

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

STEFANNY FRANCO AMARO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
FLEXÍVEL COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA
LBL PARA DETECÇÃO DE PARAQUAT**

Sorocaba

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

STEFANNY FRANCO AMARO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
FLEXÍVEL COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA
LBL PARA DETECÇÃO DE PARAQUAT**

Monografia apresentada ao Curso de
Graduação em Química para obtenção do
título de licenciatura em Química

Orientação: Prof. Dra. Marystela Ferreira

Sorocaba

2023

STEFANNY FRANCO AMARO

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO
FLEXÍVEL COM POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA
LBL PARA DETECÇÃO DE PARAQUAT**

Monografia apresentada ao Curso de
Graduação em Química, para obtenção do título
de licenciatura em Química. Universidade
Federal de São Carlos. Sorocaba, 25 de Agosto
de 2023.

Orientadora

Profª. Dra. Marystela Ferreira

Universidade Federal de São Carlos - CCTS

Examinador

Prof. Dr. Alexandre Donizeti Cavagis

Universidade Federal de São Carlos - CCTS

Examinador

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini

Universidade Federal de São Carlos - CCTS



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS
Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780
Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 18/2023/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

STEFANNY FRANCO AMARO

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO FLEXÍVEL COM
POLIPIRROL E NANOTUBOS DE CARBONO PELA TÉCNICA LBL PARA DETECÇÃO DE
PARAQUAT

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 25 de agosto de 2023

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientadora	Profa. Dra. Marystela Ferreira
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini

Documento assinado eletronicamente por **Marystela Ferreira, Docente**, em 25/08/2023, às 15:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Giovanni Pimenta Mambrini, Docente**, em 25/08/2023, às 15:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Donizeti Martins Cavagis, Docente**, em 26/08/2023, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1158205** e o código CRC **7AE593AA**.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à

minha família

“Maybe we can find a place to feel good, and we can

treat people with kindness”

Harry Styles.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Márcia e Sandro, pelo apoio, amor e incentivo que tornou possível a conclusão desta graduação. Aos meus irmãos, Jennyfer, João Guilherme, Gabriela e Vitor; pela amizade, apoio e amor.

A todos os amigos do grupo de pesquisas GPNNS, que me ensinaram, auxiliaram, acompanharam e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho: Jéssica, Amanda, Lucas, Jefferson e Rafael. E, em especial, à Carla Cristina, e à professora Marystela Ferreira, agradeço muito pelos ensinamentos, incentivo e pela confiança.

A todas as amigas que fiz na universidade e que vou levar para a vida: Isabela, Otávio, Fábio, Rafael, Lucas e Beatriz; agradeço o apoio e parceria, sem vocês todos os obstáculos seriam mais difíceis de ultrapassar.

A todos os professores e colegas do curso de Química da UFSCar Sorocaba, pelos ensinamentos e amizade.

A UFSCar pela vivência e todas as oportunidades oferecidas durante a graduação.

E por fim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

AMARO, Stefanny F. **Modificação de um sensor eletroquímico flexível com polipirrol e nanotubos de carbono pela técnica LbL para detecção de paraquat.** 2023. 46 f. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2023.

Devido às suas diversas características como baixo custo, flexibilidade e resistência mecânica, os polímeros têm cada vez mais fomentado interesse como plataforma para sensores. Essas características são ideais para aplicação em sensores do tipo *wearable*, *point of care* e outros tipos de dispositivos eletroquímicos. O uso de diversos materiais poliméricos com adição de grafite — composto de fácil obtenção e baixo custo — permite que o substrato seja empregado como um sensor eletroquímico. O objetivo do trabalho é fabricar sensores flexíveis a base de polímero biodegradável (poli(adipato co teraftalato de butileno)) e grafite (g-PBAT) e, posteriormente, modificar esse sensor a partir da técnica de filmes automontados ou Layer-by-Layer (LbL). Por meio de camadas alternadas de materiais aniônicos e catiônicos se produz os filmes automontados, e assim, materiais como nanotubos de carbono (NTC's) e polipirrol (PPy) foram utilizados para a produção das bicamadas automontadas com a finalidade de melhorar as propriedades eletroquímicas do sensor que foi utilizado na detecção de paraquat (PQ) — um herbicida extremamente tóxico para animais e humanos. A caracterização físico-química dos eletrodos modificados confirmou a modificação nanoestruturada no gPBAT, que apresentou uma diminuição de cerca de 16° no ângulo de contato em relação ao gPBAT puro, indicando que o filme LbL tornou o eletrodo mais hidrofílico. A análise FTIR identificou a presença de uma banda na região de 3360 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H do grupo hidroxila do pirrol. O eletrodo modificado foi usado para a detecção de PQ usando a técnica eletroquímica de pulso diferencial (DPV). A faixa de concentração para detecção foi de $0,1\text{--}2,1\ \mu\text{M}$, com limite de detecção de $0,073\ \mu\text{M}$ e R^2 igual a $0,996$. A modificação de gPBAT com filme LbL na arquitetura (PPY/NTC)₇ resultou em um sensor com excelente sensibilidade, seletividade e estabilidade. Além disso, o eletrodo é simples, fácil de ser construído, necessitando de pequenas quantidades de materiais para modificação da superfície e promissor para aplicação na detecção de poluentes na área ambiental.

Palavras-chave: sensor eletroquímico, nanotubos de carbono, polipirrol, paraquat, filmes Layer by Layer.

ABSTRACT

Due to their various characteristics such as low cost, flexibility, and mechanical strength, polymers have increasingly fostered interest as a platform for sensors. These characteristics are ideal for application in wearable, point-of-care, and other types of electrochemical devices. The use of various polymeric materials with the addition of graphite — an easily obtained and low cost compound — allows the substrate to be used as a sensor for electroanalytical detection. Thus, this work aims first to fabricate flexible sensors based on biodegradable polymer (poly(adipate co-butylene terephthalate)) and graphite and then modify this flexible sensor from the technique of self-assembled films or Layer-by-Layer (LbL). This technique allows nanostructured films to be obtained by alternating layers of anionic and cationic materials, and thus, materials such as carbon nanotubes (NTCs) and polypyrrole (PPY) will be used for the production of self-assembled bilayers in order to improve the electrochemical properties of the sensor that will be used in the detection of Paraquat — an extremely toxic herbicide for animals and humans. The physical-chemical characterization of the modified electrodes confirmed the nanostructured modification in the gPBAT, which showed a decrease of about 16° in the contact angle in relation to the pure gPBAT, indicating that the LbL film made the electrode more hydrophilic. The FTIR analysis identified the presence of a band in the region of 3360 cm^{-1} attributed to the O-H, the pyrrole hydroxyl group. The modified electrode was used for PQ detection using differential pulse electrochemical (DPV) technique. The concentration range for detection was $0.1\text{--}2.1\ \mu\text{M}$, with a limit of detection $0.073\ \mu\text{M}$ and R^2 equal to 0.996. Modification of gPBAT with LbL film in architecture (PPY/NTC)₇ resulted in a sensor with excellent sensitivity, selectivity and stability. In addition, the electrode is simple, easy to build, requiring small amounts of materials for surface modification and promising for application in the detection of pollutants in the environmental area.

Keywords: Electrochemical sensor, carbon nanotubes, polypyrrole, paraquat, Layer-by-Layer technique.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTC	Nanotubo de carbono
PPY	Polipirrol
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês “ <i>Fourier Transform Infrared Spectrometry</i> ”)
GPNS	Grupo de Pesquisa em Nanociência e Nanotecnologia aplicada a Sensores
LbL	Camada por camada, do inglês “ <i>Layer-by-Layer</i> ”,
MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla funcionalizados (do inglês <i>multi-wall carbon nanotubes</i>)
PEI	Poli (etilenoimina) - policação
PVS	Poli (vinil sulfato de sódio) - poliânion
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples (do inglês “ <i>single-wall carbon nanotubes</i> ”)
VC	Voltametria Cíclica
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês “ <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ”)
DPV	Voltametria de pulso diferencial (do inglês “ <i>Differential Pulse Voltammetry</i> ”)
PBS	Solução tampão salina tamponada com fosfato (do inglês “ <i>phosphate buffered saline</i> ”)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Paraquat.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
CAPÍTULO 2.....	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 Sensores flexíveis.....	15
3.2 Técnica Layer-by-Layer (LbL).....	16
3.3 Nanomateriais e nanotubos de Carbono (NTC).....	17
3.4 Polipirrol.....	18
3.5 Técnicas eletroanalíticas.....	19
CAPÍTULO 3.....	22
4 METODOLOGIA.....	22
4.1 Materiais.....	22
4.2 Preparo do sensor flexível.....	23
4.3 Funcionalização dos NTCs.....	23
4.4 Modificação do sensor flexível.....	23
4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24
4.6 Molhabilidade.....	25
4.7 Metodologias eletroquímicas.....	25
4.8 Desempenho Eletroanalítico para Detecção de Paraquat.....	25
CAPÍTULO 4.....	26
5 RESULTADOS.....	26
5.1 Estudo de Arquitetura e Bicamadas.....	26
5.1.1 Comportamento eletroquímico.....	29
5.2 Caracterização física.....	31
5.2.1 Molhabilidade.....	31
5.2.2 Caracterização por FTIR.....	32
5.3 Potencial Zeta dos filmes nanoestruturados.....	33
5.4 Desempenho eletroanalítico para detecção de PQ.....	34
5.4.1 Estudo de pH.....	34
5.4.2 Determinação de PQ no sensor modificado gPBAT(PPY/NTC) ⁷ usando DPV.....	35
5.4.3 Análise da Amostra Real.....	37
5.4.4 Reprodutibilidade, Repetibilidade, Estabilidade e Seletividade.....	38
6 CONCLUSÃO.....	39
7 TRABALHOS PRODUZIDOS.....	39
8 REFERÊNCIAS.....	39

CAPÍTULO 1

Neste capítulo são apresentadas informações sobre a importância da detecção do paraquat em amostras de água por meio do uso de sensores eletroquímicos; bem como serão apresentados os objetivos deste trabalho.

1 INTRODUÇÃO

Os problemas com insetos, pragas, fungos e bactérias em sistemas agroecológicos causam muitos danos econômicos, e por consequência, se faz necessária a utilização de agroquímicos como os inseticidas, herbicidas e fungicidas (MARTINS, 2013). O paraquat (1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo) é um herbicida para controle de ervas daninhas na agricultura, que apresenta uma grande eficácia e ausência de efeito poluente para os solos, no entanto, é altamente tóxico para humanos e animais, podendo causar intoxicações fatais. (SERRA et al 2003; ALMEIDA *et al*, 2007). Assim, se vê necessário a criação de mecanismos rápidos e eficientes para o monitoramento ambiental, e é de grande interesse o desenvolvimento de sensores para detecção desse composto a fim de evitar danos à saúde humana.

Devido às características mecânicas, elétricas e térmicas, os materiais compósitos a base de polímeros biodegradáveis e materiais com carbono — como o grafite — são uma alternativa interessante na área de sensores, uma vez que combinam as propriedades de flexibilidade do polímero e a condutividade proporcionada pelo grafite. (MASSUMI et al., 2020; ZHAO; XIA; ZHANG, 2021). A funcionalização da superfície pode ser obtida pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL) que torna o dispositivo mais atraente, por permitir, por exemplo, maior área superficial e melhora na atividade eletrolítica. Filmes LbL são comumente utilizados para modificar a superfície de sensores, já que permitem a fabricação de filmes ultrafinos com estruturas organizadas e com propriedades em escala molecular dos materiais de interesse, cuja deposição é independente da natureza, tamanho e topologia do substrato (FERREIRA et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Os principais pontos para que seja feita a escolha dos materiais empregados no sensoriamento estão ligados, principalmente, às suas propriedades intrínsecas, custo e tipo de aplicação desejada. Por esse motivo, os polímeros condutores têm atraído grande interesse devido à sua alta capacitância específica, fácil síntese, boa estabilidade e baixo custo (DA SILVA et al., 2021; OH; GEORGE, 2019).

