

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

Cristiane Carla Maciel

"Desenvolvimento de um compósito polimérico de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e materiais a base de carbono para fabricação de substratos flexíveis e biodegradáveis para aplicação eletroquímica"

Sorocaba

2023

Cristiane Carla Maciel

"Desenvolvimento de um compósito polimérico de Poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e materiais a base de carbono para fabricação de substratos flexíveis e biodegradáveis para aplicação eletroquímica"

Tese apresentada como requisito à obtenção de título de Doutor ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a orientação da Profa. Dra. Marystela Ferreira.

Sorocaba

2023

M152d

Maciel, Cristiane Carla

Desenvolvimento de um compósito polimérico de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e materiais a base de carbono para fabricação de substratos flexíveis e biodegradáveis para aplicação eletroquímica / Cristiane Carla Maciel. -- Bauru, 2023
145 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru

Orientadora: Marystela Ferreira

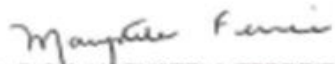
1. Polímeros. 2. Materiais Poliméricos. 3. Sensores Eletroquímicos.
I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CRISTIANE CARLA MACIEL, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de agosto do ano de 2023, às 14:30 horas, no(a) Centro de Ciências e Tecnologias para a sustentabilidade – Auditório CCTS, UFSCar-Sorocaba, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de CRISTIANE CARLA MACIEL, intitulada **Desenvolvimento de um compósito polimérico de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e materiais a base de carbono para fabricação de substratos flexíveis e biodegradáveis para aplicação eletroquímica.** A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof^{ra}. Dr^a. MARYSTELA FERREIRA (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de FísicoQuímica / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar/Sorocaba, Prof. Dr. FLAVIO MAKOTO SHIMIZU (Participação Presencial) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) / CNPEM, Prof. Dr. FABIO RUIZ SIMÕES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Ciências do Mar / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp/ Câmpus Baixada Santista, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR (Participação Presencial) do(a) Departamento de Física Aplicada / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia - Unesp/ Câmpus de Sorocaba. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


 Prof^{ra}. Dr^a. MARYSTELA FERREIRA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me proporcionado força, sabedoria, paciência, fé, perseverança e saúde para superar a cada dia os obstáculos e a mim mesma.

A minha mãe e a meu pai pelo o apoio e incentivo de todos os dias, não deixando nunca desanimar.

Ao meu esposo Romerito por ter me apoiado nos momentos difíceis e alegres que passamos juntos.

À minha professora Marystela Ferreira pela orientação deste trabalho.

Às agências de fomento Capes e Fapesp pelo apoio financeiro.

Ao laboratório LNNano pelas análises de XPS e MET.

E por fim, aos meus amigos Lucas, André, Amanda e Jéssica que estiveram do meu lado me ajudando em tudo que podiam, além dos momentos de descontração e aprendizagem.

Obrigada.

MACIEL, C. C. **Desenvolvimento de um compósito polimérico de Poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) e materiais a base de carbono para fabricação de substratos flexíveis e biodegradáveis para aplicação eletroquímica.** 2023. 145f. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2023.

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos sensores eletroquímicos fabricados a partir de materiais de carbono e polímero flexível. O material polimérico utilizado foi o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) como substrato que é um copoliéster biodegradável e biocompatível e possui excelentes estabilidade térmica e propriedades mecânicas. Primeiramente, o estudo foi realizado a partir da fabricação de um eletrodo a base de PBAT e grafite, o qual mostrou flexibilidade de 180° com resposta eletroquímica estável por 20 vezes, totalizando 200 ciclos de flexão. Sob condições otimizadas, o sensor g-PBAT flexível mostrou excelente atividade eletroquímica para detecção de hidroquinona (HQ) pelo método DPV (do inglês *Differential Pulse Voltammetry*), exibindo um comportamento linear na faixa de concentração de 0,1 a 1,4 mM, com um LD (limite de detecção) de 1,01 μM e LQ (limite de quantificação) 3,4 μM . Posteriormente, esse eletrodo foi submetido a modificação da superfície utilizado a técnica *Layer by Layer* (LbL) com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre (g-PBAT/AuNPs). Neste sistema foi realizada a determinação simultânea de catecol (CC) e paraquat (PQ) por DPV, onde apresentou sensibilidade e limite de detecção iguais a 0,151 $\mu\text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ e 1,36 μM para o CC e 0,148 $\mu\text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ e 1,31 μM para o PQ, respectivamente. O eletrodo g-PBAT/AuNPs exibiu boa precisão, seletividade e estabilidade. Em um segundo momento foi utilizado materiais de carbono em escala nano, os *carbon nitride dots* (CNDs), juntamente com o PBAT para fabricação de sensores eletroquímicos. O sensor foi utilizado para detectar simultaneamente cádmio (Cd^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) na presença de luz UVB na faixa de concentrações de 0,1 a 1,0 mM e apresentaram uma correlação linear de $R^2 = 0,988$ e sensibilidade de $(3,79 \pm 0,21) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cádmio e $R^2 = 0,975$ e sensibilidade de $(2,06 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cobre. Os valores LD e LQ obtidos para o cádmio foram $2,75 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $9,16 \times 10^{-6} \text{ M}$, e para o cobre foram $7,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $2,36 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente. Estes valores indicaram o sucesso do sensor PBAT/CNDs com estímulo da luz UVB para detectar os metais simultaneamente em baixas concentrações. No geral, o objetivo de produzir

materiais compósitos a partir da mistura de um material polimérico e materiais de carbono para fabricação de sensores eletroquímicos flexíveis foi alcançado com sucesso.

ABSTRACT

In this work, electrochemical sensors fabricated from carbon and flexible polymeric materials were developed. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) was used as substrate since this polymer is a biodegradable and biocompatible copolyester with good thermal stability and mechanical properties. Firstly, fabrication of a PBAT and graphite-based electrode was carried out, which showed adequate flexibility with stable electrochemical response of 180° for 20 times totaling 200 bending cycles. Under optimized conditions, the flexible g-PBAT sensor showed excellent electrochemical activity for the detection of hydroquinone (HQ) by the DPV (Differential Pulse Voltammetry) method, exhibiting a linear behavior in the concentration range from 0.1 to 1.4 mM, with an LD (limit of detection) of 1.01 μM and LQ (limit of quantification) of 3.4 μM . Subsequently, this electrode was subjected to surface modification using the LbL (Layer by Layer) technique with gold nanoparticles and copper phthalocyanine (g-PBAT/AuNPs). The simultaneous determination of catechol (CC) and paraquat (PQ) by DPV measurements, showed sensitivity and limit of detection equal to 0.151 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (M)⁻¹ and 1.36 μM for CC and 0.148 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (M)⁻¹ and 1.31 μM for PQ, respectively. The g-PBAT/AuNPs electrode exhibited good accuracy, selectivity and stability. In second step, nanoscale carbon materials, carbon nitrite dots (CNDs), were used in conjunction with PBAT to fabricate electrochemical sensors. The sensor was used to simultaneously detect cadmium (Cd^{2+}) and copper (Cu^{2+}) in the presence of UVB light in the concentration range of 0.1 to 1.0 mM. It showed a linear correlation of $R^2 = 0.988$ and sensitivity of $(3.79 \pm 0.21) \times 10^{-5}$ (mA cm^{-2}) (M)⁻¹ for cadmium and $R^2 = 0.975$ and sensitivity of $(2.06 \pm 0.14) \times 10^{-5}$ (mA cm^{-2}) (M)⁻¹ for copper. The LD and LQ values obtained for cadmium were 2.75×10^{-6} M and 9.16×10^{-6} M, and for copper were 7.09×10^{-6} M and 2.36×10^{-5} M, respectively. These values indicated the success of the UVB-stimulated PBAT/CNDs sensor to detect the pollutants metals simultaneously at low concentrations. Overall, the objective of producing composite materials from the blend of a polymeric material and carbon materials for fabricating flexible electrochemical sensors was successfully achieved.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CC – Catecol

CNDs – (do inglês, *Carbon Nitrite Dots*)

DPV – (do inglês, *Differential Pulse Voltammetry*)

XRD – (do inglês, *X-ray diffraction*)

EIS – (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

eV – elétron - volts

FTIR – (do inglês, *Fourier Transform Infrared*)

HOMO - Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado

ITO – (do inglês, *Indium Tin Oxide*, substrato de vidro com filme fino de óxido de estanho dopado com índio)

jpa – densidade de corrente de pico anódico

jpc – densidade de corrente de pico catódico

LbL – (do inglês, *Layer-by-Layer*, filmes automontados)

LUMO - Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

SEM – (do inglês, *Scanning Electronic Microscopy*)

PAH – poli(cloridrato de alilamina)

PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

PQ – Paraquat

R_{CT} – (do inglês *Charge transfer resistance*)

RSD – (do inglês *Relative Standard Deviation*)

SWV – (do inglês, *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*)

UVB - Ultravioleta B

UV-vis – (do inglês, *Ultraviolet-visible spectroscopy*)

CV – (do inglês *Cyclic voltammetry*)

XPS – (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

λ – comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da unidade estrutural do polímero PBAT.....	25
Figura 2: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (A) diamante, (B) grafite, (C) lonsdaleíta, (D) C60, (E) C540 (F) C70, (G) carbono amorfo, e (H) nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).	26
Figura 3: Estrutura do <i>carbon nitride dots (CNDs)</i>	29
Figura 4: Ilustração do processo de formação de uma bicamada pela técnica LbL.	31
Figura 5: Representação de célula eletroquímica.....	33
Figura 6: Representação esquemática da fabricação de composto PBAT:grafite através do processo assistido por solventes. (A) dissolução do PBAT em clorofórmio sob agitação; (B) adição de grafite e agitação em um sonificador para formar uma mistura homogênea; (C) mistura é despejada na placa de petri para evaporar o solvente; (D) remoção do substrato flexível e condutivo após completa evaporação do solvente; (E) compressão do material para compactação das partículas de grafite e (F) substrato termoplástico final para modelar os eletrodos.	44
Figura 7: Esquema da câmara de fotodegradação feita em laboratório.	47
Figura 8: Estudos de otimização dos principais parâmetros de fabricação do compósito flexível de grafite:PBAT por técnicas CV e EIS; (A-B) estudo de proporção de massa realizado para (■) 50:50, (■) 60:40, (■) 70:30 e (■) 80:20 (m/m; grafite:PBAT); (C-D) temperatura de evaporação do solvente a (■) 25 °C, (■) 40 °C, (■) 60 °C e (■) 90 °C. (E-F) pressão aplicada sobre a superfície do substrato durante 10 min: (■) 0 ton, (■) 5 ton, e (■) 10 ton. Condições: A CV foi utilizada numa faixa de potencial de -0,3 V a +0,65 V com uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ ; EIS foi utilizada em uma faixa de frequências de 0,1 Hz a 1x10 ⁵ Hz. Todas as medições foram efetuadas em KCl 0,1 M e 5,0 × 10 ⁻³ M de Fe(CN) ₆ ^{-3/-4}	49
Figura 9: Foto da gota utilizada para medir o ângulo de contato realizada em (A) PBAT e (B) substrato flexível g-PBAT.....	51
Figura 10: Micrografias do sensor g-PBAT com ampliação de 200x e 1000x.	52

Figura 11: Difratoograma de raios-X do eletrodo flexível g-PBAT (A) e do polímero PBAT (B).....	53
Figura 12: Espectroscopia Raman do eletrodo g-PBAT.	54
Figura 13: Teste de flexibilidade do eletrodo g-PBAT, flexionado manualmente representando 20 ciclos de flexão de aproximadamente 180°, utilizando a técnica de CV em meio de $5,0 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e 0,1 M KCl com faixa de potencial de -0,3 a +0,9V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (A). Espectroscopia FTIR do PBAT (linha preta), do g-PBAT 0h (linha rosa) e do g-PBAT irradiado por luz UVC durante 96h (linha azul) (B).....	56
Figura 14: Voltamogramas cíclicos em (A) e (B) gráficos de Nyquist para o estudo da comparação do comportamento eletroquímico entre os eletrodos comerciais mais comuns e o g-PBAT: (■) Screen-printed carbon Dropsens®, (■) ITO, (■) Ouro e (■) g-PBAT.	58
Figura 15: Estudo de pH por CV para HQ 0,75 mM numa solução PBS 0,1 M, pH (3,0-8,0), utilizando o sensor g-PBAT (A). Gráfico comparativo entre a densidade de corrente (j) e o potencial (E) versus pH (B). (Condições CV: velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} e intervalo de potencial de -0,3 V a 0,9 V).	60
Figura 16: Resposta eletroquímica para a detecção de HQ obtida por DPV em PBS 0,1 M (pH=7,0) utilizando o sensor eletroquímico g-PBAT com uma concentração de 0,1 a 1,4 mM (A). Curva de calibração obtida para a detecção de HQ, densidade de corrente versus concentração dos analitos (B). Reação de oxidação do HQ para gerar uma quinona (C).....	61
Figura 17: Estudos de reprodutibilidade com 10 diferentes sensores de g-PBAT. Condições: A CV foi medida em solução de KCl 0,1 M contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M de par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e com faixa de potencial entre -0,3 a 0,90 V.	62
Figura 18: Estudos de seletividade realizados por DPV para: CC, Paraquat, Cloreto de sódio, Ácido ascórbico, Carbonato de cálcio, Ácido úrico, 2-clorofenol e Hidroquinona a 0,6 mM de cada espécie interferente, utilizando as condições analíticas otimizadas. ...	63
Figura 19: Esquema para preparar a síntese de AuNP-PAH.....	67

Figura 20: Esquema do procedimento para modificar os eletrodos de g-PBAT com filmes LbL de AuNPs e CuTsPc) ₃ . (A); Representação da arquitetura idealizada do filme modificado por LbL (B).	68
Figura 21: Espectros de UV-vis para o sal de ouro (HAuCl ₄) e a para as nanopartículas estabilizadas com PAH (AuNPs-PAH) (A). Voltametria cíclica de AuNP-PAH depositada no sensor g-PBAT, em tampão fosfato pH 2 (B). (Condições: intervalo de potencial de -0,9 V a +1,0 V e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹).....	70
Figura 22: Voltamogramas cíclicos (A) e gráfico de Nyquist (B) das arquiteturas com e sem nanopartículas de ouro. Condições: CV foi usado em uma faixa de potencial de -0,2 V a +0,6 V com uma taxa de varredura de 50 mV s ⁻¹ ; EIS foi usado em uma faixa de frequência de 0,1 Hz a 1x10 ⁵ Hz. Todas as medições foram efetuadas em KCl 0,1 M e K ₃ [Fe (CN) ₆] 5,0 × 10 ⁻³ M.....	71
Figura 23: Voltamogramas cíclicos (A) e gráficos de Nyquist (B) para g-PBAT e g-PBAT(AuNPs-PAH/CuTsPc) _n com n = 3, 5 e 7 bicamadas e apenas g-PBAT. As medições foram efetuadas em solução de KCl 0,1 M contendo 5,0 × 10 ⁻³ M do par redox K ₃ [Fe(CN) ₆] numa faixa de frequências de 0,1 Hz a 100 kHz, em circuito aberto para cada eletrodo. Para as análises de CV, a faixa de potencial foi de -0,2 V a +0,6 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	72
Figura 24: Foto da gota utilizada para medir o ângulo de contato realizada em PBAT (A), sensor flexível g-PBAT (B) e sensor g-PBAT/AuNPs (C).....	73
Figura 25: Micrografias do sensor g-PBAT com ampliação de 200x (A) e 1000x (B); e micrografia do sensor g-PBAT/AuNPs 1000x (C).....	74
Figura 26: Espectros de FTIR para o polímero PBAT (A) e para os materiais fabricados com grafite e filme nanoestruturado g-PBAT/AuNP (B).....	75
Figura 27: Perfis DPV para CC a 0,75 mM (A) e para PQ a 0,75 mM (C) em solução 0,1 M PBS com faixa de pH de 2,0 a 8,0, utilizando o sensor g-PBAT/AuNPs. Efeito do valor de pH na densidade da corrente (j) e picos de potencial anódico para CC (~ +0,28V) (B) e PQ (~ -0,75V) (D). (Condições DPV: taxa de varredura: 50 mV s ⁻¹ , amplitude 0,08 e faixa de potencial -0,9 V a 0,6 V).....	78

Figura 28: Mecanismo de reação eletroquímica proposta para o catecol (CUI et al., 2016; ZHAO et al., 2018).....	79
Figura 29: Mecanismo de reação eletroquímica proposto para o PQ (GARCIA et al., 2013; YE; GU; WANG, 2012).	80
Figura 30: Perfis DPV para detectar CC em 100 a 2000 μM usando g-PBAT/AuNPs na presença de 5×10^{-3} M de PQ (A); detecção de PQ em 100 a 2000 μM usando g-PBAT/AuNPs em presença de 5×10^{-3} M de CC (C). Curva de calibração, a densidade de corrente versus concentração dos analitos CC (B) e PQ (D), respectivamente.....	81
Figura 31: Esquema de fabricação e montagem do sensor PBAT/CNDs: (A) solubilização dos CNDs em DMF, (B) solubilização do PBAT em clorofórmio, (C) mistura das duas soluções e (D) secagem e montagem do sensor eletroquímico (D). ...	89
Figura 32: Caixa com luz UVB acoplada para aplicar nas medidas eletroquímicas.	91
Figura 33: Espectro de fluorescência para síntese de CNDs com emissão em um comprimento de onda de excitação de 340 nm.....	93
Figura 34: Voltametrias cíclicas das proporções sem (A) e com (C) aplicação de luz UVB, os gráficos de Nyquist sem (B) e com (D) aplicação de luz.	95
Figura 35: Voltametria cíclica para o eletrodo PBAT/CNDs exposto à luz UVB (A) e sem exposição (B). Cronoamperometria com e sem exposição do PBAT/CNDs à luz UVB (C). Condições: para a CV foi utilizada numa faixa de potenciais de -0,15 V a +0,5 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} ; a EIS foi utilizada numa faixa de frequência de 0,1 Hz a 1×10^5 Hz. Todas as medições foram efetuadas em 0,1 M de KCl e $5,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$	97
Figura 36: CVs registrados em diferentes valores de velocidade de varredura para os eletrodos: (A) PBAT/CNDs sem luz UVB, (C) PBAT/CNDs com luz UVB e (E) g-PBAT. Gráficos de densidade de corrente de pico catódica/anódica versus taxa de varredura para: (B) PBAT/CNDs sem luz UVB, (D) PBAT/CNDs com luz UVB e (F) g-PBAT. Condições: as CVs foram medidas em solução 0,1 mM KCl contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$, com potencial na faixa de -0,15 a 0,5 V.....	100

Figura 37: Micrografias obtidas por MET e histograma dos CNDs.	101
Figura 38: Análise de ângulo de contato a partir da gota de água depositada sobre a superfície do polímero PBAT (A) e para o compósito de PBAT/CNDs (B).	102
Figura 39: Espectros de XRD para PBAT (linha preta), CNDs (linha azul) e para o compósito de PBAT/CNDs (linha rosa).	103
Figura 40: Espectros FTIR para PBAT (linha preta), CNDs (linha azul) e para o compósito de PBAT/CNDs (linha rosa). As amostras foram analisadas pelo modo ATR.	105
Figura 41: Espectros de XPS em alta resolução de C1s, O1s e N1s para os CNDs, PBAT e o compósito PBAT/CNDs.	108
Figura 42: Espectros Raman em diferentes regiões para o PBAT (A), CNDs (B) e para PBAT/CNDs (C). As análises foram realizadas utilizando um laser 633 de He-Ne com filtro de 10%, 20 segundos de exposição, 1 acumulação, em grade de 1800 gr/mm e objetiva de 10x.....	111
Figura 43: Parâmetros de otimização para técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada, frequência (A), amplitude de pulso (B), tempo de pré-concentração (C), potencial de acumulação (D) e eletrólito de suporte (E).	115
Figura 44: Estudo de pH em solução tampão PBS para o cádmio (A) e para o cobre (B) no eletrodo PBAT/CNDs. Os parâmetros utilizados para SWV foram os mesmos descrito na Tabela 15.....	117
Figura 45: Respostas voltamétricas por SWV utilizando o eletrodo PBAT/CNDs na determinação simultânea Cd^{2+} e Cu^{2+} . Os parâmetros utilizados para SWV foram os mesmos descrito na Tabela 15.....	119
Figura 46: Perfis SWV para detectar isoladamente cádmio em uma faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM usando PBAT/CNDs e sua respectiva curva de calibração pela densidade de corrente versus concentração do analito (A); detecção de cobre em uma faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM usando PBAT/CNDs e sua respectiva curva de calibração pela densidade de corrente versus concentração do analito (B).	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados dos parâmetros avaliados para obter melhor condição de fabricação do compósito de grafite e polímero PBAT.....	50
Tabela 2: Resultados do ensaio de tração obtidos para o polímero PBAT e para o sensor g-PBAT em várias proporções.	55
Tabela 3: Atribuições das bandas de FTIR para o PBAT e g-PBAT.....	57
Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medições CV e EIS para eletrodos comerciais e sensor g-PBAT. A área geométrica para Au, ITO e g-PBAT foi de 0,25 cm ² e 0,096 cm ² para Dropsens.	59
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas de CV e EIS para eletrodos com e sem modificação da superfície. As áreas geométricas foram de 0,25 cm ² para ambos os eletrodos.....	76
Tabela 6: Parâmetros otimizados na técnica eletroquímica DPV para detecção simultânea de CC e PQ.	79
Tabela 7: Comparação do desempenho do sensor g-PBAT/AuNPs com outros sensores eletroquímicos para CC e PQ obtidos da literatura.	82
Tabela 8: Análise de amostras reais realizadas em água de torneira com eletrodos g-PBAT/AuNPs para detecção de CC e PQ. Condições DPV: passo: 0,01 V, tempo de modulação: 0,05s, amplitude de modulação: 0,1V e tempo de intervalo: 0,3s, em presença de água da torneira.....	83
Tabela 9: Resultados dos parâmetros avaliados com e sem luz UVB do sensor PBAT/CNDs;.....	94
Tabela 10: Valores de energia HOMO. LUMO e Band Gap obtidos para os sensores PBAT/CNDs com e sem estímulo da luz UVB.....	96
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medições CV e EIS para eletrodos fabricados com CNDs com e sem ativação por luz UVB e o eletrodo g-PBAT. As áreas geométricas foram de 0,28 cm ² para ambos os eletrodos (g-PBAT e PBAT/CNDs). ...	99

Tabela 12: Atribuição das bandas de FTIR obtidas para o polímero PBAT e para o CNDs.	106
Tabela 13: Dados espectroscópicos de XPS para análise de alta resolução para os picos C1, O1 e N1.	109
Tabela 14: Potencial zeta da película de PBAT pura e da película de PBAT com CNDs.	112
Tabela 15: Parâmetros avaliados e escolhidos para a técnica eletroquímica de SWV na detecção simultânea de Cd^{2+} e Cu^{2+}	116
Tabela 16: Comparação do desempenho eletroquímico do sensor PBAT/CNDs com outros sensores para detecção simultânea de cádmio e o cobre.	122
Tabela 17: Análise de amostras reais realizadas com eletrodos GPBAT/CNDs para detecção de cádmio e cobre em presença de água da torneira.....	124

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
ORGANIZAÇÃO DA TESE	21
OBJETIVO GERAL	22
CAPÍTULO 1: <i>Aspectos teóricos</i>	23
1.1 Materiais Poliméricos	23
1.1.1 PBAT	24
1.2 Materiais de Carbono	25
1.2.1 Grafite	27
1.2.2 Carbon Nitrite Dots	28
1.3 Compósitos	29
1.4 Filme Automontados	30
1.5 Sensores Eletroquímicos	31
CAPÍTULO 2: <i>Métodos de Caracterização</i>	34
2.1 Difração de Raios-X	34
2.2 Espectroscopia UV-Vis	34
2.3 Espectroscopia FTIR	35
2.4 Espectroscopia Raman	35
2.5 Ângulo de Contato	36
2.6 Espectroscopia de Fluorescência	36
2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão	37

2.8 Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X.....	37
2.9 Ensaio de Tração.....	37
2.10 Medidas Eletroquímicas	38
CAPÍTULO 3 – Artigo 1: <i>Desenvolvimento de um sensor eletroquímico flexível e descartável baseado em poli (adipato-co-tereftalato de butileno) e grafite para sensoriamento de hidroquinona</i>	
3.1 Introdução	40
3.2 Experimental.....	43
3.2.1 Materiais	43
3.2.2 Fabricação do eletrodo flexível e biodegradável com base no método de inversão de solvente.....	44
3.2.3 Caracterização do sensor g-PBAT.....	45
3.2.4 Medidas Eletroquímicas	45
3.2.5 Quantificação da amostra de pomada HQ utilizada para tratamento pontual	46
3.2.6 Fotodegradação do substrato flexível	46
3.3 Resultado e Discussão.....	47
3.3.1 Fabricação do eletrodo flexível com base no método assistido por solvente	47
3.3.2 Caracterização	50
3.3.3 Caracterização mecânica e estudos de fotodegradação	55
3.3.4 Comportamento eletroquímico	57
3.3.5 Desempenho eletroanalítico para detecção de HQ	59
3.4 Conclusão Parcial.....	64
CAPÍTULO 4 – Artigo 2: <i>Determinação simultânea de Catecol e Paraquat usando um eletrodo flexível de PBAT e grafite modificado pela técnica de filmes finos LbL com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre (g-PBAT/AuNP/CuTsPc)</i>	
4.1 Introdução	65
4.2 Experimental.....	67
4.2.1 Materiais	67
4.2.2 Síntese da nanopartícula de Au com PAH.....	67
4.2.3 Modificação do sensor g-PBAT sensor pela técnica Layer by Layer	68
4.2.4 Caracterização	69
4.2.5 Medidas Eletroquímicas	69

4.3	Resultados e Discussão	70
4.3.1	Síntese da nanopartícula de Au	70
4.3.2	Estudo da arquitetura e bicamada	70
4.3.3	Caracterização	72
4.3.1	Comportamento eletroquímico	75
4.3.2	Desempenho eletroanalítico do sensor g-PBAT/AuNPs para detecção simultânea de CC e PQ	76
4.4	Conclusão Parcial.....	84
CAPÍTULO 5 – Artigo 3: <i>Desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico miniaturizado baseado em polímero biodegradável PBAT e pontos de nitrito de carbono (CNDs) para a detecção de poluentes emergentes em amostras de abastecimento de água.</i>		85
5.1	Introdução	85
5.2	Experimental	87
5.2.1	Materiais	87
5.2.2	Procedimento para sintetizar os CNDs	87
5.2.3	Fabricação e montagem do eletrodo de PBAT com CNDs	88
5.2.4	Caracterização	91
5.2.5	Medidas eletroquímicas	92
5.3	Resultados e Discussões	93
5.3.1	Síntese dos CNDs e fabricação do eletrodo.....	93
5.3.2	Comparação de eletrodos produzido a base de PBAT e materiais de carbono 98	
5.3.3	Caracterização dos materiais	101
5.3.4	Desempenho eletroanalítico para detecção simultânea de Cu ²⁺ e Cd ²⁺ no eletrodo PBAT/CNDs com aplicação de luz UVB	112
5.4	Conclusão Parcial.....	124
CONCLUSÃO GERAL		125
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....		127
REFERÊNCIAS		130

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Motivação

A poluição ambiental causada por atividade antropogênica, devido ao descarte de diversos tipos de materiais, como moléculas orgânicas (hidroquinona, catecol, metilparabeno, entre outros) e metais poluentes (cádmio, chumbo, cobre, entre outros) é um problema mundial. Dentro desse contexto é de grande importância identificar esses compostos em solo, meio aquoso e no meio ambiente em geral, devido a contaminação que eles podem causar (MOTIA et al., 2020; SUN et al., 2013). Além disso, o risco pode aumentar em regiões mais pobres, principalmente pela falta de saneamento básico, aumentando a probabilidade de doenças, e consequentemente sendo um risco para a saúde humana. Tanto as moléculas orgânicas derivadas de produtos farmacêuticos, antioxidantes, fotográficos e cosméticos, quanto metais poluentes, são compostos que em níveis elevados podem causar severos danos à saúde humana, no caso das moléculas orgânicas o organismo humano tem dificuldade em metabolizar e no caso dos metais não podem ser metabolizados pelas células do corpo humano, resultando em um processo de bioacumulação no organismo que levam ao desenvolvimento de diversas doenças. (MACIEL et al., 2022a; SHAN et al., 2018; YANG et al., 2020). Doenças relacionadas ao sistema nervoso central, fígado, rim, pele, ossos e dentes, estão entre os mais afetados devido à acumulação desses compostos no corpo humano.

Sendo assim, o estudo para desenvolvimento de sensores flexíveis, práticos e de baixo custo para o monitoramento dessa classe de poluentes são de grande importância (LAWAL, 2016; LI; LEE, 2015; MARSILIA; SUSMEL, 2018; TENG et al., 2020). Para tanto, em particular, o polímero poli(adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) que é um copoliéster biodegradável e biocompatível e possui estabilidade térmica e propriedades mecânicas é um ótimo material para o uso na fabricação de sensores (PAN et al., 2018; WU, 2018). Apesar do PBAT possuir características que o tornam um material biodegradável e flexível, ele é isolante (KASHI et al., 2018) e, portanto, é necessário a utilização de um material condutor, para formar um sensor eletroquímico. Além disso, o presente método permite a fabricação de eletrodos eletroquímicos sem a necessidade de equipamentos de alto custos, ou de local apropriado, como sala limpa, que demanda uso de profissional treinado. E, portanto, é uma alternativa de baixo custo e que permite rápida prototipagem para o desenvolvimento de sensores.

O presente projeto, visa fabricar e caracterizar um compósito condutor a base de polímero PBAT com materiais de carbono, como, por exemplo, grafite e *carbon dots*, que são materiais condutores e podem ser facilmente obtidos (BELUOMINI et al., 2019a; KASHI et al., 2018; LIYANAGE et al., 2019a; SALIH; OUARZANE; EL RHAZI, 2017), que permitirá obter eletrodos flexíveis para o sensoriamento eletroquímico de materiais potencialmente poluentes.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada em capítulos para facilitar a compreensão de diferentes trabalhos. No Capítulo 1 serão tratados os aspectos teóricos sobre os materiais utilizados, as técnicas de deposição de filmes LbL e a abordagem sobre sensores eletroquímicos e flexíveis.

No Capítulo 2 serão abordados os tipos de técnicas de caracterização física dos materiais, bem como, uma breve explicação sobre elas.

No Capítulo 3 serão abordados o desenvolvimento e caracterização de um sensor eletroquímico flexível e descartável baseado em poli (adipato-co-tereftalato de butileno) e grafite para sensoriamento de hidroquinona, artigo publicado em 2022 na revista *Sensors and Actuators Reports*, intitulado: *Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing*.

No Capítulo 4 serão apresentados a modificação de superfície do eletrodo flexível PBAT e grafite a partir da técnica de filmes finos LbL com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre (g-PBAT/AuNP/CuTsPc) para a determinação simultânea de Catecol e Paraquat, artigo publicado em 2022 na revista *Journal of The Electrochemical Society*, intitulado: *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*.

No Capítulo 5 serão abordados o desenvolvimento e fabricação dos sensores obtidos a partir de uma base polimérica e materiais de carbono em escala nano. Será apresentado também a síntese dos pontos de carbono (*Carbon Nitrite Dots*), o efeito da sua utilização com e sem luz ultravioleta e toda caracterização eletroquímica, artigo publicado em 2023 na revista *Journal of Electroanalytical Chemistry*, intitulado: *Flexible biodegradable electrochemical sensor of PBAT and CNDs composite for the detection of emerging pollutants*.

Uma conclusão geral dos resultados obtidos para os sensores fabricados de diferentes formas será apresentada nas Considerações Finais. Por fim, serão listados os trabalhos apresentados em congressos e workshops, bem como o trabalho publicado em forma de artigo científico.

OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da tese é o desenvolvimento e otimização de sensores eletroquímicos fabricados a partir de um polímero flexível e biodegradável, PBAT, com materiais de carbono para a detecção de moléculas orgânicas.

Objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar os nanomateriais obtidos por síntese química.
- ✓ Caracterizar os filmes LbL por espectroscopia UV-Vis e FTIR.
- ✓ Fabricar os sensores com materiais de carbono.
- ✓ Caracterizar os compósitos por técnicas como Raman, XPS, ângulo de contato, ensaio de tração, *SEM*, TEM e por medidas eletroquímicas como CV e EIS.
- ✓ Investigar métodos de fabricação para encontrar melhor otimização.
- ✓ Realizar a caracterização morfológica, térmica e estrutural dos filmes fabricados.
- ✓ Desenvolver e testar um método eletroquímico para o sensor construído para a determinação de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos que são passíveis de contaminação do meio ambiente.

CAPÍTULO 1: Aspectos teóricos

1.1 Materiais Poliméricos

Os polímeros são macromoléculas formadas por monômeros que se repetem ao longo da cadeia polimérica (CANEVAROLO JR, 2006; WILLIAM D. CALLISTER, 2018). Os monômeros são os protagonistas na formação dos polímeros e são eles que estabelecem ligações entre si que decorrem das interações entre segmentos de uma mesma macromolécula (interação intramolecular) ou com outras (interação intermolecular) e, a partir de condições específicas de pressão e temperatura, com o auxílio de um catalisador, dão origem aos meros ou, partes integrantes de uma grande cadeia de polímeros (CANEVAROLO JR, 2006).

Nas últimas décadas as pesquisas na área de materiais poliméricos vêm crescendo e resultando no desenvolvimento de materiais versáteis que possuam adequadas propriedades mecânicas, determinada durabilidade conforme a aplicação, reciclabilidade, biodegradabilidade e/ou que não causem grandes impactos ambientais (FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013; GONZALEZ et al., 2014; NANGIA; WARKAR; KATYAL, 2018). Os polímeros biodegradáveis comerciais são originados de fontes petrolíferas, os mais conhecidos são as policaprolactonas, as poliesteramidas, os copoliésteres aromáticos e os copoliésteres alifáticos (AVÉROUS; POLLET, 2012; TERZOPOULOU et al., 2022; YAMAMOTO; SE, 2016).

A utilização desse tipo de polímero tem conquistado espaço nas pesquisas e indústrias, pois possui excelentes propriedades como resistência mecânica quando submetido a ensaios de tração, além de estabilidade térmica, boa processabilidade e biodegradabilidade (WU; MISRA; MOHANTY, 2021; ZHANG; HIRSCHBERG; RODRIGUE, 2022). O conceito de polímeros biodegradáveis está relacionado ao sentido de que esses materiais podem ser degradados pela ação de microrganismo, permitindo que esses polímeros sejam rapidamente degradados, levando alguns meses para sua degradação comparados aos polímeros “não biodegradáveis” que levam anos para esse processo (SEVERINO et al., 2011; ZHOU et al., 2022). Um dos principais fatores da pesquisa em relação aos polímeros biodegradáveis é poder sugerir um descarte final com opções de reciclagem, reutilização e até mesmo compostagem em ambientes que favorecem o seu processo de biodegradação (DING et al., 2018).

1.1.1 PBAT

O poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um copoliéster que combina em sua cadeia linear partes alifáticas e aromáticas. Possui nome comercial de Ecoflex, o qual é produzido pela empresa alemã BASF (BASF SE, 2016). O PBAT provém da composição química de monômeros sintéticos derivados do petróleo, onde a síntese ocorre a partir da reação do 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (ROSENBERGER et al., 2020a; YAMAMOTO; SE, 2016). Sua propriedade de ser flexível e biodegradável está ligada ao grupo adipato de butileno (BA) que ocupa 57% da sua composição, e sua estabilidade térmica e propriedades mecânicas provêm do grupo teraftalato de butileno (BT), presente no restante da estrutura (MACIEL et al., 2022b; NOFAR et al., 2016).

Este polímero possui características similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD), com boas propriedades mecânicas e térmicas (GIRDTHEP et al., 2018; TAVARES et al., 2018). É um polímero com baixa permeabilidade ao vapor de água, e que apresenta elevado alongamento na ruptura (em alguns casos resulta em valores acima de 600%) e, ainda, apresenta baixas temperaturas de processamento, entre 110-150°C (BASF SE, 2016; SANGRONIZ et al., 2018). Por possuir características semelhantes a alguns termoplásticos convencionais, seu processamento se torna mais fácil, uma vez que não é necessário investimento em equipamentos com novas tecnologias (NOFAR et al., 2017; SUO et al., 2018). Em relação à cristalinidade, o PBAT possui a característica de polímero semicristalino, onde a unidade butileno teraftalato (BT – unidade aromática) (Figura 1 – parte m) é responsável pela parte cristalina e a unidade butileno adipato (BA – unidade alifática) (Figura 1 – parte n) é relacionada à parte amorfa (BASF SE, 2016).

O copoliéster PBAT é um polímero biodegradável, pois apresenta processo de degradação acelerado quando em contato com enzimas encontradas no meio ambiente (lipases, estereses, carboxilesterases e cutinases) (WEI; ZIMMERMANN, 2017), o que pode gerar em seu processo final: água, dióxido de carbono e biomassa (SHANKAR; RHIM, 2018; ZEHETMEYER, 2016). Não apresenta toxicidade, sendo autorizado pela Food and Drug Administration (FDA) para aplicações em embalagens alimentícias (MUROI et al., 2017; REN et al., 2017). O PBAT possui ainda certificações europeias (European Standard DIN EN 13432) e norte-americanas (ASTM D-6400), além da norma japonesa Green PLA Standard, que comprovam sua biodegradabilidade e compostabilidade.

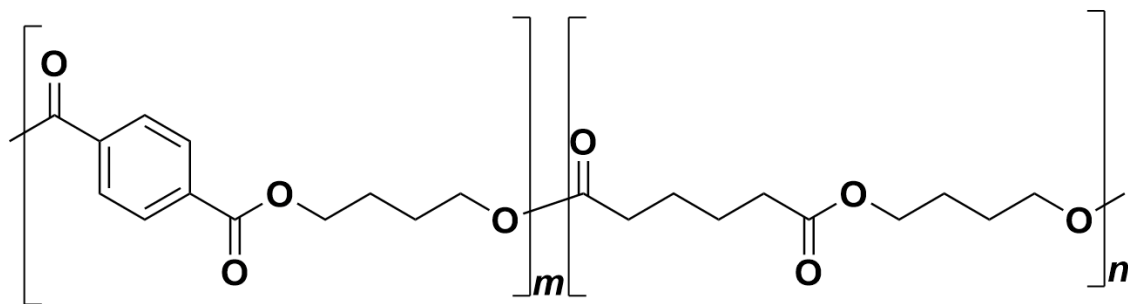


Figura 1: Representação da unidade estrutural do polímero PBAT.

Fonte: Autoria própria.

1.2 Materiais de Carbono

A versatilidade do elemento químico carbono atrai a atenção dos pesquisadores e das indústrias, pois, possui flexibilidade para ser transformado em diferentes materiais dependendo da hibridização que apresenta (sp , sp^2 ou sp^3), sendo também importante para muitas aplicações tecnológicas variando desde fármacos até materiais sintéticos (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019). Durante o período das décadas de 60 a 80 ocorreu a invenção das fibras de carbono a partir da poli(acrilonitrila), carbono pirolítico, carbonos vítreos a partir de resina termoendurecível e carbonos ativados. Houve também a descoberta de um material que possuía 60 átomos de carbono e foi chamado de fulerenos, formado por moléculas simétricas em um icosaedro semelhante a uma bola de futebol (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019). No início dos anos 90 foram descobertos os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês *multi-wall*) e o de parede simples (do inglês *single-wall*) que impulsionaram os estudos desses materiais.

