, Xia Mao; LI, Jin Jing; ZHANG, De Chun; ZHANG, Fan; LIU, Ping; YUAN, Jun; LI, Qin; HU, Jie Li; CHEN, Juan; HUANG, Ai Long. Antibody responses to SARS-CoV-2 in patients with COVID-19. **Nature Medicine**, [s. l.], vol. 26, n° 6, p. 845–848, 1 jun. 2020. <https://doi.org/10.1038/S41591-020-0897-1>. Acessado em: 23 ago. 2025.

MEHMANDOUST, Mohammad; GUMUS, Z. Pinar; SOYLAK, Mustafa; ERK, Nevin. Electrochemical immunosensor for rapid and highly sensitive detection of SARS-CoV-2 antigen in the nasal sample. **Talanta**, [s. l.], vol. 240, 1 abr. 2022. DOI 10.1016/j.talanta.2022.123211. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34999319/>. Acessado em: 23 ago. 2025.

MOHANTY, Saraju P.; KOUCIANOS, Elias. Biosensors: A tutorial review. **IEEE Potentials**, [s. l.], vol. 25, n° 2, p. 35–40, 2006. <https://doi.org/10.1109/MP.2006.1649009>. Acessado em: 20 ago. 2025.

MOJSOSKA, Biljana; LARSEN, Sylvester; OLSEN, Dorte Aalund; MADSEN, Jonna Skov; BRANDSLUND, Ivan; ALATRAKTCHI, Fatima Alzahra’A. Rapid SARS-CoV-2 detection using electrochemical immunosensor. **Sensors (Switzerland)**, [s. l.], vol. 21, n° 2, p. 1–11, 2 jan. 2021. DOI 10.3390/S21020390. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33429915/>. Acessado em: 23 ago. 2025.

NICHOLSON, Richard S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, [s. l.], vol. 37, n° 11, p. 1351–1355, 1 out. 1965. <https://doi.org/10.1021/AC60230A016>. Acessado em: 22 ago. 2025.

NICHOLSON, Richard S.; SHAIN, Irving. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. **Analytical Chemistry**, [s. l.], vol. 36, n° 4, p. 706–723, 1 abr. 1964. <https://doi.org/10.1021/AC60210A007>. Acessado em: 22 ago. 2025.

NÚÑEZ-MARINERO, Pello; GAJJALA, Rajendra Kumar Reddy; DEL CAMPO, Francisco Javier. Screen-printed glassy carbon electrodes for electrogenerated chemiluminescence. **Electrochimica Acta**, [s. l.], vol. 500, p. 144725, 1 out. 2024. DOI 10.1016/J.ELECTACTA.2024.144725. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468624009654?via%3Dihub>. Acessado em: 13 set. 2025.

ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, [s. l.], 14 abr. 2017. <https://doi.org/10.1002/9781119363682>. Acessado em: 22 ago. 2025.

PACHECO, Wagner Felipe; SEMAAN, Felipe S.; DE ALMEIDA, Vanessa G.K.; RITTA, Almir Guilherme S.L.; AUCÉLIO, Ricardo Q. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], vol. 5, nº 4, p. 516–537, 2013. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>. Acessado em: 20 ago. 2025.

PEELING, Rosanna W.; OLLIARO, Piero L.; BOERAS, Debrah I.; FONGWEN, Noah. Scaling up COVID-19 rapid antigen tests: promises and challenges. **The Lancet Infectious Diseases**, [s. l.], vol. 21, nº 9, p. e290–e295, 1 set. 2021. DOI 10.1016/S1473-3099(21)00048-7. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33636148/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

PHILLIPS, Chris; AL-AHMADI, Awadh; POTTS, Sarah Jane; CLAYPOLE, Tim; DEGANELLO, Davide. The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. **Journal of Materials Science**, [s. l.], vol. 52, nº 16, p. 9520–9530, 1 ago. 2017. DOI 10.1007/S10853-017-1114-6. Disponível em: https://www.bing.com/search?q=PHILLIPS%2C+C.+et+al.+The+effect+of+graphite+and+carbon+black+ratios+on+conductive+ink+performance.+Journal+of+Materials+Science&cvid=1e128ab76c5a4e91963b5bf19edb4b44&gs_lcrp=EgRlZGdlKgYIABBFgDkyBggAEEUYOdIBCDewNTdqMGo0qAII sAIB&FORM=ANAB01&PC=U531. Acessado em: 20 ago. 2025.