No caso dos nanotubos de carbono (NTCs), o interesse de estudos advém de sua alta área de superfície, ligações pendentes de superfície que são favoráveis para polarização interfacial e espalhamento múltiplo e boa condutividade elétrica (BELUOMINI et al., 2019; JANG et al., 2021). A combinação dessas duas classes de materiais orgânicos — os polímeros condutores e NTCs — resulta em um novo material denominado nanocompósito, que nos últimos anos tem se destacado por apresentar propriedades físico-químicas de grande interesse, de forma que podem ser empregados na fabricação de diferentes dispositivos (ARIGA et al., 2019).

Com o presente trabalho busca-se a obtenção e caracterização de sensores de baixo custo, que não cause efeitos prejudiciais ao meio ambiente e saúde quando descartados, através da modificação química do sensor flexível composto de um polímero biodegradável, o PBAT e grafite (MACIEL, et al, 2022) modificado com filme fabricado com a técnica de automontagem. Os filmes LbL fabricados de polipirrol (PPY) e NTCs visam aplicação em um sensor eletroquímico para o paraquat, um herbicida tóxico para os animais e humanos. A interação entre PPY e NTCs durante a fabricação do filme ultrafino favorece uma sinergia de propriedades visando melhor estabilidade, sensibilidade e armazenamento de cargas que são indispensáveis no sensoriamento.

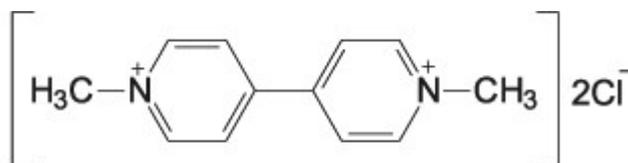
A caracterização do dispositivo obtido foi feita por espectroscopia FTIR e por técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A atividade sensorial na detecção do paraquat foi realizada utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV). Ressalta-se que o g-PBAT é facilmente desenvolvido no grupo de pesquisa GPNNS e várias publicações têm utilizado esse eletrodo como substrato condutor para as medidas eletroquímicas (MACIEL, et al, 2022).

1.1 Paraquat

Devido ao seu baixo custo, grande eficácia e ausência do efeito poluente para os solos, o paraquat — geralmente comercializado como Gramoxone® é um herbicida de contato largamente utilizado na agricultura. Exatamente pelo motivo de ser considerado um herbicida não poluente para o meio ambiente, é muitas vezes usado de forma incontrolada, aumentando o seu potencial toxicológico. Já que não é obtido naturalmente, a síntese do paraquat foi publicada em 1882 e se deve a Weidel & Russo. (SERRA et al, 2003; ALMEIDA et al, 2007).

O paraquat é um sal solúvel em água e que ao entrar em contato com todo tecido verde desseca rapidamente. É um herbicida que está presente no grupo dos bipyridílios — moléculas com atividade relacionada com a formação de radicais superóxidos (O_2^-), cuja detoxificação pela enzima superóxido dismutase, resulta na formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que peroxida lipídios e danifica membranas do cloroplasto e células (VIDAL, 1997; MARTINS, 2013). Possui nomenclatura química de (1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo) e sua estrutura química está ilustrada na figura 1.

Figura 1: Estrutura química do paraquat.



Fonte: SOUZA & MACHADO, 2003

Com relação às suas propriedades físico-químicas, o paraquat possui sais que são eletrólitos fortes que, em soluções, se dissociam em grande quantidade de íons positivos e negativos (SERRA et al, 2003). O paraquat atua mediante mecanismos de indução do estresse oxidativo, produção aumentada de radicais livres associada à depleção dos sistemas antioxidantes do organismo. A sua toxicidade pode prejudicar os rins, fígado, músculos, cérebro, entre outros. Este herbicida ataca principalmente os pulmões, levando a danos como edema, hemorragia, inflamação intersticial e fibrose pulmonar. Uma forma comum de morte é pela falência respiratória grave. Atualmente, o tratamento da intoxicação é baseado em medidas que diminuam a absorção e aumentem a excreção (ALMEIDA et al, 2007). Diante do exposto, a detecção do paraquat é muito importante para monitorar sua concentração à exposição humana.

O paraquat serve principalmente para controle de ervas daninhas em grandes culturas, como a da soja, por exemplo. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a população não está suscetível à exposição da substância por meio do consumo de alimentos. Em 2017, foi publicada a Resolução de Diretoria Colegiada 177, que dispôs o prazo limite de 22 de setembro de 2020 para proibição da produção, da importação, da comercialização e da utilização de produtos técnicos formulados à base do respectivo ingrediente ativo (ANVISA, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi a fabricação, caracterização e modificação de um sensor flexível denominado g-PBAT por meio da técnica LbL utilizando nanotubos de carbono e PPY para detecção eletroquímica de Paraquat em água.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a funcionalização dos NTCs;
- Realizar a fabricação do sensor flexível a base de PBAT e grafite (g-PBAT);
- Modificar a superfície do sensor fabricando filmes LbL do nanocompósito de NTCs e PPy;
- Fabricar filmes LbL de NTCs e PPy individualmente para comparar com a resposta sensorial do nanocompósito.
- Realizar caracterização estrutural utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ângulo de contato;
- Realizar a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Realizar a detecção do Paraquat, a partir da técnica eletroquímica de voltametria de Pulso Diferencial, bem como verificar possíveis interferentes.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo são apresentadas a revisão da literatura sobre sensores flexíveis, a técnica de fabricação dos filmes automontados LbL (*Layer-by-Layer, ou camada por camada*) e os nanomateriais e polieletrólitos utilizados para a construção do filme.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Sensores flexíveis

Uma vez que os sistemas convencionais vêm sendo miniaturizados conforme ocorre o avanço da tecnologia, o aumento de estudos para a miniaturização de sistemas eletroquímicos convencionais é uma tendência. Isso acontece com a finalidade de contornar os problemas inerentes aos ensaios eletroquímicos clássicos tais como, eletrodos volumosos, células pesadas e alto consumo de reagentes. Essa miniaturização também permite a obtenção de informações analíticas com baixo custo, portabilidade, acessibilidade e simplicidade operacional para diversas aplicações. (MARSILIA; SUSMEL, 2018; ROMERO et al., 2020)

Existem muitos estudos acerca do desenvolvimento de sensores eletroquímicos inovadores e descartáveis, pois os eletrodos comerciais serigrafados, por exemplo, são geralmente importados, caros, e estão disponíveis no mercado impressos em substratos rígidos e frágeis, o que dificulta sua obtenção por laboratórios com poucos recursos financeiros. (BLIEM et al., 2018; MAHMOUDPOUR et al., 2020). Assim, os estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento de eletrodos com baixo custo de fabricação, a fim de ampliar a utilização desses dispositivos (KLUNDER et al., 2017; NOVIANA et al., 2019).

Para que o desenvolvimento de eletrodos seja feito de forma simples, versátil e fácil pode-se propor o uso de compósitos de carbono com um aglutinante adequado, baseados em sua simples mistura (KLUNDER et al., 2017). O carbono em sua forma alotrópica, natural e sintética, tem sido utilizado como fase condutiva em eletrodos devido às características como sua boa condutividade elétrica, inércia química, acessibilidade, baixo custo, superfície renovável, fácil modificação e ampla faixa de potencial. Os eletrodos à base de carbono despertaram grande interesse na comunidade científica e, portanto, vários trabalhos vêm sendo publicados na literatura para sua aplicação em sensoriamento eletroquímico. (GENÇDAĞ ŞENSOY; MUTI; KARAGÖZLER, 2020; KLUNDER et al., 2017; TAHTAISLEYEN; GORDUK; SAHIN, 2020)

Por mais que na literatura encontrem-se diversos tipos de aglutinantes para a utilização na produção do sensor com grafite, o uso de materiais poliméricos pode ser visto como uma alternativa mais interessante para o desenvolvimento desses eletrodos. (DE ARAUJO ANDREOTTI et al., 2019; KHURANA et al., 2019; MASSUMI et al., 2020). O

polímero poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) pode ser considerado como um ótimo material polimérico para o desenvolvimento de sensores flexíveis que toleram deformações para diferentes tipos de aplicações, pois é um polímero comercial, biocompatível, biodegradável, flexível e de baixo custo, e apresenta uma estrutura alifática e aromática que permite ter propriedade flexível e térmica, porém não apresenta condutividade. (KARGARZADEH; GALESKI; PAWLAK, 2020; SANGRONIZ et al., 2018). A busca por desenvolvimento de materiais empregando polímeros biodegradáveis é um dos desafios científicos e tecnológicos, e uma das alternativas viáveis para a redução do consumo de polímeros derivados do petróleo.

Materiais compósitos baseados em polímeros biodegradáveis e materiais carbonáceos são uma alternativa, para serem aplicados na área de sensores e dispositivos em geral, devido às características mecânicas, elétricas e térmicas (SENSOY et al, 2020). A adição de vários materiais condutores como grafite, nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, grafeno, entre outros na matriz polimérica gera propriedades elétricas, uma vez que criam uma rede de condutividade elétrica. O material compósito condutor formado pode ser empregado como substrato para sensor elétricos, principalmente por atuarem como aceptores e doadores de elétrons eficientes, podendo ser aplicados para detecção eletroquímica.

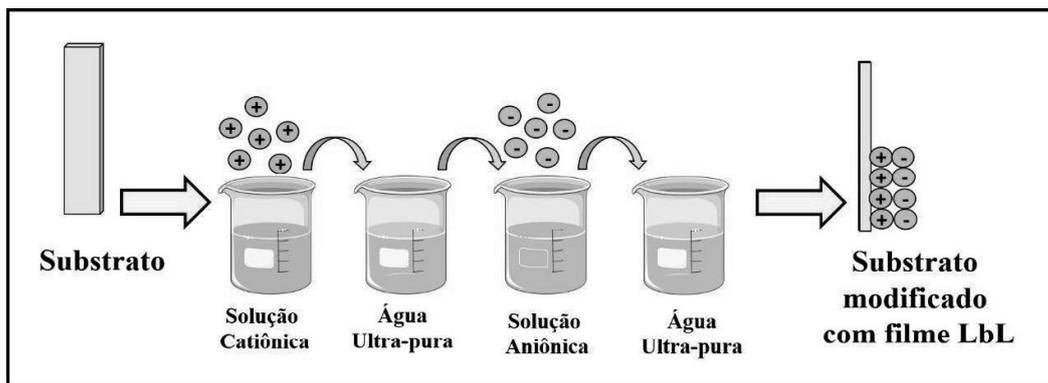
3.2 Técnica Layer-by-Layer (LbL)

Proposta por Iler (R. K. ILER, 1966), a técnica dos filmes automontados surgiu em 1966, onde as multicamadas foram construídas com partículas coloidais de cargas positivas e negativas. Em 1983, Netzer e Sagiv (NETZER, L.; SAGIV, 1983) compartilharam uma nova abordagem para fabricação de multicamadas, baseada em interações químicas — geralmente por ligações covalentes — a técnica foi denominada *self-assembly monolayer*. Na década de 90 um método mais simplificado para a fabricação de filmes automontados foi proposto por Decher (DECHER, 1997), isto é, as moléculas de cargas opostas adsorvem em uma superfície sólida espontaneamente sob a influência de forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals.