O crescente desenvolvimento da nanotecnologia teve como responsável os trabalhos científicos pioneiros envolvendo assuntos como a estrutura dos fulerenos e nanotubos de carbono. Contudo, a partir de estudos baseados em nanotubos de parede simples permitiram que os pesquisadores se aprofundassem a respeito das propriedades eletrônicas de monocamadas de átomos de carbono (DE SOUZA et al., 2021; ROSENBERGER et al., 2020a). Novoselov e Geim (K. S. NOVOSELOV ET AL, 2016) ganharam o prêmio Nobel de física no ano de 2010 devido as suas contribuições feitas em 2004, os autores isolaram pela primeira vez o grafeno, uma monocamada de átomos de carbono densamente empacotada em um arranjo bidimensional, utilizando o método de esfoliação mecânica do grafite.

Em sua forma natural o carbono cristalino apresenta duas formas alótropas, diamante e grafite, que consistem de redes de átomos de carbono com hibridização sp^3 e sp^2 , respectivamente (OHRING, 1992). Conceitualmente, muitas outras formas de alótropos de carbono são concebidas e isso pode ser feito a partir de alterações nas ligações químicas que estão associadas com as diferentes formas de hibridização que o átomo de carbono pode assumir. Como consequências das propriedades físicas notáveis esperadas desses alótropos, o carbono foi atraente por algum tempo para desenvolver conceitos para a sua preparação em quantidades macroscópicas (OHRING, 1992). Na Figura 2 está apresentado algumas formas alótropas do carbono.

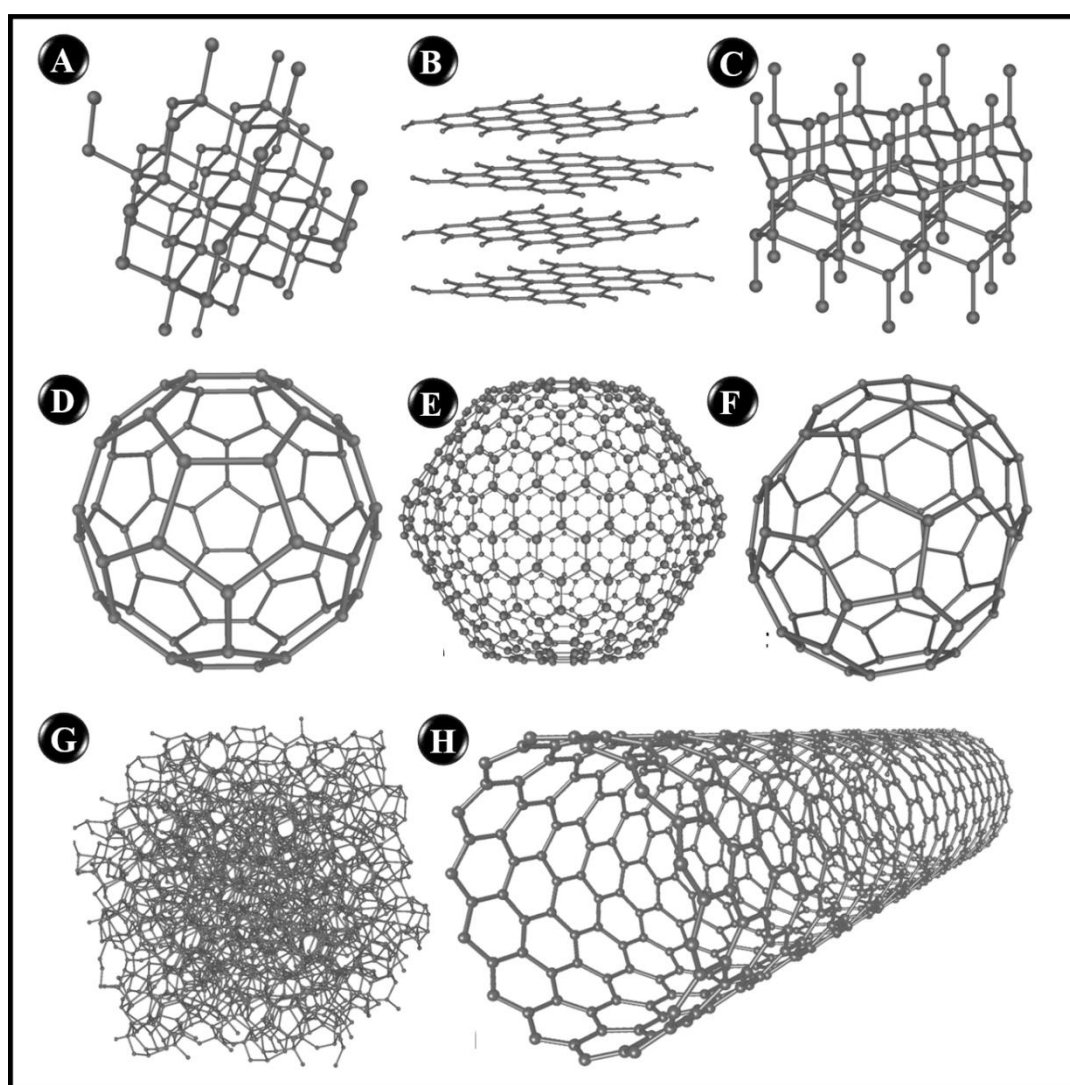


Figura 2: Representação esquemática de estruturas de diferentes formas de carbono elementar: (A) diamante, (B) grafite, (C) lonsdaleíta, (D) C60, (E) C540 (F) C70, (G) carbono amorfo, e (H) nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).

Fonte: Adaptado de Kharisov, 2019 (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019).

1.2.1 Grafite

A obtenção do grafite pode ser de forma natural ou sintética, as quais apresentam estrutura cristalina semelhante, porém com tamanho de cristalitos variados e, conseqüentemente, diferentes propriedades físicas e químicas, que também podem ser relacionadas à presença de impurezas (OHRING, 1992). O grafite se destaca por ser um excelente condutor de calor e eletricidade, possui resistência ao ataque químico e ao choque térmico, além disso, possui difícil molhabilidade por materiais aquosos, orgânicos, ou por processos metalúrgicos (SOYLEMEZ et al., 2019; STANKOVICH et al., 2006). Esse composto possui ponto de fusão em aproximadamente 3600 °C, com brilho semimetálico e apresenta características como ser maleável e altamente refratário em atmosfera inerte. Portanto, essas características permitem que o grafite seja um material com grande potencial para aplicações em diversas áreas.

Fisicamente o grafite é a forma alotrópica do carbono puro mais abundante em temperatura e pressão normais, a hibridização dos átomos de carbono é do tipo sp^2 . Essa hibridização permite ao carbono estabelecer três ligações do tipo covalente e uma quarta de caráter deslocalizado. Explica o fato de o grafite conduzir eletricidade. O grafite é classificado como semimetal com uma estrutura de rede extremamente anisotrópica. A rede hexagonal simples e possui empilhamento chamado AA, com todos os átomos localizados sobre o topo de cada um. Já estrutura Bernal possui empilhamento chamado ABAB (empilhamento preferido na natureza) (KHARISOV; KHARISSOVA, 2019; NOKED; SOFFER; ARUBACH, 2011; OHRING, 1992). Esse empilhamento é deslocado lateralmente um em relação ao outro na direção das ligações covalentes, de modo que de cada dois átomos adjacentes da camada A, um deles coincide com a posição de um dos átomos na camada B e o outro na posição equivalente ao centro de um dos hexágonos da camada B. Esse deslocamento entre os planos causa uma quebra de simetria dos planos basais que por sua vez pode resultar na quebra de degenerescência de algumas bandas de energia eletrônicas ou vibracionais. Assim, fica claro que esse sistema não pode ser representado como um conjunto de planos independentes e sim como uma estrutura tridimensional (3D) onde a interação interplanar tem grande importância. Outra ordem de empilhamento é a ABC, que é de simetria romboédrica. Para este modo de empilhamento, temos que um dos átomos de uma camada está sobre um da camada adjacente e o outro está sobre um átomo de duas camadas acima ou abaixo (NOKED; SOFFER; ARUBACH, 2011; OHRING, 1992; STANKOVICH et al., 2006).

O grafite é uma rede hexagonal tridimensional (3D) de carbono, mas uma única folha de grafite forma um material bidimensional (2D) denominado grafeno. No grafite as interações entre os planos adjacentes são bastante pequenas, comparadas com as ligações inter carbono que são do tipo covalentes.

1.2.2 Carbon Nitrite Dots

Em 2004, durante a purificação de nanotubos de carbono, Xu et al. (2004) (XU et al., 2004), identificaram ao final de seus experimentos uma mistura de nanopartículas e impurezas que possuíam propriedades fluorescentes em que os autores as chamaram de “nanomateriais interessantes”. Diante desse evento, os materiais interessantes foram nomeados como pontos de carbono ou CDs (*Carbon Dots*), desde então, pesquisadores tem investido em estudos sobre os CDs para que ocorresse avanços em relação aos métodos de sínteses, modificações, propriedades e aplicações (HAN et al., 2021; LI et al., 2019; LIU et al., 2020a).

Comumente os CDs apresentam morfologia semiesféricas, da qual o diâmetro abrange o intervalo entre 1 e 100 nm, formados por centenas e/ou milhares de átomos (LI et al., 2019; XIAO; SUN, 2018; XU et al., 2004). São majoritariamente constituídos por átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , em proporções variáveis, devido ao método de obtenção e o precursor empregado na síntese, que também está relacionado ao seu domínio cristalino ou não cristalino (BUK; PEMBLE, 2019; LIYANAGE et al., 2019a). Os CDs apresentam diversas propriedades interessantes devido a suas pequenas dimensões e sua área superficial, com fácil obtenção, baixo custo, alta solubilidade em água, luminescência e boa estabilidade química (LIYANAGE et al., 2019a).

A luminescência dos CDs é uma das propriedades mais atraente, elas podem ocorrer a partir da quimiluminescência, que é quando ocorre emissão de fótons gerada a partir de uma excitação causada por fontes externas de energia, por eletroquimioluminescência, que ocorre a partir da aplicação de uma diferença de potencial, ou, por fotoluminescência, a qual ocorre pela absorção de fótons de maior energia (LI et al., 2019; LIU et al., 2020b). Outra propriedade interessante dos CDs é que eles podem ser semicondutores, esse efeito está relacionado ao confinamento quântico (*carbon quantum dots*), nas três dimensões do espaço, dos portadores de carga (par elétron/buraco).

A estrutura heteroatômica única dos CDs também permite amplas aplicações devido aos seus grupos funcionais (LIYANAGE et al., 2019b). A síntese desse material é feita a partir de materiais ricos em átomos de nitrogênio e carbono, e, posteriormente, são chamados de *Carbon Nitrite Dots* (CNDs). A Figura 3 apresenta uma estrutura de CNDs, esse confinamento permite estabelecer as propriedades eletrônicas e ópticas, mas que também depende do tamanho dessas nanopartículas (MANIKANDAN et al., 2019; SARKAR; BOHIDAR; SOLANKI, 2018). Todavia, os *carbon nitrite dots* são nanopartículas que apresentam estruturas heterogêneas, propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas, assim, os CNDs oferecem uma alternativa promissora para aplicação como biossensoriamento, sensoriamento eletroquímico, biomedicina, bioimagem, optoeletrônica e conversão de energia (LI et al., 2019; LIN et al., 2019; LIU et al., 2020b; XIAO; SUN, 2018).

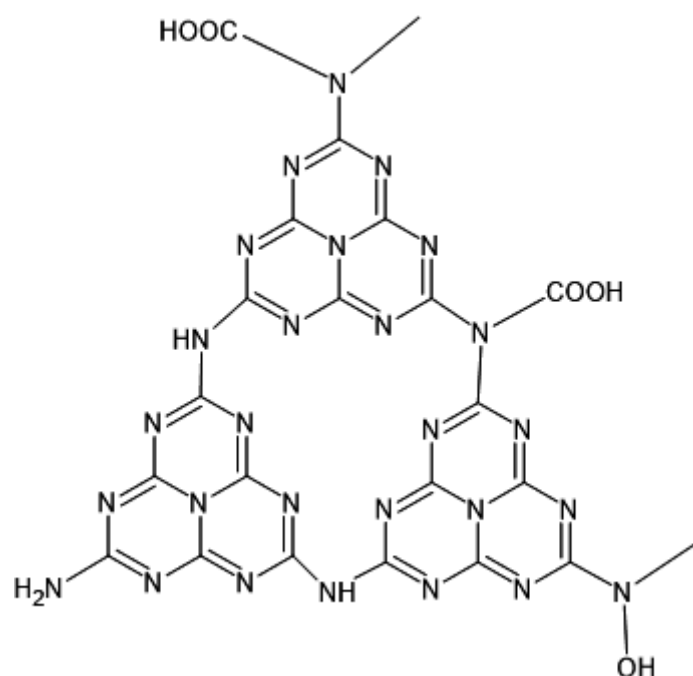


Figura 3: Estrutura do *carbon nitrite dots* (CNDs).

Fonte: Autoria própria.

1.3 Compósitos

A evolução de materiais passou a ser cada vez mais complexas. Técnicas e aperfeiçoamento com a produção de novos materiais ajudaram a consolidar e proporcionar as primeiras formas de civilização (YAMUNADEVI et al., 2020; ZAREEI;

GERANMAYEH; ESLAMI-FARSANI, 2019). Os compósitos são materiais obtidos pela combinação de dois ou mais componentes que possuem propriedades físicas e/ou químicas diferentes entre si, e que são combinados com o objetivo de se obter propriedades específicas para uma determinada aplicação. Assim, os compósitos são obtidos por misturas de materiais imiscíveis visando combinar e/ou melhorar suas propriedades em um material final. Muitos desses compósitos aliam baixa densidade com alta resistência mecânica e química, além de propriedades específicas desejáveis para aplicações bem definidas (ZAREEI; GERANMAYEH; ESLAMI-FARSANI, 2019).

Com a crescente busca de novas tecnologias, é imprescindível o estudo para desenvolver materiais com propriedades diferenciadas, além disso, os materiais compósitos vêm sendo constantemente estudados para se tornarem materiais de engenharia com combinações e propriedades adequadas para determinadas finalidades, o presente trabalho busca na mistura de dois materiais distintos a produção de um compósito condutor, flexível e descartável para aplicação em sensoriamento eletroquímico.

1.4 Filme Automontados

A técnica LbL foi proposta na década de 90 pelo pesquisador Decher e *et al.*(DECHER, 1997), que constitui basicamente na automontagem de camada a camada para formar multicamadas de filmes finos a partir de interações eletrostáticas de polieletrólitos de cargas opostas adsorvidos sequencialmente na superfície do substrato. Os filmes automontados LbL podem ser facilmente fabricados e são construídos por meio do equilíbrio de forças provenientes de interações intermoleculares (interações de van de Waals, ligações hidrogênio e interações eletrostáticas) (AN; HUANG; SHI, 2018; ZHANG et al., 2019). Esta técnica permite fabricar filmes em diferentes tipos de superfícies (papel, tecidos, vidros e eletrodos), além disso, os filmes são produzidos em escala nanométrica com espessura e arquitetura controladas (EDE et al., 2018; FERREIRA et al., 2019).

O processo de deposição dos filmes consiste na imersão sequencial de um substrato sólido, devidamente limpo, em uma solução catiônica durante um tempo estabelecido, seguido de uma lavagem contendo água ultrapura, para retirada das moléculas que não foram adsorvidas, em seguida, o processo se repete para a solução

aniônica. Esse procedimento permite que se obtenha a primeira bicamada do filme automontado e a repetição de “n” vezes desse processo, consiste na obtenção de um filme nanoestruturado multicamadas. A Figura 4 apresenta o esquema de fabricação de um filme nanoestruturado pela técnica LbL.

A técnica LbL para produzir filmes nanoestruturados possui fabricação relativamente simples de ser realizada e de baixo custo (MACIEL et al., 2022a), além disso, essa técnica permite que possa ser aplicada em diversas áreas, incluindo o sensoriamento, como na fabricação de sensores eletroquímicos, com muita potencialidade para detecção de fármacos, metais pesados e herbicidas (DE LIMA; PEREIRA; FERREIRA, 2020; MACIEL et al., 2022a). Também pode ser usada para a fabricação de biosensores, o qual possibilita o reconhecimento específico de algumas espécies de interesse, contudo pode incorporar enzimas, proteínas, antígeno-anticorpo e DNA nas nanoestruturas do filme.

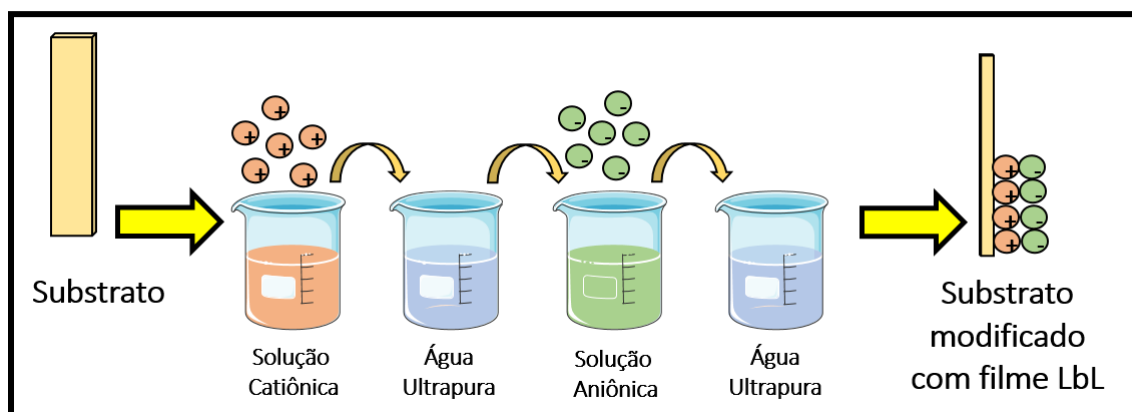


Figura 4: Ilustração do processo de formação de uma bicamada pela técnica LbL.

Fonte: Autoria própria.

1.5 Sensores Eletroquímicos

A eletroquímica, de um modo bem resumido, consiste no estudo de reações químicas que envolvem transferência de elétrons em processos de oxidação e redução. É uma técnica de análise com muitas aplicações na química analítica e no desenvolvimento de sensores e biosensores. Investimentos em desenvolvimento de sensores eletroquímicos vêm crescendo progressivamente, pois permitem aplicação em várias áreas industriais, como, médica, alimentícia e, principalmente no monitoramento ambiental (DE LIMA et al., 2022; DIAS et al., 2019a; MACIEL et al., 2022a; SANTOS

et al., 2020a). Nosso interesse está na detecção de materiais possivelmente contaminantes presentes no solo, na água e em alimentos, como, por exemplo, metais tóxicos e defensores agrícolas (MACIEL et al., 2022a; WANG et al., 2017).

Os sensores eletroquímicos são dispositivos que respondem a estímulos aplicado a partir de um potencial, que conseqüentemente gera um sinal elétrico que é interpretado por um computador e converte a resposta em unidade de corrente (SINGH et al., 2020). Basicamente é composto por duas unidades funcionais: um receptor e um transdutor. Primeiramente, a informação é transformada em uma forma de energia no receptor e, posteriormente, pode ser medida pelo transdutor. Já no transdutor, a energia que carrega a informação é simplesmente convertida em um sinal mensurável. O princípio de funcionamento de um sensor eletroquímico afirma que o seu modo de funcionamento depende do sinal de transdução que se deseja obter, ou seja, pode funcionar com diferentes modos de detecção, tais como: potenciométrico, voltamétrico ou amperométrico e condutométrico (ALLEN J. BARD, 2003).

O uso do sensoriamento eletroquímico possui vantagens como rapidez na análise, baixo custo, quantidades mínimas de amostras, facilidade no manuseio da instrumentação e os baixos limites de detecção (ALLEN J. BARD, 2003). O potenciostato é um instrumento capaz de aplicar um potencial e medir a corrente resultante em um sistema eletroquímico. A célula eletroquímica voltamétrica composta por três eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo, como descrito na Figura 5.

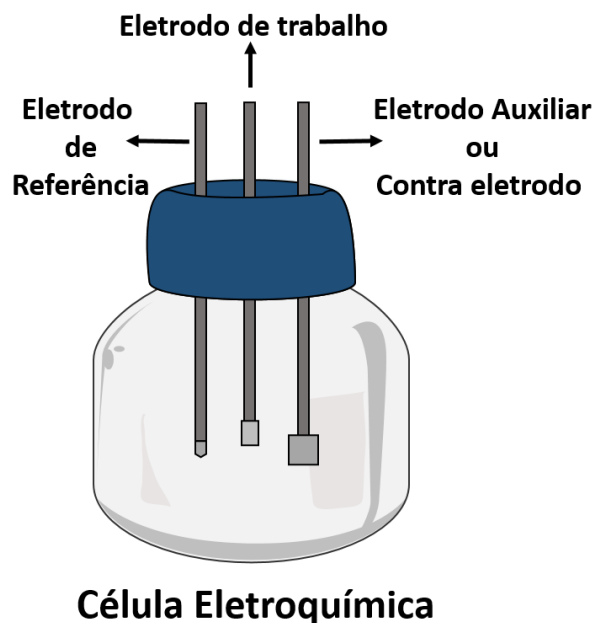


Figura 5: Representação de célula eletroquímica.

Fonte: Autoria própria.

Cada eletrodo dentro da célula tem uma função distinta, o eletrodo de trabalho é responsável por detectar os elétrons provenientes das reações de oxirredução. A função do eletrodo de referência é manter o potencial constante durante a medida, geralmente esses eletrodos são feitos de calomelano saturado ou Ag/AgCl. No entanto, é utilizado um contra eletrodo para assegurar a condição potencioestática constante, em regra são eletrodos de platina, carbono vítreo ou ouro. O sistema funciona com a aplicação de um potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e o potencial registrado é chamado de potencial de polarização. O potencial resultante entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo não são utilizados experimentalmente, mas são necessários para que o sistema esteja em equilíbrio (ALLEN J. BARD, 2003; ROVINA; SIDDIQUEE; SHAARANI, 2017).

CAPÍTULO 2: Métodos de Caracterização

Neste capítulo serão abordadas as metodologias utilizadas para caracterizar os materiais, bem como os sensores fabricados e os filmes LbL.

2.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X encontra aplicação na determinação do grau de cristalinidade do polímero. O difratograma pode ser dividido em duas partes: uma amorfa e a outra cristalina. Para materiais poliméricos o grau de cristalinidade é avaliado a partir destas áreas (HALASA et al., 1991). A análise de XRD foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, disponível no Laboratório de Física da UFSCar campus Sorocaba. O polímero foi analisado sob a forma de filme e, os materiais de carbono foram utilizados na forma de pó, e dos filmes de PBAT com a incorporação dos materiais de carbono (filmes do compósito). Os parâmetros para a análise foram de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, varredura angular de 0° a 60° (ângulo de Bragg - 2θ) e passo angular de 0,02 por segundo.

2.2 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível é uma técnica na qual a molécula é irradiada com luz ultravioleta ou visível podendo assim ocorrer uma transição eletrônica quando a molécula absorve uma quantidade de energia e um dos elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental a outro orbital de maior energia. Assim, um feixe de luz no comprimento de onda desejado incide na amostra, que a absorve, fazendo a quantificação através da detecção da quantidade de luz absorvida de acordo com a Lei de Lambert-Beer (MESA; PASTOR; FRANCÀS, 2022). A síntese da nanopartícula de ouro foi monitorada utilizando um espectrômetro UV-vis modelo Thermo Scientific Genesys 10, no laboratório de pesquisa de Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GPNNS) da UFSCar-Sorocaba.

2.3 Espectroscopia FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR é considerada um processo analítico-instrumental que se baseia na frequência de vibração específicas que as ligações químicas das substâncias possuem, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998). Deste modo, grupos funcionais distintos apresentam absorção com intensidade e em regiões diferentes do espectro, fazendo da espectrometria de infravermelho, uma metodologia bastante útil na identificação de compostos orgânicos. As análises de FTIR permitiram a realização da caracterização estrutural dos materiais utilizados neste trabalho. Foi utilizando um equipamento Nicolet modelo IR 200 FT-IR (laboratório de pesquisa de Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GPNNS) da UFSCar-Sorocaba) em modo ATR, com 126 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Os dados foram obtidos a partir do programa Paradigma Ominico (Thermo Scientific, EUA) e através do Origin Pro 8.0 os espectros foram obtidos.

2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, assim como FTIR oferecem informações moleculares sobre a estrutura e composição de amostras químicas e biológicas, ambas podem gerar informações complementares. No entanto, Raman fornece informações sobre as vibrações intramoleculares (um espectro característico das vibrações específicas dos átomos em uma molécula e é valiosa para identificar uma substância, forma e configuração do esqueleto molecular) e intermoleculares (fornece informações sobre modos de frequência mais baixa, que refletem a estrutura da rede cristalina e a forma polimórfica) (TRUCHET; MERLIN; TURRELL, 1996). Para isso, foi utilizado um espectrômetro Raman da HORIBA Jobin Yvon T64000 acoplado com um microscópio Olympus BX41, medidas realizadas com uma radiação de excitação incidente de comprimento de onda 633 cm^{-1} a partir de um laser de He-Ne da Research electro-Optics com filtro de 10%, 20 segundos de exposição, 1 acumulação, em grade de 1800 gr/mm e objetiva de 10x, disponível na UNICAMP – Instituto de Química.

2.5 Ângulo de Contato

O teste da molhabilidade permite compreender a capacidade de duas fases imiscíveis, sólida e líquida, de manterem contato uma com a outra por meio de forças intermoleculares de coesão e adesão. A interação entre uma superfície e um líquido pode ser estudada por meio da medida do ângulo de contato e da tensão interfacial. O ângulo de contato é definido como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido depositada na superfície de trabalho. A utilização de água para obtenção da gota permite inferir a respeito da hidrofiliicidade do material, sendo que quanto menor é o ângulo medido, mais hidrofílica é a superfície (AKBARI; ANTONINI, 2021). A molhabilidade dos materiais foi medida pela técnica de gota séssil em um goniômetro Ram'e Hart (modelo 100-00), disponível na UFSCar - Sorocaba, com água deionizada. Para cada amostra, três gotículas de água foram depositadas em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medidas de ângulo de contato. Os resultados correspondem à média de 30 medições.

2.6 Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência estuda as transições do estado excitado para o estado fundamental. É possível obter regiões de máxima e mínima fluorescência quando se fixa o comprimento de onda de excitação e coleta a emissão em diferentes comprimentos de onda, obtendo bandas em regiões específicas da amostra (CHEN, 2022). As análises da microscopia de fluorescência foram realizadas no laboratório de pesquisa de Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GPNNS) da UFSCar-Sorocaba. O espectrofluorímetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301pc foi utilizado empregando 340 nm de excitação e varredura de emissão de 350 a 600 nm. Foi utilizado uma cubeta de quartzo com comprimento óptico de 10 mm para analisar a síntese de CNDs em suspensão líquida, para comprovar o resultado suas características fluorescentes.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (*SEM*) que permitem o estudo qualitativo da estrutura morfológica de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos (OATLEY et al., 2022). O equipamento utilizado para análise de *SEM* foi da marca

HITACHI, modelo TM3000 e foi operado em modo Analy, com elétrons secundários, utilizando aumentos de 50, 80, 500 e 1000x, sem recobrimento. O equipamento de SEM está instalado no Laboratório de pesquisa de Materiais (FINEP 2), da UFSCar *campus* Sorocaba.

2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de imagem muito utilizada para caracterização de nanomateriais (LIU et al., 2021). Por meio desta técnica são obtidas imagens em alta resolução de dimensões nanométricas. Os *carbon nitride dots* (CNDs) foram caracterizadas através de TEM, a fim de determinar o tamanho médio delas. As amostras foram caracterizadas por um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL 2100F modelo TEM-Bright Field-imaging, pontos de 1 nm e comprimento da câmera de 10 cm. A amostra foi gotejada em um suporte de grade modelo C-FlatTM, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

2.8 Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X

A Espectroscopia Fotoelétrica de Raio X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas da composição química superficial. Este método possibilita correlações quantitativas entre elementos químicos e grupos funcionais presentes sobre a superfície, e a energia superficial ou força de adesão (GRECZYNSKI; HULTMAN, 2020). Foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raio X, modelo *K-Alpha*, da *Thermo Scientific*, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), para analisar a composição dos materiais utilizados nesse trabalho através da posição e intensidade dos picos obtidos no espectro.

2.9 Ensaio de Tração

O ensaio de tração é utilizado para a determinação das propriedades mecânicas de um material. Consiste basicamente na aplicação de uma carga uniaxial que provoca o alongamento paralelo ao eixo de aplicação da carga em um corpo de prova padronizado

até a fratura. Esse tipo de ensaio permite fornecer dados quantitativos, ou seja, propriedades como, resistência à tração, módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão na ruptura e deformação no escoamento (KORUK; KOC; GENC, 2022). O ensaio de tração foi conduzido em uma máquina universal de ensaios mecânicos, localizada no Laboratório LECMat da UFSCar *campus* Sorocaba. O equipamento é da marca EMIC, modelo DL 10000, e foi conduzido com velocidade de 5 mm/min, célula de carga de 200 N, em corpos de prova cortados nas dimensões 70x5x1 mm.

2.10 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da AutoLab modelo PGSTAT30 instalado no laboratório, laboratório de pesquisa de Nanociência e Nanotecnologia aplicado em Sensoriamento (GPNNs) da UFSCar-Sorocaba. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletrolítica com capacidade de 10 mL contendo um contra eletrodo de platina com área de $1,0 \text{ cm}^2$ e como eletrodo de referência o Ag/AgCl. Para cada capítulo da tese um eletrodo de trabalho diferente foi utilizado.

As caracterizações foram realizadas por CV que é amplamente utilizada principalmente para obter informações sobre aspectos qualitativos de um processo do eletrodo e faz parte dos métodos voltamétricos que são baseados na medição de corrente gerada pela aplicação de um potencial de polarização. Além da CV, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) que é uma técnica de caracterização elétrica e que permite obter informações a respeito de uma interface eletrodo/solução (ALEIXO, 2018).

Nas análises analíticas foram utilizadas técnicas como a voltametria de pulso diferencial (DPV) que é uma técnica baseada na aplicação de um pulso de potencial de magnitude constante com um sinal em degrau que permite a determinação quantitativa de várias espécies orgânicas e inorgânicas com limites de detecção que podem chegar a 10^{-7} a 10^{-8} M (SOHRABI et al., 2020). Também foi utilizada a voltametria de onda quadrada (SWV) que também é uma técnica de pulso, no entanto, as correntes elétricas são medidas de forma diferencial ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é dado como sendo a intensidade da corrente resultante. Por isto, o método apresenta excelente sensibilidade evitando as correntes capacitivas, e, portanto, as curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido (ALEIXO, 2018).

Os parâmetros estabelecidos para as medidas de CV, EIS, DPV e SWV estão descritos em cada capítulo por conta dos diferentes materiais utilizados na composição do eletrodo de trabalho e também dos analitos escolhidos para as respectivas detecções.

CAPÍTULO 3 – Artigo 1: *Desenvolvimento de um sensor eletroquímico flexível e descartável baseado em poli (adipato-co-tereftalato de butileno) e grafite para sensoriamento de hidroquinona*

Sensors and Actuators Reports 4 (2022) 100091



Contents lists available at ScienceDirect

Sensors and Actuators Reports

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/sensors-and-actuators-reports



Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing



Cristiane C. Maciel^a, Lucas F. de Lima^b, André L. Ferreira^b, William R. de Araujo^b, Marystela Ferreira^{a,c,*}

^a Postgraduate Program in Materials Science and Technology - POSMAT, São Paulo State University Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Sorocaba, São Paulo, Brazil

^b Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, Brazil

^c Center of Science and Technology for Sustainability (CCTS), Federal University of São Carlos (UFSCar), Sorocaba, São Paulo, Brazil

O Capítulo 3 consiste no desenvolvimento do sensor a base de polímero biodegradável e flexível (PBAT) e grafite. O compósito foi caracterizado física e morfologicamente, além disso, um estudo de caracterização eletroquímica foi realizado para verificar o comportamento do material. Os resultados indicaram que o material pode ser aplicado como sensor eletroquímico para detecção de moléculas poluentes. Este capítulo está estruturado por uma introdução com base na literatura sobre fabricação de sensores a base de polímeros, metodologia, resultados e discussões e conclusões parciais.

3.1 Introdução

Nos últimos anos, os materiais poliméricos têm atraído grande interesse como plataforma para sensores, principalmente devido às suas várias características, que incluem flexibilidade, resistência mecânica e baixo custo, que são ideais para aplicação em dispositivos eletroanalíticos portáteis (KONGKAEW et al., 2021; LI; LEE, 2015). A utilização destes materiais pode apresentar uma vantagem econômica considerável, comparado aos sensores comerciais que são caros e normalmente colocados em substratos rígidos que dificultam a sua aplicação em dispositivos portáteis e flexíveis (KONGKAEW et al., 2021; LEE et al., 2016). Assim, estes materiais poliméricos podem ser utilizados em técnicas eletroanalíticas, que em geral, são econômicas quando comparadas com os métodos cromatográficos e de eletroforese, além de serem rápidas,

fáceis de manusear e terem baixos limites de detecção (DIAS et al., 2019a; KONGKAEW et al., 2021). A adição de vários materiais condutores como grafite, nanotubos de carbono, nanopartículas de metais, grafeno e derivados na matriz polimérica contribui para melhorar propriedades como condutividade elétrica, mecânica óptica, etc., permitindo que o substrato seja utilizado como um sensor eletroquímico (BERG et al., 2019; SANTOS et al., 2020b; XIA et al., 2020).

Os materiais compósitos à base de polímeros biodegradáveis e carbonos são uma alternativa que tem provocado grande interesse no domínio dos sensores devido às suas características mecânicas, elétricas e térmicas (GENÇDAĞ ŞENSOY; MUTI; KARAGÖZLER, 2020). Além disso, estes compósitos apresentam algumas vantagens, que incluem: aplicação em sensores físicos e eletroquímicos, elevada flexibilidade, baixo custo e dependendo do polímero utilizado pode ser biodegradável (FOSTER et al., 2014; NAG et al., 2018; WU; LIAO, 2015; YANG et al., 2012). Como descrito na seção de referências bibliográficas, o PBAT é um polímero comercial que apresenta várias vantagens, tais como ser biocompatível, biodegradável, flexível e de baixo custo (KHATSEE et al., 2018; TAVARES et al., 2018).

As propriedades mecânicas do PBAT permitem que este material polimérico seja utilizado para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis. A literatura reporta trabalhos sobre PBAT com materiais condutores para aplicações em sensores eletroquímicos. Feng et al (2014) (FENG et al., 2014), por exemplo, utilizaram PBAT e nanofolhas de grafite como nano carga funcional em nanocompósito poliméricos para promover a cristalização da matriz polimérica de forma eficaz. Por outro lado, Ren *et al.* (2017) (REN et al., 2017), estudaram a incorporação de uma quantidade extremamente baixa de nanofolhas de óxido de grafeno (GONS) no PBAT, a fim de melhorar o desempenho da permeabilidade ao O₂ e ao vapor de água, especialmente no campo da embalagem. Rosenberger *et al.* (2020) (ROSENBERGER et al., 2020b) relataram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico utilizando misturas de PBAT e PLA (poli(ácido láctico)) contendo nanotubos de carbono (MWCNTs) e calcinaram a 500 °C sob N₂. No entanto, os autores utilizaram a técnica de *eletrospinning* para produzir o sensor. Outros trabalhos podem ser encontrados na literatura que abordam o uso de diferentes materiais poliméricos e materiais carbonáceos para a produção de sensores eletroquímicos (DE LIMA et al., 2021a; DIAS et al., 2019a). Berg e *et al.*(2019) (BERG et al., 2019), por exemplo, produziram um eletrodo condutor termoplástico (TPEs) utilizando uma matriz polimérica

de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e grafite. Os autores descobriram que os TPEs têm vantagens de elevada condutividade, boa cinética de transferência de elétrons, baixo custo, reutilização e fácil estabilização. Xuan *et al.* (2018) (JIAN et al., 2017) usaram um eletrodo composto de óxido de grafeno reduzido (rGO) em um substrato de poliamida flexível funcionalizado com nanopartículas de ouro e aplicaram para sensor de glicose no suor humano. Assim, é importante destacar que os principais estudos focaram na incorporação de nanomateriais na matriz polimérica ou no uso de técnicas como *eletrospinning* para fabricar os sensores. Entretanto, o presente trabalho utiliza a grafite como material de carbono na matriz polimérica de PBAT para a produção de um sensor eletroquímico e flexível. O grafite, em comparação com outros materiais de carbono, tem a vantagem de ser facilmente obtida comercialmente e de ter um baixo custo (BELUOMINI et al., 2019b; GUPTA; SHARMA; VERMA, 2020). Trata-se de uma forma alotrópica do carbono puro mais abundante com hibridação sp^2 , que apresenta elevada reatividade eletroquímica, rigidez mecânica e elevada estabilidade térmica. A hibridação permite ao carbono estabelecer três ligações covalentes e uma de carácter mais deslocalizado, o que caracteriza a sua condutividade elétrica (GENÇDAĞ ŞENSOY; MUTI; KARAGÖZLER, 2020; PERWEEN et al., 2014; SOYLEMEZ et al., 2019).

Outra possibilidade de fabricar sensores eletroquímicos de baixo custo é a utilização de tintas condutoras de carbono, como, por exemplo, a mistura de esmalte de unha e materiais de carbono para imprimir eletrodos num substrato flexível de politereftalato de etileno (PET). Os autores utilizaram o sensor fabricado na detecção eletroquímica de compostos como o bisfenol-A (BPA), a hidroquinona (HQ), o catecol (CC), a epinefrina (EP) e a serotonina (5-HT) (ARAUJO ANDREOTTI et al., 2019; DE SÁ et al., 2020). Do ponto de vista das instalações de fabrico, os artigos acima mencionados utilizam procedimentos que requerem etapas de impressão nos substratos poliméricos. No nosso estudo, as nanopartículas de grafite foram incorporadas diretamente na matriz polimérica biodegradável, resultando num sensor compósito termoplástico flexível e condutor que pode ser modelado em várias formas geométricas. O material foi caracterizado por ângulo de contato, SEM, XRD e espectroscopia Raman que nos permitiram compreender melhor as características do material compósito. O comportamento mecânico do dispositivo compósito termoplástico foi avaliado através de ensaios de tração. A espectroscopia de FTIR foi utilizada para monitorizar a fotodegradação do sensor após utilização. A CV e a EIS foram utilizadas para avaliar a melhor composição do sensor compósito

termoplástico. A DPV foi utilizada como uma técnica eletroquímica para quantificar a HQ em amostras de pomada para tratamento de manchas na pele. A HQ é normalmente aplicada na indústria (produtos farmacêuticos, tinturas, cosméticos, antioxidantes e pesticidas) (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; LIU et al., 2019). No entanto, tem efeitos adversos na saúde humana e no sistema ambiental. Em alta concentração, a hidroquinona pode causar zumbido, dor de cabeça, náusea, lesão renal, além da possibilidade de doenças cancerígenas, como a leucemia (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; ZHOU et al., 2020).

Neste trabalho, apresentamos um sensor de compósito termoplástico (G-PBAT) baseado no polímero biodegradável (PBAT) e grafite, fabricado de acordo com o método de evaporação de solvente. O nosso dispositivo apresenta um método simples, sensível, rápido e de baixo custo, ou seja, para produzir uma média de 50 eletrodos, gastaríamos cerca de R\$ 0,81 centavos por dispositivo, o que o torna atrativo para a produção de sensores eletroquímicos. A viabilidade prática do sensor g-PBAT foi testada para HQ em aplicações de amostras reais e demonstrou o potencial deste novo material compósito para a sua utilização em sensor eletroquímico. A HQ foi utilizada como prova de conceito do sensor desenvolvido.