RODRIGUES FILHO, Guimes; MONTEIRO, Douglas Santos; MEIRELES, Carla da Silva; DE ASSUNÇÃO, Rosana Maria Nascimento; CERQUEIRA, Daniel Alves; BARUD, Hernane Silva; RIBEIRO, Sidney J.L.; MESSADEQ, Younes. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], vol. 73, nº 1, p. 74–82, 4 jul. 2008. DOI 10.1016/J.CARBPOL.2007.11.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861707005619>. Acessado em: 20 ago. 2025.

SASSI, Jean François; CHANZY, Henri. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, [s. l.], vol. 2, nº 2, p. 111–127, jun. 1995. DOI 10.1007/BF00816384/METRICS. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00816384>. Acessado em: 20 ago. 2025.

SEGUNDO, J. E. D. V., & VILAR, E. O. (2016) GRAFENO: UMA REVISÃO SOBRE PROPRIEDADES, MECANISMOS DE PRODUÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES EM SISTEMAS ENERGÉTICOS. REVISTA ELETRÔNICA DE MATERIAIS E PROCESSOS, 11(2), 54-57. - SEARCH. [s. d.]. Disponível em: [https://www.bing.com/search?q=Segundo%2C+J.+E.+D.+V.%2C+%26+Vilar%2C+E.+O.+\(2016\)+Gr+afeno%3A+Uma+Revis%3%A3o+Sobre+Propriedades%2C+Mecanismos+De+Produ%3%A7%C3%A3o+E+Potenciais+Aplica%3%A7%C3%B5es+Em+Sistemas+Energ%3%A9ticos.+Revista+Eletr%C3%B4nica+De+Materiais+E+Processos%2C+11\(2\)%2C+54-57.&cvid=0453b3954c0f42fb88cb85a0d6b25464&gs_lcrp=EgRlZGdlKgYIABBFgDsyBggAEEUYO9IBCDewNjBqMGo5qAII sAIB&FORM=ANAB01&PC=U531](https://www.bing.com/search?q=Segundo%2C+J.+E.+D.+V.%2C+%26+Vilar%2C+E.+O.+(2016)+Gr+afeno%3A+Uma+Revis%3%A3o+Sobre+Propriedades%2C+Mecanismos+De+Produ%3%A7%C3%A3o+E+Potenciais+Aplica%3%A7%C3%B5es+Em+Sistemas+Energ%3%A9ticos.+Revista+Eletr%C3%B4nica+De+Materiais+E+Processos%2C+11(2)%2C+54-57.&cvid=0453b3954c0f42fb88cb85a0d6b25464&gs_lcrp=EgRlZGdlKgYIABBFgDsyBggAEEUYO9IBCDewNjBqMGo5qAII sAIB&FORM=ANAB01&PC=U531). Acessado em: 20 ago. 2025.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma Revisão Sobre Propriedades, Mecanismos De Produção E Potenciais Aplicações Em Sistemas Energéticos. **Revista Eletrônica De Materiais E Processos**, [s. l.], vol. 11, nº 2, p. 54–57, 24 fev. 2016. .

SEKOWSKI, Szymon; TOMASZEWSKA, Emilia; SOLIWODA, Katarzyna; CELICHOWSKI, Grzegorz; GROBELNY, Jaroslaw. Interactions of hybrid gold–tannic acid nanoparticles with human serum albumin. **European Biophysics Journal**, [s. l.], vol. 46, nº 1, p. 49–57, 1 jan. 2017. DOI 10.1007/S00249-016-1134-1,. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27165705/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

SENGUPTA, Rajatendu; BHATTACHARYA, Mithun; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, Anil K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], vol. 36, nº 5, p. 638–670, 1 maio 2011. DOI 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.11.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079670010001231>. Acessado em: 20 ago. 2025.

SEO, Giwan; LEE, Geonhee; KIM, Mi Jeong; BAEK, Seung Hwa; CHOI, Minsuk; KU, Keun Bon; LEE, Chang Seop; JUN, Sangmi; PARK, Daeui; KIM, Hong Gi; KIM, Seong Jun; LEE, Jeong O.; KIM, Bum Tae; PARK, Edmond Changkyun; KIM, Seung Il. Rapid Detection of COVID-19 Causative Virus (SARS-CoV-2) in Human Nasopharyngeal Swab Specimens Using Field-Effect Transistor-Based Biosensor. **ACS Nano**, [s. l.], vol. 14, nº 4, p. 5135–5142, 28 abr. 2020. DOI 10.1021/ACSNANO.0C02823/ASSET/IMAGES/LARGE/NN0C02823_0006.JPEG. Disponível em: [/doi/pdf/10.1021/acs.nano.0c02823?ref=article_openPDF](https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c02823?ref=article_openPDF). Acessado em: 23 ago. 2025.