A técnica, também conhecida como LbL é amplamente utilizada na funcionalização de superfícies sólidas, com aplicações envolvendo nanopartículas inorgânicas, polímeros funcionais e biopolímeros, permitindo a fabricação de sensores, por exemplo (FERREIRA et al., 2019). Seu processo de fabricação é relativamente simples, ou seja, a deposição consiste

em etapas como primeiramente a adsorção do material no substrato indicado com uma solução de policação. Posteriormente, o substrato é imerso em uma solução de lavagem para remoção do excesso de material, na terceira etapa o substrato é imerso na solução de poliânion para adsorção da camada subsequente e, por fim o substrato é imerso novamente em uma solução de lavagem (MERCANTE et al., 2015; PANG et al., 2020). Esse processo pode ser repetido quantas vezes necessárias, até que se obtenha o número de bicamadas desejado, como mostrado na Figura 2.

Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de formação da primeira bicamada de filmes finos pelo método LbL.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Nanomateriais e nanotubos de Carbono (NTC)

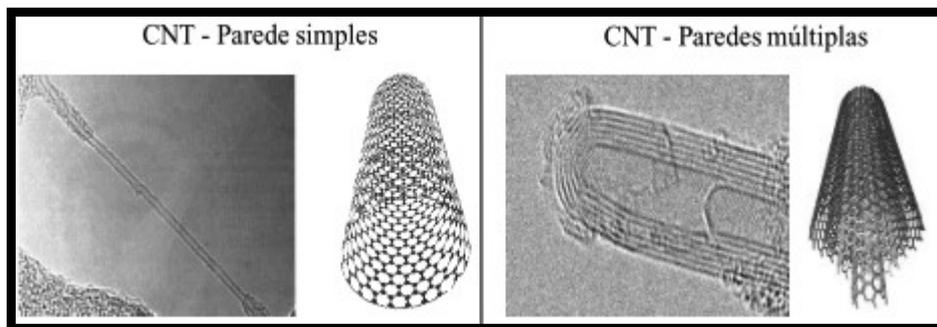
Segundo Chau *et al.*, 2007, o prefixo “nano” está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um bilionésimo do metro ou um milionésimo do milímetro. Essas estruturas apresentam propriedades únicas não encontradas na escala macro. No fim do século XX, os materiais em que os tamanhos das partículas constituintes se encontram nessa faixa de nanômetros ganhou sua relevância, o que levou ao aparecimento e consolidação de toda essa área do conhecimento. Por decorrência de suas interessantes propriedades provenientes da alta relação de área/volume, os nanomateriais, que inclui os nanotubos e as nanopartículas, têm sido muito utilizados em diferentes aplicações tecnológicas (CHAU et al., 2007; CASANOVA, 2010).

Desde sua descoberta, em 1991, os nanotubos de carbono têm gerado grande interesse por conta de suas propriedades de transporte eletrônico, alta resistência mecânica e excelente condutividade térmica e elétrica. Os NTCs são formados por arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, que são enroladas em formato cilíndrico com diâmetro na

ordem de nanômetros e comprimento que pode variar de nanômetros até a ordem de micrômetros. Atualmente, é um dos compostos mais usados no desenvolvimento da nanotecnologia e vêm sendo alvo da pesquisa. (JANG et al., 2021; MA; HAO; MA, 2020)

Com relação à estrutura, existem dois tipos de NTCs produzidos pela maioria dos métodos de síntese: os nanotubos de carbono de parede simples (*Single-Walled Carbon Nanotubes* - SWCNT), que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de carbono de parede múltipla (*Multi-Walled Carbon Nanotubes* - MWCNT), que compreendem um conjunto de três ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si (SILVA et al., 2014; WANG et al., 2020), como mostrados na Figura 3.

Figura 3: Ilustração microscópica dos diferentes tipos de NTCs.



Fonte:(SANTOS, 2012)

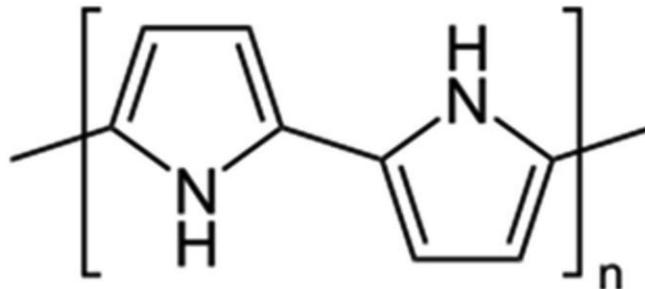
Quanto à transferência eletrônica, os NTCs são excelentes, e pode ocorrer de forma balística, na região basal e a presença de grupos funcionais na região de borda permite o aumento da velocidade na transferência de carga (JANG et al., 2021). Isso permite nesses materiais a capacidade de mediar a transferência de elétrons em reações com espécies em solução. Por esse motivo, o NTC se apresenta como um bom material para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, já que possuem alta velocidade na transferência de elétrons, alta área superficial e presença de grupos funcionais que permitem ser modificados com diversos tipos de espécies (WANG et al., 2020).

3.4 Polipirrol

Sendo um dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) mais estudados, o polipirrol (PPy) é conhecido desde 1968. É formado por unidades aromáticas, ligadas por

meio de um átomo de carbono. Devido a sua boa estabilidade química, facilidade de síntese e elevada condutividade elétrica, é um dos polímeros mais promissores para trabalhos de pesquisa e desenvolvimento em diversas áreas. (CAMPOS; FAEZ; REZENDE, 2014)

Figura 4: Estrutura química do polipirrol.

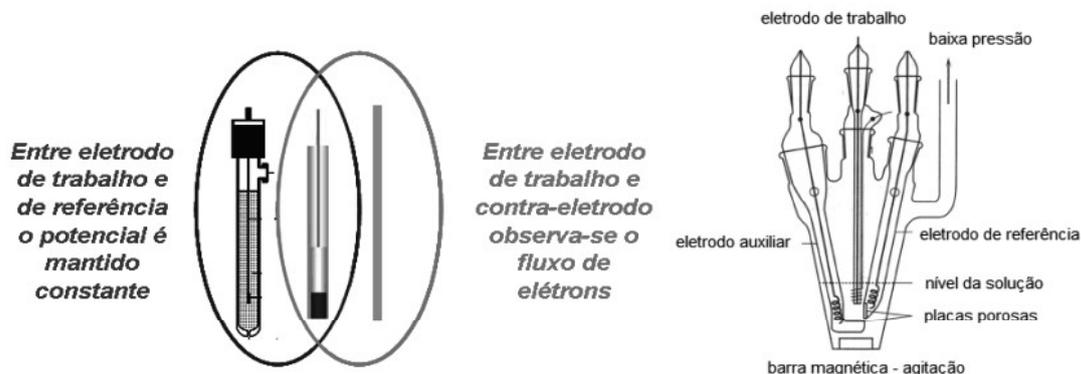


Fonte: (PIRES, 2018)

3.5 Técnicas eletroanalíticas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. As celas eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos, sistemas com três eletrodos são os mais frequentemente empregados. Nos sistemas de três eletrodos tem-se o eletrodo de trabalho, de superfície relativamente pequena, um o eletrodo de referência de área relativamente grande e contra-eletrodo com área maior que o eletrodo de trabalho. De modo geral, a célula de três eletrodos, Figura 5, apresenta as seguintes vantagens: é mais adequada para soluções diluídas, pode ser usada para soluções de alta resistência e pode ser usada com eletrólitos de suporte mais diluídos. (PACHECO et al, 2013)

Figura 5. Configuração de um sistema eletroquímico envolvendo três eletrodos.



Fonte: PACHECO et al, 2013

A voltametria cíclica é uma técnica usada para determinar mecanismos de reações redox, já que possibilita determinar os intermediários de reação e o acompanhamento dos produtos formados na superfície dos eletrodos, também é muito utilizada para desenvolvimento de métodos analíticos qualitativos e quantitativos. Os gráficos obtidos numa VC, apresentam correntes de pico que relacionam a proporcionalidade entre a transferência de carga e a concentração em solução da espécie que sofre a reação (QUEIROZ, 2017).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica excelente e bem estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada. Ou seja, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal *ac*, feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.” (CARVALHO et al, 2006)

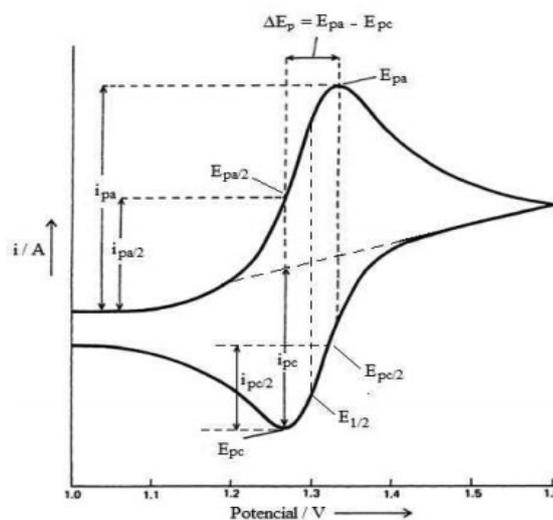
Os eletrodos à base de carbono possuem principalmente uma aplicação no tratamento de efluentes industriais e rejeitos radioativos. Devido a sua elevada área superficial, o carbono é também amplamente utilizado em células a combustível como substrato para os eletrocatalisadores. O conhecimento desta superfície ativa total é importante na determinação das condições de operação de uma célula eletroquímica no que diz respeito às correntes a serem aplicadas (densidade de corrente) (SOUZA & FORBICINI, 2014). Neste estudo,

utilizou-se duas técnicas eletroquímicas na determinação da área superficial ativa dos eletrodos: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (VC).

Segundo SOUZA & FORBICINI, 2014, o uso de métodos eletroquímicos que empregam a Voltametria Cíclica (VC) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), por conta de suas propriedades de condução eletrônica do carbono, possibilita a determinação da área superficial deste material, por meio do conhecimento de suas correntes capacitivas. Nestas duas técnicas eletroquímicas os materiais estão em contato com uma solução eletrolítica.

Para realizar as medidas de VC é necessária uma célula eletroquímica composta por eletrodos (de trabalho, contra eletrodo e de referência) submersos no eletrólito de suporte, todos conectados ao equipamento chamado potenciostato. É aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o sinal obtido é a corrente que aparece entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. A direção deste potencial é invertida ao final da primeira varredura. Os dados obtidos compõem um gráfico denominado voltamograma (figura 6). Os parâmetros mais importantes que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico são: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (i_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico (ΔE_p) (MOTTA, 2017).

Figura 6: Voltamograma hipotético para um processo reversível.



Fonte: SOUZA, 2011

Para verificar a reversibilidade de um sistema, é feita uma relação por meio dos dados obtidos do voltamograma com a Equação de Randles-Sevcik (equação 01), e assim, é possível determinar a corrente de pico, área eletroativa do eletrodo, o coeficiente de difusão e a concentração. (SILVA,1998)

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot C \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo, para este trabalho:

i_p = corrente de pico em Amperes

n = número de elétrons envolvidos na reação redox

A = área do eletrodo (cm²)

D = coeficiente de difusão de [Fe(CN)₆]^{-3/4} em solução de KCl 0,1 M (7.6 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹)

C = concentração de [Fe(CN)₆]^{-3/4} (mol cm⁻³)

v = velocidade de varredura (Vs⁻¹)

CAPÍTULO 3

Neste capítulo serão apresentados os materiais, a descrição da metodologia de construção dos filmes LbL e as caracterizações.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), pó de grafite sintético (<20 µm, ensaio 99%), ácidos sulfúrico e nítrico concentrados (Synth) foram utilizados. O nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT) de diâmetro 50-90 nm, com base de carbono >95% foi adquirido pela Aldrich Chemistry, assim como o PPY. O Paraquat (PQ) adquirido da Sigma-Aldrich. Para o estudo dos possíveis interferentes, foram utilizados: hidroquinona (HQ), metil paration e carbofurano, adquirido pela Vetec, Sigma-Aldrich e Aldrich Chemistry, respectivamente. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura

(Sartorius Weighing Technology, Göttingen, Germany) com resistividade de 18,2 M Ω cm a 25 ° C.