3.2 Experimental

3.2.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de qualidade analítica. O PBAT foi fornecido pela BASF sob a nome comercial de Ecoflex® F Blend C1200. O pó de grafite sintético (<20 µm, ensaio 99%. Alfa Aesar), ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), cloreto de potássio (KCl), fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4), fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e a hidroquinona (HQ) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O clorofórmio (grau GC) foi adquirido da Synth. Para a análise de amostras reais, foi utilizada uma pomada cutânea para tratamento de Melasma, com princípio ativo de HQ, adquirida numa farmácia local. Todas as soluções de trabalho foram preparadas utilizando água ultrapura (Sartorius Weighing Technology, Alemanha) com uma resistividade de 18,2 MΩ cm a 25 °C.

3.2.2 *Fabricação do eletrodo flexível e biodegradável com base no método de inversão de solvente*

Os substratos condutores e flexíveis foram fabricados com base no método assistido por solventes, a Figura 6 apresenta um esquema simplificado para a fabricação de substratos condutores e flexíveis. Em primeiro lugar, a massa de PBAT correspondente a 30% da massa do compósito (equivalente a 1 grama) foi adicionada a um balão volumétrico com 10 mL de clorofórmio, sob agitação constante até à dissolução completa (A). Em seguida, foi adicionado 70% de grafite (equivalente a 2,33 gramas) ao balão e manteve sob agitação durante 10 min (B). A mistura de PBAT e grafite foi transferida para uma placa de Petri com 7 cm de diâmetro, que foi mantida estática até a completa evaporação do solvente e formação do substrato (C-D). O substrato foi posicionado na prensa manual para compressão mecânica através da aplicação de 10 toneladas de força para compactação do compósito (E-F).

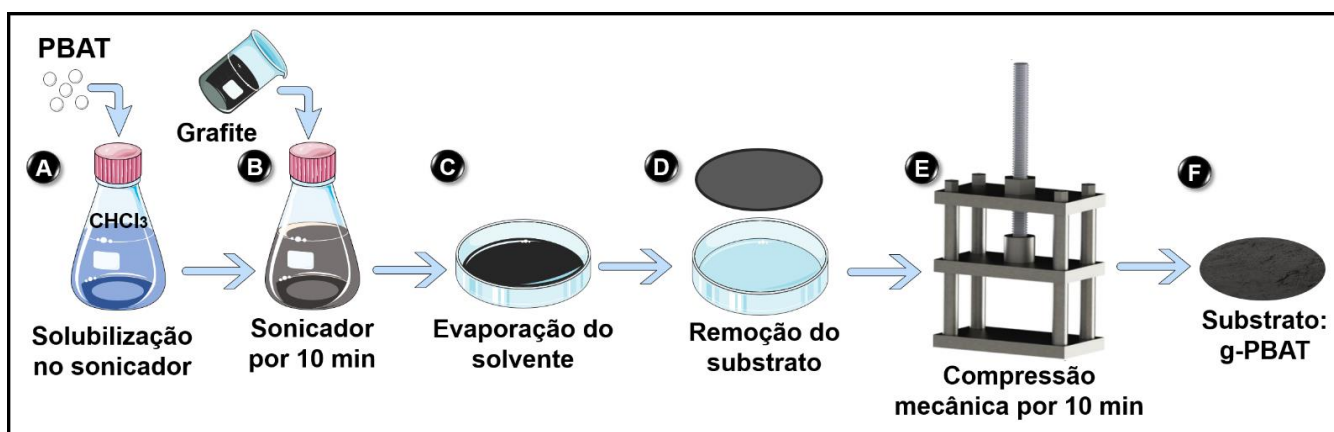


Figura 6: Representação esquemática da fabricação de composto PBAT:grafite através do processo assistido por solventes. (A) dissolução do PBAT em clorofórmio sob agitação; (B) adição de grafite e agitação em um sonificador para formar uma mistura homogênea; (C) mistura é despejada na placa de petri para evaporar o solvente; (D) remoção do substrato flexível e condutivo após completa evaporação do solvente; (E) compressão do material para compactação das partículas de grafite e (F) substrato termoplástico final para modelar os eletrodos.

Fonte: Autoria própria.

Para a obtenção de melhores resultados, foram realizados estudos variando a massa na proporção 50:50%, 60:40%, 70:30% e 80:20% (m/m; grafite:PBAT), a temperatura de evaporação do solvente em 25 °C, 40 °C, 60 °C e 90 °C e a pressão aplicada na compressão

do substrato em 5,0 ton e 10,0 ton. Todos os estudos de otimização foram realizados através da avaliação do desempenho eletroquímico.

3.2.3 *Caracterização do sensor g-PBAT*

A molhabilidade do substrato flexível foi medida pela técnica da gota sésil num goniómetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada. Para cada amostra, foram depositadas três gotas de água em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medições do ângulo de contato. Os resultados correspondem à média de 30 medições. A caracterização da morfologia foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), modelo TM3000, com uma tensão de aceleração aplicada de 15 kV. Foram considerados picos $\geq 0,4$ cps/eV (contagens de elétron-volt por segundo) ao longo de todo o espectro de 0 a 10 (keV) e foi empregado nos substratos flexíveis com as diferentes otimizações. A difração de raios X (XRD) foi realizada num difratômetro XRD-6100 SHIMADZU, com ângulo Theta / 2 Theta e fonte de radiação Cu K α , com um passo de 0,1/seg, velocidade de 5°/min utilizando tensão e corrente do gerador de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um laser com um comprimento de onda de 532 nm num espectrômetro Raman confocal (modelo Horiba LabRAM HR Evolution, HORIBA France SAS). A caracterização estrutural dos substratos fotodegradados foi efetuado por FTIR, Nicolet summit IR 200 FTIR, em modo de ATR, utilizando 20 varreduras, resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, no intervalo de 500 a 4.000 cm⁻¹. Os ensaios mecânicos de tração do material compósito foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos modelo Emic DL10000, com uma velocidade de 5 mm min⁻¹ e uma célula de carga de 200N.

3.2.4 *Medidas Eletroquímicas*

As medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT30 da Autolab (Eco Chemie, Utrecht, Países Baixos) e uma célula eletroquímica de três eletrodos com um volume de 10 mL. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl (3 M KCl), uma folha de platina de 1,0 cm² foi utilizada como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho foi utilizado com dimensões de 1,0 x 0,5 x 0,1 cm (comprimento x largura x espessura) e fixado num substrato de vidro utilizando uma fita de dupla face.

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas na presença de 5×10^{-3} M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e 0,1 M de KCl por CV (velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e intervalo de potencial de -0,4 V a 0,8 V) e EIS (frequência de 1×10^5 Hz a 0,1 Hz e tensão AC 10 mV de amplitude, usando potencial de circuito aberto.).

A detecção de HQ foi realizada por medidas de DPV em condições otimizadas (passo = 0,009 V, amplitude de modulação = 0,08 V, tempo de modulação = 0,08 s e tempo de intervalo = 0,5 s) com uma concentração que varia de 0,1 a 1,4 mM para a curva analítica. Além disso, foram efetuados testes de seletividade nas mesmas condições utilizadas para a curva analítica, com a adição individual de catecol, paraquat, cloreto de sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio, ácido úrico e 2-clorofenol (0,6 mM) como potenciais espécies interferentes. Estas espécies foram selecionadas por serem interferentes comuns em amostras farmacêuticas e/ou ambientais.

3.2.5 *Quantificação da amostra de pomada HQ utilizada para tratamento pontual*

A preparação da amostra real foi efetuada a partir de uma pomada de HQ com uma concentração rotulada igual a 40 mg/g. Para análise, uma massa de 1,375 g da pomada foi pesada em 5,0 mL de uma mistura (70:30 m/m) de metanol/água, foi obtido uma concentração final de 1 M de HQ. Depois disso, a solução foi centrifugada a 14.000 rpm durante 20 min. O sobrenadante foi recolhido e utilizado como solução de estoque para as medições eletroquímicas em PBS 0,1 M.

3.2.6 *Fotodegradação do substrato flexível*

Os substratos flexíveis obtidos com os parâmetros ótimos de fabricação foram expostos a luz ultravioleta (UVC) durante 96 horas. Para este estudo, utilizamos lâmpadas germicidas fluorescentes de 15 W com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W cm}^{-2}$ e uma distância de 20,0 cm entre as lâmpadas e as amostras. A Figura 7 mostra a representação esquemática da câmara de fotodegradação feita em laboratório.

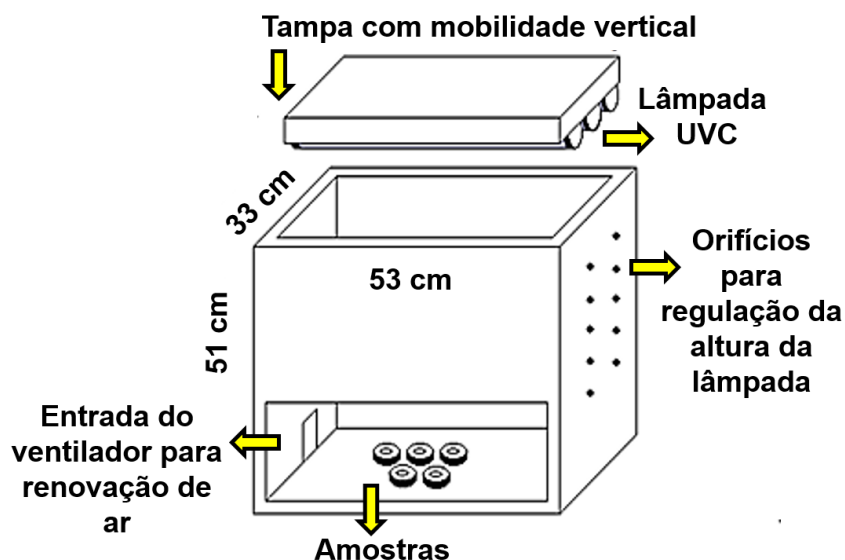


Figura 7: Esquema da câmara de fotodegradação feita em laboratório.

Fonte: Autoria própria

3.3 Resultado e Discussão

3.3.1 Fabricação do eletrodo flexível com base no método assistido por solvente

Inicialmente, foi efetuado um estudo com base nas proporções de massa de grafite e PBAT de 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 (m/m; grafite:PBAT), a fim de otimizar a melhor resposta eletroquímica e com a melhor flexibilidade. O solvente foi utilizado para obter o controle preliminar da homogeneidade e dispersão do grafite na matriz polimérica para formar um compósito condutor. A Figura 8A mostra o comportamento voltamétrico da sonda redox para cada sensor compósito em diferentes proporções em massa de grafite:polímero (g-PBAT). Os valores de densidade de corrente (j) foram de $0,03 \pm 0,01$, $0,06 \pm 0,03$, $0,85 \pm 0,04$ e $0,50 \pm 0,03$ (mA/cm²) com valores de R_{CT} iguais a 5,26, 0,97, 0,04 e 0,28 (k Ω cm²) (Figura 8B) para valores de proporção em massa variando de 50:50 a 80:20 (m/m; grafite:PBAT), respectivamente.

A tendência dos valores de j e R_{CT} foi influenciada pela quantidade de grafite (em peso) adicionada a uma quantidade deliberadamente constante de PBAT. Foi possível verificar que, com o aumento da proporção de grafite na unidade de sensor, a sua condutividade elétrica melhora, como indicado pelos valores de j e R_{CT} obtidos. No entanto, este aumento também afeta a flexibilidade do material. O compósito de proporção 80:20 grafite:PBAT, por exemplo, apresenta menor densidade de corrente e maior valor de R_{CT} em relação à proporção 70:30, isso está relacionado ao fato da

quantidade de grafite estar saturada na matriz polimérica e, portanto, apresenta um comportamento mais rígido e quebradiço, esses resultados também são confirmados por outros autores que utilizaram outras matrizes poliméricas (CHEN et al., 2015; MARSILIA; SUSMEL, 2018; SANTHIAGO et al., 2017). Com base no comportamento eletroquímico do sensor em diferentes proporções, foi escolhida a proporção 70:30 (m/m) para ser utilizada neste trabalho.

O segundo parâmetro estudado foi o efeito da temperatura no processo de fabricação (25, 40, 60 e 90°C) sobre o material. O estudo mostrou que não houve diferenças drásticas nos valores de densidade de corrente para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C, que apresentaram j de $0,85 \pm 0,02$, $0,62 \pm 0,03$ e $0,78 \pm 0,04$ (mA/cm²) (Figura 8C), respectivamente. Os valores de R_{CT} aumentaram com o incremento da temperatura, uma vez que se obteve 0,04, 0,05 e 0,09 (kΩ cm²) (Figura 8D) para 25, 40 e 60 °C, respectivamente. Entretanto, a temperatura de 90 °C apresentou uma queda na densidade de corrente de $0,49 \pm 0,05$ (mA/cm²) e R_{CT} igual a 0,08 kΩ cm². Este estudo do efeito da temperatura na fabricação do sensor compósito permitiu verificar que a temperatura de 25 °C proporcionou uma maior homogeneidade e melhor resposta eletroquímica.

Para finalizar a otimização do material foi realizado um estudo da aplicação de pressão sobre o substrato flexível. O resultado mostra que os sensores comprimidos por 10 toneladas apresentaram um aumento significativo na resposta eletroquímica, com uma densidade de corrente de $0,88 \pm 0,05$ (mA/cm²) e R_{CT} de 0,04 (kΩ), ao contrário do sensor sem aplicação de pressão e prensagem de 5 toneladas, que obteve valores de $0,58 \pm 0,06$ e $0,61 \pm 0,05$ para densidade de corrente (mA / cm²) e R_{CT} de 0,07 e 0,05 (kΩ cm²), os valores de densidade de corrente (j) e os R_{CT} s são mostrados na Figuras 8E e 8F, respectivamente. A aplicação de pressão permite a compactação das micropartículas de grafite na matriz polimérica e, por conseguinte, aumenta a condutividade elétrica. Com base nos resultados apresentados na Figura 8, o presente trabalho otimizou o processo principal de fabricação do sensor em termos de proporção, temperatura e pressão como 70:30 (m/m), 25°C e 10 toneladas, respectivamente.

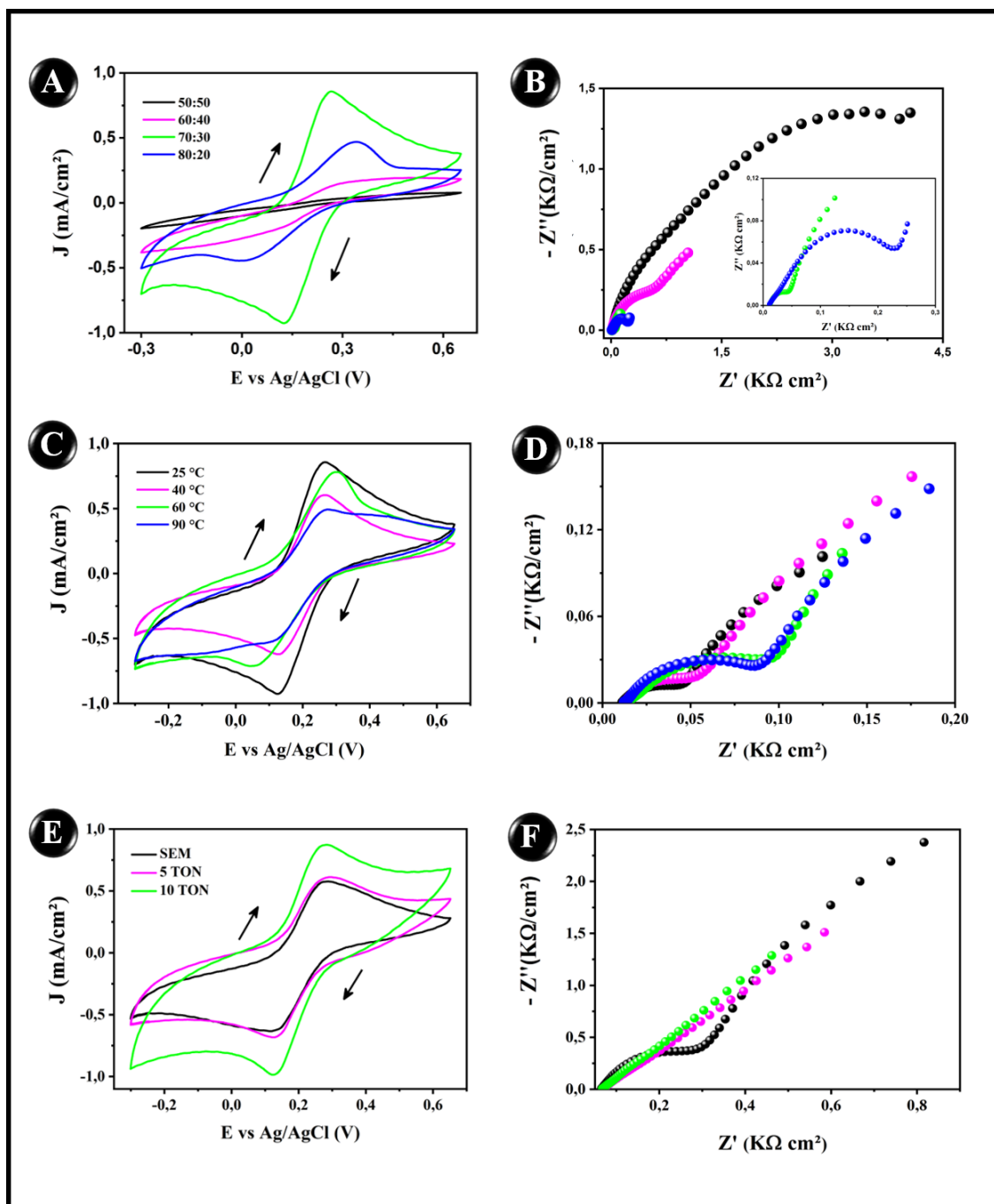


Figura 8: Estudos de otimização dos principais parâmetros de fabricação do compósito flexível de grafite:PBAT por técnicas CV e EIS; (A-B) estudo de proporção de massa realizado para (■) 50:50, (■) 60:40, (■) 70:30 e (■) 80:20 (m/m; grafite:PBAT); (C-D) temperatura de evaporação do solvente a (■) 25 °C, (■) 40 °C, (■) 60 °C e (■) 90 °C. (E-F) pressão aplicada sobre a superfície do substrato durante 10 min: (■) 0 ton, (■) 5 ton, e (■) 10 ton. Condições: A CV foi utilizada numa faixa de potencial de -0,3 V a +0,65 V com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹; EIS foi utilizada em uma faixa de

frequências de 0,1 Hz a 1×10^5 Hz. Todas as medições foram efetuadas em KCl 0,1 M e $5,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$.

Tabela 1: Resultados dos parâmetros avaliados para obter melhor condição de fabricação do compósito de grafite e polímero PBAT.

Parâmetro		j (mA/cm ²)	R _{CT} (kΩ cm ²)
Proporção (m/m)	50:50	0,03 ± 0,01	5,26
	60:40	0,06 ± 0,03	0,97
	70:30	0,85 ± 0,04	0,04
	80:20	0,50 ± 0,03	0,28
Temperatura (°C)	25	0,85 ± 0,02	0,04
	40	0,62 ± 0,03	0,05
	60	0,78 ± 0,04	0,09
	90	0,49 ± 0,05	0,08
Pressão (Tonelada)	0	0,58 ± 0,06	0,07
	5	0,61 ± 0,05	0,05
	10	0,88 ± 0,05	0,04

3.3.2 Caracterização

Ângulo de Contato

O estudo da molhabilidade permitiu compreender a capacidade de duas fases imiscíveis, sólida e líquida, de manterem contato uma com a outra por meio de forças intermoleculares de coesão e adesão. Para verificar a alteração da molhabilidade do sensor produzido, foram efetuadas medições do ângulo de contato com a água. É possível ver a imagem do polímero (A) e do sensor g-PBAT (B) com os respectivos valores de ângulo de contato. A inserção do grafite na matriz polimérica do PBAT causou um aumento no ângulo de contato do sensor, esse comportamento permite entender que houve um aumento na força de coesão, que busca contrair a gota para uma superfície geométrica mínima, sendo a esfera a forma geométrica que possui uma menor relação área/volume.

O PBAT puro apresenta um ângulo de $82,6 \pm 1,3^\circ$ (Figura 9A), um carácter

ligeiramente mais hidrofílico, valores próximos e consistentes com estudos anteriores que caracterizaram a superfície do polímero (MOUSTAFA et al., 2017; SHANKAR; RHIM, 2016). O sensor g-PBAT apresentou um valor de ângulo maior, $96,6 \pm 0,3^\circ$ (Figura 9B), indicando um aumento do caráter hidrofóbico do material.

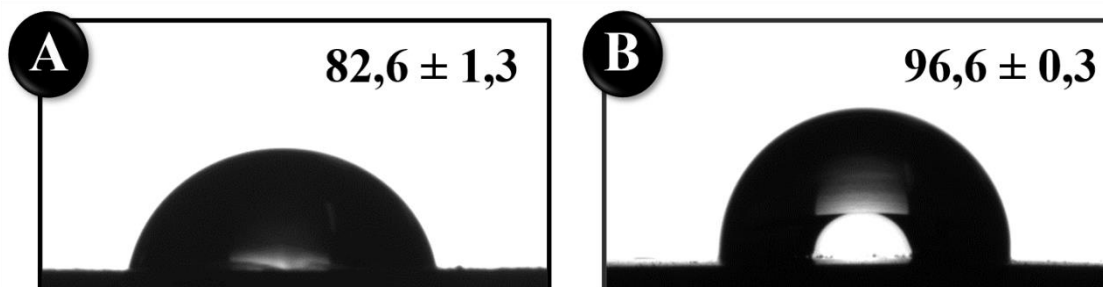


Figura 9: Foto da gota utilizada para medir o ângulo de contato realizada em (A) PBAT e (B) substrato flexível g-PBAT.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do sensor g-PBAT foi estudada por *SEM*, ilustrada na Figura 10. É possível observar que o sensor tem uma morfologia supostamente ordenada de partículas de grafite interrompidas por algumas ilhas de material polimérico não condutor, pontos brancos destacados na imagem de ampliação de 200x. Posteriormente, na imagem com aumento de 1000x, foi possível verificar a orientação compacta das partículas de grafite na matriz polimérica, parâmetro este responsável por produzir uma grande área superficial no sensor. A partir da literatura, é possível encontrar esse comportamento do grafite em outros materiais poliméricos (KLUNDER et al., 2017; PERWEEN et al., 2014). Assim, a análise morfológica mostra que as condições ótimas escolhidas para a produção do sensor permitiram a compactação aleatória do grafite resultando em um excelente material condutor.

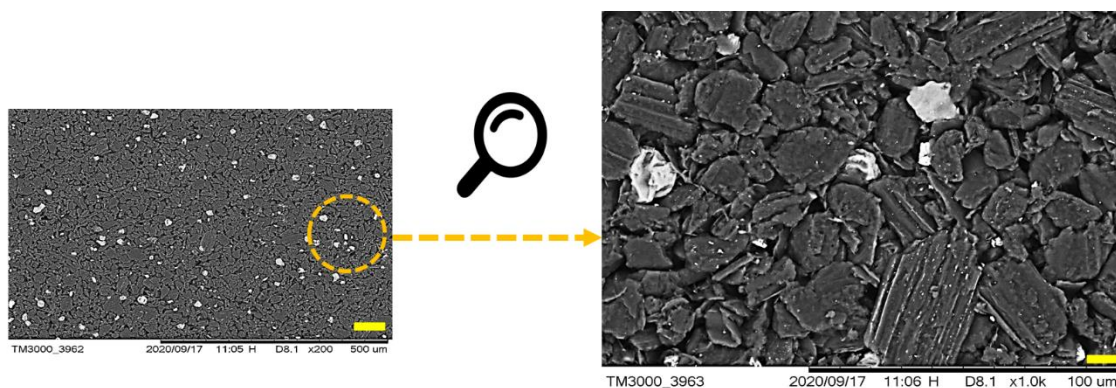


Figura 10: Micrografias do sensor g-PBAT com ampliação de 200x e 1000x.

Difração de raios-X

A técnica de XRD foi utilizada para determinar as estruturas cristalográficas das amostras de PBAT puro e do sensor g-PBAT. A Figura 11A mostra o difratograma da matriz polimérica biodegradável (PBAT). No entanto, é claro ver que o pico intenso e definido do grafite se destaca em relação aos picos do polímero (Figura 11B), validando a cristalinidade do grafite inserido no material polimérico, que tem a característica de uma estrutura semicristalina (PAN et al., 2018). No difratograma do sensor flexível g-PBAT, neste caso específico, é possível observar um sinal 2θ muito forte a $26,5^\circ$, correspondente aos planos 002 do grafite. E, posteriormente com a aplicação do difratograma é possível verificar os cinco picos em 2θ do polímero, com ângulos de $14,1^\circ$; $16,8^\circ$; $20,3^\circ$; $23,2^\circ$ e $25,0^\circ$ (KASHI et al., 2018).

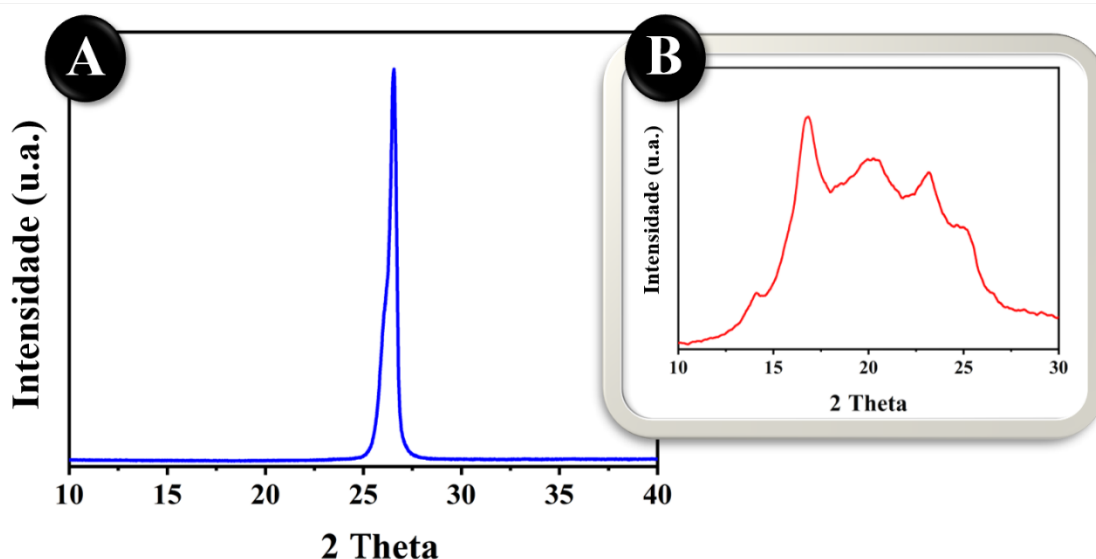


Figura 11: Difratoograma de raios-X do eletrodo flexível g-PBAT (A) e do polímero PBAT (B).

Espectroscopia Raman

A partir dos parâmetros otimizados do sensor g-PBAT, foi realizada uma análise por espectroscopia Raman, que é uma técnica muito utilizada para caracterizar materiais à base de carbono (KLUNDER et al., 2017). A Figura 12 mostra o espectro Raman para o sensor g-PBAT, no qual é possível verificar três bandas características do grafite. A banda a 1344 cm^{-1} , que está relacionada com a banda de distorção (banda D), tem origem nos carbonos sp^3 e é fortemente influenciada pela quantidade de carbono presente nesta hibridação. Uma banda muito intensa em 1581 cm^{-1} , conhecida como banda G, está associada a carbonos sp^2 e a terceira banda do espectro em 2717 cm^{-1} , que consiste na banda 2D de segunda ordem (I. et al., 2018; NAHIRNY; BERGAMINI; MARCOLINO-JUNIOR, 2020). Ainda é possível observar que o espectro Raman apresenta uma relação ID/IG de 0,163, o que indica uma baixa presença de defeitos estruturais no material compósito de carbono e se aproxima dos valores encontrados na literatura que utilizou a incorporação de grafite em polímeros (KLUNDER et al., 2017). Portanto, o uso do grafite com outros materiais como polímeros e o tipo de fabricação do compósito que envolve temperatura e pressão podem estar associados a um aumento no defeito do material, consequentemente, há um aumento na razão ID/IG.

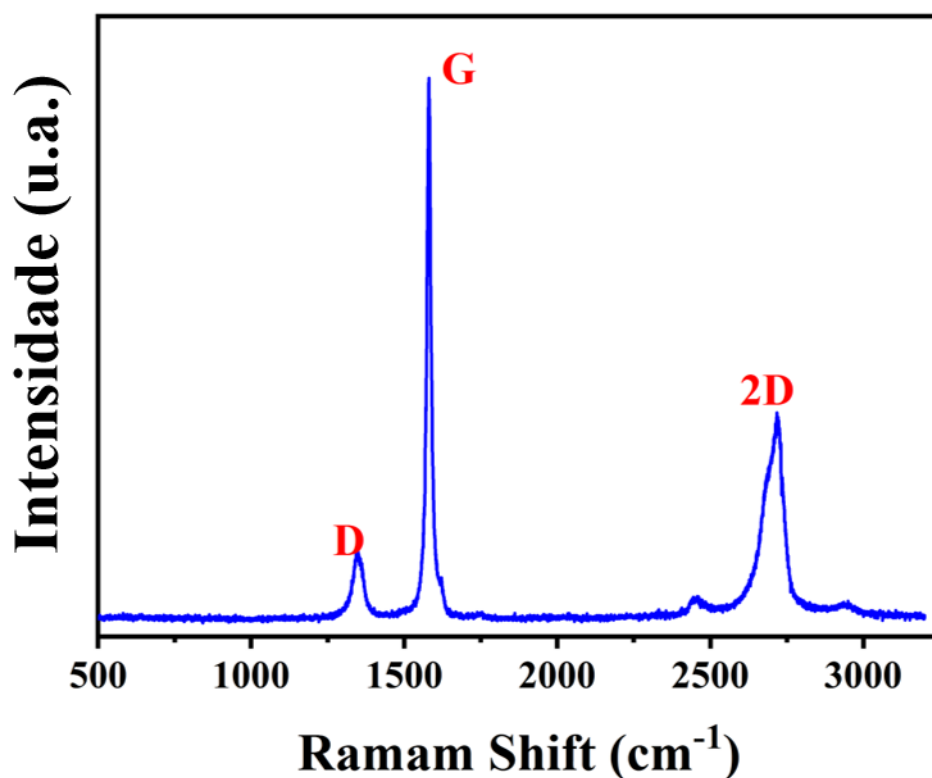


Figura 12: Espectroscopia Raman do eletrodo g-PBAT.

Propriedades Mecânicas de Tração

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados para determinar o comportamento do sensor g-PBAT em relação à sua resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade (Tabela 2). É possível verificar uma diminuição de 39,4% na propriedade de resistência à tração do material compósito com 50:50 (m/m) em comparação com o polímero PBAT e um ligeiro aumento com o aumento da carga de grafite. Para a deformação específica, a diminuição foi ainda maior, aproximadamente 97,6% para o sensor 70:30 (m/m), ao contrário do módulo de elasticidade que apresentou um ganho de aproximadamente 431,5% em relação ao PBAT. Com base nesses resultados é possível destacar que o material termoplástico apresentou maior resistência à tração e tensão de ruptura, e menor deformação específica com o aumento do teor de material de carbono no compósito, como esperado. No entanto, a inserção de grafite na matriz polimérica tende a diminuir as propriedades de resistência à tração e deformação específica do material PBAT. Em comparação, o módulo de elasticidade é fortemente

aumentado, o que de fato explica o comportamento rígido do material que a grafite possui (CÉSPEDES; MARTÍNEZ-FÀBREGAS; ALEGRET, 1996; PERWEEN et al., 2014).

Tabela 2: Resultados do ensaio de tração obtidos para o polímero PBAT e para o sensor g-PBAT em várias proporções.

Amostra	Tensão Máxima (Mpa)	Tensão Ruptura (Mpa)	Força Máxima (N)	Deformação Específica (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
PBAT	8,9 ± 0,2	8,3 ± 0,3	27,0 ± 1,4	161,5 ± 9,2	61,0 ± 8,5
g-PBAT 50:50	5,4 ± 0,6	5,0 ± 0,7	8,2 ± 0,8	4,9 ± 0,8	327,7 ± 29,8
g- PBAT 60:40	6,0 ± 0,7	5,9 ± 0,7	9,1 ± 0,9	4,6 ± 0,5	393,9 ± 31,5
g- PBAT 70:30	6,2 ± 0,6	6,1 ± 0,6	9,4 ± 0,9	3,9 ± 0,3	387,2 ± 18,9

3.3.3 Caracterização mecânica e estudos de fotodegradação

Flexibilidade do dispositivo

A propriedade de flexibilidade do compósito g-PBAT também foi examinada manualmente. O sensor foi submetido a várias seções de curvatura antes da medição eletroquímica na solução de $5,0 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ em 0,1 M KCl. Em cada medida de CV, o sensor foi submetido a uma curvatura de aproximadamente 180° por 20 vezes, totalizando 200 ciclos de flexão, a cada 10 ciclos de flexão foi realizado uma voltametria. A Figura 13A mostra as voltametrias cíclicas obtidas para cada ciclo testado, sendo possível verificar que a densidade de corrente aumentou ligeiramente quando o sensor foi flexionado, além de apresentar uma resposta inalterada para os 140 ciclos de flexão. Com base nos resultados, o sensor apresentou uma excelente flexibilidade e estabilidade após o stress mecânico induzido, mantendo inalteradas as suas características de resposta eletroquímica.

Fotodegradação

O FTIR foi utilizado para monitorizar a fotodegradação do eletrodo g-PBAT. A Figura 13B mostra os espectros do polímero, do sensor g-PBAT e do sensor g-PBAT fotodegradado durante 96 horas. É possível visualizar bandas características do polímero, que estão descritos na Tabela 3, no entanto, concentramos em duas bandas principais para observar a fotodegradação. Em 2936 cm^{-1} , o PBAT possui um pico de média intensidade que está relacionado ao estiramento C-H de frações aromáticas e um pico intenso em 1705 cm^{-1} referente ao C=O (carbonilas) do éster (TAVARES et al., 2018). A partir da introdução do grafite na matriz polimérica é possível verificar que os picos analisados têm sua intensidade enfraquecida, o que pode estar relacionado ao fato da boa incorporação do grafite no polímero. Posteriormente, a espectroscopia do material fotodegradado mostra que o pico em 2936 cm^{-1} tem leve deslocamento e baixa intensidade, enquanto o pico em 1705 cm^{-1} desaparece, indicando que a quantidade de PBAT foi quase totalmente fotodegradada, assim como todos os outros picos a partir de 1570 cm^{-1} , característicos do PBAT, são extintos do espectro. Além disso, não foram observadas novas bandas, o que sugere que não foram formadas novas ligações químicas.

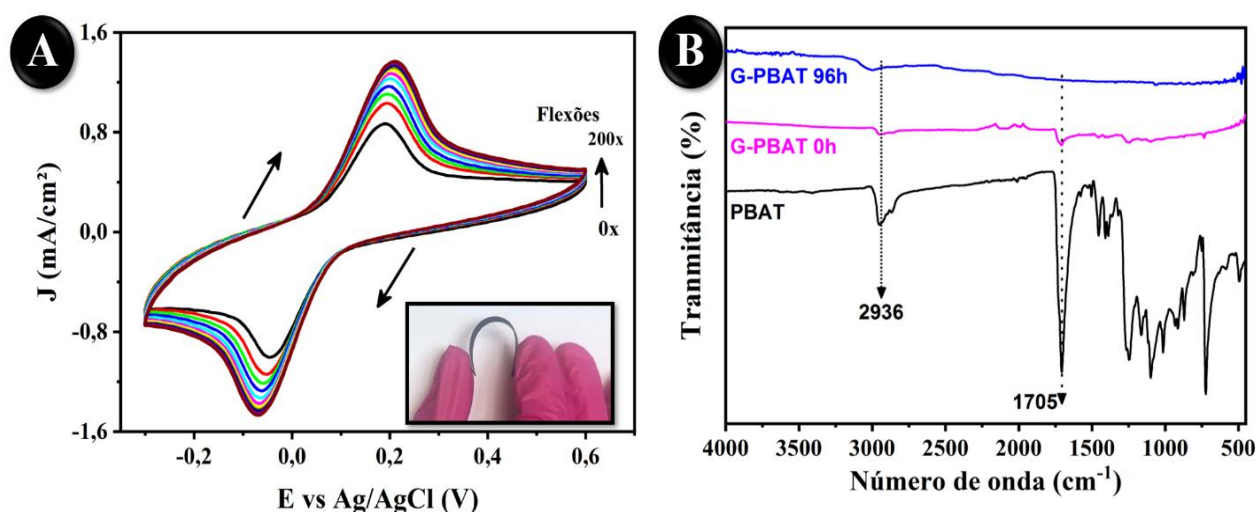


Figura 13: Teste de flexibilidade do eletrodo g-PBAT, flexionado manualmente representando 20 ciclos de flexão de aproximadamente 180° , utilizando a técnica de CV em meio de $5,0 \times 10^{-3}\text{ M Fe(CN)}_6^{-3/-4}$ e $0,1\text{ M KCl}$ com faixa de potencial de $-0,3$ a $+0,9\text{ V}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (A). Espectroscopia FTIR do PBAT (linha preta), do g-PBAT 0h (linha rosa) e do g-PBAT irradiado por luz UVC durante 96h (linha azul) (B).

Tabela 3: Atribuições das bandas de FTIR para o PBAT e g-PBAT.

Banda (cm⁻¹)	Atribuições (LI et al., 2018; NAGARAJAN; MISRA; MOHANTY, 2013; NOBILE et al., 2018; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998)
2957	Estiramento C-H de anéis aromáticos
2845	Estiramento C-H axial assimétrico
1705	C=O (carbonila) éster
1500-1376	Vibrações do esqueleto, axiais (C=C) aromáticas
1250	Estiramento C-O da ligação éster
1160	Estiramento de ésteres alifáticos
1097	Ésteres com ligação C-O
1009	Anel de benzeno substituído
908	C-H aromático
717	Vibrações de grupos metileno adjacentes (-CH ₂ -)

3.3.4 Comportamento eletroquímico

Comparação com outros tipos de eletrodos

As técnicas eletroquímicas CV e EIS foram utilizadas para determinar alguns parâmetros, tais como a área eletroativa (A), resistência à transferência de carga (R_{CT}) e a constante da taxa de transferência heterogênea de elétrons (k^0). A Figura 14A mostra a CV de diferentes eletrodos comerciais em comparação com o eletrodo compósito produzido neste trabalho, enquanto a Figura 14B mostra os gráficos de Nyquist para alguns eletrodos comerciais e o eletrodo g-PBAT. As medidas eletroquímicas foram realizadas na presença de 5×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e 0,1 M KCl por CV (taxa de varredura de 50 mV s^{-1} e faixa de potencial de -0,4 V a 0,8 V) e EIS (frequência variando de 1×10^5 Hz a 0,1 Hz e 10 mV de amplitude).