SHI, Runfeng; ZHANG, Jiankang; YANG, Jinheng; XU, Yanglei; LI, Cuihuan; CHEN, Sheng; XU, Feng. Direct-Ink-Write Printing and Electrospinning of Cellulose Derivatives for Conductive Composite Materials. **Materials**, [s. l.], vol. 15, nº 8, 1 abr. 2022. DOI 10.3390/MA15082840,. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35454533/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

SHUAI, Hong; LEI, Yanjin. Graphene Ink Fabricated Screen Printed Electrode for Cd and Pd Determination in Xiangjiang River. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], vol. 11, nº 9, p. 7430–7439, set. 2016. <https://doi.org/10.20964/2016.09.38>.

TURNER, Anthony P.F. Biosensors: sense and sensibility. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], vol. 42, nº 8, p. 3184–3196, 25 mar. 2013. DOI 10.1039/C3CS35528D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/cs/c3cs35528d>. Acessado em: 20 ago. 2025.

UPDIKE, S. J.; HICKS, G. P. The enzyme electrode. **Nature**, [s. l.], vol. 214, nº 5092, p. 986–988, 1 jun. 1967. DOI 10.1038/214986A0;KWRD=SCIENCE. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/214986a0>. Acessado em: 20 ago. 2025.

UZUNIAN, Armênio. Coronavirus SARS-CoV-2 and Covid-19. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, [s. l.], vol. 56, p. e3472020, 2020. DOI 10.5935/1676-2444.20200053. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbpml/a/Hj6QN7mmmKC4Q9SNnt7xRh/?format=html&lang=en>. Acessado em: 20 ago. 2025.

VÁSQUEZ, Viviana; NAVAS, Maria Cristina; JAIMES, Javier A.; OROZCO, Jahir. SARS-CoV-2 electrochemical immunosensor based on the spike-ACE2 complex. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], vol. 1205, p. 339718, 1 maio 2022. DOI 10.1016/J.ACA.2022.339718. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267022002896>. Acessado em: 23 ago. 2025.

WALLS, Alexandra C.; PARK, Young Jun; TORTORICI, M. Alejandra; WALL, Abigail; MCGUIRE, Andrew T.; VEESLER, David. Structure, Function, and Antigenicity of the SARS-CoV-2 Spike Glycoprotein. **Cell**, [s. l.], vol. 181, n° 2, p. 281-292.e6, 16 abr. 2020. DOI 10.1016/j.cell.2020.02.058. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32155444/>. Acessado em: 20 ago. 2025.

WARCKER CHEMICAL CORPORATION. VINNOL® H 15/50 por Wacker Chemical Corporation - Tintas & Revestimentos. 16 jun. 2024. Disponível em: <https://www.ulprospector.com/pt/na/Coatings/Detail/5137/36883/VINNOL-H-15-50>. Acessado em: 20 ago. 2025.

YANG, Chi Yuan; STOECKEL, Marc Antoine; RUOKO, Tero Petri; WU, Han Yan; LIU, Xianjie; KOLHE, Nagesh B.; WU, Ziang; PUTTISONG, Yuttapoom; MUSUMECI, Chiara; MASSETTI, Matteo; SUN, Hengda; XU, Kai; TU, Deyu; CHEN, Weimin M.; WOO, Han Young; FAHLMAN, Mats; JENEKHE, Samson A.; BERGGREN, Magnus; FABIANO, Simone. A high-conductivity n-type polymeric ink for printed electronics. **Nature Communications** 2021 12:1, [s. l.], vol. 12, n° 1, p. 1–8, 21 abr. 2021. DOI 10.1038/s41467-021-22528-y. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-22528-y>. Acessado em: 20 ago. 2025.

YIN, Zheng Zhi; LIU, Zixuan; ZHOU, Min; YANG, Xu; ZHENG, Guojun; ZHANG, Hongyu; KONG, Yong. A surface molecularly imprinted electrochemical biosensor for the detection of SARS-CoV-2 spike protein by using Cu₇S₄-Au as built-in probe. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], vol. 152, p. 108462, 1 ago. 2023. DOI 10.1016/J.BIOELECTCHEM.2023.108462. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539423000993>. Acessado em: 23 ago. 2025.

ZHANG, Zhen; LI, Jinglong; LIU, Tao; TIAN, Wenhui; LI, Zhipeng. Highly conductive films sintered by Au–Ag nanoparticles ink at low temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], vol. 34, n° 2, p. 1–10, 1 jan. 2023. DOI 10.1007/S10854-022-09649-W/METRICS. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-022-09649-w>. Acessado em: 20 ago. 2025.