4.2 Preparo do sensor flexível

A fabricação do sensor ocorreu de forma simples, no qual foi produzido a partir da metodologia descrita no trabalho de colaboradores (MACIEL, et al, 2022). O polímero PBAT e o grafite foram misturados e solubilizados com solvente orgânico e, posteriormente, despejados em um recipiente para total evaporação do solvente e por último, eles foram prensados manualmente para compressão mecânica através da aplicação de força para compactação do compósito.

4.3 Funcionalização dos NTCs

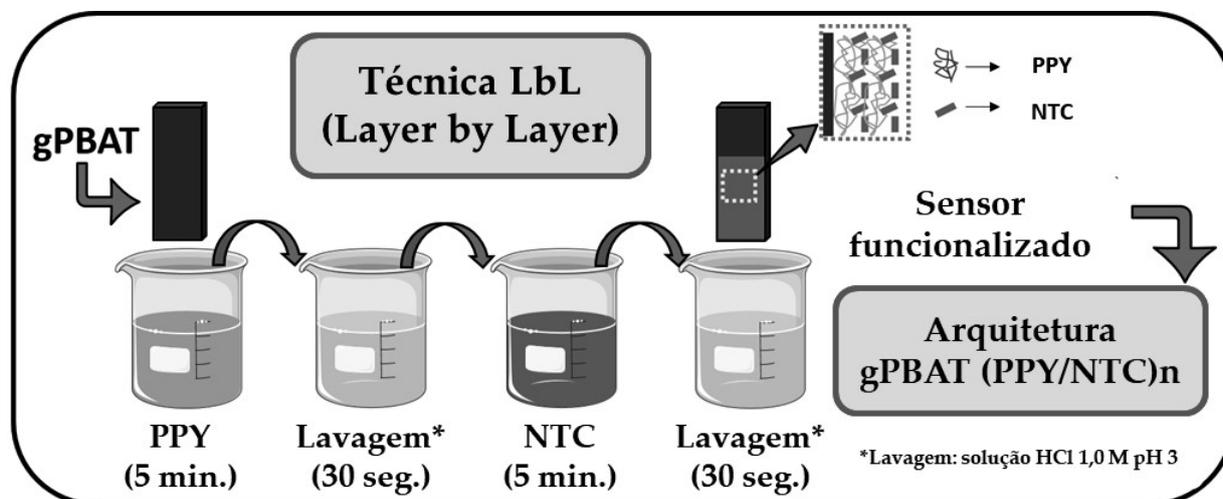
A funcionalização permite acrescentar grupos reativos, principalmente ácidos carboxílicos para regiões terminais do tubo, e devido à baixa dispersão em água dos NTCs, foi necessário que houvesse um tratamento com ácido para aumentar a sua dispersão. Assim, a funcionalização dos NTCs foi realizada a partir de tratamentos com os ácidos sulfúrico e nítrico (H₂SO₄ e HNO₃, respectivamente) na proporção 3:1 (v/v). Posteriormente, a solução foi mantida em sonicador com temperatura por volta de 60°C durante um período de 24 horas. Após essa etapa, os NTCs foram neutralizados por meio de consecutivas lavagens em água ultrapura, seguidas de centrifugação. Ao fim deste processo, a solução remanescente foi seca em estufa a 90°C por 2 horas, para obtenção de um pó negro. (SILVA et al., 2014).

4.4 Modificação do sensor flexível

Por meio da técnica LbL, foi realizada a deposição das bicamadas sobre o substrato g-PBAT, e o mecanismo de fabricação do filme ocorreu a partir de interações eletrostáticas, em que primeiramente houve a adsorção do polycation, o polipirrol (PPY) por 5 minutos, seguido de lavagem para remoção do excesso de material não adsorvido por 30 segundos e, após esse processo, houve a imersão do substrato na dispersão de polycation, o NTC funcionalizado, por 5 minutos passando novamente pelo processo de lavagem. Com isso, obteve-se uma bicamada, e o processo pode ser repetido a quantidade de vezes que se julgar necessário para obtenção do número de bicamadas desejado. A arquitetura final é

gPBAT(PPY/NTC)_n, onde n é o número de bicamadas. Neste trabalho foi utilizado filmes com 5 bicamadas.

Figura 4. Esboço do procedimento para modificação por LbL do eletrodo gPBAT(PPY/NTC)_n.



Fonte: Autoria própria.

Para fins de comparação foi realizado um estudo de arquitetura com outros polieletrólitos (*Poly(vinyl sulfonate)* (PVS) e *Poly(ethyleneimine)* (PEI)) para verificar a diferença de combinações dos filmes e suas respostas eletroquímicas. Os polieletrólitos utilizados foram o PVS e o PEI (ambos polycations). A concentração utilizada para o preparo destas soluções foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, e a solução utilizada para prepará-las foi de HCl 1,0 M pH 3. Dessa maneira, se realizou então a fabricação desses filmes por meio da técnica descrita, primeiramente com um número de 5 bicamadas a fim de estudar qual seria a arquitetura com a melhor resposta eletroquímica, e posteriormente, ao saber qual arquitetura apresentou melhores resultados, realizou-se o estudo da quantidade de bicamadas que apresentasse uma resposta eletroquímica mais positiva.

4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar a modificação da superfície do substrato foi realizada a caracterização estrutural dos filmes LbL por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no equipamento Nicolet summit IR 200 em modo de refletância, utilizando 20 scan com resolução nominal de $4,0 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de $500 \text{ a } 4.000 \text{ cm}^{-1}$.

4.6 Molhabilidade

Pela técnica da gota séssil em um goniômetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada, foi medida a molhabilidade dos filmes LbL de gPBAT, gPBAT(PPY/NTC)₂₀, gPBAT(PEI/NTC)₂₀ e gPBAT(PVS/PPY)₂₀. Resumidamente, o processo consiste em depositar três gotas de líquido em diferentes pontos da superfície, cada uma resultando em 10 medidas de ângulo de contato. Os resultados corresponderam a uma média de 30 medições.

4.7 Metodologias eletroquímicas.

A medida amperométrica foi realizada em uma célula eletroquímica, composta por três eletrodos: eletrodo de referência (ER) calomelano saturado (ECS) Hg/Hg₂Cl₂/KCl_(sat), contra eletrodo (CE) eletrodo de platina com área de 1 cm² e, o eletrodo de trabalho (ET) sendo o filme gPBAT modificado, sob agitação o potencial de trabalho foi de -0,2V. (MOTA, 2017). Os filmes foram caracterizados por VC e EIS (faixa de frequência de 1x10⁵ Hz a 0,1 Hz e 50 mV de amplitude) utilizando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 Metrohm (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), com o software Metrohm Autolab NOVA, acoplado a uma célula eletroquímica de três eletrodos com compartimento único de 10 mL. A análise eletroquímica foi feita na presença de 5,0 × 10⁻³ M de Fe(CN)₆ e 0,1 M de KCl por voltametria cíclica. , VC foi usada em uma faixa de potencial de -0.2V a +0.6V com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A faixa de frequência para a EIS foi de 0,1 Hz a 1 × 10⁵ Hz. Todas as medidas foram realizadas em 5,0 × 10⁻³ M K₃ [Fe(CN)₆] com meio contendo KCl 0,1 M como eletrólito de suporte.

4.8 Desempenho Eletroanalítico para Detecção de Paraquat

A detecção de paraquat foi realizada pela técnica eletroquímica DPV e foram utilizados os mesmos parâmetros das caracterizações eletroquímicas, variando a concentração de 0,1 a 2,1 μM para a obtenção da curva analítica. Além disso, foi realizado o estudo de pH, reprodutibilidade, repetibilidade, estabilidade e seletividade do sensor.

CAPÍTULO 4

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com relação às caracterizações dos materiais utilizados, o comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados e as conclusões.

5 RESULTADOS

5.1 Estudo de Arquitetura e Bicamadas

Com a finalidade de realizar um estudo com diferentes combinações dos polieletrólitos e descobrir qual seria a melhor arquitetura para a aplicação no sensor, isto é, a combinação de materiais que apresenta uma melhor resposta eletroquímica, foi montado um esquema para a construção de três diferentes arquiteturas. As diferentes composições dos filmes estão descritas na Tabela 1. O estudo de arquiteturas foi realizado utilizando 5 bicamadas ($n=5$).

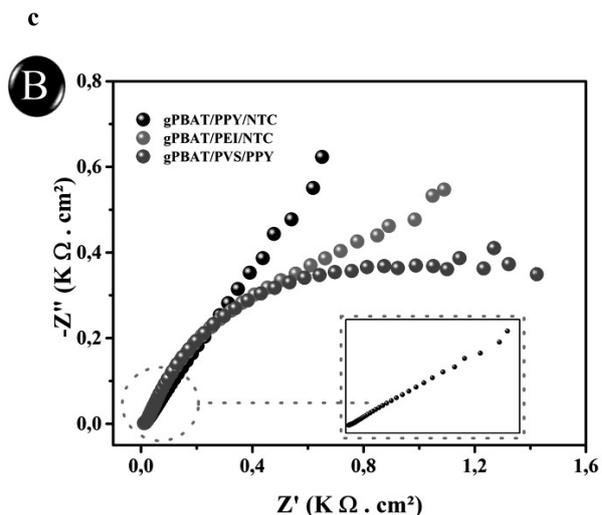
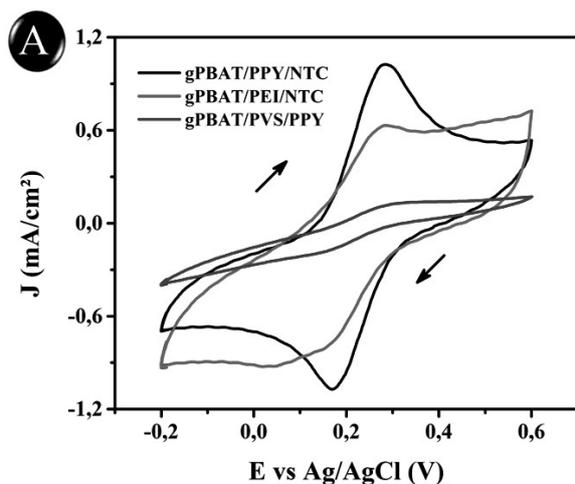
Tabela 1 — Condições de fabricação dos filmes nas *arquiteturas 1, 2 e 3, com 5 bicamadas*.

ARQ 1 gPBAT(PPY/NTC)	PPY (5 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)	NTC (5 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)
ARQ 2 gPBAT(PEI/NTC)	PEI (3 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)	NTC (5 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)
ARQ 3 gPBAT(PVS/PPY)	PVS (3 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)	PPY (5 min.)	Solução de lavagem HCl pH 3,0 (30 segundos)

Fonte: Autora.

A partir da arquitetura 1 obteve-se um eletrodo constituído pelo sensor flexível gPBAT com deposição de filme LbL de PPY e NTC [gPBAT(PPY/NTC)₅], enquanto para a arquitetura 2 a deposição foi de PEI e NTC [gPBAT(PEI/NTC)₅], e por fim, a arquitetura 3 com deposição de PVS e PPY [gPBAT(PVS/PPY)₅]. Utilizou-se a técnica de VC e EIS para analisar o comportamento eletroquímico dos eletrodos.

A *Figura 7* ilustra os resultados das análises eletroquímica, VC e EIS, que compara os três diferentes sensores modificados com filmes LbL com 5 bicamadas.