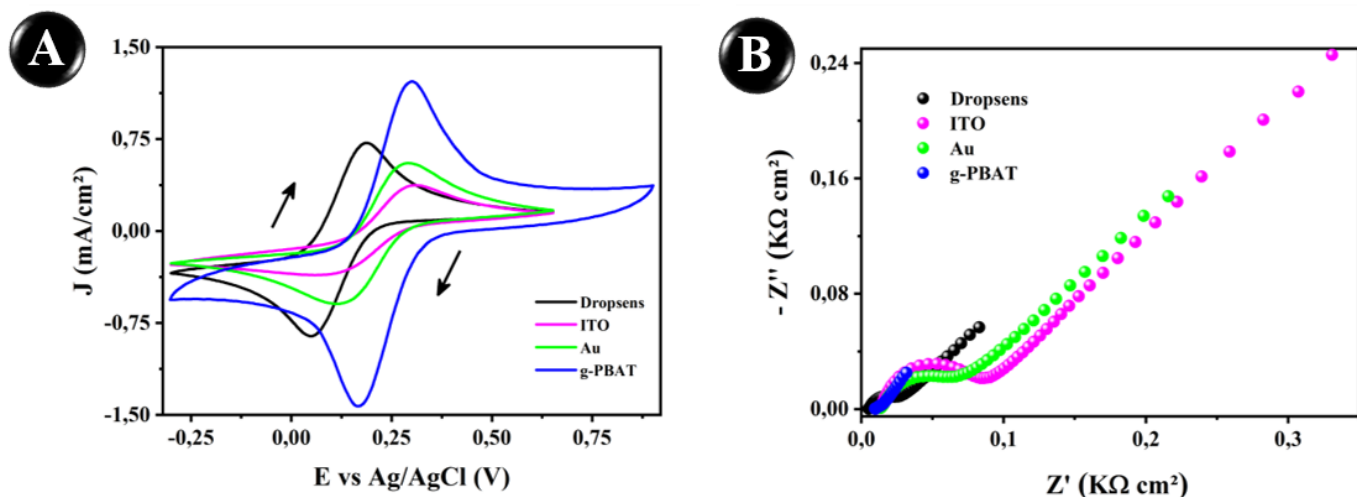


Figura 14: Voltamogramas cíclicos em (A) e (B) gráficos de Nyquist para o estudo da comparação do comportamento eletroquímico entre os eletrodos comerciais mais comuns e o g-PBAT: (■) Screen-printed carbon Dropsens®, (■) ITO, (■) Ouro e (■) g-PBAT.

Através da equação Randles-Sevcik para um processo eletroquímico reversível (equação 1) foram determinados a área eletroativa dos eletrodos comerciais, Dropsens® de carbono Screen-printing, ITO, Au (ouro) e o eletrodo g-PBAT. Para isto, a medida de CV foi realizada numa faixa de potencial de -0,3 a 0,65 V variando a taxa de varredura de 20 a 250 mV s⁻¹, utilizando 5x10⁻³ M Fe(CN)₆^{-3/-4} em 0,1 M KCl.

$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde I_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos, A é área eletroativa (cm²), D é o coeficiente de difusão de ¹ Fe(CN)₆^{-3/-4} em solução 0,10 M KCl (7,6 × 10⁻⁶ cm² s⁻¹), C é a concentração de ¹ Fe(CN)₆^{-3/-4} (mol cm⁻³), e v é a taxa de varredura (V s⁻¹). As áreas eletroativas correspondentes foram 0,17, 0,32, 0,33 e 0,52 cm², como descrito na Tabela 4 para os eletrodos Dropsens, ITO, Au, e g-PBAT, respectivamente. A partir destes resultados foi possível concluir que a área eletroquimicamente ativa do sensor g-PBAT apresentou um aumento de 2,1 vezes em relação à sua área geométrica (0,25 cm²).

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medições CV e EIS para eletrodos comerciais e sensor g-PBAT. A área geométrica para Au, ITO e g-PBAT foi de 0,25 cm² e 0,096 cm² para Dropsens.

Sensor	Parâmetros			
	j (mA/cm ²)	R _{CT} (kΩ cm ²)	A (cm ²)	k ⁰ (cm s ⁻¹)
Dropsens	0,75 ± 0,02	0,024	0,17	1,23x10 ⁻⁰³
ITO	0,48 ± 0,01	0,083	0,32	6,10x10 ⁻⁰⁴
Au	0,60 ± 0,06	0,062	0,33	7,86x10 ⁻⁰⁴
g-PBAT	0,98 ± 0,11	0,005	0,52	4,55x10 ⁻⁰³

A partir do gráfico de Nyquist obtida pela análise de EIS, foi possível encontrar os valores R_{ct} para cada sensor, descrito na Tabela 4. Os resultados mostraram um R_{CT} inferior para o sensor g-PBAT (0,005 kΩ cm²) em comparação com os eletrodos comerciais, indicando que o processo de transferência de elétrons é mais rápido no sensor produzido neste trabalho. Posteriormente, com os valores de A e R_{CT} a constante de taxa de transferência de elétrons heterogênea (k⁰) foi determinada a partir da equação 2:

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 A C R_{CT}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde R é a constante molar do gás (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T a temperatura termodinâmica (298 K), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A é a área do eletrodo do eletrodo (Tabela 4), e C a concentração de espécies eletroativas (5x10⁻⁶ M). Como esperado, o valor k⁰ obtido para a unidade do sensor g-PBAT é significativamente maior em comparação com os sensores comerciais, visto que o sensor fabricado possui maior atividade eletrolítica, conseqüentemente maior o valor da sua constante.

3.3.5 Desempenho eletroanalítico para detecção de HQ

Estudo de pH

A influência do pH foi investigada por CV utilizando HQ 0,75 mM em PBS 0,1M com um intervalo de pH de 3,0 a 8,0, como apresentado na Figura 15A. A concentração mais elevada de H^+ em meio mais ácido afeta a capacidade de adsorção da HQ (DE SÁ et al., 2020). Além disso, a HQ apresenta processos redox acoplados a prótons, onde é possível notar uma mudança no potencial de pico anódico para valores mais positivos em condições ácidas com um decréscimo próximo de 59 mV/pH na faixa de valores de pH entre 3,0 e 7,0 (Figura 15B), o que compreende a transferência da mesma proporção de elétrons e prótons. Para condição analítica ótima, o pH = 7,0 foi escolhido neste trabalho, pois a HQ continua protonada, uma vez que a molécula tem valor de pK_a igual a 9,85 (LIU et al., 2022; PROMSUWAN et al., 2021). Além disso, essa condição proporciona seletividade (baixo potencial) para detecção de HQ e alta detectabilidade (maior intensidade de corrente). O uso desse pH também foi utilizado por outros autores que detectaram HQ (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; XIN et al., 2020; ZHOU et al., 2020).

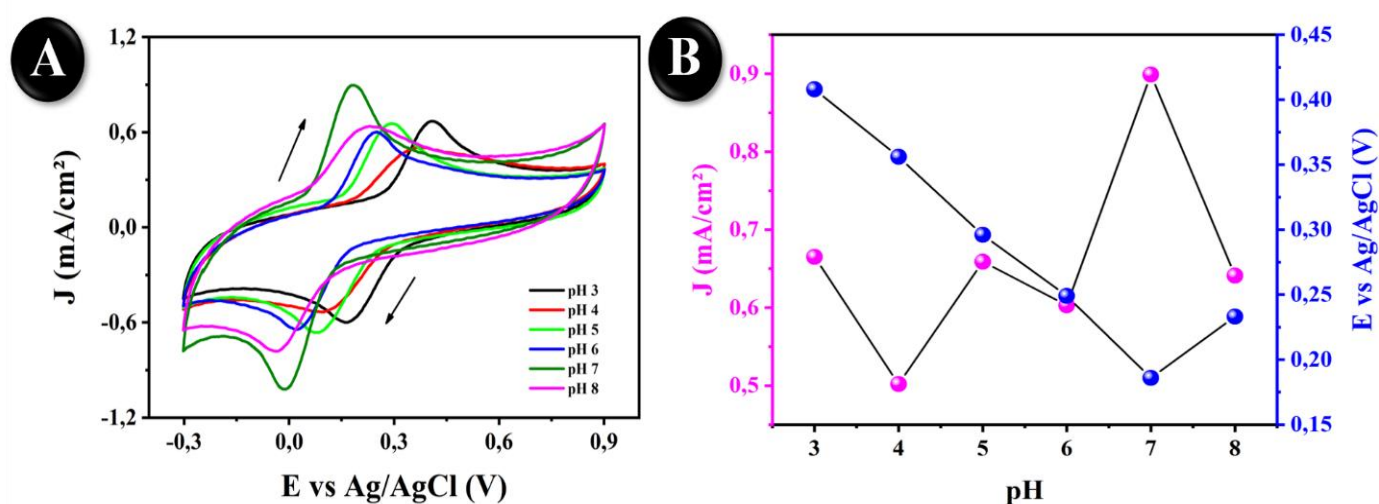


Figura 15: Estudo de pH por CV para HQ 0,75 mM numa solução PBS 0,1 M, pH (3,0-8,0), utilizando o sensor g-PBAT (A). Gráfico comparativo entre a densidade de corrente (j) e o potencial (E) versus pH (B). (Condições CV: velocidade de varredura: 50 $mV s^{-1}$ e intervalo de potencial de -0,3 V a 0,9 V).

Detecção Eletroquímica de HQ

A curva analítica para a detecção de HQ foi efetuada por medidas de DPV em triplicata ($n = 3$), variando de 0,1 a 1,4 mM, Figura 16A. A curva analítica apresentada

na Figura 16B mostra que a densidade de corrente aumentou linearmente com adições sucessivas de HQ (0,1 a 1,4 mM). Assim, obtivemos um valor de sensibilidade e regressão linear (R^2) iguais a $0,41 \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (mM)}^{-1}$ e 0,998, respectivamente. A Figura 16C mostra a reação de oxidação da HQ para gerar uma quinona. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a HQ está protonada a $\text{pH} = 7,0$ (valor pK_a de 9,85) (LIU et al., 2022; XIN et al., 2020) e o grupo hidroxilo ligado ao anel aromático ser eletro-oxidado, libertando dois prótons e dois elétrons para produzir a quinona (MENDONÇA et al., 2017; XIN et al., 2020).

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com o método de Miller e Miller (DE LIMA et al., 2020a; MENDONÇA et al., 2017; ZIEGEL, 2004). O LD e o LQ foram de $1,01 \text{ }\mu\text{M}$ e $3,4 \text{ }\mu\text{M}$, respectivamente, o que permitiu a utilização do eletrodo g-PBAT para a detecção de HQ em baixas concentrações.

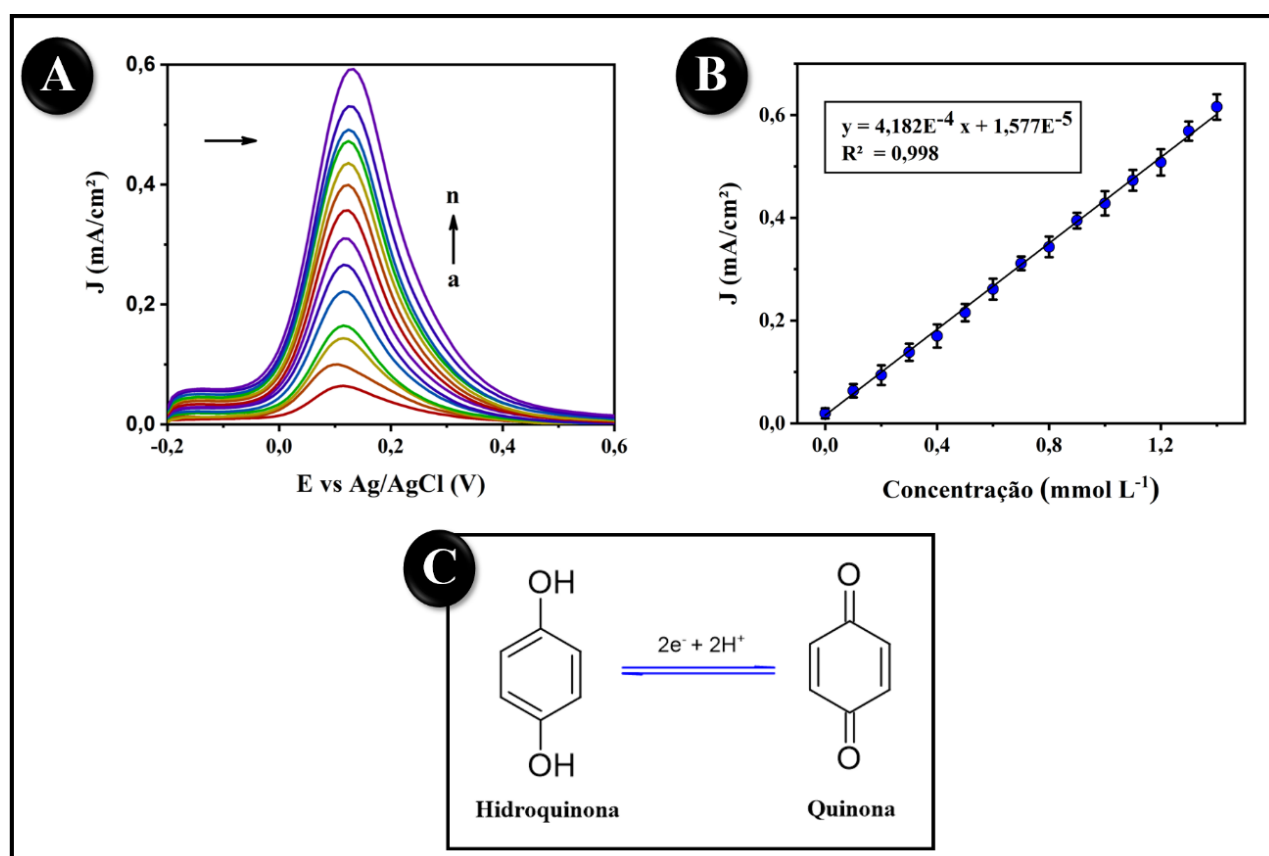


Figura 16: Resposta eletroquímica para a detecção de HQ obtida por DPV em PBS 0,1 M ($\text{pH}=7,0$) utilizando o sensor eletroquímico g-PBAT com uma concentração de 0,1 a 1,4 mM (A). Curva de calibração obtida para a detecção de HQ, densidade de

corrente versus concentração dos analitos (B). Reação de oxidação do HQ para gerar uma quinona (C).

Reprodutibilidade

Os estudos de reprodutibilidade foram efetuados através de medidas de CV em 5×10^{-3} M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ em KCl 0,1 M numa faixa de potencial de -0,3 a 0,9 V com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} utilizando o eletrodo g-PBAT. Na reprodutibilidade (Figura 17), verificou-se um desvio-padrão relativo (RSD) de 4,5% para a corrente de pico ($n = 10$). Este valor indica uma reprodutibilidade adequada do processo de fabricação do sensor para fins analíticos.

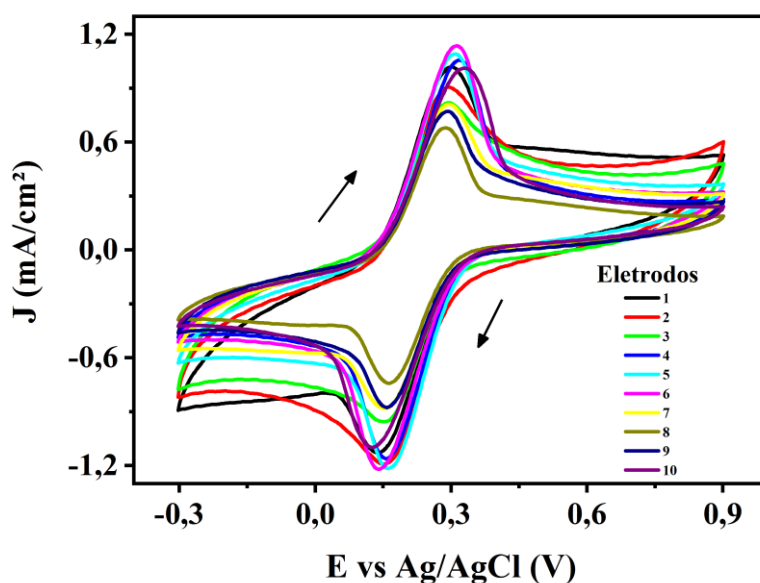


Figura 17: Estudos de reprodutibilidade com 10 diferentes sensores de g-PBAT. Condições: A CV foi medida em solução de KCl 0,1 M contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M de par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e com faixa de potencial entre -0,3 a 0,90 V.

Estudo de seletividade e análise de amostras reais

Para o estudo da seletividade, algumas moléculas que podem interferir na detecção de HQ foram investigadas pela técnica DPV em solução de PBS 0,1 M ($\text{pH} = 7,0$) e as concentrações das possíveis espécies interferentes, tais como catecol, paraquat, cloreto de

sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio, ácido úrico e 2-clorofenol foram fixadas em 0,6 mM. Estas espécies foram escolhidas por serem interferentes comuns em amostras farmacêuticas e/ou ambientais. A Figura 18 mostra os perfis DPV para cada uma das possíveis espécies interferentes, e, portanto, é possível observar que apenas o CC e o 2-clorofenol apresentaram processos eletroquímicos na faixa de potencial de detecção da HQ, com valores significativos para a densidade de corrente. No entanto, apenas o CC fornece interferência significativa, devido ao seu valor de potencial de pico (0,23 V) estar próximo do HQ (0,12 V), como esperado devido à semelhança entre as suas estruturas químicas.

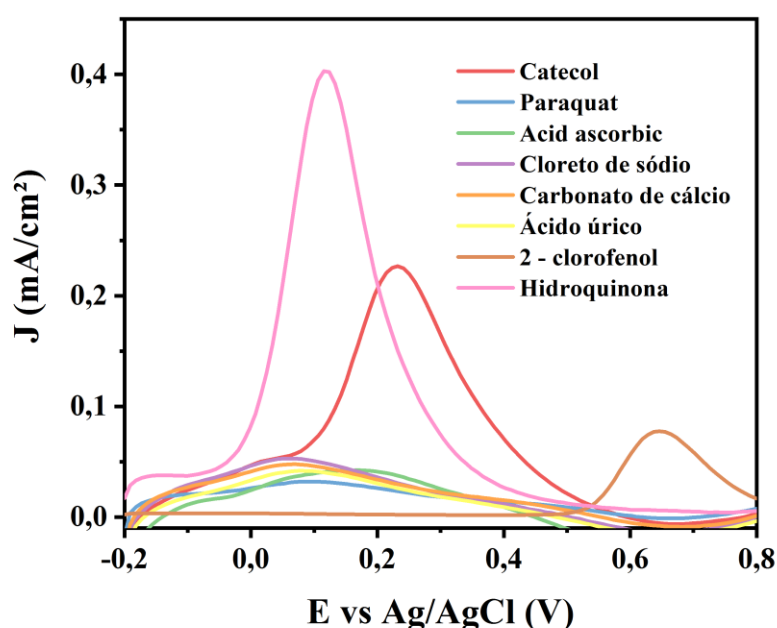


Figura 18: Estudos de seletividade realizados por DPV para: CC, Paraquat, Cloreto de sódio, Ácido ascórbico, Carbonato de cálcio, Ácido úrico, 2-clorofenol e Hidroquinona a 0,6 mM de cada espécie interferente, utilizando as condições analíticas otimizadas.

Para justificar a eficácia do sensor desenvolvido, o g-PBAT foi utilizado para detectar HQ em amostras reais de pomadas utilizadas para tratar manchas na pele, como o melasma (HSIEH et al., 2014; MAHJOUR et al., 2020). O valor rotulado informado pelo fabricante é de 40 mg/g de HQ e o método proposto encontrou $37,1 \pm 1,0$ mg/g (N=3). Além disso, foi realizado um protocolo de adição e recuperação na amostra de

pomada e o g-PBAT forneceu recuperações que variaram de 91,9 a 101,4% em amostras reais, demonstrando a precisão adequada do método proposto.

3.4 Conclusão Parcial

O presente capítulo apresenta a fabricação, caracterização e aplicação de um novo sensor compósito descartável e de baixo custo baseado em uma matriz polimérica biodegradável (PBAT) e micropartículas de grafite. A análise feita por microscopia eletrônica de varredura mostra um material compósito homogêneo e poroso, que proporciona um aumento da área ativa. Caracterizações realizadas por Raman e ângulo de contato, comprovam a excelente adesão do grafite à matriz polimérica. O material compósito demonstra flexibilidade adequada com resposta eletroquímica estável a pelo menos 200 curvaturas de 180°. É importante destacar as características de degradabilidade do sensor descartável avaliadas por estudos de fotodegradação realizados por luz UVC e acompanhados por análises FTIR, onde a matriz polimérica do sensor foi fotodegradada em 96h.

Sob condições otimizadas, o sensor flexível g-PBAT mostrou uma excelente atividade eletroquímica para a detecção de HQ pelo método DPV, exibindo um comportamento linear na gama de concentrações de 0,1 a 1,4 mM, com um LD de 1,01 μM e LQ 3,4 μM . O sensor g-PBAT apresentou boa flexibilidade e reprodutibilidade (RSD de 4,5%). A partir dos resultados obtidos conclui-se que o sensor compósito fabricado pode ser uma excelente alternativa para análises descartáveis de poluentes.

CAPÍTULO 4 – Artigo 2: *Determinação simultânea de Catecol e Paraquat usando um eletrodo flexível de PBAT e grafite modificado pela técnica de filmes finos LbL com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre (g-PBAT/AuNP/CuTsPc)*



Journal of The Electrochemical Society, 2022 169 027505
1945-7111/2022/169(2)/027505/9/\$40.00 © 2022 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited



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

Cristiane C. Maciel,^{1,=} Amanda de S. M. Freitas,^{2,=} Jennifer P. Medrades,^{3,=} and Marystela Ferreira^{1,3,z}

¹Postgraduate Program in Materials Science and Technology - POSMAT, São Paulo State University Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Sorocaba, SP, Brazil

²Polymer and Biopolymers Technology Laboratory—TecPBio, Federal University of São Paulo (UNIFESP), São José dos Campos, SP, Brazil

³Center of Science and Technology for Sustainability (CCTS), Federal University of São Carlos (UFSCar), Sorocaba, SP, Brazil

O Capítulo 4 consiste no desenvolvimento do sensor eletroquímico a base de polímero PBAT e grafite, previamente caracterizado no capítulo 3, com sua superfície modificada com filmes LbL de ftalocianina de cobre e nanopartículas de ouro para verificar seu desempenho. Este capítulo está estruturado inicialmente por uma introdução com base na literatura sobre fabricação de sensores a base de polímeros e modificação de superfície por LbL, seguido de metodologia, resultados e discussões e conclusões parciais.

4.1 Introdução

Atualmente, a poluição ambiental é um dos maiores problemas, e a contaminação da água e do solo tem sido causada pela eliminação de poluentes gerados pela fabricação de medicamentos, pesticidas, cosméticos e outros contaminantes emergentes (ARAUJO ANDREOTTI et al., 2019; NASIR et al., 2018; XIN et al., 2020). Dois poluentes interessantes, ambos causadores de danos à saúde e ao meio ambiente, foram utilizados neste estudo. O catecol (1,2 dihidroxibenzeno) é muito utilizado para a produção de conservantes, corantes, estabilizantes, antioxidantes e cosméticos, além de ser um composto altamente tóxico para a saúde humana, podendo afetar principalmente a função hepática e causar fadiga e dores de cabeça, além de estar presente no solo e na água (DE SÁ et al., 2020; SUN et al., 2013; XIN et al., 2020). Outro poluente presente principalmente nos sistemas aquáticos é o paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio), um defensivo agrícola utilizado para controlar ervas daninhas, com características de ser altamente tóxico para os seres humanos e animais, podendo causar danos no fígado, nas

funções respiratórias e cardíacas (NASIR et al., 2018; RASHIDPOUR et al., 2021; SAYYAHMANESH et al., 2016). A produção destes poluentes levou ao desenvolvimento de métodos de análise de detecção simples, portáteis e seletivos para garantir a segurança e a proteção da saúde dos seres vivos.

Já existem métodos tradicionais de detecção simultânea de analitos, como a cromatografia, a espectrometria de massa e a quimioluminescência (CUI et al., 2016; HALLAJ et al., 2015; HU; CHEN; CHEN, 2021; KRUUSMA et al., 2021; LIU et al., 2020c; MARINAS et al., 2010; MARRUBINI et al., 2005; ZHOU et al., 2020). No entanto, estes métodos são dispendiosos, requerem tratamento das amostras e geram geralmente resíduos de solventes. Os métodos eletroquímicos, por sua vez, se destacam por serem fáceis de manusear, produzirem uma resposta rápida, sem etapas de pré-tratamento, e apresentarem sensibilidade suficiente para detectar concentrações na ordem das ppb (partes por bilhão) ou ppt (partes por trilhão) (KONGKAEW et al., 2021; PANG et al., 2020). Por outro lado, a aplicação de materiais poliméricos na fabricação de sensores eletroquímicos tem vantagens como o fato de serem flexíveis e fáceis de obter comercialmente (DIAS et al., 2019b; KONGKAEW et al., 2021). A utilização de polímeros com materiais carbonosos tem um grande potencial devido às suas características mecânicas, térmicas e elétricas (BARSAN; GHICA; BRETT, 2015; HAI et al., 2020; JI et al., 2020). A busca científica por novos materiais para a produção de eletrodos capazes de detectar simultaneamente moléculas poluidoras do meio ambiente tem aumentado nos últimos anos, devido à necessidade de análises rápidas e eficientes no menor tempo possível. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sensor eletroquímico produzido a partir de uma mistura de PBAT) e grafite, e posteriormente, modificar a superfície com um filme LbL de ftalocianina de cobre tetrassulfonada (CuTsPc) e nanopartículas de ouro (AuNPs). A modificação foi feita pela técnica LbL que consiste na deposição alternada de materiais de cargas opostas (DE LIMA et al., 2021b; FERREIRA et al., 2019), utilizando quantidades mínimas de materiais, permitindo a produção de um sensor com propriedades como baixo custo, boa estabilidade, tempo de resposta rápido, baixo limite de detecção e boa seletividade para alguns possíveis interferentes.

O sensor modificado com técnica LbL foi caracterizado por FTIR, SEM e ângulo de contato. As propriedades eletroquímicas do sensor foram estudadas por CV e EIS, e a detecção simultânea de CC e PQ por DPV) para verificar a viabilidade do sensor. O sensor

produzido foi submetido a análise eletroquímica com amostra de água da torneira contaminada com os analitos.

4.2 Experimental

4.2.1 Materiais

A CuTsPc, o cloridrato de poli(alilamina) (PAH, $MW \sim 17500 \text{ g mol}^{-1}$), o cloreto de potássio (KCl), o cloreto de ouro (III) tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o borohidreto de sódio (H_4BNa) foram obtidos comercialmente na Sigma-Aldrich. Os analitos utilizados para a detecção, CC e PQ também foram obtidos comercialmente da Sigma-Aldrich. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Sartorius Weighing Technology, Alemanha) com uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C .

4.2.2 Síntese da nanopartícula de Au com PAH

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas e estabilizadas em PAH (AuNP-PAH) de acordo com (ALENCAR et al., 2009), como ilustrado na Figura 19. Resumidamente, a solução de NaBH_4 (1,0 mL a $1 \times 10^{-2} \text{ M}$) foi adicionada gota a gota a uma solução contendo PAH (1,0 mL, $1 \times 10^{-2} \text{ M}$) e HAuCl_4 (1,0 mL a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) a pH 3, a mistura foi agitada durante 30 min. As AuNP-PAH foram lavadas por centrifugação a 3500 rpm durante 10 min com água ultrapura quatro vezes e secas em temperatura de aproximadamente 8°C durante 2 dias. As AuNPs-PAH exibiram uma coloração avermelhada, característica da formação de nanopartículas de ouro, com um diâmetro na faixa de 9-13 nm. (ALENCAR et al., 2009; MERCANTE et al., 2015).

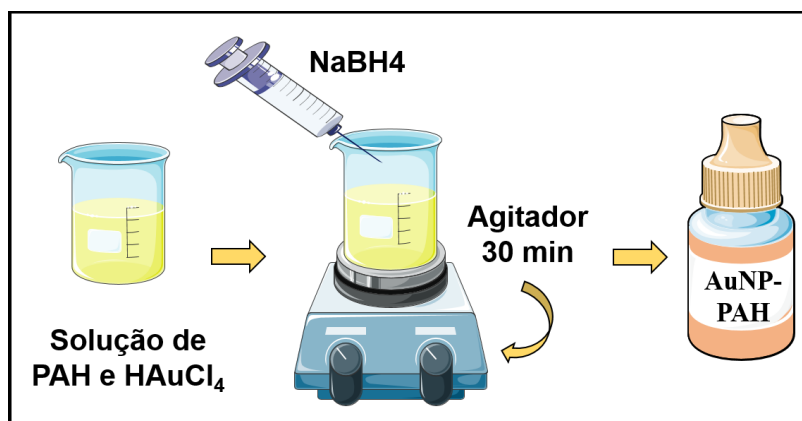


Figura 19: Esquema para preparar a síntese de AuNP-PAH.

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Modificação do sensor g-PBAT sensor pela técnica Layer by Layer

O substrato g-PBAT foi produzido misturando proporções 70:30 (grafite:PBAT) em 10 mL de clorofórmio e finalizado por evaporação do solvente (como descrito no capítulo 3). A modificação do eletrodo de g-PBAT foi realizada utilizando filmes LbL a partir de imersões em soluções de carga oposta para construir camadas alternadas de filmes nanoestruturados. A solução de CuTsPc foi preparada a $1,0 \text{ mg/mL}^{-1}$, enquanto a suspensão catiônica de AuNP-PAH foi utilizada tal como sintetizada, sem qualquer diluição ou procedimentos adicionais. A Figura 20A ilustra os procedimentos para a fabricação da arquitetura LbL $(\text{AuNP-PAH/CuTsPc})_n$, onde n representa o número de vezes. O substrato de g-PBAT foi primeiramente imerso em solução de AuNP-PAH por 30 min. Depois disso, o substrato foi submetido a uma etapa de lavagem por imersão em água ultrapura durante 30 segundos para remover o material fracamente adsorvido e evitar a contaminação cruzada. Em seguida, foi imerso numa solução de CuTsPc durante 5 min, seguido de outra fase de lavagem. Estes passos foram repetidos para controlar o número de camadas de películas do filme com arquitetura final $(\text{AuNP-PAH/CuTsPc})_n$. A Figura 20B representa a arquitetura idealizado do filme LbL depositado sobre o sensor g-PBAT.

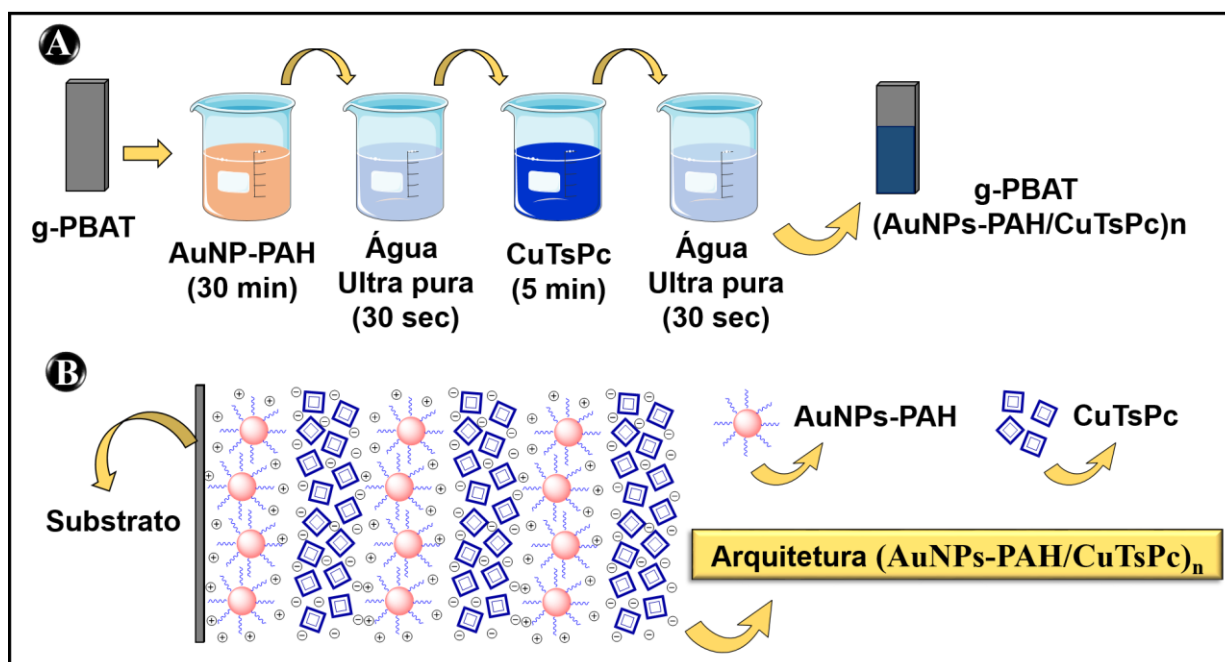


Figura 20: Esquema do procedimento para modificar os eletrodos de g-PBAT com filmes LbL de AuNPs e CuTsPc)₃. (A); Representação da arquitetura idealizada do filme modificado por LbL (B).

Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Caracterização

A molhabilidade do sensor g-PBAT e g-PBAT/(AuNPs-PAH/CuTsPc)₃ LbL foi medida pela técnica da gota sésil num goniómetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada. Para cada amostra, foram depositadas três gotas de líquido em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medições do ângulo de contato. Os resultados corresponderam a uma média de 30 medições. O estudo da morfologia foi investigado por SEM modelo TM3000, com uma tensão de aceleração aplicada de 15 kV. Para a caracterização estrutural, o sensor g-PBAT e g-PBAT/(AuNPs-PAH/CuTsPc)₃ foi utilizado um espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet Nexus 470 em modo de reflectância %, utilizando 126 varreduras, resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.2.5 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas num potenciostato/galvanostato da AutoLab modelo PGSTAT30 (Eco Chemie, Utrecht, Países Baixos), utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, Ag/AgCl de referência (3 M KCl), de platina como auxiliar (1,0 cm²) e g-PBAT ou g-PBAT modificado com filme LbL como eletrodo de trabalho, que tinha um lado selado com fita adesiva. As medidas de CV foram realizadas de -0,2 V a +0,6 V com uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ e as medidas de EIS foram realizadas com 10 mV de amplitude e 10⁻¹ a 10⁵ Hz de frequência. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas na presença de 5 x 10⁻³ M Fe(CN)₆^{-3/-4} contendo 0,1 M KCl como eletrodo de suporte. A técnica DPV foi utilizada para detectar os analitos, bem como para fazer o estudo de pH, numa faixa de potencial de -0,9 V a +0,6 V com uma amplitude de 5 mV e um tempo de modulação de 1 s. As mesmas condições foram utilizadas para efetuar a análise de amostras reais. O eletrólito de suporte consistiu numa solução 0,1 M de tampão fosfato (PBS) preparada a pH 6. Além disso, foram estudadas diferentes substâncias analíticas para verificar a seletividade do sensor com a adição individual de ácido ascórbico, ácido úrico, lactose, atrazina e hidroquinona (0,75 mM em solução PBS) como espécies potencialmente interferentes.

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Síntese da nanopartícula de Au

A Figura 21A mostra o espectro de UV-Vis antes e depois da redução da suspensão de ouro. Antes da redução, com borohidreto, foram observadas bandas a ~ 320 nm atribuídas ao íon $[\text{AuCl}_4]^-$ (MUTTAQIN; NAKAMURA; SATO, 2015; YONEZAWA; KUNITAKE, 1999), que desapareceram após a redução. Em seguida, foi observada uma banda devida à ressonância plasmática em 520 nm (ZHOU et al., 1994; ZHU et al., 2003). A caracterização eletroquímica das AuNPs-PAH depositadas pela técnica LbL no sensor g-PBAT foi verificada por CV em tampão pH 2, Figura 21B, tendo sido observada uma ligeira ondulação no potencial de aproximadamente 0,5 V, que pode estar relacionada com o polieletrólito PAH (NAZIR et al., 2021; WAGERS; CHUI; ADEM, 2014).

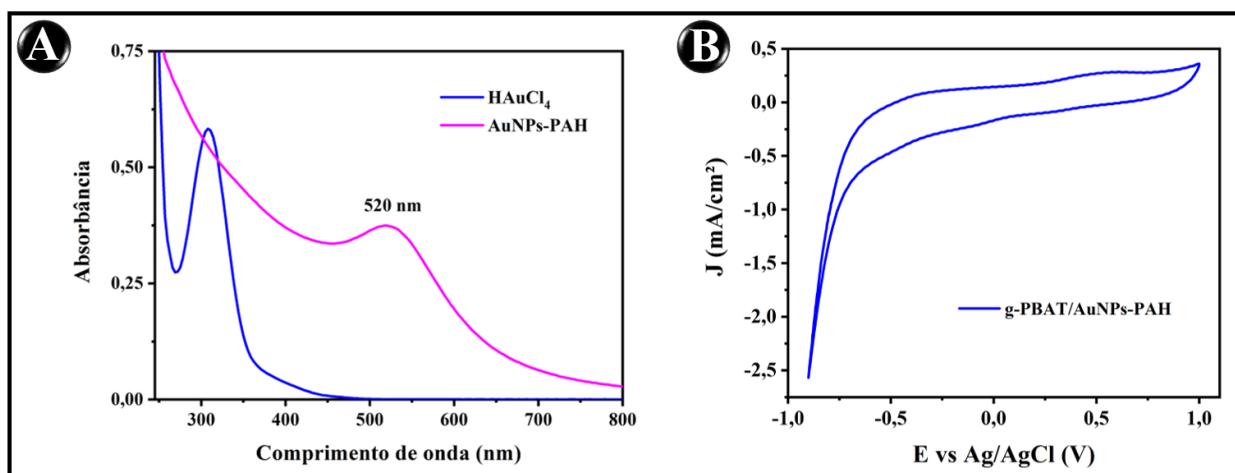


Figura 21: Espectros de UV-vis para o sal de ouro (HAuCl_4) e a para as nanopartículas estabilizadas com PAH (AuNPs-PAH) (A). Voltametria cíclica de AuNP-PAH depositada no sensor g-PBAT, em tampão fosfato pH 2 (B). (Condições: intervalo de potencial de -0,9 V a +1,0 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}).

4.3.2 Estudo da arquitetura e bicamada

Para verificar se o sensor com a superfície modificada com o filme nanoestruturado apresentou efeito na detecção, foram fabricados filmes com e sem nanopartículas e os resultados foram obtidos por CV (Figura 22A) e EIS (Figura 22B), realizados em uma solução padrão de sonda redox de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ com concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ em KCl 0,1 M. Os valores de densidade de corrente (j) foram $1,15 \pm 6,15 \times 10^{-3}$

⁵ e $0,43 \pm 2,48 \times 10^{-5}$ (mA/cm²) com valores de R_{CT} iguais a 0,005 e 0,009 (k Ω cm²), para AuNPs-PAH/CuTsPc e PAH/CuTsPc, respectivamente. Foi obtido uma resposta redox significativa e bem definida para o filme LbL, portanto, um efeito sinérgico entre AuNPs e CuTsPc facilitou o processo oxidativo entre a superfície do sensor e a solução eletrolítica (CÉSPEDES; MARTÍNEZ-FÀBREGAS; ALEGRET, 1996; JANEGITZ; CANCINO; ZUCOLOTTI, 2014), consequentemente, apresentou uma melhoria significativa na taxa de transferência de elétrons.

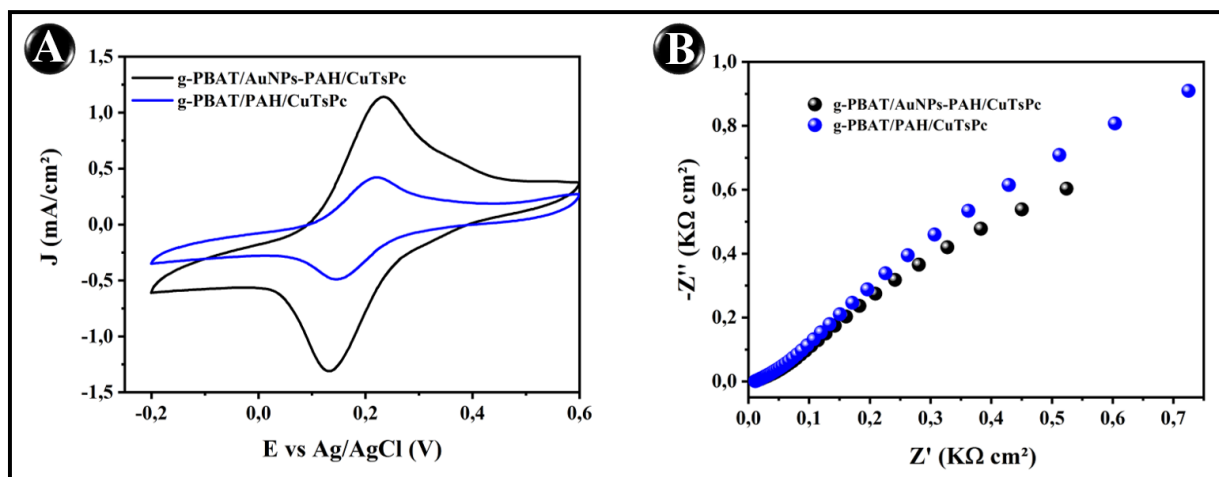


Figura 22: Voltamogramas cíclicos (A) e gráfico de Nyquist (B) das arquiteturas com e sem nanopartículas de ouro. Condições: CV foi usado em uma faixa de potencial de -0,2 V a +0,6 V com uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹; EIS foi usado em uma faixa de frequência de 0,1 Hz a 1×10^5 Hz. Todas as medições foram efetuadas em KCl 0,1 M e K₃[Fe (CN)₆] $5,0 \times 10^{-3}$ M.