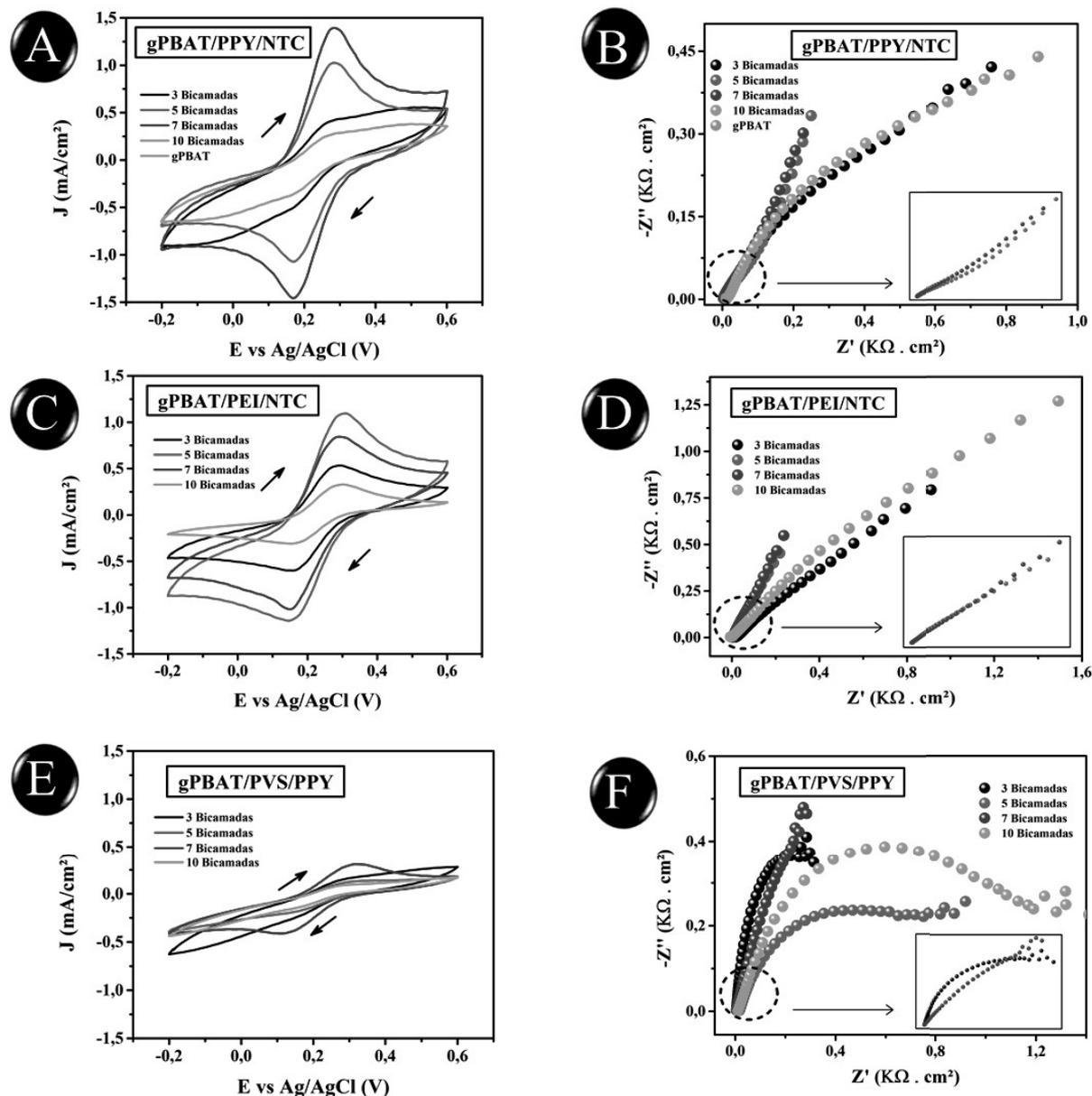


*Condições: VC foi usada em uma faixa de potencial de $-0.2V$ a $+0.6V$ com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A faixa de frequência para a EIS foi de $0,1 \text{ Hz}$ a $1 \times 10^5 \text{ Hz}$. Todas as medidas foram realizadas em $5,0 \times 10^{-3} \text{ M K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com meio contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ como eletrólito de suporte.

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 7A, fica evidenciado que a curva em preto, que corresponde à arquitetura 1 [gPBAT(PPY/NTC)₅], apresenta uma melhor resposta eletroquímica, maior valor de corrente e maior condutividade, quando comparada com os resultados obtidos nas outras duas arquiteturas. Isso comprova que a arquitetura com o PPY e NTC é a mais indicada para ser utilizada como sensor. Além desse estudo, o efeito do número de bicamadas na condutividade e corrente também foi investigado e os resultados estão apresentados na figura 8.

Figura 8: Estudo do número de camadas para as arquiteturas 1, 2 e 3 com 3, 5, 7 e 10 bicamadas (A) VC da arq 1 (B) EIS da arq 1; (C) VC da arq 2; (D) EIS da arq 2; (E) VC da arq 3; (F) EIS da arq 3.



*Condições: CV foi usada em uma faixa de potencial de $-0.2V$ a $+0.6V$ com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A faixa de frequência para a EIS foi de 0.1 Hz a $1 \times 10^5\text{ Hz}$. Todas as medidas foram realizadas em $5.0 \times 10^{-3}\text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com meio contendo $\text{KCl } 0,1\text{ M}$ como eletrólito de suporte.

Fonte: Autoria própria

Os gráficos obtidos pelo software Metrohm Autolab NOVA geraram os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}), sendo estes: $0,93 \pm 0,04$ (Figura 8B), $1,31 \pm 0,06$ (Figura 8D), and $1,52 \pm 0,05$ (Figure 8F) ($\text{K}\Omega\text{ cm}^2$). Sendo assim, a arquitetura que apresentou menor R_{ct} (resistência de transferência de carga) e maior densidade de corrente foi a Arquitetura 1 [gPBAT(PPY/NTC)₇], o que indica uma melhora significativa e uma resposta redox bem definida comparada às outras arquiteturas estudadas, ou seja, a taxa de transferência de elétrons na Arquitetura 1 [gPBAT(PPY/NTC)₇] teve uma melhora

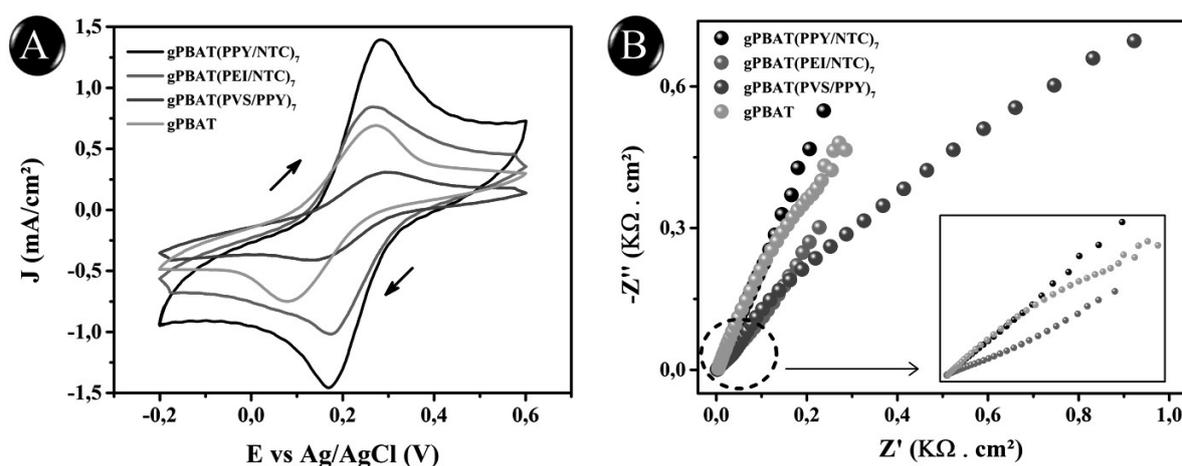
significativa. Esse comportamento pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre o PPY e o NTC funcionalizado, o que facilita o processo oxidativo entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica (AMARO et al, 2023).

Ao observar os resultados para o estudo de bicamadas é possível fazer uma análise para as demais arquiteturas. A partir da figura 8A pode-se perceber que a arquitetura 1 [gPBAT(PPY/NTC)]₇ (curva azul) apresentou maior densidade de corrente. Sendo os valores de densidade iguais a: $1,41 \pm 7,07 \times 10^{-2}$ mA/cm² para 7 bicamadas, $0,42 \times 10^{-4} \pm 3,25 \times 10^{-2}$ mA/cm² para 3 bicamadas, $1,03 \pm 5,65 \times 10^{-2}$ mA/cm² para 5 bicamadas, e $0,28 \pm 3,60 \times 10^{-2}$ mA/cm² para 10 bicamadas. Quanto aos valores de Rct no estudo de bicamadas da arquitetura 1, obteve-se: $0,16 \pm 0,02$, $0,79 \pm 0,05$, $0,25 \pm 0,03$, e $0,88 \pm 0,05$ (KΩ cm²) para 7, 3, 5 e 10 bicamadas, respectivamente. Esses valores indicam que o eletrodo [gPBAT(PPY/NTC)]₇ teve o melhor desempenho, apresentando maior densidade de corrente e menor Rct. Sendo assim, a arquitetura gPBAT(PPY/NTC)₇ foi escolhida para fazer o sensor.

5.1.1 Comportamento eletroquímico

Como discutido anteriormente, o filme gPBAT(PPY/NTC)₇ foi o que apresentou melhor resposta eletroquímica, ou seja, após as análises de VC e EIS esse filme resultou em uma maior densidade de corrente e menor valor de Rct. Por esse motivo, ele foi escolhido para efeitos de comparação tanto para as outras arquiteturas quanto para o próprio eletrodo gPBAT puro. Os resultados estão ilustrados na figura 9.

Figura 9: Estudo das 3 arquiteturas com 7 bicamadas (A) VC comparando as 3 arquiteturas; (B) EIS comparando as 3 arquiteturas.



*Condições: CV foi usada em uma faixa de potencial de -0.2V a +0.6V com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A faixa de frequência para a EIS foi de 0,1 Hz a 1×10^5 Hz. Todas as medidas foram realizadas em $5,0 \times 10^{-3} \text{ M K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com meio contendo KCl 0,1 M como eletrólito de suporte.

Fonte: Autoria própria.

Usando a equação de Randles–Sevcik (Equação (1)), foi possível obter parâmetros como a área eletroativa (A) (cm^2), a resistência de transferência de carga (R_{ct}) e a constante de transferência de elétrons (k^0). A tabela 3 indica os resultados obtidos.

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot C$$

Tabela 3 — Parâmetros eletroquímicos obtidos para eletrodos LbL e gPBAT (puro) em CV e EIS medidas. As áreas geométricas foram de $0,25 \text{ cm}^2$ para todos os eletrodos.

Parâmetros				
Eletrodo	J (mA/ cm^2)	R_{ct} ($\text{K}\Omega \text{ cm}^2$)	A (cm^2)	k^0 (cm s^{-1})
gPBAT(PPY/NTC) ₇	$1,41 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,02$	0,84	$3,96 \times 10^{-4}$
gPBAT(PEI/NTC) ₇	$0,84 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$	0,70	$3,60 \times 10^{-4}$
gPBAT(PVS/PPY) ₇	$0,31 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,08$	0,36	$2,16 \times 10^{-4}$
gPBAT (puro)	$0,69 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,05$	0,52	$3,38 \times 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria

Conforme descrito na Tabela 3, a área eletroativa correspondente do filme gPBAT(PPY/NTC) mostrou um aumento de 30% em relação ao gPBAT não modificado. Além disso, a área eletroquimicamente ativa do gPBAT(PPY/NTC)₇ o filme LbL apresentou um aumento de quase três vezes sua área geométrica ($0,25 \text{ cm}^2$). Com todos esses dados, é possível então determinar a constante de transferência de elétrons (k^0) por meio da equação 2.

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 A C R_{ct}} \quad (\text{equação 2})$$

Sendo:

k^0 = constante de transferência de elétrons;

R= constante molar dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T= temperatura termodinâmica (298 K);

F= constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)

A= área eletroativa do eletrodo (tabela 3);

C= concentração de eletroativo em espécie $5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$;

R_{ct}= resistência de transferência de carga ($\text{K}\Omega \text{ cm}^2$)

Como esperado, a constante de transferência de elétrons k^0 obtida para o eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇ foi significativamente maior do que os outros eletrodos modificados e o eletrodo não modificado, indicando que a atividade eletroquímica foi maior para o filme LbL gPBAT(PPY/NTC)₇. A arquitetura do gPBAT(PPY/NTC)₇, que apresentou a melhores resultados eletroquímicos, foi escolhido para a detecção eletroanalítica de pesticidas.

5.2 Caracterização física

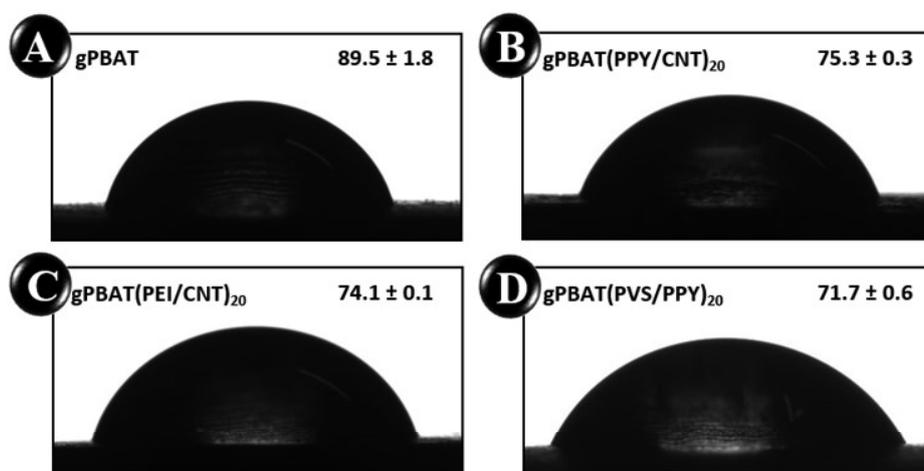
5.2.1 Molhabilidade

O estudo de molhabilidade foi realizado para comparar o comportamento do gPBAT e eletrodo gPBAT modificado com três arquiteturas diferentes gPBAT(PPY/NTC)₂₀, gPBAT(PEI/NTC)₂₀ e gPBAT(PVS/PPY)₂₀. Ou seja, 20 bicamadas foram usadas para aumentar a espessura dos filmes e obter resultados explicativos dos filmes nanoestruturados nas análises. A Figura 10A mostra a imagem da gota de água na superfície do eletrodo gPBAT, com o ângulo de contato medido de $89,5^\circ \pm 1,8^\circ$. Para gPBAT(PPY/NTC)₂₀ (Figura 10B), o ângulo medido foi de $75,3^\circ \pm 0,3^\circ$, enquanto para gPBAT(PEI/NTC)₂₀ (Figura 10C) foi de $74,1^\circ \pm 0,1^\circ$, e finalmente, para o gPBAT(PVS/PPY)₂₀ (Figura 10D), foi de $71,7^\circ \pm 0,6^\circ$.

Em diferentes arquiteturas, o revestimento do substrato gPBAT com LbL levou a uma redução na força coesiva, verificada pela diminuição do ângulo de contato do eletrodo e consequentemente, um caráter hidrofílico melhorado após a modificação usando o filme LbL. O filme gPBAT(PPY/NTC)₂₀ apresentou o menor valor de ângulo, com a maior variação no ângulo formado entre a gota e a superfície, que foi aproximadamente $17,8^\circ$ sobre gPBAT sem a modificação. Os valores de gPBAT(PEI/NTC)₂₀ e os filmes gPBAT(PVS/PPY)₂₀ LbL foram de aproximadamente $15,4^\circ$ e $14,2^\circ$, respectivamente. Essa diminuição na hidrofobicidade devido à montagem do filme LbL revela uma modificação efetiva da superfície do eletrodo através da construção do filme nanoestruturado. Estudo anterior revelou que a funcionalização de substratos poliméricos com filmes LbL diminui a hidrofobicidade do material, proporcionando uma melhor interação entre o eletrodo e o meio aquoso em que os analitos foram medidos (ARIGA, 2019). Nessa obra, o mesmo comportamento foi observado.

Com maior caráter hidrofílico, um ângulo de contato médio de aproximadamente $15,8^\circ$ foi observado para os eletrodos modificados, o que foi mais alto do que o de o eletrodo gPBAT não modificado. Assim, espera-se uma melhor resposta eletroquímica do sensor usando a arquitetura gPBAT(PPY/NTC)_n em comparação com gPBAT não modificado.

Figura 10: Análise do ângulo de contato: (A) gPBAT, (B) filme LbL gPBAT(PPY/NTC)₂₀, (C) filme LbL gPBAT(PEI/NTC)₂₀, e (D) filme LbL gPBAT(PVS/PPY)₂₀.



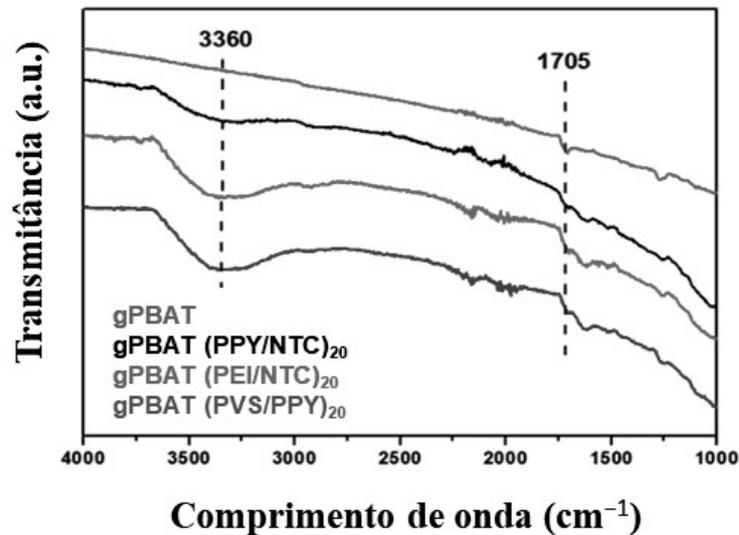
Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Caracterização por FTIR

A presença de grupos funcionais presentes na estrutura dos filmes LbL foi realizada por FTIR no modo ATR. Assim, foi possível observar as mudanças ocorridas no eletrodo gPBAT após o recobrimento com os três tipos de filme LbL nas arquiteturas (gPBAT(PPY/NTC)₂₀, gPBAT(PEI/NTC)₂₀ e gPBAT(PVS/PPY)₂₀) (Figura 9). Pela literatura, o gPBAT apresenta uma banda intensa na região de 1705 cm^{-1} atribuída ao C=O, éster carbonílico do gPBAT (MACIEL et al, 2022). Porém, com a incorporação do grafite na matriz polimérica, foi possível verificar que todas as bandas tiveram sua intensidade enfraquecida, inclusive a C=O. Apesar da inclusão de grafite, ainda estava presente um sinal que obscurece essas bandas. O mesmo resultado foi observado quando o gPBAT foi modificado com filme LbL nas três arquiteturas sendo possível observar o aparecimento de uma banda na região de 3360 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H do NTC funcionalizado, e ainda há a sobreposição de bandas N-H do pirrol (WEI et al, 2020). Este resultado é

esperado uma vez que todos os filmes foram crescidos e estruturados em meio aquoso sobre um substrato poroso. O aumento da presença de grupos hidroxila na superfície dos eletrodos modificados com as três arquiteturas de filme estudadas também corrobora o aumento do comportamento de molhabilidade. Para melhor resolução nas bandas dos espectros, esses filmes foram fabricados com 20 bicamadas.

Figura 11: Espectros FTIR no eletrodo gPBAT após o revestimento com os três tipos de filmes LbL.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Potencial Zeta dos filmes nanoestruturados

As três arquiteturas foram submetidas à análise do Potencial Zeta em pH 7 e os valores obtidos estão descritos na Tabela 2. Os resultados indicam que o potencial zeta negativo foi em ordem crescente para os filmes gPBAT (PPY/NTC)₇, gPBAT (PEI/NTC)₇ e gPBAT (PVS/PPY)₇, o que indica que a presença de NTC nos filmes contribui para esse valor negativo, uma vez que o NTC foi funcionalizado com grupos OH.

Tabela 2 — Potencial Zeta dos filmes LbL em pH 7.

Filme	ζ -Potential (mV)
ARQ 1 gPBAT(PPY/NTC) ₇	-65.19
ARQ 2 gPBAT(PEI/NTC) ₇	-65.14
ARQ 3 gPBAT(PVS/PPY) ₇	-50.52

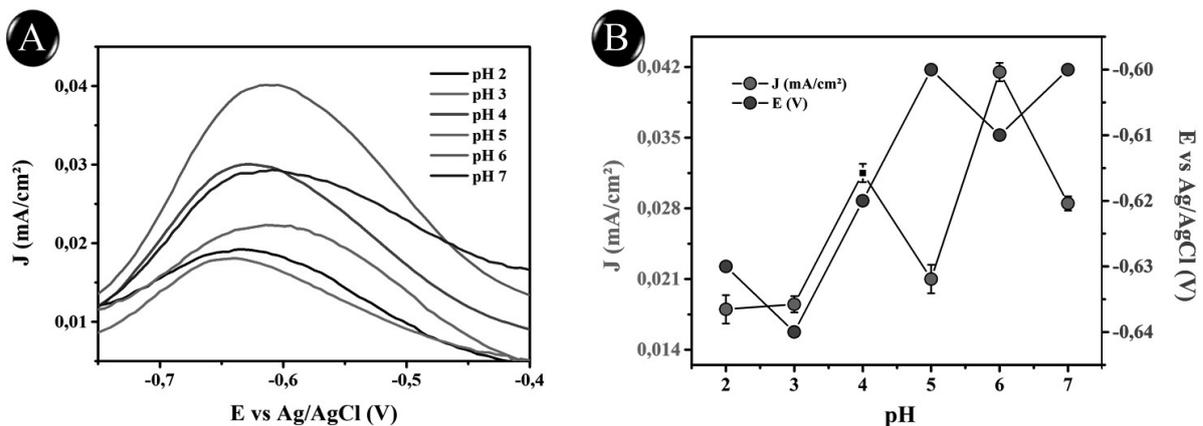
Fonte: Autoria própria.

5.4 Desempenho eletroanalítico para detecção de PQ

5.4.1 Estudo de pH

Estudos eletroquímicos preliminares, usando DPV, indicaram que os melhores resultados para a quantificação de paraquat (PQ) foram obtidos com o eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇, usado como eletrodo de trabalho. Sendo assim, realizou-se um estudo de pH como o PQ utilizando medições de DPV em uma solução tamponada de fosfato (PBS), com variações de pH entre 2,0 e 7,0 com o melhor eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇. Os resultados estão ilustrados na *figura 12*.

Figura 12: (A) Curvas de DPV para o PQ em 0,50 μ M em solução PBS 0,1 M, pH (2.0 - 7.0), usando o eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇. (B) Efeito do valor de pH na densidade de corrente e nos picos anódicos para o PQ.



*Condições: DPV com velocidade de varredura em 50 mV s⁻¹ e faixa de potencial entre -0,75 e 0,40 V.