O crescimento do filme de LbL no sensor g-PBAT foi verificado a partir da técnica eletroquímica CV. Este estudo permitiu analisar o comportamento do sensor quando foram adicionadas as bicamadas. A Figura 23A mostra os voltamogramas cíclicos para os filmes de LbL com 3, 5 e 7 bicamadas e para o sensor sem modificação com valores de densidade de corrente iguais a $1,15 \pm 0,03$; $0,63 \pm 0,03$; $0,52 \pm 0,05$ e $0,71 \pm 0,02$ (mA/cm²), respectivamente, e R_{CTs} de $0,009 \pm 0,0005$; $0,013 \pm 0,0007$; $0,017 \pm 0,0002$ e $0,047 \pm 0,015$ (k Ω cm²), respectivamente, Figura 23B. Os resultados mostraram que apenas 3 bicamadas foram suficientes para melhorar a superfície do sensor g-PBAT, que apresentou maior j e menor R_{CT} . A partir da quinta bicamada foi possível verificar uma diminuição na transferência de elétrons. Este resultado sugere que o armazenamento de

carga através da dupla camada elétrica que se formou pela presença do filme LbL se tornou mais resistivo (LE; KIM; YOON, 2017; NAZEER et al., 2020). Portanto, o g-PBAT/AuNPs-PAH/CuTsPc)₃ apresentou o melhor resultado eletroquímico e as demais medidas e caracterizações eletroquímicas foram realizadas nesta arquitetura, assim o sensor g-PBAT modificado com o filme (AuNPs-PAH/CuTsPc)₃ foi denominado g-PBAT/AuNP.

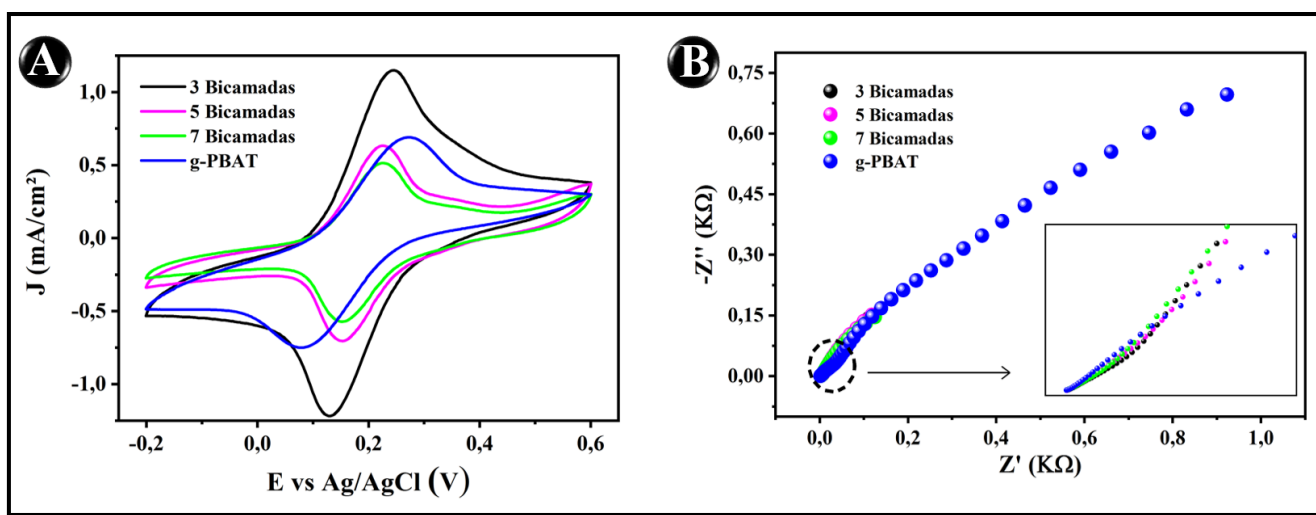


Figura 23: Voltamogramas cíclicos (A) e gráficos de Nyquist (B) para g-PBAT e g-PBAT(AuNPs-PAH/CuTsPc)_n com $n = 3, 5$ e 7 bicamadas e apenas g-PBAT. As medições foram efetuadas em solução de KCl $0,1$ M contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M do par redox $K_3[Fe(CN)_6]$ numa faixa de frequências de $0,1$ Hz a 100 kHz, em circuito aberto para cada eletrodo. Para as análises de CV, a faixa de potencial foi de $-0,2$ V a $+0,6$ V, com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

4.3.3 Caracterização

Ângulo de contato

Para verificar a alteração da molhabilidade do sensor produzido foram realizadas medidas do ângulo de contato com a água. Na Figura 24 é possível visualizar o comportamento dos materiais na presença de água, PBAT (A), sensor g-PBAT (B) e sensor g-PBAT/AuNPs (C) com seus respectivos valores de ângulo de contato. A inserção do grafite na matriz polimérica PBAT ocasionou um aumento no ângulo. Esse comportamento permite entender que houve um aumento na força de coesão, que busca

contrair a queda até uma superfície geométrica mínima, sendo a forma geométrica que possui uma menor relação área/volume. O PBAT apresentou ângulo de $82,4 \pm 1,3^\circ$, um caráter ligeiramente mais hidrofílico, valores próximos consistentes com análises anteriores que caracterizaram a superfície do polímero. O sensor g-PBAT mostrou um valor de ângulo maior, $96,6 \pm 0,3^\circ$, indicando um aumento no caráter hidrofóbico do material.

O comportamento da hidrofobicidade do sensor modificado (g-PBAT/AuNP) apresentou menor valor do ângulo de contato comparado com os outros dois materiais (PBAT e sensor g-PBAT), atingindo $69,7^\circ \pm 0,1^\circ$. A modificação com o filme nanoestruturado indicou que houve uma redução na força de coesão. O menor valor do ângulo de contato atribuído ao filme LbL era esperado devido aos dois materiais utilizados (PAH e CuTsPc), que apresentaram características hidrofílicas devido às numerosas interações de ligação de hidrogênio entre grupos de aminas (-NH) correspondentes aos polieletrólitos PAH e grupos hidroxil (-OH) da água (DE LIMA et al., 2021b; SUEGAMA; AOKI, 2008). Esta modificação proporcionou uma melhor interação entre sensor e meio aquoso no qual as medições foram feitas.

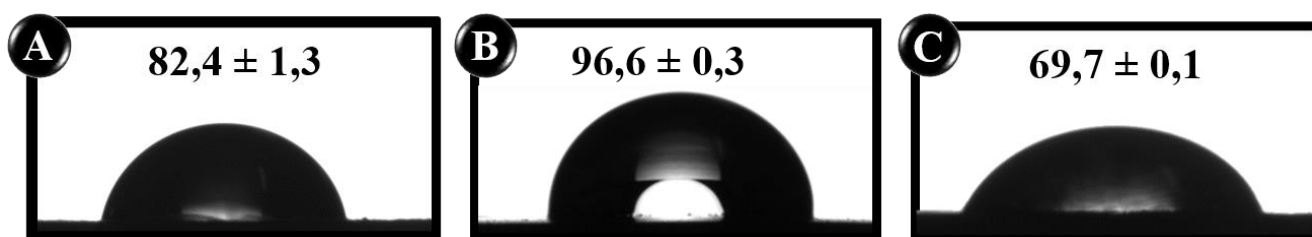


Figura 24: Foto da gota utilizada para medir o ângulo de contato realizada em PBAT (A), sensor flexível g-PBAT (B) e sensor g-PBAT/AuNPs (C).

Microscopia Eletrônica de Varredura

A partir da análise morfológica é possível observar que o sensor g-PBAT possui uma morfologia ordenada de partículas de grafite interrompidas por algumas ilhas de material polimérico não condutor (Figura 25A), ou seja, alguns pontos brancos destacados na imagem. Entretanto, a alta porosidade e presença de cavidade na superfície do sensor causada pelas partículas de grafite criou uma morfologia irregular, como pode ser observado na Figura 25B, o que consequentemente contribuiu para o aumento de locais ativos, por exemplo, aumento da área eletroativa (KLUNDER et al., 2017;

PERWEEN et al., 2014). Deste modo, a análise morfológica mostra que as condições ótimas escolhidas para a produção do sensor permitiram compactação aleatória do grafite resultando em um excelente sensor eletroquímico.

A Figura 25C mostra a imagem *SEM* para o sensor com a superfície modificada com o filme LbL g-PBAT/AuNPs, entretanto, é possível verificar que não houve mudanças significativas na morfologia após a funcionalização, pois os filmes depositados estavam em escala nanométrica e devido à limitação do equipamento não foi possível verificar ou analisar qualquer diferença.

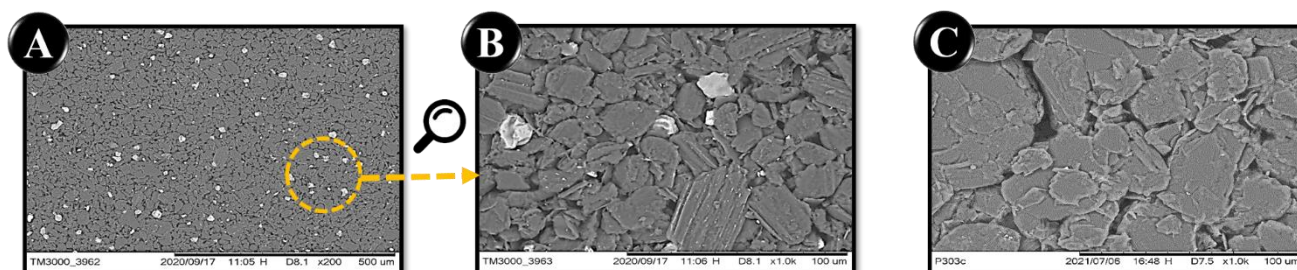


Figura 25: Micrografias do sensor g-PBAT com ampliação de 200x (A) e 1000x (B); e micrografia do sensor g-PBAT/AuNPs 1000x (C).

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi utilizada para caracterizar o polímero PBAT e os materiais fabricados com grafite e o filme nanoestruturado. A Figura 26A mostra o espectro do polímero, onde é possível visualizar as bandas características, no entanto, nos concentramos em duas faixas principais para apresentar essas bandas, e, posteriormente, a diferença entre os espectros do PBAT e do g-PBAT/AuNP (Figura 26B). Em 2936 cm^{-1} , o PBAT tem uma banda de intensidade média que está relacionada com o C-H de frações aromáticas e uma banda intensa em 1705 cm^{-1} referente a C=O (carbonilas) de éster (TAVARES et al., 2018).

A introdução do grafite na matriz polimérica, espectro da Figura 26B (curva azul) que corresponde a 70% em massa, resultou em uma redução de intensidade dos grupos funcionais do PBAT. Esta alteração é relacionada a boa incorporação do grafite no polímero. Além disso, não foram observadas novas bandas, sugerindo que não foram formadas novas ligações químicas no composto. Na Figura 26B, também é possível

analisar o espectro obtido para o sensor g-PBAT modificado com filme LbL (g-PBAT/AuNP). Nesse filme foi possível observar uma banda larga na região de 3300 cm^{-1} devido ao estiramento do N-H (NH^{3+}) e C-H da PAH (AuNP estabilizador) (BONAZZOLA; CALVO; NART, 2003). A banda em 1633 cm^{-1} é atribuída às deformações assimétricas de NH^{3+} (CÉSPEDES; MARTÍNEZ-FÀBREGAS; ALEGRET, 1996).

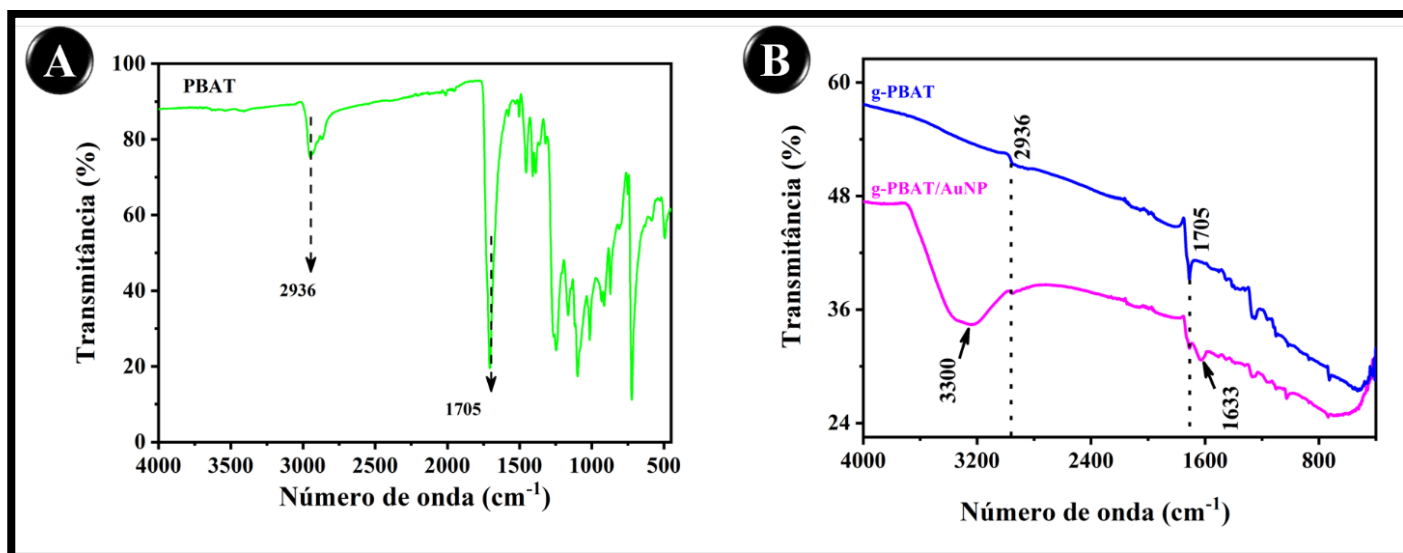


Figura 26: Espectros de FTIR para o polímero PBAT (A) e para os materiais fabricados com grafite e filme nanoestruturado g-PBAT/AuNP (B).

4.3.1 Comportamento eletroquímico

O comportamento eletroquímico do sensor modificado (g-PBAT/AuNP) foi investigado por técnicas eletroquímicas de CV e EIS em solução de $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em $0,1\text{ M}$ de KCl. Através da equação de Randles-Sevcik, foi possível obter parâmetros como a área eletroativa (A), a resistência à transferência de carga (R_{CT}) e a constante da taxa de transferência heterogênea de elétrons (k_0).

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

Sendo I_p a corrente de pico, n o número de elétrons transferidos, A é a área eletroativa (cm^2), D o coeficiente de difusão de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em solução de KCl $0,1\text{ M}$ ($7,6 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$), C a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ (mol cm^{-3}) e v a velocidade de varredura (V s^{-1}). Tal como descrito na Tabela 5, a área eletroativa correspondente do g-PBAT/AuNP apresentou um aumento de 48,07 % em relação ao sensor sem modificação,

além disso, a área eletroquimicamente ativa do sensor g-PBAT/AuNP apresentou um aumento de 3 vezes em relação à sua área geométrica (0,25 cm²).

A partir do gráfico de Nyquist obtido pelo EIS, foi possível encontrar os valores de R_{CT} para cada sensor (Tabela 5). Os resultados mostraram um R_{CT} mais baixo para o sensor g-PBAT/AuNP (0,071 kΩ cm²) em comparação com o eletrodo não modificado (0,107 kΩ cm²), indicando que o processo de transferência de elétrons foi mais rápido no sensor g-PBAT/AuNP. Subsequentemente, a constante da taxa de transferência de elétrons (k^0) foi determinada a partir da equação abaixo:

$$k = \frac{RT}{F^2 A C R_{CT}}$$

Em que R é a constante molar do gás (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T a temperatura termodinâmica (298 K), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A é a área do eletrodo (Tabela 5) e C a concentração de espécies eletroativas (5 x 10⁻⁶ mol cm⁻³). Como esperado, o valor de k^0 obtido para a unidade de sensor g-PBAT/AuNP foi significativamente maior em comparação com o sensor sem modificação, indicando que a atividade eletroquímica foi maior para o sensor modificado com o filme nanoestruturado de g-PBAT/AuNP.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medidas de CV e EIS para eletrodos com e sem modificação da superfície. As áreas geométricas foram de 0,25 cm² para ambos os eletrodos.

Parâmetro				
Sensor	j (mA/cm ²)	R _{CT} (kΩ cm ²)	A (cm ²)	k^0 (cm s ⁻¹)
g-PBAT	0,87 ± 0,14	0,107	0,52	9,06 x 10 ⁻⁰⁴
g-PBAT/AuNP	1,16 ± 0,11	0,071	0,77	1,02 x 10 ⁻⁰³

4.3.2 Desempenho eletroanalítico do sensor g-PBAT/AuNPs para detecção simultânea de CC e PQ

Estudo de pH

O estudo de pH foi investigado para analisar o comportamento químico dos analitos, para tanto, a técnica eletroquímica DPV foi utilizada em uma faixa de pH de 2,0 - 8,0. A Figura 27A apresenta o comportamento do CC na faixa de pH escolhida, Na literatura é reportado que o CC possui pKa igual a 9,5 (SONG et al., 2019; ZHAO et al., 2018). A partir dessa informação podemos observar que esta molécula mostrou uma mudança no potencial de pico de oxidação, se movendo negativamente com o aumento do pH. Esse fato pode estar relacionado ao seu valor de pKa, onde abaixo desse o analito se encontra em sua forma protonada. Na Figura 27B é possível verificar que entre os pHs utilizados, o pH 6, se destacou apresentando uma melhora notável no valor máximo da densidade da corrente (j), diferentemente dos outros pHs, que possivelmente a transferência de elétrons foram dificultadas, reduzindo a eficiência da reação (SONG et al., 2019; ZHAO et al., 2018).

Para a molécula de PQ, o estudo foi realizado inteiramente em sua forma desprotonada, Figura 27C, pois o valor de pKa é igual a zero (DE SOUZA et al., 2021; KALINKE et al., 2016). Assim, é possível observar a partir dos voltamogramas de DPV que, o perfil de redução deste analito está em torno de - 0,75 V para todos os valores de pH, mudando suavemente para potenciais mais positivos nos valores de pH 2,0 e 3,0. Entretanto, foram observadas diferenças nas intensidades de densidade de corrente, onde o pH 6,0 mostrou uma melhor resposta eletroquímica, Figura 27D. Portanto, tanto para CC quanto para o PQ, foi observado que o pH 6,0 é o pH ideal para realizar a detecção, pois ambos os analitos apresentaram maior densidade de corrente, indicando que os elétrons estavam diretamente envolvidos no processo redox eletroquímico (NEMATOLLAHI et al., 2009). De tal modo, o pH 6,0 foi escolhido neste trabalho como condição analítica ideal, pois proporcionou seletividade (baixo potencial) e alta detectabilidade.

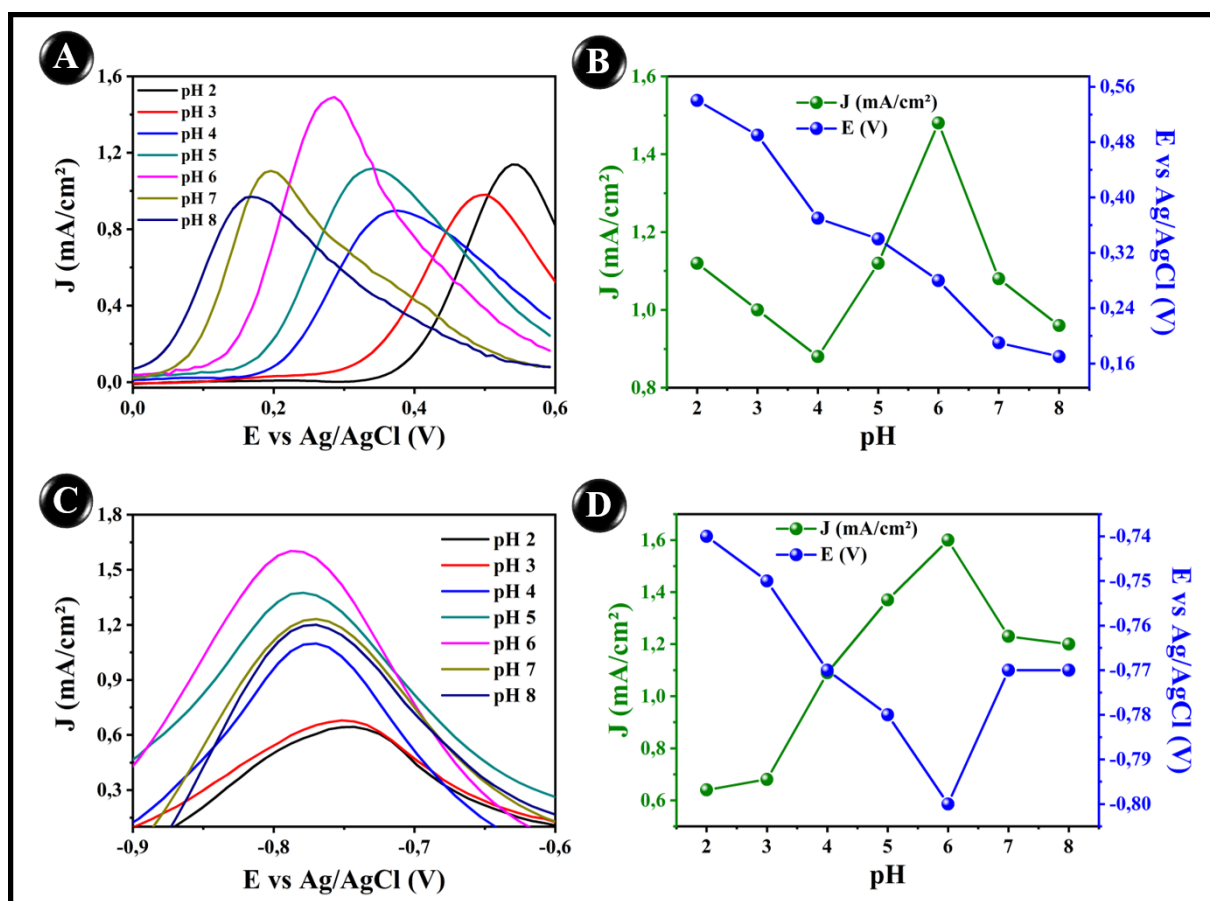


Figura 27: Perfis DPV para CC a 0,75 mM (A) e para PQ a 0,75 mM (C) em solução 0,1 M PBS com faixa de pH de 2,0 a 8,0, utilizando o sensor g-PBAT/AuNPs. Efeito do valor de pH na densidade da corrente (j) e picos de potencial anódico para CC ($\sim +0,28\text{V}$) (B) e PQ ($\sim -0,75\text{V}$) (D). (Condições DPV: taxa de varredura: 50 mV s^{-1} , amplitude 0,08 e faixa de potencial -0,9 V a 0,6 V).

Determinação simultânea de CC e PQ em eletrodos g-PBAT/AuNPs usando DPV

Esta seção foca na determinação simultânea das moléculas de CC e PQ utilizando o sensor modificado com o filme nanoestruturado AuNPs-PAH/CuTsPc empregando a técnica voltametria de pulso diferencial, e, portanto, os parâmetros foram otimizados conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros otimizados na técnica eletroquímica DPV para detecção simultânea de CC e PQ.

Parâmetro	Condição
Amplitude	0,1 V
Step	0,01V
Velocidade de varredura	0,05 V

Após a otimização dos parâmetros foi construída a curva de calibração dos analitos em uma faixa de concentração de 100 a 2000 μM em tampão PBS a pH 6,0 utilizando o eletrodo g-PBAT modificados.

A Figura 28 mostra o mecanismo de reação eletroquímica proposto para o CC, sugerindo que esta molécula foi convertida em quinona pela liberação de dois elétrons que estavam envolvidos na reação redox e que podem estar relacionados a grupos funcionais na superfície do eletrodo funcionalizado (CETESB, 2022a, 2022b; SHAN et al., 2022).

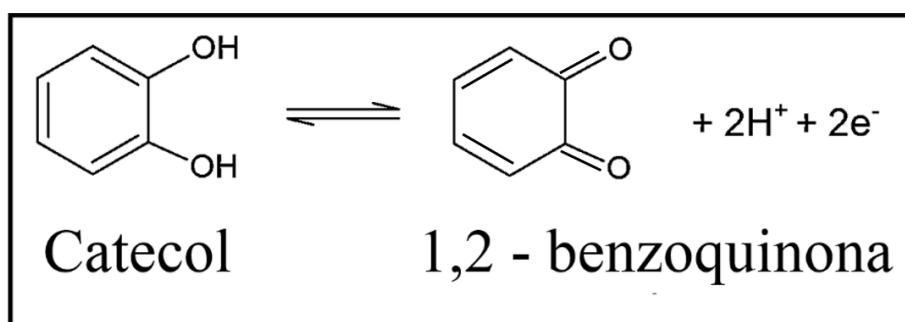


Figura 28: Mecanismo de reação eletroquímica proposta para o catecol (CUI et al., 2016; ZHAO et al., 2018).

Para a molécula PQ, a reação eletroquímica ocorreu em duas transferências sucessivas de um elétron, uma a aproximadamente -0,75 V e outra a -1,0 V (GARCIA et al., 2013; KENNE DEDZO; PÉGUY NANSEU-NJIKI; NGAMENI, 2012; RIBEIRO et al., 2010; TAGNE et al., 2021; YE; GU; WANG, 2012). Portanto, consideraremos aqui apenas a primeira reação como o sinal analítico, que foi suficiente para obter uma quantificação adequada deste analito em solução. O comportamento da reação apresentada corresponde ao controle da reação por difusão. Neste primeiro passo de

redução o cátion (PQ^{+}) foi o rendimento e a redução adicional envolvendo um elétron corresponde à obtenção de um composto neutro, neste caso o PQ^0 como mostra a Figura 29 (GARCIA et al., 2013; KENNE DEDZO; PÉGUY NANSEU-NJIKI; NGAMENI, 2012; TAGNE et al., 2021; YE; GU; WANG, 2012).

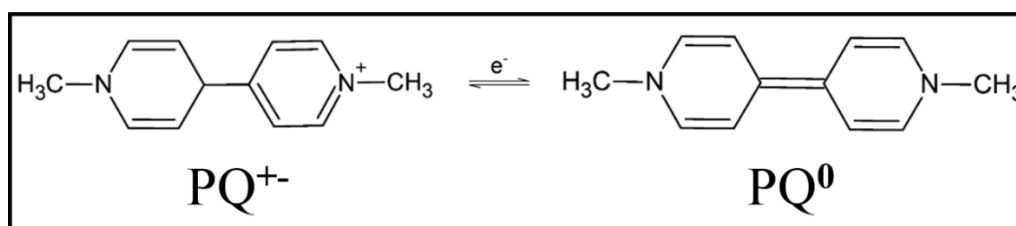


Figura 29: Mecanismo de reação eletroquímica proposto para o PQ (GARCIA et al., 2013; YE; GU; WANG, 2012).

Fonte: Autoria própria.

Desta forma, a determinação seletiva de dois compostos poluentes, CC e PQ, foi investigada sob condições otimizadas, mantendo fixa a concentração de uma espécie e variando a outra, como mostra a Figura 30A, perfis de DPV na presença da concentração fixa de PQ (5×10^{-3} M) e diferentes concentrações de CC. A curva de calibração para CC é obtida com o potencial de +0,34 V, Figura 30B. A densidade de corrente aumentou linearmente com a concentração de CC de 100 a 2000 μ M, com uma correlação de $R^2 = 0,9998$ e sensibilidade de $1,51 \times 10^{-7}$ (mA cm^{-2}) (M) $^{-1}$. A Figura 30C mostra as curvas DPV na presença dos 5×10^{-3} M de CC e variando as concentrações de PQ. A curva de calibração é obtida no potencial de -0,75 V, como apresentado na Figura 30D, o valor da densidade de corrente aumentou linearmente com a concentração de PQ de 100 a 2000 μ M, com uma correlação de $R^2 = 0,9993$ e sensibilidade de $0,148 \mu$ (mA cm^{-2}) (M) $^{-1}$.

Usando o método estatístico Miller e Miller foram calculados o LD e o LQ (DE LIMA et al., 2020b; MENDONÇA et al., 2017; MILLER, 1988). Os valores de LD e LQ para CC foram 1,36 μ M e 4,53 μ M, respectivamente, e para PQ foram 1,31 μ M e 4,38 μ M, respectivamente. Estes valores indicaram o sucesso do sensor g-PBAT/AuNPs para detectar CC e PQ, simultaneamente, em baixas concentrações. O desempenho analítico do g-PBAT/AuNPs foi comparado com outros sensores eletroquímicos CC e PQ da literatura e os valores estão apresentados na Tabela 7, mostrando que o sensor fabricado

está dentro dos valores de LD encontrados na literatura, sendo possível ser utilizado facilmente.

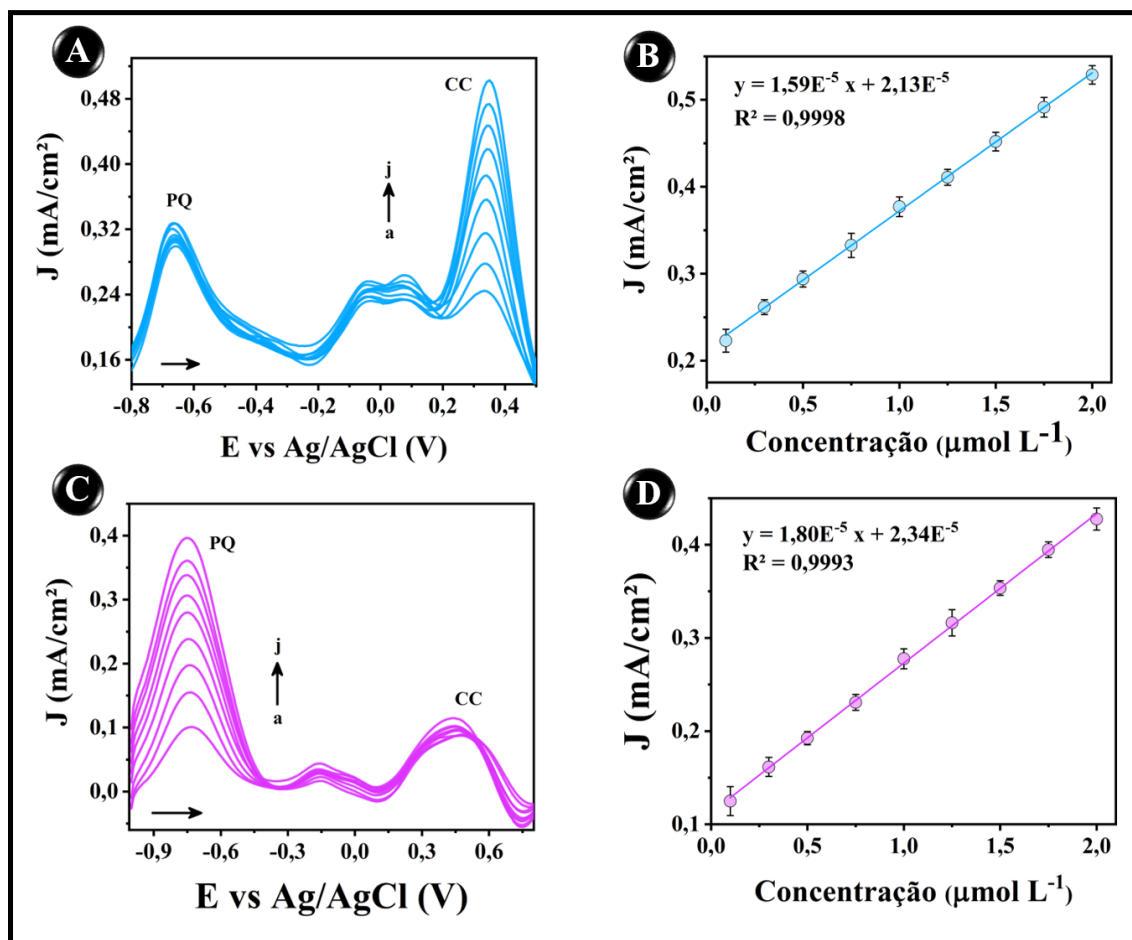


Figura 30: Perfis DPV para detectar CC em 100 a 2000 μM usando g-PBAT/AuNPs na presença de 5 x 10⁻³ M de PQ (A); detecção de PQ em 100 a 2000 μM usando g-PBAT/AuNPs em presença de 5 x 10⁻³ M de CC (C). Curva de calibração, a densidade de corrente versus concentração dos analitos CC (B) e PQ (D), respectivamente.

Tabela 7: Comparação do desempenho do sensor g-PBAT/AuNPs com outros sensores eletroquímicos para CC e PQ obtidos da literatura.

Eletrodo de Trabalho	Analito	Faixa de Concentração (μM)	LD (μM)	Referências
NiO/CNT/GCE	CC	10 - 400	2,5	(ZHAO et al., 2018)
Co ₃ O ₄ /MWCNTs/GCE	CC	10 - 700	8,5	(SONG et al., 2019)
SnO ₂ flowers/GCE	CC	30 - 1100	3,74	(AHMAD; KUMAR; MOBIN, 2019)
g-PBAT/AuNPs	CC	100 - 2000	1,36	Este trabalho
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-RDE	PQ	1 - 200	0,26	(YE; GU; WANG, 2012)
g-PBAT/AuNPs	PQ	100 - 2000	1,31	Este trabalho

Análise de amostras reais de água

O sensor modificado foi avaliado pelo método de adição de padrão, onde quantidades conhecidas de CC e PQ foram adicionadas em água de torneira, as medidas foram feitas a partir da técnica eletroquímica por DPV. A Tabela 8 mostra valores reais de concentração, concentrações medidas e valores de recuperação obtidos para amostras “contaminadas”. As recuperações variam de 98,1 a 105,6% para CC e 94,4 a 106,1% para PQ, em amostras reais. Estes resultados indicaram que o sensor proposto demonstrou boa sensibilidade para aplicação em amostras reais para análise de rotina destes poluentes.

Tabela 8: Análise de amostras reais realizadas em água de torneira com eletrodos g-PBAT/AuNPs para detecção de CC e PQ. Condições DPV: passo: 0,01 V, tempo de modulação: 0,05s, amplitude de modulação: 0,1V e tempo de intervalo: 0,3s, em presença de água da torneira.

Amostra	Adicionado (mM)	Encontrado (mM)	Recuperação (%)
CC	0,10	0,09	98,40
	0,50	0,51	101,50
	1,00	1,05	105,70
PQ	0,10	0,09	94,40
	0,50	0,52	103,40
	1,00	1,06	106,10

Reprodutibilidade, estabilidade e seletividade

A reprodutibilidade do eletrodo g-PBAT/AuNPs foi testada através da detecção em 0,75 M para CC e PQ cada analito, usando a técnica DPV com uma concentração de e uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. O desvio padrão relativo (RSD) de 1,08% e 2,52% para CC e PQ, respectivamente, foi obtido após dez varreduras sucessivas. A estabilidade do sensor modificado foi medida após quinze dias reutilizando o mesmo eletrodo armazenado à temperatura ambiente, por medidas de CV na presença de 5 x 10⁻³ M K₄[Fe(CN)₆] em 0,1 M KCl. A variação de 8,23% da corrente de pico indicou uma boa reprodutibilidade e repetibilidade do desempenho do sensor LbL.

Para avaliar a seletividade do sensor g-PBAT/AuNPs proposto, os experimentos foram realizados adicionando possíveis interferentes. Ácido ascórbico, ácido úrico, lactose, atrazina e hidroquinona (BULEANDRA et al., 2014; KALINKE et al., 2016; NAGARAJAN et al., 2019; SANT'ANNA et al., 2022; SUN et al., 2013; YE; GU; WANG, 2012; ZHANG et al., 2021) tiveram as concentrações fixadas em 0,75 mM em tampão PBS a pH 6. Os resultados (não mostrados) indicaram que estes compostos não apresentaram nenhuma interferência na detecção de CC e PQ, uma vez que nenhum destes compostos tem um processo de oxidação na região de CC ou PQ. A oxidação destes compostos apresentou um desvio de sinal em intervalos de ± 5%. Assim, o g-PBAT modificado com filme LbL exibiu boa seletividade para a detecção simultânea de HQ e CC sem interferências.

4.4 Conclusão Parcial

O presente trabalho apresentou a modificação da superfície de um sensor baseado numa matriz polimérica biodegradável (PBAT) e grafite utilizando a técnica LbL. As diferentes técnicas de caracterização utilizadas permitiram confirmar o sucesso da modificação da superfície do g-PBAT usando LbL. O eletrodo modificado foi utilizado para a determinação simultânea de CC e PQ utilizando a técnica eletroquímica DPV. Para a determinação analítica do CC, a sensibilidade e o LD obtidos com o eletrodo g-PBAT/AuNP foram de $0,151 \mu \text{ (mA cm}^{-2}) \text{ (M)}^{-1}$ e $1,36 \mu\text{M}$, respectivamente. Para a determinação da PQ, o valor analítico da sensibilidade foi de $0,148 \mu \text{ (mA cm}^{-2}) \text{ (M)}^{-1}$, enquanto o LD foi de $1,31 \mu\text{M}$. O eletrodo g-PBAT/AuNP apresentou boa precisão, seletividade e estabilidade. Assim, o sensor g-PBAT/AuNP é um material promissor para aplicação em áreas de análise ambiental utilizando um método rápido e econômico.

CAPÍTULO 5 – Artigo 3: *Desenvolvimento de um sensor fotoeletroquímico miniaturizado baseado em polímero biodegradável PBAT e pontos de nitrito de carbono (CNDs) para a detecção de poluentes emergentes em amostras de abastecimento de água.*

Journal of Electroanalytical Chemistry 940 (2023) 117491



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem



Flexible biodegradable electrochemical sensor of PBAT and CNDs composite for the detection of emerging pollutants



Cristiane C. Maciel^a, Anerise de Barros^b, Italo Odone Mazali^b, Marystela Ferreira^{a,c,*}

^a Postgraduate Program in Materials Science and Technology, São Paulo State University Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Sorocaba, SP, Brazil

^b Department of Inorganic Chemistry – Institute of Chemistry, State University of Campinas, (UNICAMP), Campinas, SP, Brazil

^c Center of Science and Technology for Sustainability, Federal University of São Carlos (UFSCar), Sorocaba, SP, Brazil

O Capítulo 5 consiste no desenvolvimento do sensor a base de polímero PBAT e *carbon nitrite dots* (CNDs), conhecidos como pontos de carbono em escala nano. O capítulo também apresenta a síntese para obtenção desses nanomateriais e sua incorporação na matriz polimérica. O efeito da luz UVB é estudado no desempenho das medidas eletroquímicas. Este Capítulo está estruturado inicialmente por uma introdução com base na literatura sobre fabricação de sensores a base de polímeros e nanomateriais de carbono, seguido dos objetivos específicos, metodologia, resultados e discussões e conclusões parciais deste capítulo.