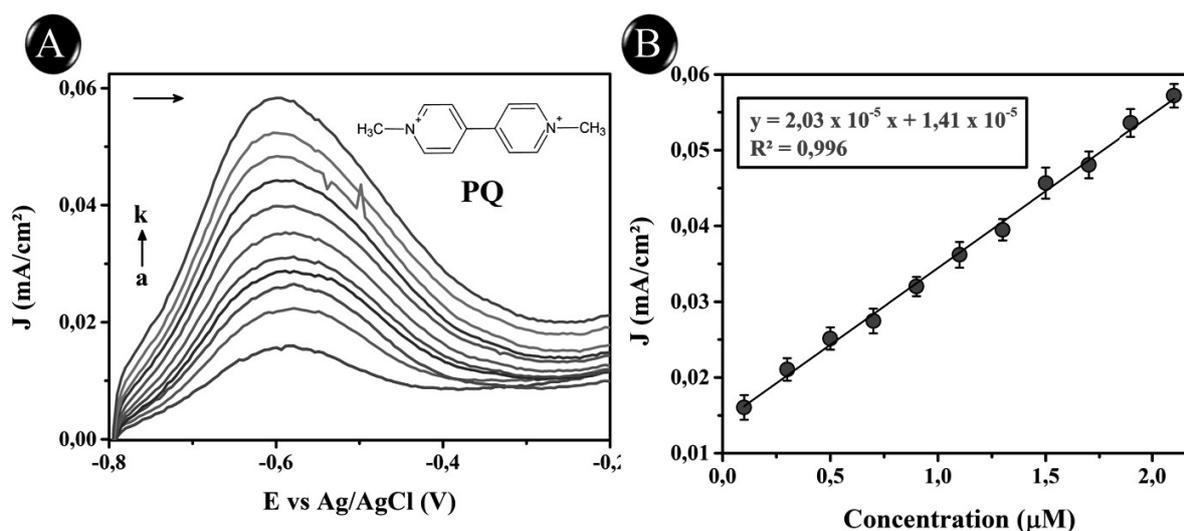
Fonte: Autoria própria.

É possível observar na *figura 12A* que entre os diferentes valores de pH, o pH 6 aumentou o valor da corrente (J) na detecção eletroquímica do PQ. Analisando os resultados obtidos por DPV, com o eletrodo gPBAT(PPY/NTC)_7 , observou-se que para todos os valores de pH, o pico de redução do PQ foi em torno de $-0,60$. A *Figura 12B* ilustra que a solução tampão em pH 6 foi a melhor no desempenho do sensor na detecção de PQ, pois apresentou a maior densidade de corrente, indicando que os prótons estavam diretamente envolvidos no processo redox eletroquímico (AMARO et al, 2023). Assim, a solução tampão em pH 6 foi escolhida para análises posteriores como a solução eletrolítica.

5.4.2 Determinação de PQ no sensor modificado gPBAT(PPY/NTC)_7 usando DPV

A quantificação do herbicida PQ foi realizada pela obtenção de curvas DPV, em triplicata, em uma faixa de concentração de $0,1$ a $2,1 \mu\text{M}$ em PBS pH 6, utilizando gPBAT(PPY/NTC)_7 como eletrodo de trabalho (*Figura 13*). A curva de calibração também foi obtida, conforme apresentado na *figura 12B*. Na *Figura 13A* é possível verificar o pico de oxidação do PQ em $-0,6\text{V}$ e o aumento do valor da corrente em função do aumento da concentração de PQ. A *Figura 13B* ilustra a curva de calibração para o PQ e a corrente aumentou linearmente com a concentração do analito (*Figura 13A*).

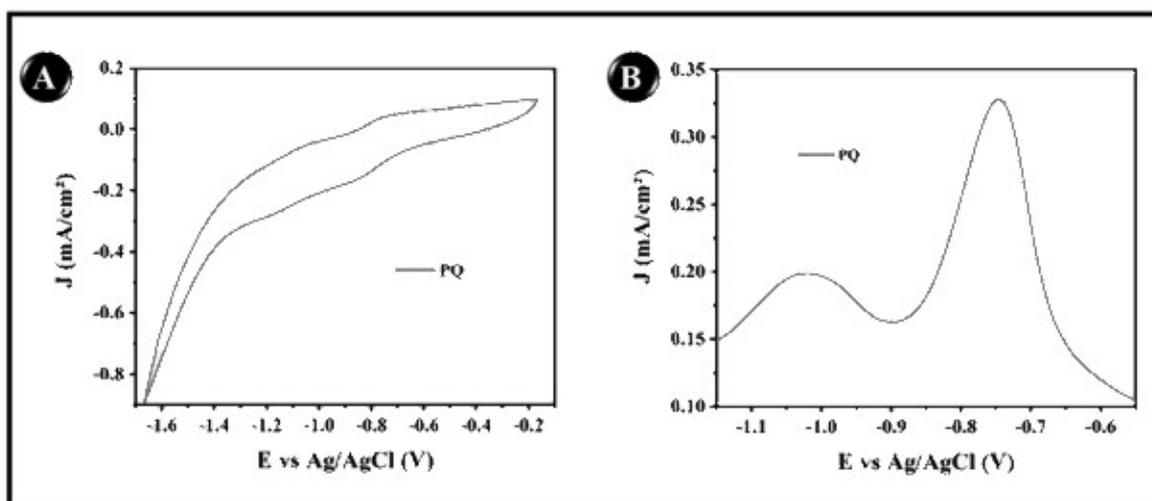
Figura 13. (A) Resposta eletroquímica para detecção de PQ obtida por curvas DPV em PBS $0,1 \text{ mM}$ ($\text{pH} = 6,0$) usando sensor eletroquímico gPBAT(PPY/NTC)_7 com uma concentração variando de $0,1$ a $2,1 \mu\text{M}$ (B) Curva analítica obtida por DPV para detecção de PQ.



Fonte: Autoria própria.

O valor da corrente aumentou linearmente com a concentração de PQ de 0,1 a 2,1 μM , mostrando uma correlação linear de $R^2 = 0,996$ e uma sensibilidade de $2,05 \times 10^{-5} \pm 3,90 \times 10^{-7}$ (A cm^{-2}) (M) $^{-1}$. A molécula de PQ tem uma reação eletroquímica em duas transferências sucessivas de um elétron, uma delas a -0,60 V e a outra a -1,0 V, como pode ser observado na análise de CV e DPV (*Figura 14*).

Figura 14: Resposta eletroquímica para o sensor PQ obtida em solução de PBS 0,1 M, pH 6,0 (A) CV e (B) DPV.



*Condições CV: faixa de potencial de -1,7 V a -0,16 V com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} ; Condições DPV: velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , amplitude 0,08 e faixa de potencial -1,2 V a -0,5 V.

Fonte: Autoria própria.

Esse comportamento também foi verificado por outros autores (DEDZO et al, 2012; YE et al, 2012; GARCIA et al, 2013) na literatura. Portanto, neste trabalho, apenas a reação em potencial de -0,6 V foi considerada. O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com o método de Miller e Miller (1988). Os valores de LD e QL foram 0,73 μM e 2,43 μM , respectivamente, o que permitiu a utilização do eletrodo gPBAT(PPY/NTC)_7 para a detecção de PQ em baixas concentrações. Além disso, o desempenho analítico deste sensor PQ foi comparado com outros sensores eletroquímicos existentes na literatura, apresentados na *Tabela 4*.

Tabela 4 — Comparação do desempenho de outros sensores com eletrodo proposto neste trabalho.

Eletrodo de trabalho	Amostra	Faixa linear	LOD	Referência
AuNPs/DNA/GE	PQ	5 - 1000	1,3	RIBEIRO et al, 2010
GPE/Ppy MICP	PQ	5 - 50	0,22	SAYYAHMANESH et al, 2016
Micro-Cu ₂ O/PVP-GNs/GC-R DE	PQ	1 - 200	0,26	YE et al, 2012
gPBAT/AuNP	PQ	100-2000	1,31	MACIEL et al, 2022
gPBAT(PPY/NTC) ₇	PQ	0,1 - 2,1	0,73	Este trabalho

Fonte: Autoria própria.

5.4.3 Análise da Amostra Real

O sensor gPBAT(PPY/NTC)₇ foi avaliado usando a metodologia de adição-recuperação, com base na qual quantidades conhecidas de PQ foram adicionadas à amostras de água da torneira. As medições foram realizadas através da análise DPV em condições otimizadas. A Tabela 5 apresenta os valores reais de concentração, as concentrações encontradas e os valores de recuperação obtidos para as amostras de água da torneira. As recuperações de PQ para o sensor gPBAT(PPY/CTN)₇ variou de 99,4% a 109,2%. Esses resultados indicam que o sensor proposto apresenta boa sensibilidade para aplicações de amostras reais e análises de rotina deste herbicida tóxico.

Tabela 5 — Determinação de PQ em amostras artificiais de água de torneira.

Amostra	Adição (mM)	Encontrada (mM)	Recuperação (%)
PQ	0,50	0,55	109,2
	1,00	1,03	103,4
	1,70	1,69	99,4

Fonte: Autoria própria.

5.4.4 Reprodutibilidade, Repetibilidade, Estabilidade e Seletividade

O estudo de reprodutibilidade (*intraday*) do eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇ foi obtido com dez eletrodos diferentes, utilizando PQ na concentração de 0,5 μM em PBS 0,1 M, com uma velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, resultando em um desvio padrão relativo (RSD) igual a 0,16%. Para o teste de repetibilidade, o sensor foi utilizado por seis dias (*interday*), resultando em um RSD = 1,76%, revelando que a sensibilidade apresentou perda mínima. O estudo de estabilidade do sensor foi realizado a partir de um eletrodo gPBAT(PPY/NTC)₇ usado para detectar PQ e posteriormente armazenado em um recipiente à temperatura ambiente por dez dias.

Após este processo, o sensor foi submetido ao mesmo tipo de detecção e às mesmas condições que o usado anteriormente. Após isso, foi possível verificar que o pico do sinal de corrente diminuiu apenas 9,2% em relação ao pico inicial de PQ. Portanto, o comportamento eletroquímico do eletrodo apresentou boa estabilidade e nenhuma mudança na densidade de corrente (J). Algumas possíveis espécies interferentes foram estudadas usando medições de DPV, para verificar a seletividade do sensor funcionalizado na determinação de PQ.

Uma concentração de 0,5 μM de PQ em PBS a pH 6,0 foi usado para cada um dos seguintes compostos na concentração de 0,5 μM : hidroquinona, metil paration e carbofurano (BULEANDRA et al, 2014; SÁ et al, 2020; DELLA FELLE et al, 2018; TAN et al, 2015. No entanto, os resultados mostraram que os compostos analisados não interferiram na detecção da molécula PQ, com um desvio de sinal de $\pm 5\%$. Assim, o eletrodo gPBAT funcionalizado com (PPY/NTC)₇ mostrou boa seletividade para detecção de PQ sem interferência de comumente coexistentes substâncias. Além disso, o eletrodo fabricado neste trabalho pode

ser utilizado em outras matrizes, desde que um estudo possa analisar seu comportamento em relação à mudança de pH, eletrólitos, temperatura, etc.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi proposto modificar a superfície dos eletrodos gPBAT usando a técnica LbL. O eletrodo modificado foi usado para a detecção de PQ usando a técnica eletroquímica DPV. A faixa de concentração para detecção foi de 0,1 - 2,0 μM , que apresentou limite de detecção de 0.73 μM e R^2 equivalente a 0,996. A modificação do gPBAT com filme LbL (PPY/NTC)₇ permitiu obter um sensor com excelente sensibilidade, seletividade e estabilidade. Além disso, este eletrodo possui um processo de fabricação simples e fácil, e com pequenas quantidades de materiais para modificação de superfície. Portanto, o sensor gPBAT (PPY/NTC)₇ é promissor para aplicação na detecção do herbicida tóxico para os animais e humanos: o paraquat.