5.1 Introdução

A vida humana moderna é dependente do desenvolvimento industrial, que requer a construção de materiais e objetos que facilitem o dia-a-dia, no entanto, devemos levar em consideração que essa busca demasiada por materiais e produtos que trazem conforto também são causadores da crescente poluição ambiental. Em particular, metais poluentes é um dos grandes problemas de contaminação de solo e água, que levam a bioacumulação no ecossistema, além disso, coloca em perigo a saúde. No geral os metais possuem características de alta toxicidade, não biodegradáveis e que causam a bioacumulação, o cádmio e o cobre, por exemplo, mesmo em pequenas quantidades podem ao longo prazo danificar o sistema ósseo e nervoso humano, a capacidade reprodutiva e pode até induzir

o aparecimento de câncer. Deste modo, há grande interesse em detectar esses metais, principalmente em água. Geralmente os métodos convencionais para realizar a detecção desses compostos utilizam de técnicas e equipamentos sofisticados (LEI et al., 2022a), para isso métodos eletroquímicos têm sido utilizados, pois possuem alta sensibilidade, fácil operação, resposta rápida, potabilidade, acessibilidade e baixo custo.

A vantagem de se trabalhar com técnicas eletroquímicas está associada aos dispositivos construídos para detecção de diversas formas, incluindo a possibilidade de miniaturização do sistema, como reportado por trabalhos na literatura (ARAUJO ANDREOTTI et al., 2019; AVELINO et al., 2021; MA; HAO; MA, 2020; SANKAR; BALASUBRAMANIAM; SUNDARA, 2021; XUAN; YOON; PARK, 2018). Além disso, o sistema miniaturizado facilita o seu manuseio e reduz o volume de amostra necessária. Um fator essencial no desenvolvimento desses dispositivos está associado à escolha de materiais que possam ser facilmente descartáveis. Portanto, o presente trabalho propôs a utilização de um material de fonte fóssil 100% biodegradável, um copoliéster denominado poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) que combina em sua estrutura partes alifáticas e aromáticas, é flexível e possui boas propriedades térmicas e mecânicas à temperatura ambiente (MACIEL et al., 2022b; ROSENBERGER et al., 2020c; ZHANG; HIRSCHBERG; RODRIGUE, 2022).

Neste caso, o PBAT é caracterizado como material isolante e utilizado como base polimérica para a fabricação do sensor eletroquímico. Por outro lado, materiais a base de carbono, como grafite, nanotubos de carbono, grafeno, carbon dots (CDs), entre outros, são comumente utilizados como material condutor para fabricação de sensores eletroquímicos. Destacamos neste trabalho uma variação de pontos de carbono, os *Carbons Nitrite Dots* (CNDs), os quais são sintetizados a partir do ácido cítrico e da ureia com base em um processo de preparação simples e fácil, maior relação superfície/volume, melhor estabilidade química e térmica, tamanho em nano escala e grupos funcionais de superfície abundantes (FU et al., 2022; LI et al., 2019; MA et al., 2017; PRIYADARSHINI; RAWAT, 2017), além disso, possuem morfologia semiesférica, cujo diâmetro abrange a faixa entre 1 nm e 100 nm (LI et al., 2019; XIAO; SUN, 2018; XU et al., 2004), exibem várias propriedades interessantes devido às suas pequenas dimensões e área superficial, com fácil obtenção, baixo custo, alta solubilidade em água, luminescência e boa estabilidade química (LIYANAGE et al., 2019a). Além disso, os CNDs podem ser semicondutores, devido ao confinamento quântico, nas três dimensões

do espaço dos portadores de carga (par elétrons/buraco). No entanto, os CNDs são nanopartículas que exibem estruturas heterogêneas, propriedades físicas, químicas, eletrônicas e ópticas sintonizáveis, que constituem uma alternativa promissora para aplicações como biossensores, sensores eletroquímicos, biomedicina, bioimagem, optoeletrônica e a conversão de energia (LI et al., 2019; LIN et al., 2019; LIU et al., 2020b; XIAO; SUN, 2018). A principal vantagem dos CNDs em sensores eletroquímicos está associada às suas excelentes propriedades de condutividade, garantindo o processo redox na interface do eletrodo durante a análise. A combinação de CNDs e materiais à base de polímeros (PBAT) é a chave deste trabalho para obter eletrodos flexíveis e autossustentáveis.

Neste contexto, desenvolvemos um sensor descartável utilizando a técnica de evaporação de solvente e tinta condutora de prata para montar um sistema miniaturizado. Além disso, foi possível a produção de um sensor com propriedades como baixo custo, boa estabilidade, tempo de resposta rápido, baixo limite de detecção e boa seletividade quando aplicado à detecção eletroquímica simultânea de cádmio e cobre.

5.2 Experimental

5.2.1 Materiais

O polímero PBAT foi fornecido pela BASF sob o nome comercial de Ecoflex® F Blend C1200. O ferrocianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$), cloreto de potássio (KCl) e o fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O cloreto de cádmio ($CdCl_2 \cdot H_2O$) e o cloreto de cobre ($CuCl_2$) foram obtidos comercialmente da Vetec. A tinta condutora Ag/AgCl foi adquirida da LabSolution. O clorofórmio (grau GC) e dimetilformamida (DMF) foram comprados da Synth. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra pura (Sartorius Weighing Technology, Alemanha) com uma resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C . Para a análise do potencial zeta, as soluções foram preparadas a pH 3 e 7, enquanto que para o estudo eletroquímico foi utilizado um intervalo de pH entre 2 e 6, ambos em PBS.

5.2.2 Procedimento para sintetizar os CNDs

Os CNDs foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito por Liyanage et al., 2019 (LIYANAGE et al., 2019b) com algumas modificações. Em resumo, foram

medidos 0,5 g de ácido cítrico e de ureia que foram transferidos para um frasco de vidro com 25 mL de água. Essa mistura foi agitada vigorosamente por 24 horas, posteriormente, foi aquecida no micro-ondas com potência de 700W por 5 min, em seguida, o sólido obtido foi lavado, centrifugado e filtrado com um filtro de seringa de acetato de celulose com poro de 0,2 μm , o material resultante foi seco em estufa a 90 °C. Para comprovar a eficiência da síntese foi realizado uma análise por fluorescência.

5.2.3 *Fabricação e montagem do eletrodo de PBAT com CNDs*

A Figura 31 mostra o procedimento para obter o filme de PBAT e CNDs em diferentes proporções (10, 15 e 20% m/m de CNDs), que consistiu primeiramente em realizar a solubilização do CNDs em DMF no ultrassom por 1 h (Figura 31A) e paralelamente a solubilização do polímero em clorofórmio sob agitação por 45 min (Figura 31B). Os materiais foram solubilizados em solventes diferentes, pois o PBAT é altamente solúvel em solvente orgânico como o clorofórmio, por esse motivo o DMF foi escolhido para solubilizar o CNDs, afim de facilitar a miscibilidade da mistura. Os materiais solubilizados foram misturados e agitados vigorosamente por 10 min e em seguida colocados no sonicador por 1 h (Figura 31C). Após esse procedimento o filme foi vertido numa placa de petri e seco em estufa a 40 °C (Figura 31D).

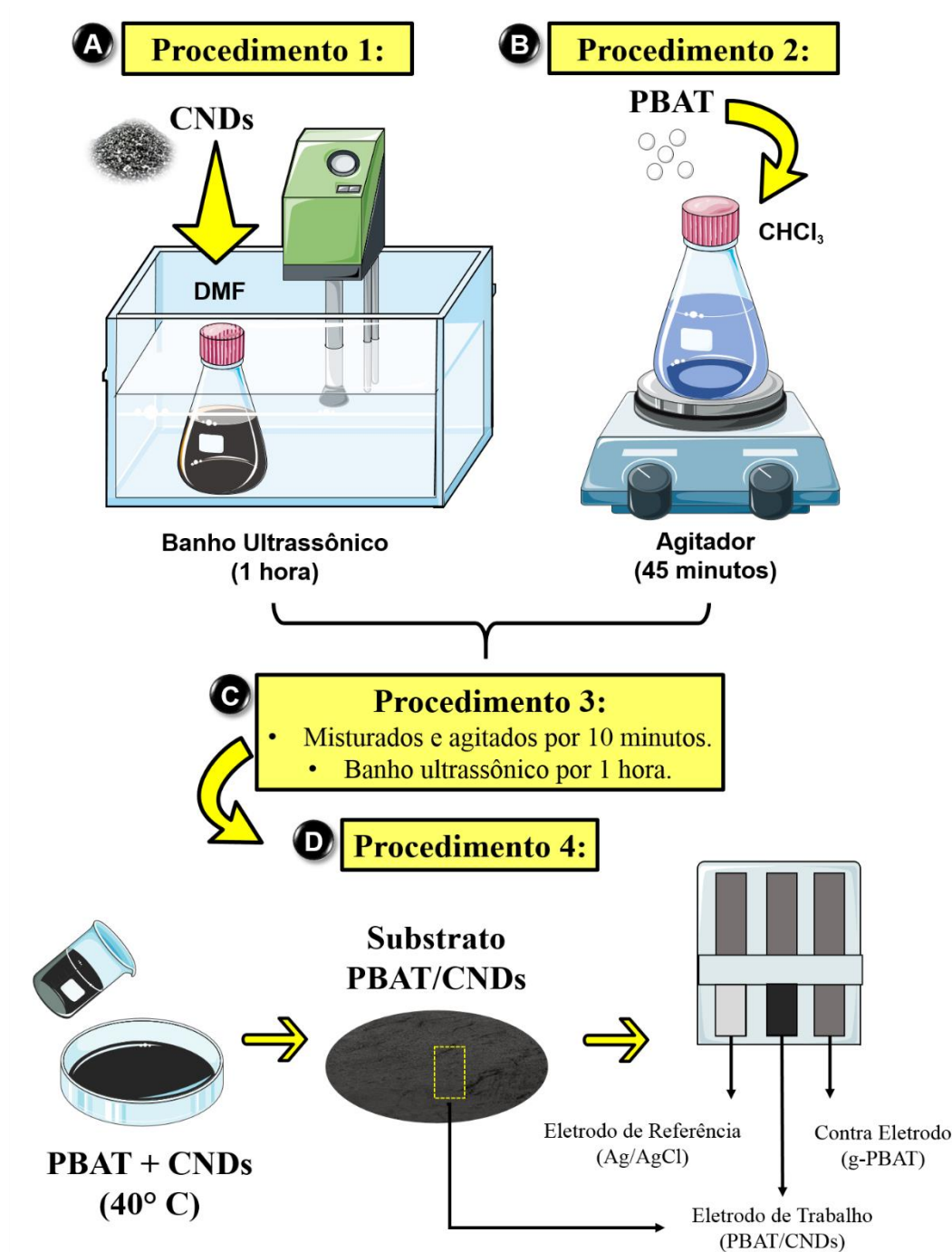


Figura 31: Esquema de fabricação e montagem do sensor PBAT/CNDs: (A) solubilização dos CNDs em DMF, (B) solubilização do PBAT em clorofórmio, (C) mistura das duas soluções e (D) secagem e montagem do sensor eletroquímico (D).

Fonte: Autoria própria.

O material base utilizado para montar os eletrodos de referência, trabalho e contra eletrodo foi o mesmo utilizado por Maciel et al., 2022 (MACIEL et al., 2022b). O eletrodo

g-PBAT foi modificado com tinta de Ag/AgCl para ser utilizado como eletrodo de referência e também modificado com o eletrodo g-PBAT/CNDs de espessura de 1,0 mm para ser utilizado como eletrodo de trabalho. O contra eletrodo foi o próprio g-PBAT. Foi utilizado um béquer para colocar as soluções eletrolíticas e posteriormente, o eletrodo foi inserido até a marca estabelecida para que os conectores do equipamento não tivessem contato com o líquido, estabelecendo um volume de 10 ml de solução. Todo sistema eletroquímico foi devidamente colocado em uma caixa de madeira revestida com manta térmica de alumínio, cuja as dimensões são 30x17x12 cm (comprimento x largura x altura), e na parte superior da caixa uma lâmpada UVB estava acoplada, para que toda a análise eletroquímica pudesse ser realizada com e sem a aplicação da luz, a Figura 32 apresenta o sistema utilizado.

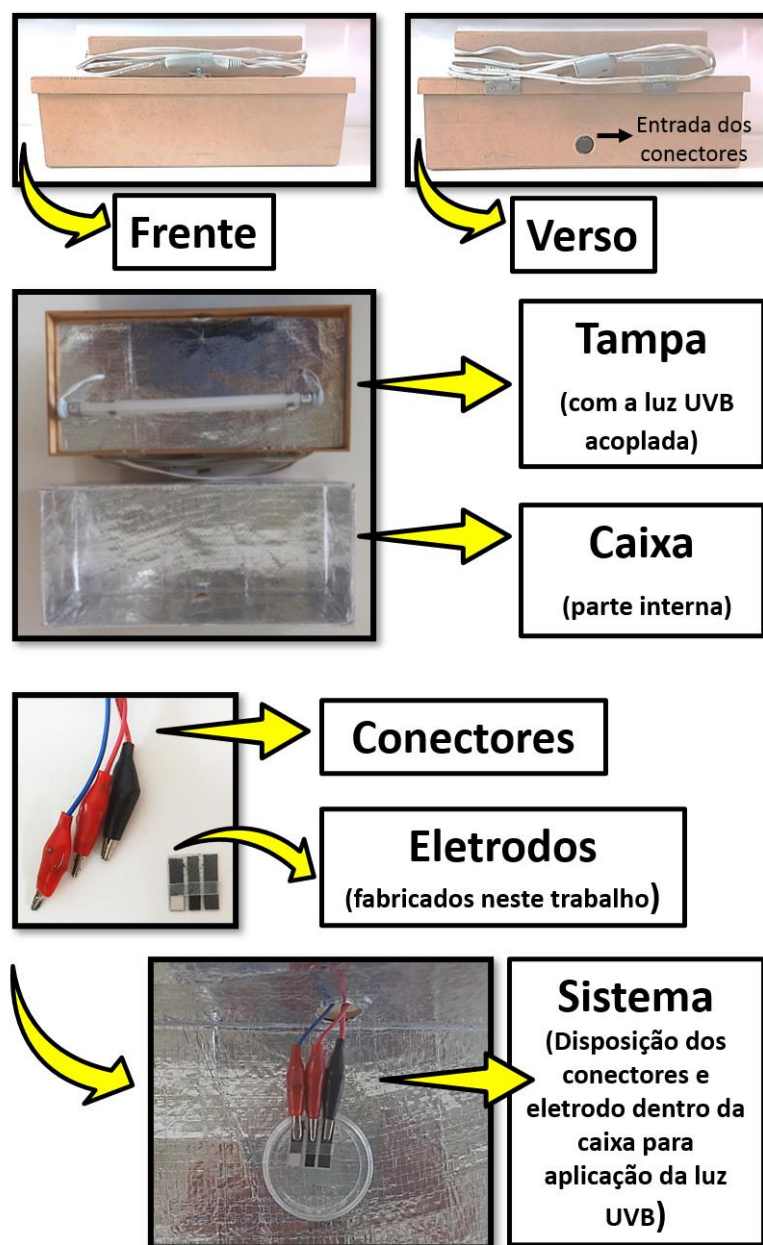


Figura 32: Caixa com luz UVB acoplada para aplicar nas medidas eletroquímicas.

Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Caracterização

Os CNDs foram investigados por espectroscopia de fluorescência em um equipamento Shimadzu RF5301pc, empregando $\lambda_{ex} = 340$ nm e varredura de emissão de 350 a 600 nm. A caracterização morfológica dos CNDs foi realizada por TEM, modelo JEOL 2100F TEM-Bright Field-imaging, tamanhos de ponto de 1 nm, e comprimento de câmara de 10 cm. A amostra foi gotejada sobre um suporte de grelha modelo C Flat™

localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). A molhabilidade do substrato compósito foi medida pela técnica da gota sésil num goniómetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada. A caracterização estrutural foi efetuada por FTIR Nicolet Summit IR 200 FT-IR utilizando 120 varreduras, com uma resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Para a realização das medidas foi utilizado um Espectrômetro Raman HORIBA Jobin Yvon T64000 acoplado a um microscópio Olympus BX41, com radiação de excitação incidente de comprimento de onda igual a 633 nm de um laser He-Ne da Research Electro-Optics, disponível no Instituto de Química da UNICAMP. Para a análise de XPS, foi utilizado um espectrômetro de fotoelétrons de raios X, modelo K-Alpha, da Thermo Scientific, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). A análise de difração de raios X (XRD) foi realizada em um difratômetro Rigaku (RU200B) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154\text{ nm}$), passo de $0,0200/\text{seg}$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$, utilizando tensão e corrente do gerador de 40 kV , e 60 mA . As análises do potencial zeta das películas foram realizadas num analisador eletro cinético (SurPASS 3, Anton Paar, GmbH, Áustria), localizado na empresa Anton Paar – São Paulo. Foi utilizado KCl ($0,1\text{ M}$) como eletrólito, à temperatura ambiente, a pH 3 e 7, sob a superfície dos filmes de PBAT puro e PBAT/CNDs.

5.2.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 da AutoLab (Eco Chemie, Utrecht, Países Baixos). As caracterizações eletroquímicas foram efetuadas na presença de $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ e $0,1\text{ M}$ de KCl por CV (velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e intervalo de potencial de $-0,15\text{ V}$ a $0,5\text{ V}$) e EIS (frequência de $1 \times 10^5\text{ Hz}$ a $0,1\text{ Hz}$ e 10 mV de amplitude).

A técnica SWV foi utilizada para detectar simultaneamente os metais poluentes (cádmio e cobre) e o estudo do pH foi efetuado na faixa de potencial de $-0,9\text{ V}$ a $+0,2\text{ V}$ com uma amplitude de 100 mV e com um tempo de pré-concentração de 95 segundos. Foram utilizadas as mesmas condições para efetuar a curva analítica e as análises de amostras reais. A solução do eletrodo de suporte consistiu numa solução salina tamponada com fosfato (PBS) $0,1\text{ M}$ preparada a pH 3. Além disso, para verificar a seletividade do sensor, utilizámos alguns íons inorgânicos como Fe^{3+} , NO_3^- e SO_4^{2-} e

algumas moléculas orgânicas como o ácido cítrico, o ácido nítrico e a ureia (0,5 mM em solução PBS) como potenciais espécies interferentes.

5.3 Resultados e Discussões

5.3.1 Síntese dos CNDs e fabricação do eletrodo

A síntese dos CNDs foi obtida com sucesso, pois podemos verificar na literatura (LIYANAGE et al., 2019a) que os CNDs exibem uma banda característica de excitação em torno de 450 nm o que foi comprovado para os CNDs produzidos nesse trabalho quando excitado em 340 nm. A Figura 33 apresenta o espectro de fluorescência obtido do pó após a síntese.

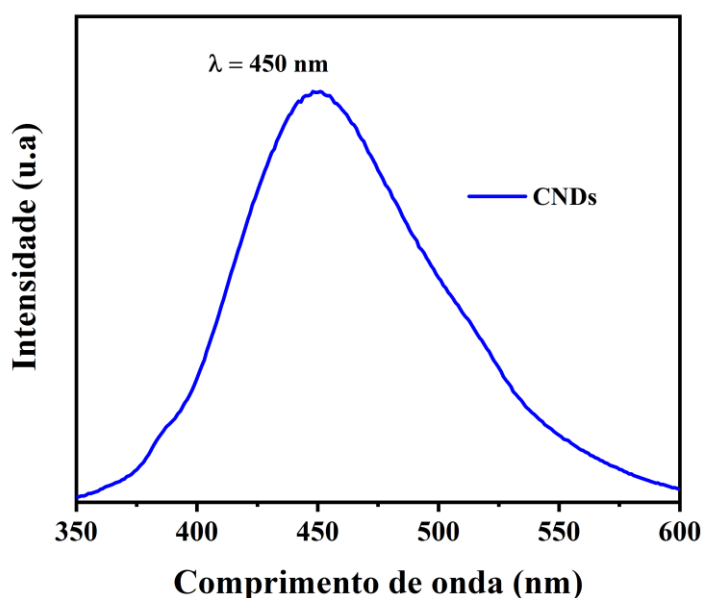


Figura 33: Espectro de fluorescência para síntese de CNDs com emissão em um comprimento de onda de excitação de 340 nm.

A fim de verificar a introdução de CNDs na matriz polimérica de PBAT, um estudo preliminar de proporções de massa foi realizado, utilizando 10, 15 e 20% de CNDs (m/m). A técnica de CV e a EIS foram utilizadas para avaliar o desempenho eletroquímico desse estudo. A princípio o estudo para as amostras foram avaliados sem o uso da luz UVB, e, nessas condições, os voltamogramas e os gráficos de Nyquist podem ser vistos nas Figura 34A e Figura 34C, respectivamente. A Tabela 9 apresenta os valores de

densidade de corrente e os R_{CTs} para 10, 15 e 20% de CNDs sem aplicação de luz UVB, onde é possível verificar que o eletrodo fabricado com 10% de CNDs apresentou maior densidade de corrente e menor valor de R_{CT} . Posteriormente, as técnicas foram utilizadas para avaliar as respostas eletroquímicas dos sensores na presença de luz UVB, como mostra a Figura 34B para os voltamogramas e a Figura 34D para os gráficos de Nyquist. A Tabela 9 também apresenta os resultados de densidade de corrente e R_{CTs} com a aplicação da luz UVB e foi possível verificar que o eletrodo fabricado com 10% de CNDs se destacou apresentando maiores valores para j e menores valores para R_{CTs} , no entanto, o eletrodo de 10% de CNDs sem e com a aplicação da luz apresentou uma melhora na resposta eletroquímica de apenas $1,56 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ na densidade de corrente.

Tabela 9: Resultados dos parâmetros avaliados com e sem luz UVB do sensor PBAT/CNDs;

	% de CNDs	$j \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$R_{CT} \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$
Sem Luz UVB	10	$4,36 \times 10^{-4} \pm 2,97 \times 10^{-5}$	$134,62 \pm 2,68$
	15	$3,14 \times 10^{-4} \pm 2,62 \times 10^{-5}$	$562,67 \pm 1,41$
	20	$2,64 \times 10^{-4} \pm 2,49 \times 10^{-5}$	$608,83 \pm 1,47$
Com Luz UVB	10	$5,92 \times 10^{-4} \pm 1,75 \times 10^{-5}$	$122,61 \pm 1,59$
	15	$4,33 \times 10^{-4} \pm 1,53 \times 10^{-5}$	$331,96 \pm 1,89$
	20	$3,67 \times 10^{-4} \pm 2,84 \times 10^{-5}$	$370,25 \pm 2,47$

A partir dos resultados obtidos nas medidas eletroquímicas foi possível verificar que, com o aumento da porcentagem de CNDs na matriz polimérica, menor foram os valores obtidos para a densidade de corrente e R_{CTs} . Além disso, com a aplicação da luz UVB o eletrodo apresentou melhor resposta eletroquímica, permitindo a ativação mais rápida dos elétrons da superfície do sensor. Para tanto a melhor condição para seguir com experimentos posteriores foi o sensor com 10% de CNDs com aplicação de luz UVB nas medidas eletroquímicas (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al., 2022; LIU et al., 2020b).

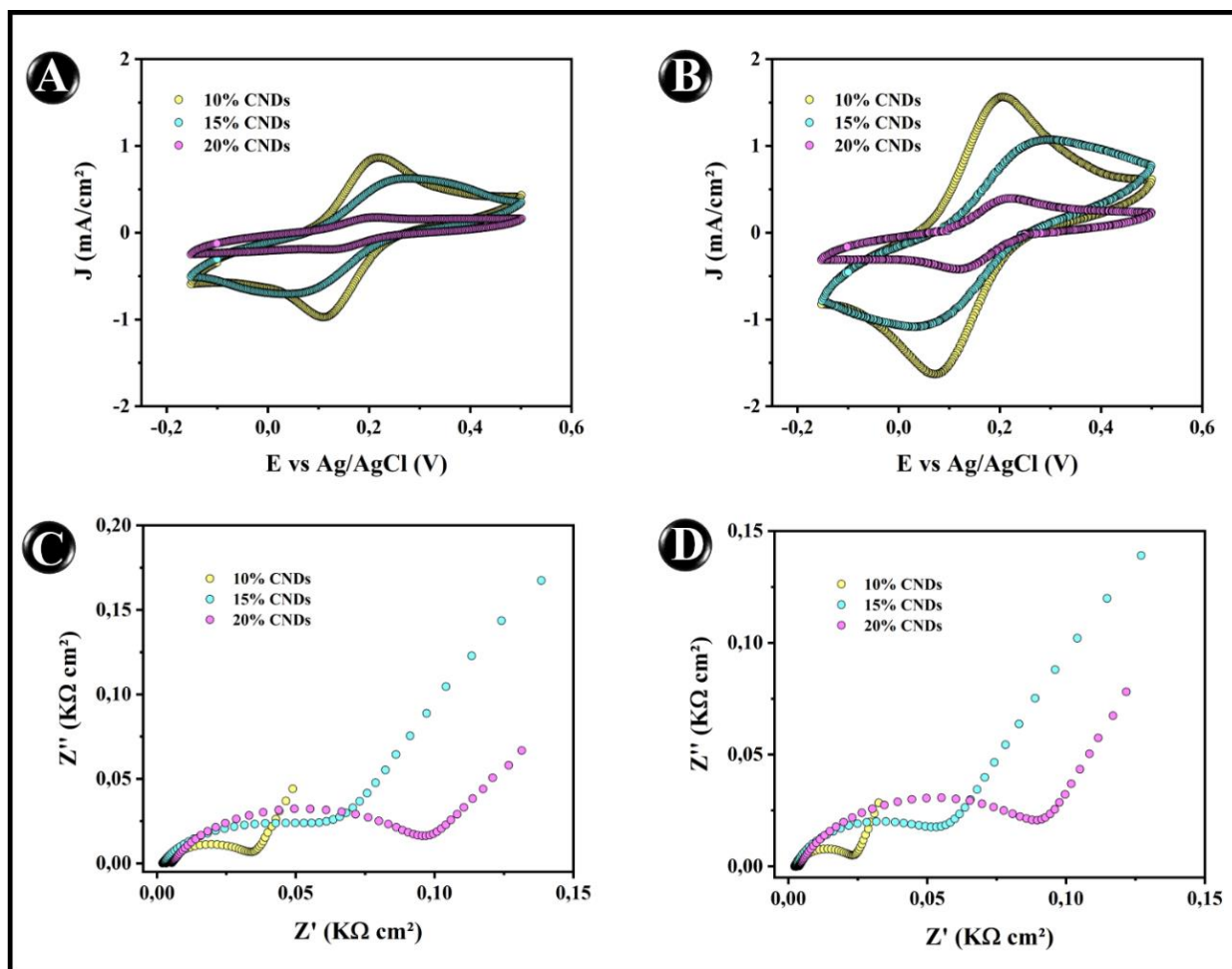


Figura 34: Voltametrias cíclicas das proporções sem (A) e com (C) aplicação de luz UVB, os gráficos de Nyquist sem (B) e com (D) aplicação de luz.

Os resultados obtidos por CV também permitiram calcular os níveis energéticos, HOMO e LUMO, e, conseqüentemente foi obtido o band gap dos CNDs, de acordo com as equações descritas abaixo.

- $\text{HOMO (eV)} = -e (\text{Eoxonset} + 4,73 \text{ V})$ (Equação 3)
- $\text{LUMO (eV)} = -e(\text{Eredonset} + 4,73 \text{ V})$ (Equação 4)
- $\text{Eg (eV)} = e(\text{Eoxonset} - \text{Eredonset})$ (Equação 5)

Onde Eoxonset e Eredonset são os potenciais do início dos processos de oxidação e redução, respectivamente, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). A diferença entre estes potenciais permitiu o cálculo da energia de banda proibida (E_g). A determinação foi realizada a partir do primeiro pico anódico em que através da intersecção entre duas retas foi possível encontrar o valor de potencial. Os

valores estimados de HOMO e LUMO estão descritos na Tabela 10. Para o valor do HOMO e LUMO no sensor com aplicação de luz foi de -4,86 eV e -4,92 eV respectivamente, logo, o band gap apresentou -0,06 eV de energia. Já para o mesmo sensor, porém sem aplicação de luz apresentou um band gap de -0,10 eV, enquanto para o g-PBAT (polímero com grafite) o valor foi de 0,11 eV Assim, foi possível verificar que o menor band gap foi obtido para o sensor em que foi aplicada a luz UVB, comprovando que o processo de excitação com a luz foi bem sucedido e faz a diferença para o dispositivo. Assim, quanto menor esse gap, maior será a probabilidade de encontrar elétrons na banda de condução, logo, eles possuem facilidade de se movimentar pelo material, tornando-o um bom condutor (ĐORĐEVIĆ; ARCUDI; PRATO, 2019; HUANG et al., 2021; LE; KIM; YOON, 2017).

Tabela 10: Valores de energia HOMO. LUMO e Band Gap obtidos para os sensores PBAT/CNDs com e sem estímulo da luz UVB

Sensor	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Gap (eV)
10% Sem Luz	-4,84	-4,94	-0,10
10% Com Luz	-4,86	-4,92	-0,06
g-PBAT	-4,87	-4,98	-0,11

Além disso, também verificamos o efeito da aplicação da luz UVB no sensor PBAT/CNDs em função do tempo de exposição por CV e cronoamperometria. A Figura 35A mostra a CV realizada no sensor PBAT/CNDs com exposição à luz UVB durante um período de dez minutos, correspondente às dez medidas subsequentes. Os resultados da CV apresentam um aumento de 36% para a intensidade de corrente até a quarta medição, após isso, foi possível observar diminuição da intensidade de corrente. Este fato pode estar relacionado com a perda de intensidade de fluorescência provocada pela própria luz UVB, e que, posteriormente, foi confirmado por medições de CV sem aplicação de luz UVB, como se mostra na Figura 35B. No entanto, a intensidade máxima de corrente atingida (Figura 35B) corresponde a apenas 23% da corrente mínima em comparação com a CV exposta à luz UVB na Figura 35A. Estes resultados corroboram com a cronoamperometria do PBAT/CNDs apresentada na Figura 35C com e sem a presença de luz UVB, foi possível verificar que a corrente diminuiu gradualmente durante

um intervalo de 1200 segundos, comprovando mais uma vez a perda de intensidade de fluorescência no sensor quando exposto à luz. O sensor PBAT/CNDs pode ser utilizado para a detecção de íons metálicos, pois são materiais que não facilmente interferidos na presença de luz UVB e, conseqüentemente seu comportamento não interfere na resposta eletroquímica, ao contrário das moléculas orgânicas que podem ser degradadas durante a exposição à luz (HSU; CHANG, 2012; KURDEKAR et al., 2016; NAZRI et al., 2021).

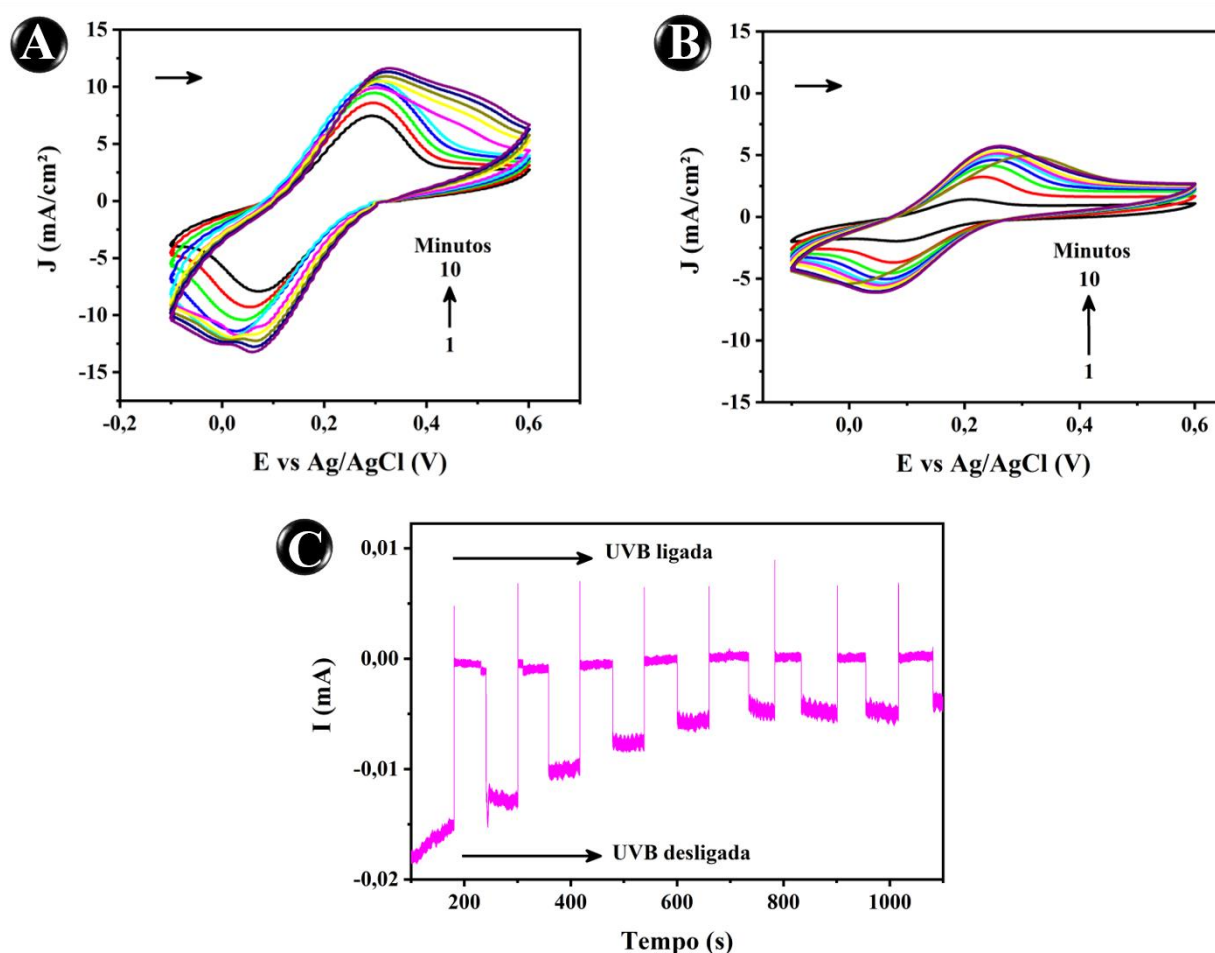


Figura 35: Voltametria cíclica para o eletrodo PBAT/CNDs exposto à luz UVB (A) e sem exposição (B). Cronoamperometria com e sem exposição do PBAT/CNDs à luz UVB (C). Condições: para a CV foi utilizada numa faixa de potenciais de -0,15 V a +0,5 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} ; a EIS foi utilizada numa faixa de frequência de 0,1 Hz a 1×10^5 Hz. Todas as medições foram efetuadas em 0,1 M de KCl e $5,0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$.

5.3.2 Comparação de eletrodos produzido a base de PBAT e materiais de carbono

O comportamento eletroquímico do sensor PBAT/CNDs foi investigado por técnicas eletroquímicas de CV e EIS em uma solução de 5×10^{-3} M de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em 0,1 M KCl, Figura 36. Os voltamogramas foram registrados em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos: (A) PBAT/CNDs sem luz UVB, (C) PBAT/CNDs com luz UVB e (E) g-PBAT. A partir da figura também é possível observar os gráficos de densidade de corrente de pico catódica/anódica versus taxa de varredura para: (B) PBAT/CNDs sem luz UVB, (D) PBAT/CNDs com luz UVB e (F) g-PBAT. A partir da equação de Randles-Sevcik foi possível obter parâmetros tais como área eletroativa (A) (cm^2), transferência de carga de resistência (R_{CT}) e constante de transferência heterogênea de elétrons (k^0). I_p é o pico da corrente, n é o número de elétrons transferidos, D é coeficiente de difusão de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em uma solução de KCl 0,1 M ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C é concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ (mol cm^{-3}) e v é a taxa de varredura (V s^{-1}).

$$I_p = \pm(2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$

Como apresentado na Tabela 11, a área eletroativa correspondente de PBAT/CNDs com a aplicação de luz UVB mostrou um aumento de 64,43 % em relação ao sensor sem luz, e um aumento de 85,84 % em relação ao eletrodo g-PBAT. Além disso a área eletroquimicamente ativa do sensor PBAT/CNDs com luz UVB mostrou um aumento de 19 vezes em relação à sua área geométrica, a qual possui valor em torno de $0,28 \text{ cm}^2$.

A partir do gráfico Nyquist obtido por EIS foi possível encontrar os valores de R_{CT} para cada sensor (Tabela 11). Os resultados mostraram um R_{CT} menor para o sensor PBAT/CNDs com a aplicação de luz UVB ($18,33 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) comparado ao eletrodo sem aplicação da luz ($29,50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). No entanto, os sensores fabricados com o CNDs, independente da luz UVB, apresentaram um aumento nos valores de R_{CT} comparados com o sensor fabricado com grafite, que apresentou um R_{CT} igual a $15,31 \pm 1,18 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, como pode ser visto na Tabela 11. Além disso, vale salientar que a quantidade de material de carbono utilizada para confeccionar os sensores são muito diferentes, ou seja, enquanto se utiliza 10% de CNDs para produzir o sensor PBAT/CNDs é necessário utilizar 233% de grafite para produzir o sensor g-PBAT, numa relação de proporção massa/massa. Posteriormente, a taxa de transferência de elétrons constante (k^0) foi determinada a partir da equação:

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 A C R_{CT}}$$

Onde R é a constante molar do gás (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T a temperatura termodinâmica (298 K), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A é a área eletroativa do eletrodo (Tabela 11), e C a concentração de espécies eletroativas (5 x 10⁻⁶ mol cm⁻³). Como esperado, o valor de k^0 obtido para a unidade do sensor g-PBAT foi significativamente maior em comparação ao sensor com CNDs, indicando maior a atividade eletroquímica. A partir dos resultados discutidos o sensor produzido com PBAT e CNDs todas medidas eletroquímicas subsequentes deste trabalho será com a aplicação da luz UVB.

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos por medições CV e EIS para eletrodos fabricados com CNDs com e sem ativação por luz UVB e o eletrodo g-PBAT. As áreas geométricas foram de 0,28 cm² para ambos os eletrodos (g-PBAT e PBAT/CNDs).

Parâmetros				
Sensor	j (mA/cm ²)	R _{CT} (kΩ cm ²)	A (cm ²)	k ⁰ (cm s ⁻¹)
PBAT/CNDs	1,19 ± 0,51	29,50 ± 1,63	2,07	8,63 x 10 ⁻⁰⁴
PBAT/CNDs*	1,58 ± 0,49	18,33 ± 1,09	5,51	5,27 x 10 ⁻⁰⁴
g-PBAT	1,97 ± 0,82	15,31 ± 1,18	0,78	1,46 x 10 ⁻⁰³

PBAT/CNDs* corresponde ao eletrodo que foi realizado as medidas eletroquímicas com aplicação de luz UVB.