7 TRABALHOS PRODUZIDOS

Artigos Publicados

AMARO, S. F.; MACIEL, C. C.; RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; FRÉ, L. V. B. V.; BARROS, A.; FERREIRA, M. Investigation of the Synergistic Effect of Layer-by-Layer Films of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on a Flexible Electrochemical Device for Paraquat Sensing. **Chemosensors** 2023, 11, 420. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11080420>.

8 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, G. L. de; SCHMITT, G. C.; BAIRROS, A. V., EMANUELLI, T.; GARCIA, S. C. Os riscos e danos nas intoxicações por paraquat em animais domésticos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.5, p.1506-1512, set-out, 2007.

AMARO, S. F.; MACIEL, C. C.; RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; FRÉ, L. V. B. V.; BARROS, A.; FERREIRA, M. Investigation of the Synergistic Effect of Layer-by-Layer Films of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on a Flexible Electrochemical

Device for Paraquat Sensing. **Chemosensors** 2023, 11, 420. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11080420>.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0177_21_09_2017.pdf> Acesso em 25 abr. 2023.

ARIGA, K. et al. Atom/molecular nanoarchitectonics for devices and related applications. **Nano Today**, v. 28, p. 100762, 2019.

BELUOMINI, M. A. et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, n. September 2018, p. 343–366, 2019.

BLIEM, C. et al. **Enzyme Multilayers on Graphene-Based FETs for Biosensing Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. v. 609

BULEANDRA, M.; Rabinca, A.A.; MIHAILCIUC, C.; BALAN, A.; NICHITA, C.; STAMATIN, I.; CIUCU, A.A. **Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol**. *Sens. Actuators B Chem.* 2014, 203, 824–832.

CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Synthesis of polypyrrole with anionic surfactants targeting applications such as microwave absorbers. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.24, n3, p.351-359, 2014.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. de. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, Vol. 29, No. 4, 796-804, 2006.

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, Caracterização e Estudo da Estabilidade de Nanopartículas Metálicas Estabilizadas com Polieletrólitos e Tióis**. São Carlos, Instituto de Química de São Carlos - USP, 2010. Dissertação de Mestrado, 86 p.

CHAU, C-F.; WU, S-H.; YEN, G-C. The development of regulations for food nanotechnology. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 5, p. 269-280, 2007.

DA SILVA, J. L. et al. Non-enzymatic lactose molecularly imprinted sensor based on disposable graphite paper electrode. **ANALYTICA CHIMICA ACTA**, v. 1143, p. 53–64, jan. 2021.

DE ARAUJO ANDREOTTI, I. A. et al. Disposable and flexible electrochemical sensor made by recyclable material and low cost conductive ink. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, n. March, p. 109–116, 2019.

DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

DELLA PELLE, F.; ANGELINI, C.; SERGI, M.; DEL CARLO, M.; PEPE, A.; COMPAGNONE, D. Nano carbon black-based screen printed sensor for carbofuran, isoprocab, carbaryl and fenobucarb detection: Application to grain samples. **Talanta** 2018, 186, 389–396.

FERREIRA, A. M. et al. Multilayer nanoscale functionalization to treat disorders and enhance regeneration of bone tissue. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 19, p. 22–38, 2019.

GARCIA, L.L.C., FIGUEIREDO-FILHO, L.C.S.; OLIVEIRA, G.G.; FATIBELLO-FILHO, O.; BANKS, C.E. Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film, **Sensors Actuators, B Chem.** 181 (2013) 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.091>.

GENÇDAĞ ŞENSOY, K.; MUTI, M.; KARAGÖZLER, A. E. Highly selective molecularly imprinting polymer-based sensor for the electrochemical determination of metoxuron. **Microchemical Journal**, v. 158, n. February, p. 105178, 2020.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of colloid and interface science**, v. 21, n. 6, p. 569–594, 1966.

JANG, D. et al. Design of a highly flexible and sensitive multi-functional polymeric sensor incorporating CNTs and carbonyl iron powder. **Composites Science and Technology**, v. 207, n. January, p. 108725, 2021.

KENNE DEDZO, G.; PÉGUAY NANSEU-NJIKI, C.; NGAMENI, E. Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat, **Talanta**. 99 (2012) 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.013>.

KHURANA, V. et al. Multifunctional graphitic tracks on flexible polymer sheet as strain, acoustic vibration and human motion sensor. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 146, p. 9–14, 2019.

KLUNDER, K. J. et al. Patternable Solvent-Processed Thermoplastic Graphite Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 36, p. 12623–12631, 2017.

LIMA, L.F. de; DAIKUZONO, C.M.; MIYAZAKI, C.M.; PEREIRA, E.A.; FERREIRA, M. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards synergistic effect on methylparaben electrochemical detection, **Appl. Surf. Sci.** 505 (2020) 144278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144278>.

MA, Q.; HAO, B.; MA, P. C. Flexible sensor based on polymer nanocomposites reinforced by carbon nanotube foam derivated from cotton. **Composites Science and Technology**, v. 192, n. December 2019, p. 108103, 2020.

MACIEL, C.C.; FREITAS, A.; MEDRADES, J.; FERREIRA, M. Simultaneous Determination of Catechol and Paraquat Using a Flexible Electrode of PBAT and Graphite Modified with Gold Nanoparticles and Copper Phthalocyanine (g-PBAT/AuNP/CuTsPc) LbL Film, **J. Electrochem. Soc.** 169 (2022) 27505.

MACIEL, C.C.; LIMA, L.F.; FERREIRA, A.L.; ARAÚJO, W.R.; FERREIRA, M. Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. **Sens. Actuators Rep.** 2022, 4, 100091.

MAHMOUDPOUR, M. et al. Nanomaterial-based molecularly imprinted polymers for pesticides detection: Recent trends and future prospects. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 129, p. 115943, 2020.

MARSILIA, M.; SUSMEL, S. Free-standing Plastic electrodes: Formulation, electrochemical characterization and application to dopamine detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 1087–1096, 2018.

MARTINS, T. **Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas**. Semina: Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina, v. 34, n. 2, p. 175-186, jul./dez. 2013.

MASSUMI, S. et al. Highly sensitive and selective sensor based on molecularly imprinted polymer for voltammetric determination of Nevirapine in biological samples. **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 876, nov. 2020.

MERCANTE, L. A. et al. Electronic Tongue Based on Nanostructured Hybrid Films of Gold Nanoparticles and Phthalocyanines for Milk Analysis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–7, 2015.

MILLER, J.C.; MILLER, J.N.; Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part 1. **Statistics of Repeated Measurements**, 113 (1988) 1351–1356.

NETZER, L.; SAGIV, J. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 3, p. 674–676, 1983.

NOVIANA, E. et al. Thermoplastic Electrode Arrays in Electrochemical Paper-Based Analytical Devices. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 2431–2438, 2019.

OH, B.; GEORGE, P. Conductive polymers to modulate the post-stroke neural environment. **Brain Research Bulletin**, v. 148, n. February, p. 10–17, 2019.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.**, 2013, 5 (4), 516-537.

PANG, Y. et al. Conjugated polymer self-assembled with graphene: Synthesis and electrochemical 1-hydroxypyrene sensor. **Polymer**, v. 188, n. September 2019, p. 122139, 2020.

PIRES, I. C.; FREIRE, N. B.; FERNANDES, A. W.C; SOUZA R. F. S.; JÚNIOR, F. A. G. S.; OLIVEIRA, H. P.; COSTA, M. M. Influência do polipirrol e dos níveis de salinidade na formação de biofilme em *Aeromonas spp.* **Pesquisa Veterinária Brasileira**. 38(8):1528-1536, agosto 2018.

QUEIROZ, N. L. de. **Estudo eletroquímico e eletroanalítico da fluoresceína e dos antineoplásicos raltitrexato e procarbazina usando técnicas voltamétricas e biossensores de DNA**. 2017. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Química, Recife, BR-PE, 2017.

RIBEIRO, J.A.; CARREIRA, C.A., LEE, H.J.; SILVA, F.; MARTINS, A.; PEREIRA, C.M. Voltammetric determination of paraquat at DNA-gold nanoparticle composite electrodes, **Electrochim. Acta**. 55 (2010) 7892–7896.

ROMERO, M. et al. The role of polymers in analytical medical applications. A review. **Microchemical Journal**, v. 159, n. August, p. 105366, 2020.

SÁ, A.C.; BARBOSA, S.C.; RAYMUNDO-PEREIRA, P.A.; WILSON, D.; SHIMIZU, F.M.; RAPOSO, M.; OLIVEIRA, O.N. Flexible carbon electrodes for electrochemical detection of bisphenol-a, hydroquinone and catechol in water samples. **Chemosensors** 2020, 8, 103.

SANGRONIZ, A. et al. Blends of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with poly(hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties. **European Polymer Journal**, v. 105, n. May, p. 348–358, 2018.

SAYYAHMANESH, M.; ASGARI, S.; MEIBODI, A.S.E.; AHOOYI, T.M.; Voltammetric Determination of Paraquat Using Graphite Pencil Electrode Modified with Doped Polypyrrole, **Chem. Phys.** 1 (2016) 1–11.

SENSOY, K. G.; MUTI, M.; KARAGÖZLER, A. E. Highly selective molecularly imprinting polymer-based sensor for the electrochemical determination of metoxuron. **Microchemical Journal** 158 (2020) 105.

SERRA, A.; DOMINGOS, F.; PRATA, M. M. Intoxicação por Paraquat. **Acta médica portuguesa** 2003; 16: 25-32.

SILVA, J. S. et al. Layer-by-layer films based on carbon nanotubes and polyaniline for detecting 2-chlorophenol. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 9, p. 6586–6592, 2014.

SILVA, M.F.C.G. **Voltametria cíclica-Aplicações ao estudo de mecanismos de reacções induzidas por transferência electrónica. Técnicas experimentais.** Química .1998.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Química Nova**, Vol. 26, No. 5, 644-647, 2003.

SOUZA, L.L.; FORBICINI, C. A. L. G. O. Uso da voltametria cíclica e da espectroscopia de impedância eletroquímica na determinação da área superficial ativa de eletrodos modificados à base de carbono. **Eclética química**, v. 39, 49-67, 2014.

SOUZA, P.H.M. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das Fluorquinolonas.** 2011. 119f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, T. M. de. **Desenvolvimento de um biossensor eletroquímico baseado em nanotubos de carbono e nanopartículas de ouro para detecção de glicose.** 2017. 50 f. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba, 2017.

TAN, X.; HU, Q.; WU, J.; LI, X.; LI, P.; YU, H.; LI, X.; LEI, F. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer reduced graphene oxide and gold nanoparticles modified electrode for detection of carbofuran. **Sens. Actuators B Chem.** 2015, 220, 216–221.

TAHTAISLEYEN, S.; GORDUK, O.; SAHIN, Y. Electrochemical Determination of Tartrazine Using a Graphene/Poly(L-Phenylalanine) Modified Pencil Graphite Electrode. **Analytical Letters**, v. 0, n. 0, p. 1–21, 2020.

VIDAL, R. A. **Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas.** Porto Alegre: Palotti, 1997.

WEI, Z.; CAI, C.; HUANG, Y.; WANG, P.; SONG, J.; DENG, L.; FU, Y. Strong biodegradable cellulose materials with improved crystallinity via hydrogen bonding tailoring strategy for UV blocking and antioxidant activity. **Int. J. Biol. Macromol.** 2020, 164, 27–36.

YE, X.; GU, Y.; WANG, C.; Fabrication of the Cu 2O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat, **Sensors Actuators**, B Chem. 173 (2012) 530–539.

ZHANG, X. et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 89, p. 76–107, 2019.

ZHAO, L.; XIA, W.; ZHANG, P. Economical conductive graphite-filled polymer composites via adjustable segregated structures: Construction, low percolation threshold, and positive temperature coefficient effect. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, v. 138, n. 17, 2021.

ZIEGEL, E.R. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, **Technometrics**. 46 (2004) 498–499. <https://doi.org/10.1198/tech.2004.s248>.