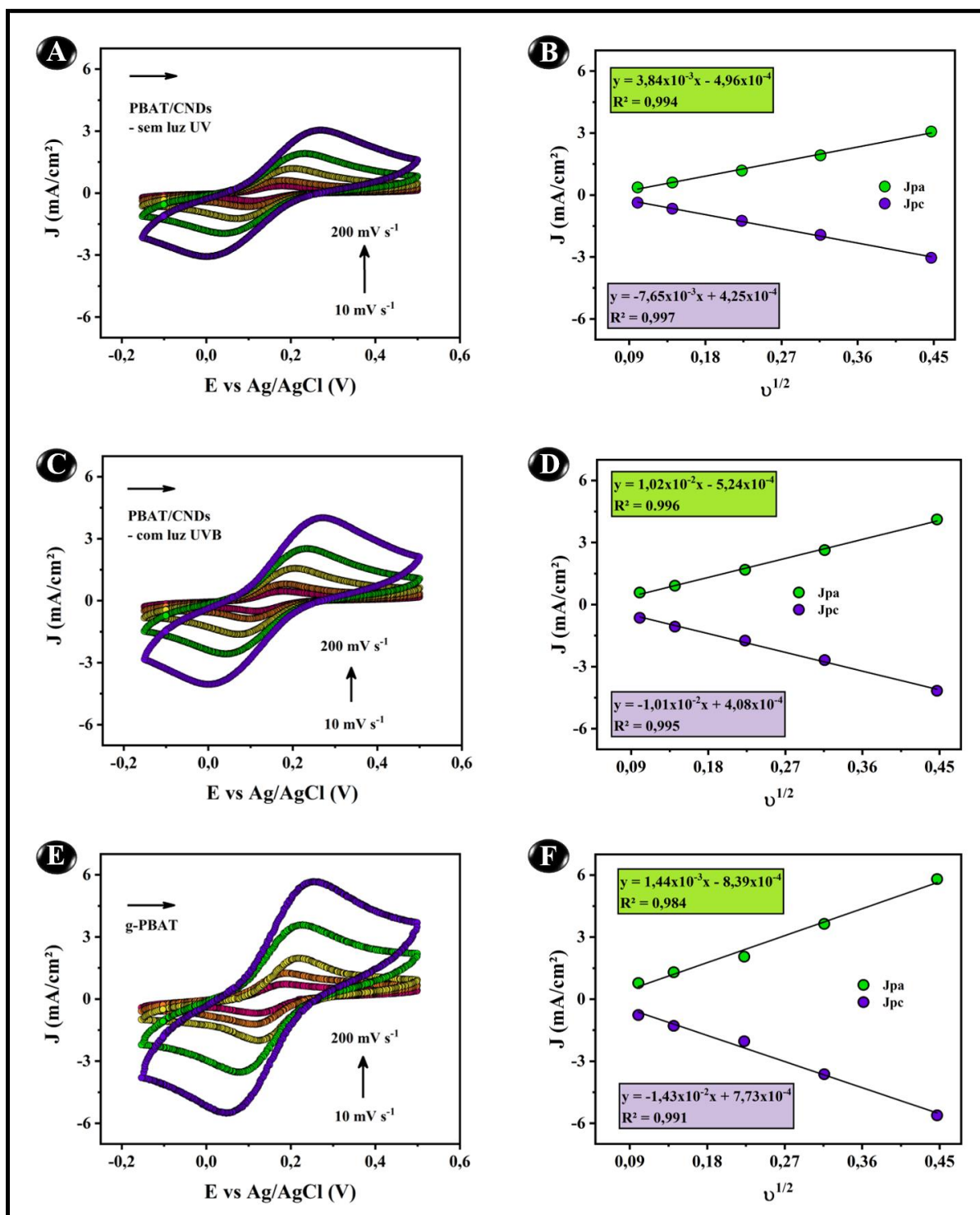


Figura 36: CVs registrados em diferentes valores de velocidade de varredura para os eletrodos: (A) PBAT/CNDs sem luz UVB, (C) PBAT/CNDs com luz UVB e (E) g-PBAT. Gráficos de densidade de corrente de pico catódica/anódica versus taxa de varredura para: (B) PBAT/CNDs sem luz UVB, (D) PBAT/CNDs com luz UVB e (F) g-PBAT. Condições: as CVs foram medidas em solução 0,1 mM KCl contendo $5,0 \times 10^{-3}$ M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, com potencial na faixa de -0,15 a 0,5 V.

5.3.3 Caracterização dos materiais

MET

Na Figura 37 é possível analisar a micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do CNDs e seu respectivo histograma, cujos valores foram medidos usando o software image J®. A partir do resultado foi possível distinguir a forma das partículas, que se revelou com forma geométrica mais próxima de esferas, sendo possível determinar sua distribuição e bem como a dimensão. Como mostra o histograma, os CNDs apresentaram uma distribuição de tamanho reduzido da Gaussiana de 20,0 – 120,0 nm com um tamanho médio de $65,0 \pm 22,0$ nm, ou seja, é possível identificar o tamanho das partículas formadas, além de apresentarem boa dispersão. Alguns trabalhos identificaram valores menores no tamanho das partículas (LIU et al., 2020a; LIYANAGE et al., 2019a), no entanto, se leva em consideração a maneira em que a síntese foi realizada.

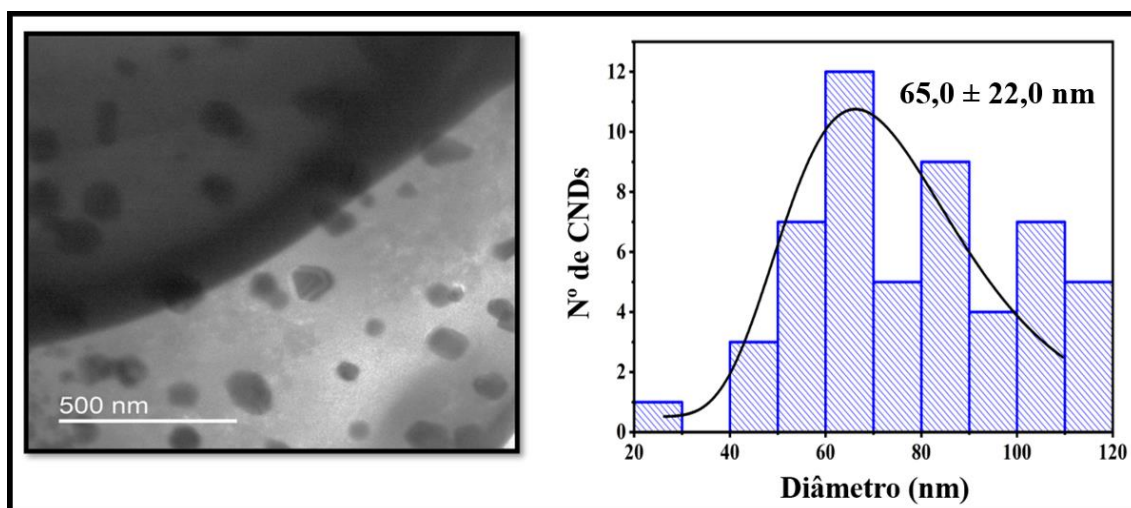


Figura 37: Micrografias obtidas por MET e histograma dos CNDs.

Ângulo de contato

As mudanças na molhabilidade foram verificadas comparando o polímero (PBAT) com sensor do compósito produzido PABT/CNDs. A Figura 38A apresenta a gota e os valores medidos do ângulo de contato para o PBAT, que exibiu valor de ângulo de contato igual a $89,5^\circ \pm 1,8^\circ$ e o sensor PABT/CNDs foi igual a $60,1^\circ \pm 0,2^\circ$ (Figura 38B). Os menores valores de ângulo de contato para o compósito PABT/CNDs indicam um aumento na molhabilidade da superfície do eletrodo compósito com os nanomateriais

CNDs. Essa modificação indica que houve diminuição da força de coesão, que busca conter o espalhamento de gotículas sobre uma superfície. Este resultado mostra que inserção dos CNDs na matriz polimérica modificou ligeiramente sua superfície, permitindo que ela ficasse mais hidrofílica comparada com o polímero, e, portanto pode contribuir para uma melhor interação do eletrodo com o meio aquoso, comumente utilizado em medições eletroquímicas.

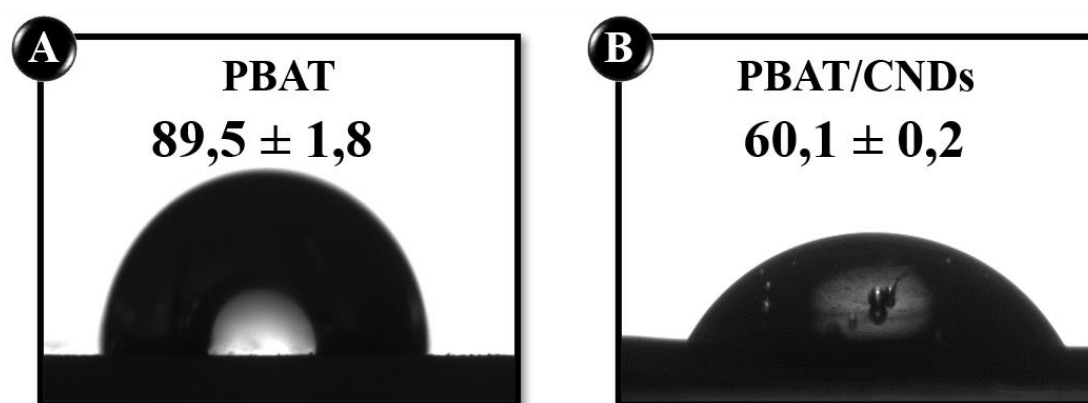


Figura 38: Análise de ângulo de contato a partir da gota de água depositada sobre a superfície do polímero PBAT (A) e para o compósito de PABT/CNDs (B).

XRD

O perfil de difração de raios X para os pontos de carbono, apresentado na Figura 39, demonstrou um pico único centrado em cerca de 27° (2θ) que é semelhante aos fabricados a partir de outras síntese (SIDDIQUE et al., 2018). Esse perfil apresenta um caráter de estrutura predominantemente amorfa e altamente desordenada do carbono correspondente a um espaçamento interplanar de $3,55 \text{ \AA}$. Ainda, de acordo com a Figura 30 é possível verificar que a matriz polimérica (PBAT) apresenta uma característica de uma estrutura semicristalina. Esta afirmação é possível pela obtenção dos picos presentes no difratograma, os quais apresentam característica de pico largo e amplo com muitos ruídos que são ocasionados pela fase amorfa do material. Esses picos estão em torno de 16° , 17° , 20° , 23° e 25° (2θ), respectivamente (MUKHERJEE et al., 2014). No geral, valores próximos tanto para o PBAT quando para o CNDs, foram encontrados em alguns trabalhos na literatura (MUKHERJEE et al., 2014; SIDDIQUE et al., 2018), e também foi possível observar que a inserção dos CNDs no polímero, apresentou um pico em torno de 31° (2θ). A partir desses resultados sugere-se que o pico do CNDs está presente no

sensor produzido, uma vez que esse pico não aparece no difratograma do PBAT, e ainda sugere que a intensidade não ficou exposta por conta da proporção de polímero e CNDs contida no sensor.

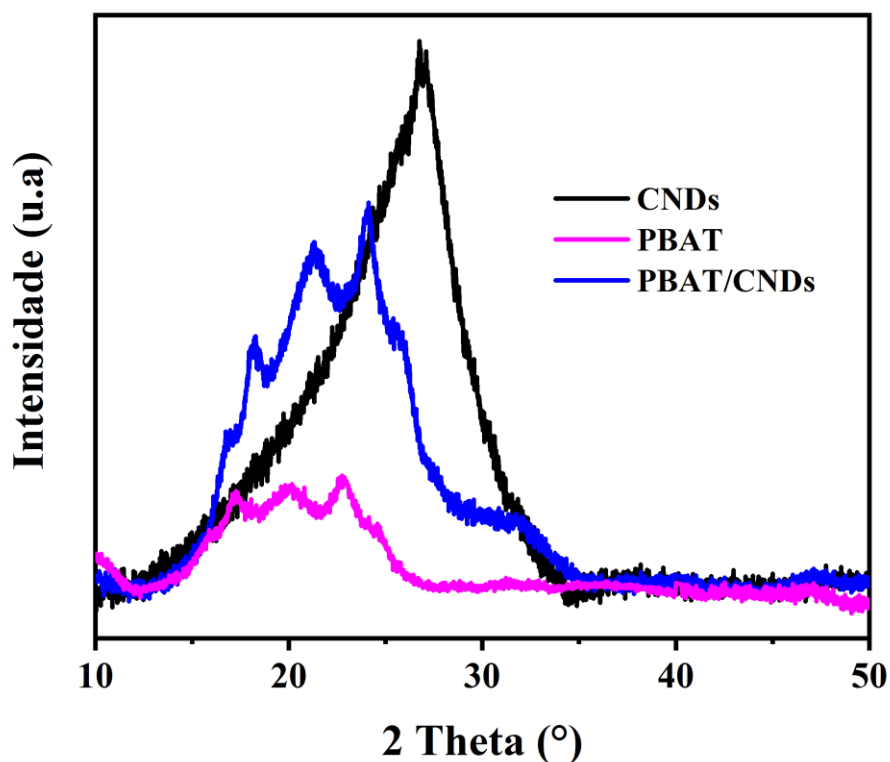


Figura 39: Espectros de *XRD* para PBAT (linha preta), CNDs (linha azul) e para o compósito de PBAT/CNDs (linha rosa).

FTIR

A análise de FTIR foi realizada a fim de verificar os grupos funcionais existentes no polímero PBAT, no CNDs e no compósito de PBAT/CNDs. A Figura 40 apresenta os espectros. Para o PBAT é possível verificar alguns grupos funcionais característicos, como a banda em 2950 cm^{-1} relacionada à vibração de estiramento assimétrico dos grupos CH_2 e uma banda intensa em 1710 cm^{-1} que se refere à vibração de alongamento do $\text{C}=\text{O}$. Também é possível verificar uma banda em 1240 cm^{-1} que está relacionada com a vibração de flexão do plano trans-CH_2 , em 1100 cm^{-1} , uma banda de $\text{C}=\text{O}$, referente a absorção de vibração de alongamento simétrico e, uma banda em 700 cm^{-1} relacionada as

vibrações dos grupos metilenos adjacentes (-CH₂-) (SANGRONIZ et al., 2018; TAVARES et al., 2018; WANG; WANG; SUN, 2017).

Para caracterizar os grupos funcionais dos CNDs algumas bandas foram destacadas, como, por exemplo, em torno de 3000 cm⁻¹ atribuída às vibrações de alongamento dos grupos O-H e N-H, confirmando a disponibilidade destes grupos na superfície dos CNDs. Uma pequena banda em 2750 cm⁻¹ de vibrações de estiramento O-H confirma a disponibilidade dos grupos - COOH e em 1570 cm⁻¹ que podem ser atribuídos a estiramentos aromáticos de C=N, e a banda em 1190 cm⁻¹ atribuída aos grupos -C-O- e C-OH (LIYANAGE et al., 2019b; SIDDIQUE et al., 2018). A análise no compósito PBAT/CNDs permitiu verificar que a inserção dos CNDs na matriz polimérica modificou o espectro em relação ao PBAT, visto que o espectro do compósito apresenta duas bandas características do CNDs. A primeira em 3200 cm⁻¹, característica das vibrações de estiramento da ligação OH e outra em 3420 cm⁻¹ correspondentes a absorção do composto aromático e vibração de estiramento C-H em anéis aromáticos. Com base na comparação dos espectros de FTIR foi observada modificação no espectro do compósito a base de PBAT e CNDs, indicando a presença dos CNDs na matriz polimérica. A Tabela 12 apresenta outras bandas características do PBAT e dos CNDs.

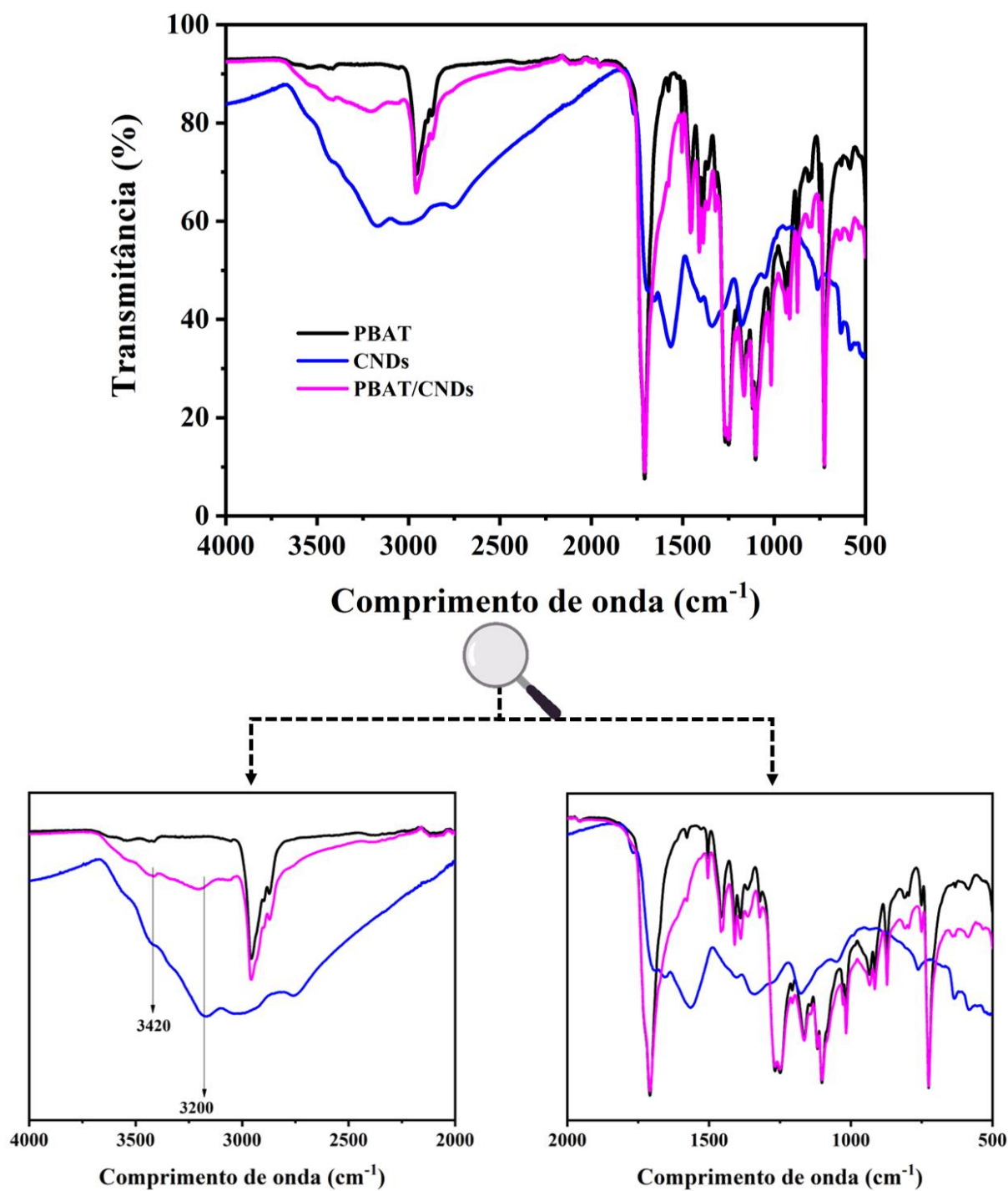


Figura 40: Espectros FTIR para PBAT (linha preta), CNDs (linha azul) e para o compósito de PBAT/CNDs (linha rosa). As amostras foram analisadas pelo modo ATR.

Tabela 12: Atribuição das bandas de FTIR obtidas para o polímero PBAT e para o CNDs.

Material	Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
PBAT (LI et al., 2018; NAGARAJAN; MISRA; MOHANTY, 2013; NOBILE et al., 2018; SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998)	2958	C-H estiramento de anel aromático
	1702	C=O (carbonila) éster
	1247	Alongamento C-O da ligação éster
	1101	Ésteres de ligação C-O
	722	Vibrações de grupos de metileno adjacentes (-CH ₂ -)
CNDs (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al., 2022; JIAN et al., 2017; LIYANAGE et al., 2019b)	2747	vibrações de estiramento O-H
	1663	vibrações de alongamento assimétrico de C=N
	1184	grupos -C-O- e C-OH
	758	anéis de nitrito de carbono

XPS

A fim de determinar a composição química dos materiais utilizados nesse capítulo, a técnica XPS foi empregada em três picos dominantes em alta resolução atribuídos aos C1s, N1s e O1s, sugerindo a existência de elementos de carbono, nitrogênio e oxigênio, para o CNDs, PBAT e PBAT/CNDs, onde o PBAT e o compósito PBAT/CNDs foram analisados em forma de filme e os CNDs na forma de pó, respectivamente, como mostra a Figura 41. O espectro de XPS em alta resolução C1s apresentou picos comum as duas estruturas de C-C em 280,68 eV para o PBAT e 281,19 eV para o CNDs e pico de O-C=O em 290,32 eV para o PBAT e 299,52 eV para o CNDs. No entanto, o espectro do CNDs apresenta um pico em 288,24 eV referente a ligação N-C=N da sua estrutura. Para o compósito o espectro apresenta a adição de um sinal “shake-up” em 292,84 eV, devido à transição do $p \rightarrow p^*$ (DAVIES; MORGAN, 2020).

A região dos grupos oxigenados pode ser vista no espectro de alta resolução do O1, os compostos CNDs, PBAT e PBAT/CNDs apresentaram entre 530,14 a 534,12 eV pico da estrutura -C-O. Apresentou também os grupos O-C=O, correspondentes às ligações ésteres (FU et al., 2020) (WANG; WANG; SUN, 2017). No espectro de alta resolução N1 foi possível analisar o CNDs e o compósito PBAT/CNDs, visto que o PBAT

não possui em sua estrutura ligação com o átomo de nitrogênio. Esse espectro mostra o sinal de ligação de C-N-H em 399,41 eV para o CNDs e em 400,56 para o compósito PBAT/CNDs. Além disso, foi possível verificar que a porcentagem atômica dessa ligação teve um decréscimo de 5,16% no compósito de PBAT/CNDs. Os resultados do XPS são consistentes com os dados obtidos por FTIR, a Tabela 13 apresenta com detalhes os picos encontrados com suas respectivas porcentagens atômicas.

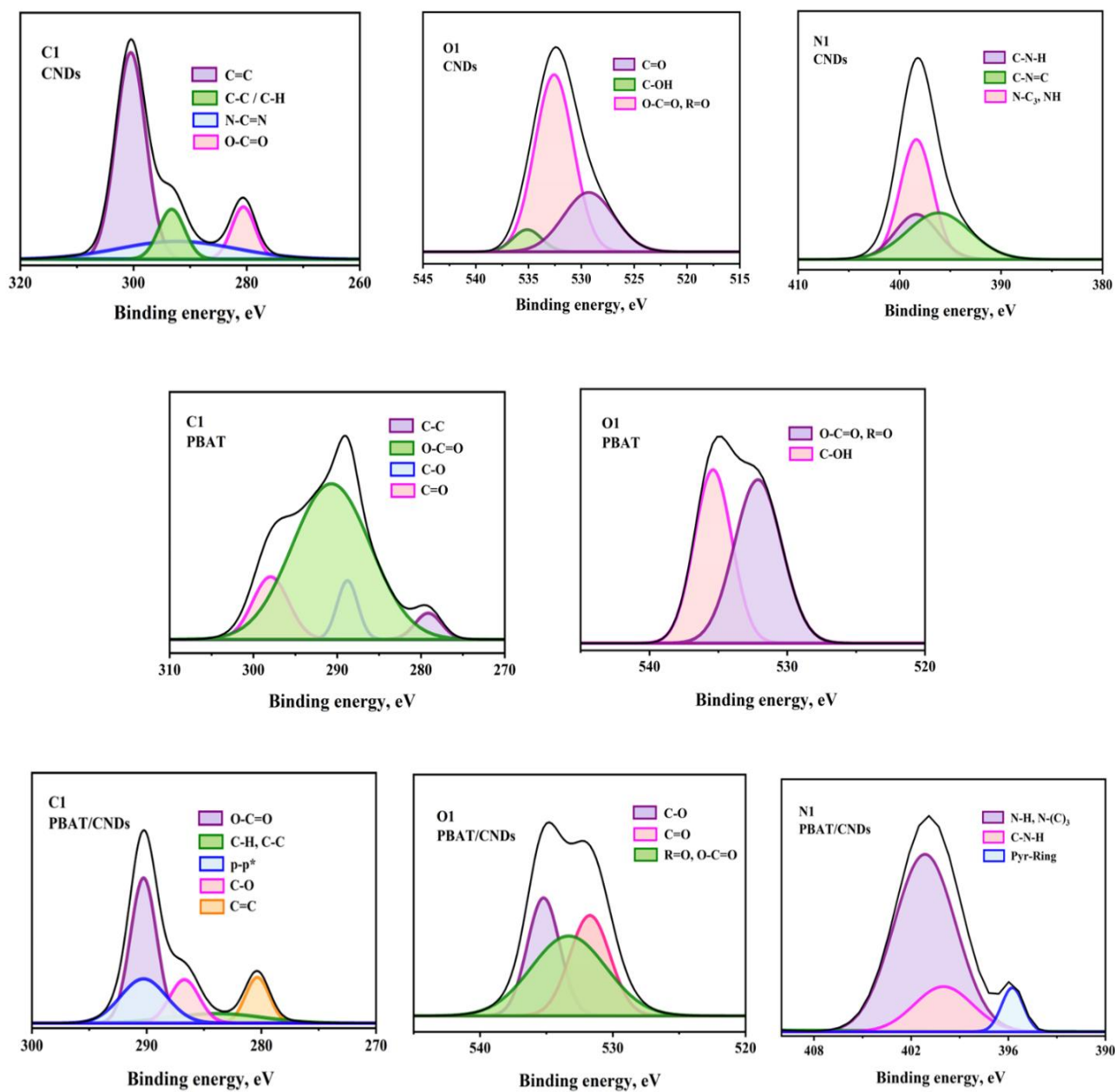


Figura 41: Espectros de XPS em alta resolução de C1s, O1s e N1s para os CNDs, PBAT e o composto PBAT/CNDs.

Tabela 13: Dados espectroscópicos de XPS para análise de alta resolução para os picos C1, O1 e N1.

	Dados espectrais	Atribuição	Pico	At (%)
CNDs	C1	C=C	284,41	11,4
		C-C / C-H	281,19	12,01
		N-C=N	288,24	19,09
		O-C=C	299,52	57,49
	O1	C=O	531,72	28,66
		O-C=O / R=O	532,24	65,26
		C-O	533,83	6,07
	N1	C-N=C	396,91	44,58
		N-(C) ₃	397,58	33,38
		C-N-H	399,41	22,03
PBAT	C1	C=O	298,15	13,81
		O-C=C	290,32	74,48
		C-O	287,05	7,42
		C-C	280,68	4,27
	O1	O-C=C / R=O	532,43	45,57
		C-O	534,12	54,42
PBAT/CNDs	C1	C=C	280,21	11,96
		C-C / C-H	281,35	9,62
		C-O	286,71	1405
		O-C=O	290,32	42,01
		p→p*	292,84	22,34
	O1	R=O / O-C=O	532,72	32,71
		C-O	533,34	39,79
		C=O	530,14	27,49
	N1	N-H / N-(C) ₃	401,23	70,23
		C-N-H	400,56	16,87
		Pyr. Ring	396,31	12,90

Raman

A Figura 42A corresponde aos espectros Raman para a amostra polimérica PBAT. A partir das imagens ópticas inseridas na Figura 42A é possível verificar uma superfície bem uniforme, com característica de ranhuras ao longo dela, alguns pequenos agregados mais escuros são observados. Os espectros foram extraídos nesses diferentes pontos, sem alterações de deslocamentos das bandas características identificadas, apenas pequenas alterações na intensidade relativa das bandas. Especificamente, a banda em 3078 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação =C-H , enquanto as bandas em 2923 e 1712 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento CH_3 . A banda em 1616 cm^{-1} é atribuída a vibração do anel benzênico, e a banda em 1444 cm^{-1} é atribuída ao modo de ligação CH_2 no plano, enquanto a banda em 1275 , 1175 e 1102 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração e estiramento C-O , e modo de ligação =C-H no plano no anel benzênico, respectivamente. As bandas em 860 , 700 e 663 cm^{-1} são atribuídas ao modo de ligação =C-H do anel benzênico fora do plano, o qual é influenciado pela conjugação C=O e o anel benzênico para as absorções em 700 e 663 cm^{-1} .

A Figura 42B e 41C correspondem as amostras de carbon dots (CDs) puro e no compósito PBAT/CNDs, além disso, na Figura 42B foi possível observar nos espectros uma alta fluorescência. Os espectros coletados em diferentes regiões da amostra em forma de pó indicaram apenas alterações na intensidade desse background, embora tenhamos observado um pequeno deslocamento em determinada região específica desses grãos. Essa alta fluorescência caracterizada para o CDs puro influencia fortemente nos espectros Raman para o compósito PBAT/CNDs, como pode ser observado na Figura 42C. Embora observe-se uma diminuição no background as bandas características para o PBAT não são identificadas devido à essa alta fluorescência dos CNDs. A morfologia da amostra é bem diferenciada, a partir das imagens ópticas é possível verificar regiões de granulometrias similares aos CNDs também observados na Figura 42B, e regiões mais uniformes e menos rugosa como observado para o PBAT. Entretanto, não é possível verificar as bandas características do PBAT.

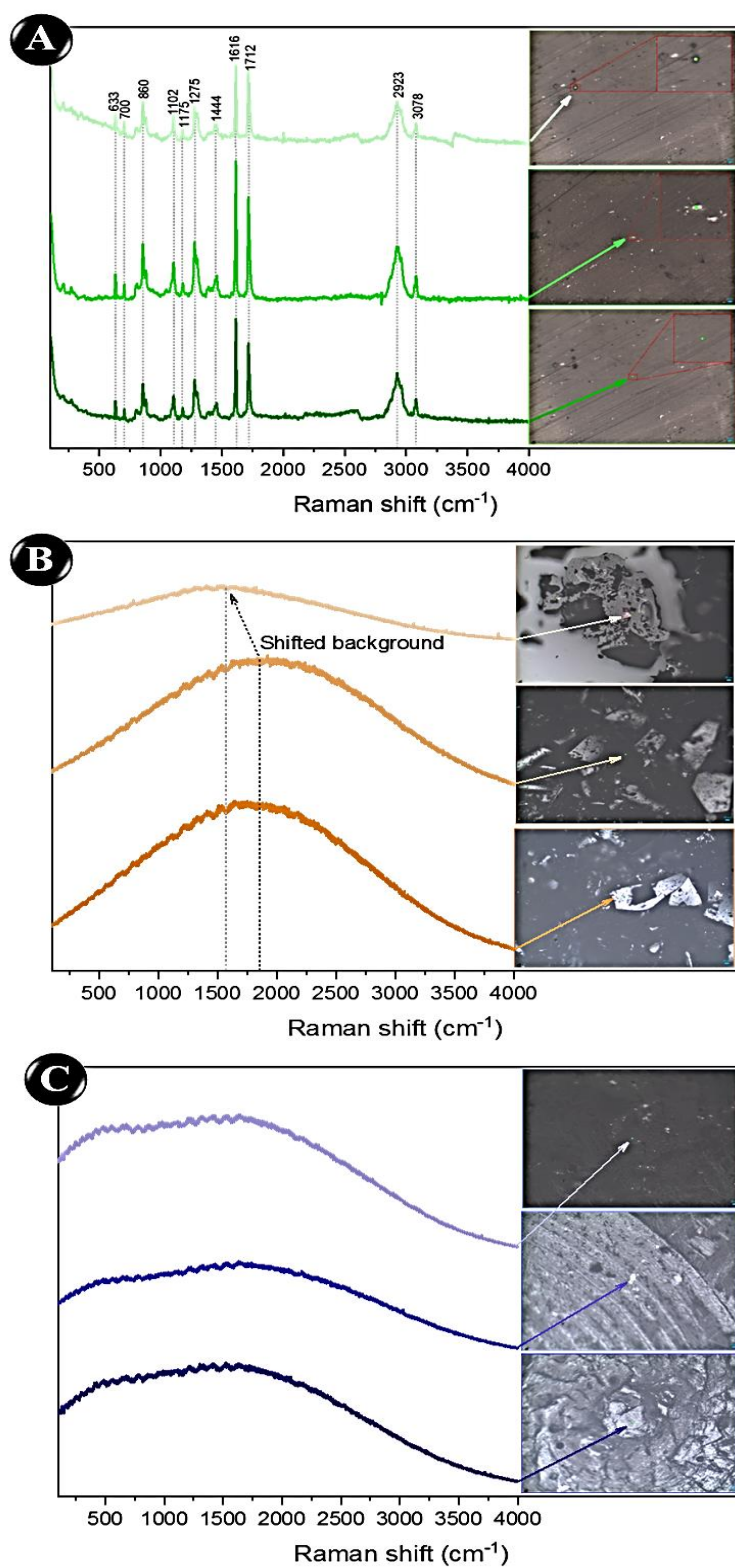


Figura 42: Espectros Raman em diferentes regiões para o PBAT (A), CNDs (B) e para PBAT/CNDs (C). As análises foram realizadas utilizando um laser 633 de He-Ne com filtro de 10%, 20 segundos de exposição, 1 acumulação, em grade de 1800 gr/mm e objetiva de 10x.

Potencial Zeta

O potencial zeta para PBAT puro e PBAT/CNDs foi avaliado para verificar a sensibilidade do compósito em pH ácido, uma vez que os metais poluentes são susceptíveis a pHs mais ácidos. A análise foi realizada no próprio substrato, ou seja, o equipamento realiza a medição na superfície sólida do filme, neste caso, o filme PBAT puro e o filme de PBAT/CNDs (LUXBACHER, 2014). Para tanto, avaliamos utilizando um pH ácido (3,0) e um pH neutro (7,0), conforme apresentado na Tabela 14. Os resultados indicaram potencial zeta negativo para ambos os filmes (PBAT puro e PBAT/CNDs) para diferentes pHs (3,0 e 7,0). Mais especificamente, o filme de PBAT puro apresentou um potencial zeta de -12,01 e -28,04 mV, para os pHs 3 e 7, respectivamente. Enquanto o filme PBAT/CNDs apresentou um potencial zeta de -52,75 e -49,64 mV, para os pHs 3 e 7, respectivamente. A partir dos resultados obtidos, podemos afirmar que a inserção de CNDs na matriz polimérica de PBAT favorece um forte potencial negativo. Além disso, nossos sensores são altamente resistentes ao pH ácido, favorecendo que os metais poluentes sejam susceptíveis a pHs mais ácidos e não precipitem.

Tabela 14: Potencial zeta da película de PBAT pura e da película de PBAT com CNDs.

Filme	pH	ζ-Potencial (mV)
PBAT	3	-12,01
	7	-28,04
PBAT/CNDs	3	-52,75
	7	-49,64

5.3.4 Desempenho eletroanalítico para detecção simultânea de Cu^{2+} e Cd^{2+} no eletrodo PBAT/CNDs com aplicação de luz UVB

Otimização dos parâmetros da SWV

A otimização dos parâmetros experimentais da SWV é importante na análise de metais poluentes, pois permite obter picos bem definidos e alcançar limites de detecção

satisfatórios. Toda otimização ocorreu em tampão PBS 0,1 M, pH 3,0, com 20 μL (0,1 M) de Cd^{2+} e Cu^{2+} na seguinte sequência: frequência, amplitude, tempo, potencial de acumulação e eletrólito de suporte. Primeiramente, a frequência foi variada numa faixa de 10 a 90 Hz, como pode ser visto na Figura 43A a maior densidade de corrente (j) foi para a frequência de 90 Hz, onde os valores foram iguais a $1,45 \times 10^{-4}$ e $1,04 \times 10^{-4}$ (mA/cm^2), para o Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. No entanto, para o íon de cobre houve um desvio no potencial de detecção, ou seja, o potencial foi se deslocando para potenciais mais positivos, no entanto, na frequência de 90Hz ele apresentou maior corrente comparada com outras frequências, que estavam com o potencial mais negativo, a partir disso a frequência de 90 Hz foi a escolhida.

O segundo parâmetro avaliado foi a amplitude de pulso que foi estudada numa faixa de 15 a 100 mV. Nesse caso, com o aumento do valor da amplitude, tanto os picos dos íons cádmio quanto cobre se deslocaram levemente para potenciais positivos. Assim, a amplitude de pulso escolhida foi 100 mV, que apresentou valores de densidade de corrente iguais a $6,0 \times 10^{-3}$ e $3,92 \times 10^{-3}$ (mA/cm^2), para o Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente (Figura 43B). O efeito do tempo de pré-concentração foi o terceiro parâmetro avaliado, variando de 15 a 120 segundos, como apresentados na Figura 43C. As densidades de correntes de pico anódico dos metais aumentaram discretamente à medida que o tempo de pré-concentração foi aumentada, no entanto, para o tempo de 120 segundos, a densidade foi menor para o cobre comparada com o tempo de 95 segundos. A partir desses resultados o tempo de 95 segundo foi escolhido, apresentando $7,58 \times 10^{-3}$ (mA/cm^2) para o Cd^{2+} e $4,19 \times 10^{-3}$ (mA/cm^2) para o Cu^{2+} .

A influência do potencial de acumulação é geralmente otimizada entre -1,5 a 1,0 V, e neste trabalho foi utilizada uma faixa de -1,3 a -0,9 V. Wei et al. 2011 (YAN WEI, CHAO GAO, FAN-LI MENG, HUI-HUA LI, LUN WANG, 2011), por exemplo, investigaram a resposta para Cd (II) e Cu (II) usando um nanocompósito de rGO/SnO₂, variando o potencial de 0 a -1,4 V, atingindo pico máximo de corrente, quando o potencial de -1,0 V foi aplicado, para ambos os metais. Como é sabido, a determinação simultânea de metais diferentes pode variar conforme a mudança do potencial de acumulação, para isso esse parâmetro foi avaliado para verificar a melhor performance para os dois metais. Os valores de densidade de corrente atingiram resposta eletroquímica ideal para o potencial de acumulação de -1,1 V, sendo que o cádmio apresentou $8,05 \times 10^{-3}$ (mA/cm^2) e o cobre $5,88 \times 10^{-3}$ (mA/cm^2), no entanto, a resposta máxima para o cobre foi na potência

de acumulação de -1,3 V, porém nesse potencial o valor de densidade de corrente do cádmio diminuiu drasticamente, como pode ser visto na Figura 43D.

A influência do eletrólito de suporte em experimentos por SWV é um passo crucial para o aprimoramento de características analíticas, tais como, LD e LQ do analito alvo e influencia diretamente na cinética de transferência de elétrons do eletrodo modificado. Vários estudos reportados na literatura utilizaram tampão acetato ou tampão fosfato como eletrólito de suporte na análise de metais pesados, inclusive na determinação simultânea de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em água potável (LEI et al., 2022b; PU et al., 2022; SHAN et al., 2022). A Figura 43E mostra a resposta voltamétrica do eletrodo PBAT/CNDs para três eletrólitos diferentes, tampão fosfato, HCl e KCl, todos em pH 3,0. É possível verificar que em todos os eletrólitos os picos de detecção de cádmio e cobre aparecem, no entanto, para o tampão fosfato foi maiores as densidades de corrente, além disso, esse eletrólito permite maior controle de pH, logo esta solução foi escolhida para realizar análises subsequentes. A Tabela 15 apresenta de forma sucinta os parâmetros escolhidos para ser utilizados nos experimentos subsequentes.

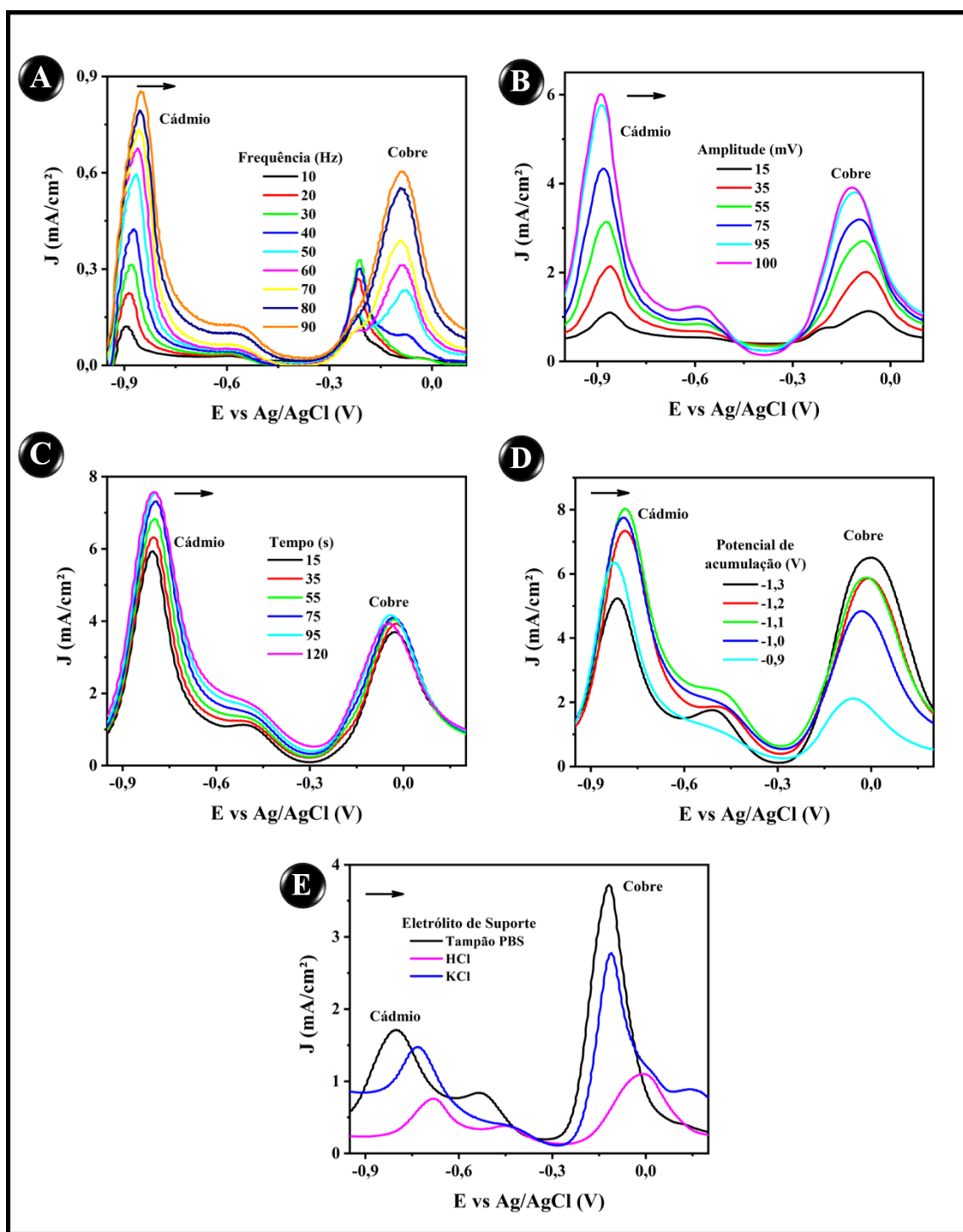


Figura 43: Parâmetros de otimização para técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada, frequência (A), amplitude de pulso (B), tempo de pré-concentração (C), potencial de acumulação (D) e eletrólito de suporte (E).

Tabela 15: Parâmetros avaliados e escolhidos para a técnica eletroquímica de SWV na detecção simultânea de Cd^{2+} e Cu^{2+} .

Parâmetro	Condição
Frequência (Hz)	90
Amplitude de Pulso (mV)	100
Tempo de pré-concentração (s)	95
Potencial de acumulação (V)	-1,1
Eletrólito de suporte	Tampão PBS

Estudo de pH

O efeito do pH foi avaliado usando uma solução PBS 0,1 M variando o valor de pH de 2,0 a 6,0. Este parâmetro experimental foi estudado para verificar a influência da sensibilidade da técnica para detectar os metais cádmio e cobre. Em metais os valores de pH elevados podem levar a precipitação, portanto, a manutenção do pH é crucial para uma análise bem sucedida. A Figura 44A apresenta o estudo de pH para o cádmio que revelou melhor resposta eletroquímica em pH 3,0, com densidade de corrente igual a $3,77 \times 10^{-3}$ (mA/cm²). A partir da Figura 44 é possível verificar que em pHs mais altos os valores do Cd^{2+} decrescem, confirmando que nessas condições o metal se precipita. O cobre obteve praticamente o mesmo comportamento que o cádmio e apresentou resposta máxima em pH 3,0 e sua densidade de corrente foi $1,94 \times 10^{-3}$ (mA/cm²), Figura 35B. Considerando a análise simultânea proposta neste estudo, o pH 3,0 foi otimizado para futuros experimentos, este valor de pH foi observado em outros trabalhos utilizando o PBS como eletrólito de suporte (ALI et al., 2019; PU et al., 2022; SHAN et al., 2022).

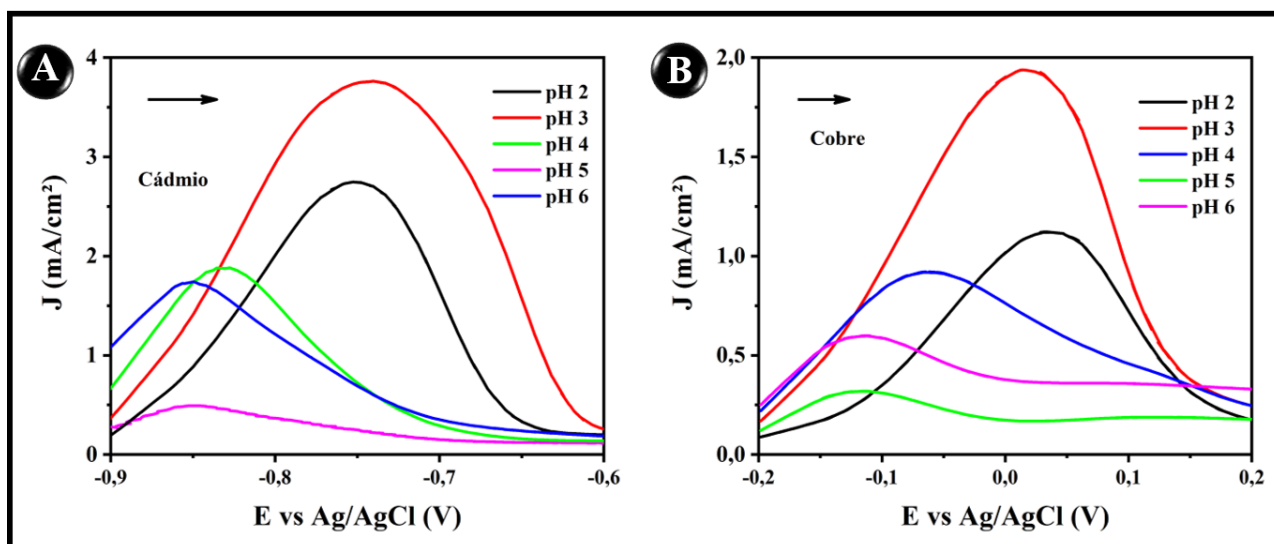


Figura 44: Estudo de pH em solução tampão PBS para o cádmio (A) e para o cobre (B) no eletrodo PBAT/CNDs. Os parâmetros utilizados para SWV foram os mesmos descrito na Tabela 15.

Detecção simultânea de Cádmio e Cobre

A Figura 45 exibe a resposta da determinação eletroquímica simultânea dos íons cádmio e cobre por SWV utilizando o eletrodo proposto de PBAT/CNDs na presença de luz ultravioleta e com os parâmetros otimizados como descrito anteriormente. A curva de calibração foi construída numa faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM de cádmio e cobre em tampão PBS pH 3,0. Os picos obtidos para os íons Cu^{2+} são significativamente menores em comparação com cádmio, visto que as adições foram iguais para os dois, no entanto, resultados parecidos para detecção desses metais também foram encontrados na literatura (DE BARROS et al., 2015; SHAN et al., 2022; WANG et al., 2020).

A curva simultânea de calibração dos analitos apresentou potencial de aproximadamente -0,70 V para o cádmio e -0,02 V para o cobre, Figura 44. A densidade de corrente aumentou linearmente para os dois metais que apresentaram uma correlação de $R^2 = 0,988$ e sensibilidade de $(3,79 \pm 0,21) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cádmio e $R^2 = 0,975$ e sensibilidade de $(2,06 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cobre. Para verificar os limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), o método estatístico Miller e Miller foi utilizado (DE LIMA et al., 2020b; MENDONÇA et al., 2017; MILLER, 1988), através da equação $\text{LD} = (y_0 - y_B) + 3S_{(y/x)}$ e $\text{LQ} = 3,33 \times \text{LD}$, em que $(y_0 - y_B)$ é

o valor de intercepção após subtração do branco e $S_{(y/x)}$ corresponde aos erros na direção y. Os valores de LD e LQ obtidos para o cádmio foram $2,75 \times 10^{-6}$ M e $9,16 \times 10^{-6}$ M, e para o cobre foram $7,09 \times 10^{-6}$ M e $2,36 \times 10^{-6}$ M, respectivamente. Estes valores indicam o sucesso do sensor PBAT/CNDs na detecção simultânea dos metais a baixas concentrações. De acordo com a ficha de informações toxicológicas da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), o valor permitido em água de torneira (salobra) para o cádmio é de $45,0 \times 10^{-6}$ M e para o cobre é de $78,0 \times 10^{-6}$ M (CETESB, 2022a, 2022b), ou seja, os resultados obtidos para o LQ na detecção simultânea desses metais foram inferiores aos valores permitidos pela legislação, isso significa que o sensor fabricado detectou os metais com apenas 20,35% (cádmio) e 30,25% (cobre) do valor permitido.

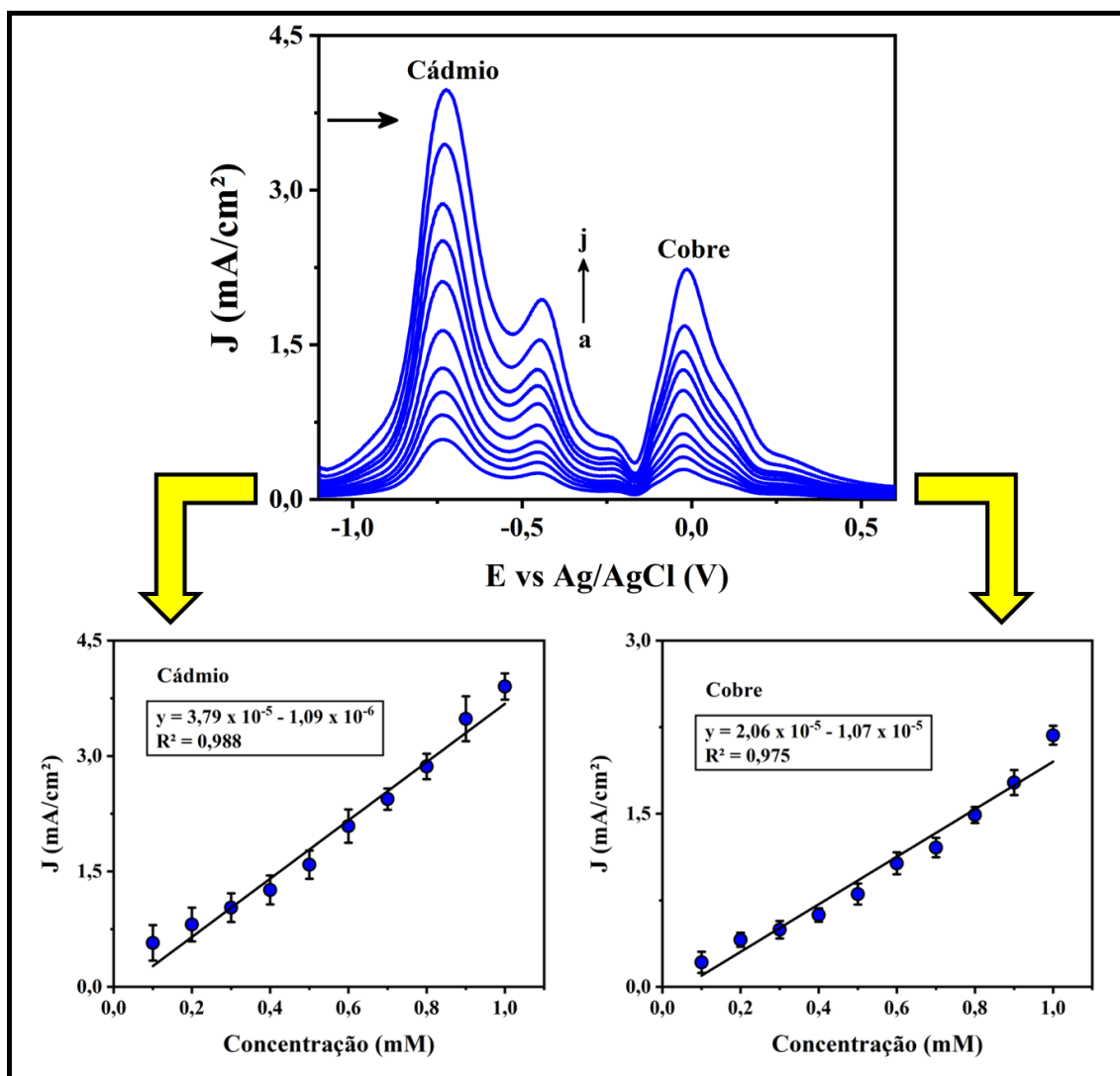


Figura 45: Respostas voltamétricas por SWV utilizando o eletrodo PBAT/CNDs na determinação simultânea Cd^{2+} e Cu^{2+} . Os parâmetros utilizados para SWV foram os mesmos descrito na Tabela 15.

Determinação individual dos metais Cd^{2+} e Cu^{2+}

Também foi realizado um estudo na detecção individual dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , a fim de verificar se há mudança no comportamento eletroquímico, as medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais que as curvas simultâneas. A Figura 46A mostra as curvas de calibração para detecção individual de Cd^{2+} , que apresentou um desvio relativo para potenciais mais positivos com a adição simultânea do metal, visto que esse comportamento não aconteceu na curva da detecção simultânea. A curva de calibração do cádmio apresentou uma correlação linear de $R^2 = 0,997$ e uma sensibilidade de $(1,99 \pm 0,36) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2} \text{ (M)}^{-1})$ com valores de LD e LQ de $4,86 \times 10^{-6} \text{ M}$ e 1,62

$\times 10^{-5}$ M, respectivamente. Para a detecção de cobre, Figura 46B, ocorreu o mesmo fenômeno em relação ao potencial, à medida que a densidade de corrente aumentava, o potencial foi deslocando para potenciais mais positivos, ao contrário do comportamento na detecção simultânea. A determinação individual de cobre apresentou uma correlação linear de $R^2 = 0,995$ e sensibilidade de $(2,45 \pm 0,53) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ com valores de LD e LQ de $4,93 \times 10^{-6}$ M e $1,64 \times 10^{-5}$ M, respectivamente. O desempenho analítico do PBAT/CNDs foi comparado com outros sensores eletroquímicos existentes na literatura que detectam cádmio e cobre, Tabela 16. Em concordância com os LDs obtidos para outros tipos de sensores apresentados na literatura, o sensor PBAT/CNDs provou estar dentro do intervalo de detecção para o cádmio e o cobre. Além disso, é válido salientar que a fabricação deste eletrodo requer uma quantidade mínima de materiais e pode ser facilmente comparado com outros eletrodos da literatura, apresentando resultados satisfatórios para a detecção eletroquímica.

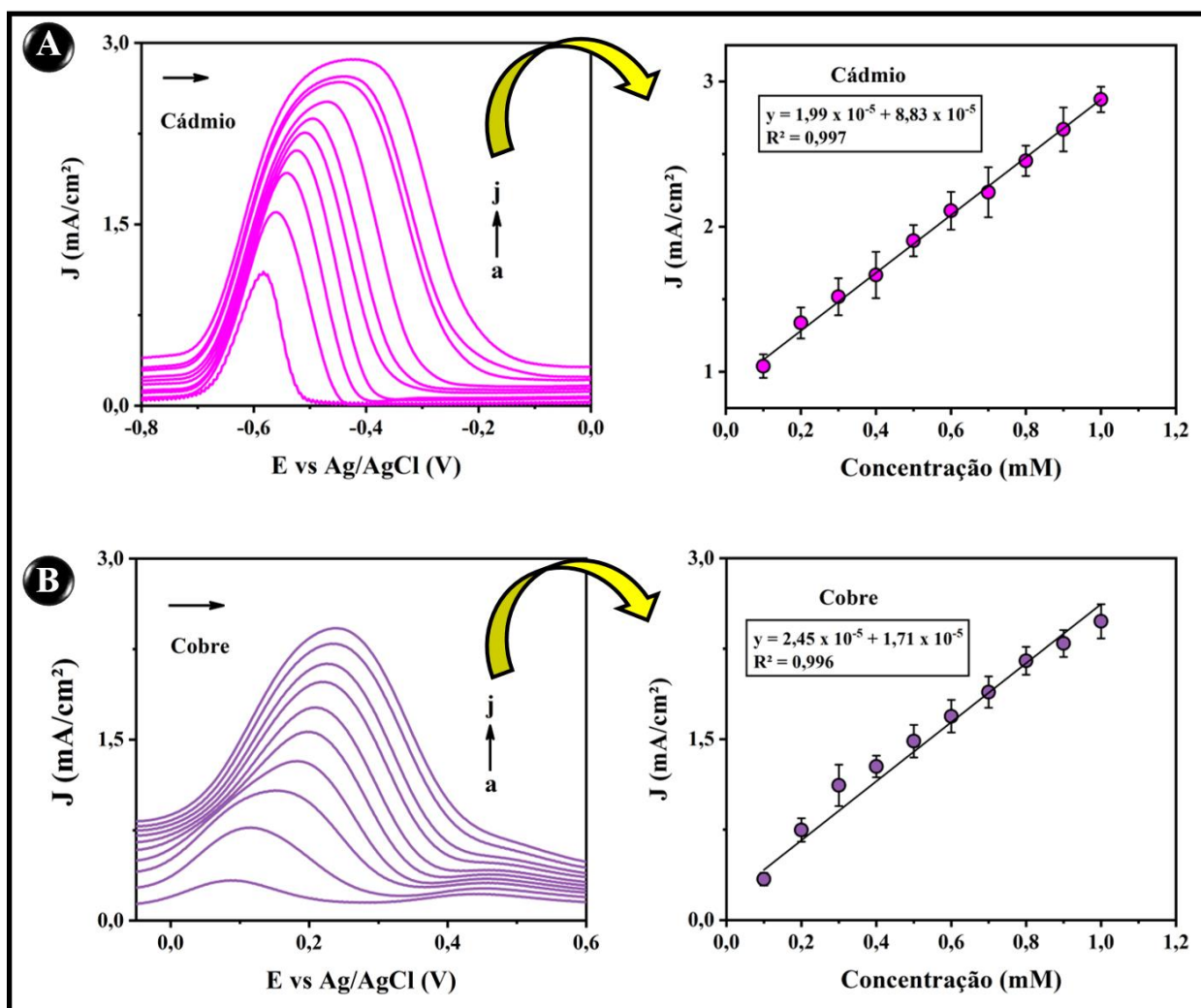


Figura 46: Perfis SWV para detectar isoladamente cádmio em uma faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM usando PBAT/CNDs e sua respectiva curva de calibração pela densidade de corrente versus concentração do analito (A); detecção de cobre em uma faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM usando PBAT/CNDs e sua respectiva curva de calibração pela densidade de corrente versus concentração do analito (B).

Tabela 16: Comparação do desempenho eletroquímico do sensor PBAT/CNDs com outros sensores para detecção simultânea de cádmio e o cobre.

Eletrodo de trabalho	Amostra	Concentração (μM)	LD (μM)	Referência
CPEM modificado com 25% biochar P3	Cádmio	0,25 – 50	0,69	(SUGUIHIRO et al., 2013)
$\text{NaPb}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$	Cádmio	1 – 100	3,0	(LAHRICH; MANOUN; EL MHAMMEDI, 2017)
ISE	Cádmio	$97 - 1 \times 10^5$	56,0	(GUPTA et al., 2014)
PBAT/CNDs	Cádmio	100 -1000	2,75	Este trabalho
Bare GCE	Cobre	10,0 - 2000	10,0	(FEIER et al., 2015)
rGO/ZnO-NPs-EDTA	Cobre	8,3 – 200	2,5	(ERCARIKCI; ALANYALIOGLU, 2021)
HTD@GO/GCE	Cobre	1,0 – 100	2,25	(KIM et al., 2022)
PBAT/CNDs	Cobre	100 -1000	9,16	Este trabalho

Reprodutibilidade, Estabilidade e Seletividade

A reprodutibilidade se refere às execuções sucessivas nas mesmas condições para avaliar a discrepância em suas respostas. O desvio padrão relativo (RSD) foi calculado para dez eletrodo PBAT/CNDs sucessivamente usando Cu^{2+} e Cd^{2+} em uma concentração de 0,5 M em tampão PBS 0,1 M e os valores foram 4,22% e 4,15%, respectivamente, indicando baixo valor e se demonstraram excelente reprodutibilidade. O teste de repetibilidade foi efetuado durante seis dias e resultou num RSD = 4,76% para o cádmio e 4,82% para o cobre, revelando que o sensor apresentou perda mínima após sua utilização por seis dias consecutivos.

Para verificar a estabilidade do eletrodo fabricado com os CNDs, o mesmo eletrodo utilizado para detectar cádmio e cobre foi armazenado por duas semanas em

temperatura ambiente. Posteriormente, esse eletrodo foi empregado para realizar o mesmo tipo de detecção e nas mesmas condições utilizadas anteriormente, e, os sinais de pico atuais diminuíram apenas 8,16% e 7,54% em relação aos picos iniciais de cádmio e cobre, respectivamente, indicando que o novo sensor fabricado possui boa estabilidade. Além disso, nenhuma mudança significativa foi observada no potencial de pico de cádmio e cobre.

A avaliação de interferência de seletividade é uma maneira eficaz de verificar a seletividade do sensor produzido. A partir disso, sabemos que as fontes de água geralmente contêm muitos contaminantes, para isso foi verificado a influência de alguns íons inorgânicos, como Fe^{3+} , NO_3^- e SO_4^{2-} (SHAN et al., 2022; YAMUNA et al., 2021) e algumas moléculas orgânicas como, ácido cítrico, ácido nítrico e ureia (LIU et al., 2023; ZOUBIR et al., 2021). A influência desses compostos foi investigada na presença de 0,5 mM de cádmio e cobre em tampão PBS 0,1 M, os resultados indicaram que, o potencial de pico anódico correspondente a cádmio e cobre não sofreram alteração, confirmando que não ocorreu nenhuma interferência. Assim, o PBAT/CND mostrou uma boa seletividade para a detecção simultânea de cádmio e cobre nos interferentes utilizados, no entanto, o sensor também pode ser utilizado noutras matrizes, desde que haja um estudo para analisar o comportamento neste sensor através da alteração do pH, eletrólito, temperatura, etc.

Amostra real

A avaliação prática do eletrodo proposto foi realizada utilizando a metodologia de adição-recuperação, onde foi adicionado quantidades conhecidas de cádmio e cobre em amostras de água de torneira, as medidas foram realizadas utilizando a técnica eletroquímica SWV em condições já otimizadas anteriormente neste capítulo. A Tabela 17 mostra valores reais de concentração, concentrações medidas e valores de recuperação obtidos para amostras de água de torneira. As recuperações variaram de 89,57 a 112,27% para o cádmio e 81,28 a 100,76% para o cobre, em amostras reais. Estes resultados indicaram que o sensor proposto demonstrou boa sensibilidade para aplicação em amostras reais para análise de rotina destes poluentes.

Tabela 17: Análise de amostras reais realizadas com eletrodos GPBAT/CNDs para detecção de cádmio e cobre em presença de água da torneira.

Metal	Adicionado (mM)	Encontrado (mM)	Recuperação (%)
Cádmio	0,20	0,18	89,57
	0,40	0,39	98,55
	0,60	0,67	112,27
Cobre	0,20	0,16	81,28
	0,40	0,38	96,53
	0,60	0,61	100,76

5.4 Conclusão Parcial

As propriedades do compósito produzido a partir do polímero PBAT, e a adição dos nanomateriais CNDs foram caracterizadas com sucesso por técnicas qualitativas como FTIR e XPS, que mostraram excelente incorporação dos CNDs no PBAT. A síntese dos CNDs também foi avaliada por microscopia MET, comprovando a obtenção desses nanomateriais. Os experimentos eletroquímicos confirmaram o melhor desempenho por CV e EIS com a exposição da luz UVB sobre o sensor. Além disso, os valores obtidos nas medidas eletroquímicas não foram significativamente melhores em comparação com o sensor g-PBAT (grafite), mas foi levada em consideração a quantidade de material utilizado para a fabricação do sensor, uma vez que para PBAT/CNDs as quantidades são significativamente pequenas em comparação com g-PBAT.

Em condições otimizadas, o sensor proposto foi aplicado para determinação simultânea de íons de cádmio e cobre por SWV. O sensor apresentou uma excelente atividade eletroquímica, exibindo um comportamento linear na faixa de concentrações de 0,1 a 1,0 mM. Os metais apresentaram uma correlação linear de $R^2 = 0,988$ e sensibilidade de $(3,79 \pm 0,21) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cádmio e $R^2 = 0,975$ e sensibilidade de $(2,06 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cobre. Os valores LD e LQ obtidos para o cádmio foram $2,75 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $9,16 \times 10^{-6} \text{ M}$, e para o cobre foram $7,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $2,36 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente. Estes valores indicam o sucesso do sensor PBAT/CNDs na detecção simultânea dos metais a baixas concentrações, explanando uma metodologia simples, barata e fácil de preparar como uma alternativa viável às abordagens convencionais para a detecção de poluentes emergentes.

CONCLUSÃO GERAL

O uso de materiais de carbono juntamente com materiais poliméricos, especificamente o PBAT, para fabricação de sensores eletroquímicos foi realizado com sucesso, uma vez que foram obtidos sensores flexíveis, de baixo custo e descartáveis. Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, tanto na escala macro como na nano. Técnicas como FTIR, *XRD*, Raman, XPS, ângulo de contato e *SEM* permitiram comprovar a inserção dos materiais de carbono na matriz polimérico, para averiguar a modificação em suas estruturas.

As análises como MET, UV-vis e fluorescência permitiram comprovar a síntese das nanopartículas de ouro e dos *carbon nitrite dots*. Estes nanomateriais foram eficientes na transferência dos elétrons nos eletrodos produzidos, apresentaram melhor desempenho eletroanalítico quando comparado com eletrodos comerciais. Para o sensor g-PBAT/AuNPs diferentes técnicas de caracterização utilizada permitiram confirmar o sucesso da modificação da superfície do g-PBAT utilizado a técnica LbL. A determinação do CC por DPV com o eletrodo g-PBAT/AuNPs apresentou sensibilidade e limite de detecção iguais a $1,51 \times 10^{-7} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ e $1,36 \times 10^{-6} \text{ M}$, respectivamente. Para o PQ a sensibilidade foi $1,48 \times 10^{-7} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$, enquanto o limite de detecção foi $1,31 \times 10^{-6} \text{ M}$. O eletrodo g-PBAT/AuNPs exibiu boa precisão, seletividade e estabilidade.

Para o sensor produzido com PBAT/CNDs os resultados eletroquímicos apresentaram um comportamento linear para detecção simultânea de cádmio e cobre na faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mM. Os metais apresentaram uma correlação linear de $R^2 = 0,988$ e sensibilidade de $(3,79 \pm 0,21) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cádmio e $R^2 = 0,975$ e sensibilidade de $(2,06 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ (mA cm}^{-2}\text{) (M)}^{-1}$ para o cobre. Os valores LD e LQ obtidos para o cádmio foram $2,75 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $9,16 \times 10^{-6} \text{ M}$, e para o cobre foram $7,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $2,36 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente. Estes valores indicaram o sucesso do sensor PBAT/CNDs para detectar os metais simultaneamente em baixas concentrações. A partir dos resultados obtido neste trabalho é possível afirmar que é possível obter eletrodos flexíveis, de baixo custo e descartáveis com matriz polimérica biodegradável e materiais de carbono. Além disso esses sensores permitem que sua superfície seja modificada a partir de técnicas de filmes finos, como a Layer-by-Layer para melhorar seu

comportamento eletroquímico. Com isso esses eletrodos são comparados aos eletrodos comerciais com a vantagem de serem biodegradáveis, de fácil obtenção e baixo custo.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Contribuições de artigos e patente no período do doutorado, sendo estes vinculados ou não (parcerias) a este trabalho.

Artigos completos publicados em periódicos

1. **C.C. MACIEL**, A. BARROS, I.O. MAZALI, M. FERREIRA, Flexible biodegradable electrochemical sensor of PBAT and CNDs composite for the detection of emerging pollutants, J. Electroanal. Chem. 940 (2023).
2. **MACIEL, CRISTIANE C.**; DE FREITAS, AMANDA S.M.; MEDRADES, J. P.; FERREIRA, MARYSTELA. 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. Journal of the Electrochemical Society, v. 169, p. 027505, 2022.
3. MEDRADES, JENNIFER DE PONTES; **MACIEL, CRISTIANE C.**; MORAES, ARIANA DE SOUZA; LEITE, FÁBIO DE LIMA; FERREIRA, MARYSTELA. Flavin Adenine Dinucleotide Functionalized Gold Nanoparticles for the Electrochemical Detection of Dopamine. Sensors and Actuators Reports, v. 4, p. 100085, 2022.
4. **MACIEL, CRISTIANE C.**; DE LIMA, LUCAS F.; FERREIRA, ANDRÉ L.; DE ARAUJO, WILLIAM R.; FERREIRA, MARYSTELA. Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on Poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. Sensors and Actuators Reports, v. 4, p. 100091, 2022.
5. DE LIMA, LUCAS F.; DE FREITAS, AMANDA DE S.M.; FERREIRA, ANDRÉ L.; **MACIEL, CRISTIANE CARLA**; FERREIRA, MARYSTELA; DE ARAUJO, WILLIAM R. Enzymeless glucose sensor based on disposable Ecoflex®/graphite thermoplastic composite substrate modified with Au@GQDs. Sensors and Actuators Reports, v. 4, p. 100102, 2022.

6. DE LIMA, LUCAS F.; FERREIRA, ANDRÉ L.; **MACIEL, CRISTIANE C.**; FERREIRA, MARYSTELA; DE ARAUJO, WILLIAM R. Disposable and low-cost electrochemical sensor based on the colorless nail polish and graphite composite material for tartrazine detection. *TALANTA*, v. 227, p. 122200, 2021.
7. DE LIMA, LUCAS F.; **MACIEL, CRISTIANE C.**; FERREIRA, ANDRÉ L.; RUBIRA, R. J. G.; CONSTANTINO, C. J. L.; FERREIRA, MARYSTELA. An investigation of the synergistic effect between magnetite nanoparticles and polypyrrole in nanostructured layer-by-layer films. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, v. 137, p. 1-9, 2020.
8. DE LIMA, LUCAS F.; **MACIEL, CRISTIANE C.**; FERREIRA, ANDRÉ L.; DE ALMEIDA, JÉSSICA C.; FERREIRA, MARYSTELA. Nickel (II) phthalocyanine-tetrasulfonic-Au nanoparticles nanocomposite film for tartrazine electrochemical sensing. *MATERIALS LETTERS*, v. 262, p. 127186, 2019.

Trabalhos apresentados em eventos

1. Cristiane C. Maciel, Amanda S.M. Freitas, Jennifer P. Medrades, Marystela. Functionalization of the flexible g-PBAT sensor for electrochemical detection of catechol. In: XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Mato Grosso do Sul (realizado de forma virtual), 2021.
2. Cristiane C. Maciel; Lucas F. Lima; André L. Ferreira; William R. Araújo e Marystela Ferreira. Fabricação fácil de um dispositivo eletroquímico promissor composto por PBAT e grafite para análise descartável e no local. In: XXVIII Jornada de Jóvenes Investigadores, Universidad de Santiago de Chile y la Secretaria Ejecutiva de AUGM (realizado de forma virtual), 2021.
3. Cristiane C. Maciel; Lucas F. Lima; André L. Ferreira; William R. Araújo e Marystela. Detecção de catecol a partir de um eletrodo flexível de PBAT e grafite modificado com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre”. In: VIII Workshop

de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, realizado no campus Sorocaba, da Universidade Federal de São Carlos, 2021

4. Cristiane C. Maciel; Lucas F. Lima; André L. Ferreira e Marystela. Fabricação de nanocompósito a base de nanopartícula de ouro e ftalocianina tetrassulfonada de níquel (II) para detecção eletroquímica do corante tartrazina. In: Workshop INEO 2021, realizado em formato virtual.
5. Cristiane C. Maciel, Amanda De S. M. De Freitas, Ana Paula Lemes e Marystela Ferreira. Fabrication of electrochemical devices from synthetic and natural polymeric composites with the addition of graphite". In: Workshop Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2022, realizado em formato virtual.
6. Amanda De S. M. De Freitas, Cristiane C. Maciel, Marystela Ferreira e Ana Paula Lemes. Fabricação e caracterização de compósitos de amido termoplástico e grafite com potencial para aplicações em sensoriamento eletroquímico. In: Congresso acadêmico UNIFESP, realizado em formato virtual, 2022.

Patente

1. Ferreira, M.; CARLOS, F. U. F. S.; **MACIEL, C. C.**; CAMPINAS, U. E.; DE LIMA, LUCAS F.; FERREIRA, ANDRÉ L.; DE ARAUJO, WILLIAM R. ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO. 2022, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202200314, título: "ELETRODO FLEXÍVEL A PARTIR DE UM COMPÓSITO DE POLÍMERO BIODEGRADÁVEL E MATERIAL DE CARBONO, SEU MÉTODO DE FABRICAÇÃO E USO", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 18/02/2022

REFERÊNCIAS

- ABUGAZLEH, M. K.; ROUGEAU, B.; ALI, H. Adsorption of catechol and hydroquinone on titanium oxide and iron (III) oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104180, 2020.
- AHMAD, K.; KUMAR, P.; MOBIN, S. M. Hydrothermally Grown SnO₂ Flowers as Efficient Electrode Modifier for Simultaneous Detection of Catechol and Hydroquinone. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 15, p. B1577–B1584, 2019.
- AKBARI, R.; ANTONINI, C. Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 102470, 2021.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1–21, 2018.
- ALENCAR, W. S. et al. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: Evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 25, p. 5086–5091, 2009.
- ALI, I. et al. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. **Environment International**, v. 127, n. March, p. 160–180, 2019.
- ALLEN J. BARD, L. R. F. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 50
- AN, Q.; HUANG, T.; SHI, F. Covalent layer-by-layer films: Chemistry, design, and multidisciplinary applications. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 13, p. 5061–5098, 2018.
- ARAÚJO 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. February, p. 109–116, 2019.
- AVELINO, K. Y. P. S. et al. Flexible sensor based on conducting polymer and gold nanoparticles for electrochemical screening of HPV families in cervical specimens. **Talanta**, v. 226, n. January, 2021.
- AVÉROUS, L.; POLLET, E. Environmental Silicate Nano-Biocomposites. **Green Energy and Technology**, v. 50, 2012.
- BARSAN, M. M.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 881, p. 1–23, 2015.
- BASF SE. ecofl ex ® F Blend C1200 Biodegradable Polymers Product Information. n. June, p. 3, 2016.
- 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, 2019a.

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. February, p. 343–366, 2019b.

BERG, K. E. et al. Increasing Applications of Graphite Thermoplastic Electrodes with Aryl Diazonium Grafting. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 18, p. 4811–4816, 2019.

BONAZZOLA, C.; CALVO, E. J.; NART, F. C. A fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy study of redox polyelectrolyte films. **Langmuir**, v. 19, n. 13, p. 5279–5286, 2003.

BUK, V.; PEMBLE, M. E. A highly sensitive glucose biosensor based on a micro disk array electrode design modified with carbon quantum dots and gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 97–105, 2019.

BULEANDRA, M. et al. Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 824–832, 2014.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed. [s.l: s.n.]. v. 1

CÉSPEDES, F.; MARTÍNEZ-FÀBREGAS, E.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing I. Rigid conducting composites. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 296–304, 1996.

CETESB. Ficha de informação toxicológica: Cobre. . 2022 a, p. 2–4.

CETESB. Ficha de informação toxicológica: Cádmio e seus compostos. . 2022 b.

CHEN, J. et al. Highly Thermostable, Flexible, and Conductive Films Prepared from Cellulose, Graphite, and Polypyrrole Nanoparticles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 28, p. 15641–15648, 2015.

CHEN, Y. Recent advances in AIEgens for three-photon fluorescence bioimaging. **Materials Today Chemistry**, v. 25, p. 100975, 2022.

CUI, S. et al. Mesoporous cobalto-cobaltic oxide modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 782, p. 225–232, 2016.

DAVIES, P. R.; MORGAN, D. J. Practical guide for x-ray photoelectron spectroscopy: Applications to the study of catalysts. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 38, n. 3, p. 033204, 2020.

DE BARROS, A. et al. Synergy between polyaniline and OMT clay mineral in Langmuir-Blodgett films for the simultaneous detection of traces of metal ions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 12, p. 6828–6834, 2015.

DE LIMA, L. F. et al. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards synergistic effect on methylparaben electrochemical detection. **Applied Surface Science**, v. 505, n. October, p. 144278, 2020a.

DE LIMA, L. F. et al. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards synergistic effect on methylparaben electrochemical detection. **Applied Surface Science**, v. 505, n. November, p. 144278, 2020b.

DE LIMA, L. F. et al. Disposable and low-cost electrochemical sensor based on the colorless nail polish and graphite composite material for tartrazine detection. **Talanta**, v. 227, n. December 2020, 2021a.

DE LIMA, L. F. et al. An investigation of the synergistic effect between magnetite nanoparticles and polypyrrole in nanostructured layer-by-layer films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 5, p. 1–9, 2021b.

DE LIMA, L. F. et al. Enzymeless glucose sensor based on disposable Ecoflex®/graphite thermoplastic composite substrate modified with Au@GQDs. **Sensors and Actuators Reports**, v. 4, n. January, 2022.

DE LIMA, L. F.; PEREIRA, E. A.; FERREIRA, M. Electrochemical sensor for propylparaben using hybrid Layer-by-Layer films composed of gold nanoparticles, poly(ethylene imine) and nickel(II) phthalocyanine tetrasulfonate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 310, n. February, p. 127893, 2020.

DE SÁ, A. C. et al. Flexible carbon electrodes for electrochemical detection of bisphenol-a, hydroquinone and catechol in water samples. **Chemosensors**, v. 8, n. 4, p. 1–11, 2020.

DE SOUZA, D. C. et al. Electrochemical Sensor Based on Beeswax and Carbon Black Thin Biofilms for Determination of Paraquat in Apis mellifera Honey. **Food Analytical Methods**, v. 14, n. 3, p. 606–615, 2021.

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

DIAS, A. A. et al. Environmentally Friendly Manufacturing of Flexible Graphite Electrodes for a Wearable Device Monitoring Zinc in Sweat. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 43, p. 39484–39492, 2019a.

DIAS, A. A. et al. Environmentally Friendly Manufacturing of Flexible Graphite Electrodes for a Wearable Device Monitoring Zinc in Sweat. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 43, p. 39484–39492, 2019b.

DING, Y. et al. PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, n. November 2017, p. 41–48, 2018.

DORĐEVIĆ, L.; ARCUDI, F.; PRATO, M. Preparation, functionalization and characterization of engineered carbon nanodots. **Nature Protocols**, v. 14, n. 10, p. 2931–2953, 2019.

EDE, S. R. et al. Investigation of various synthetic protocols for self-assembled nanomaterials and their role in catalysis: progress and perspectives. **Materials Today Chemistry**, v. 10, p. 31–78, 2018.

ERCARIKCI, E.; ALANYALIOGLU, M. Dual-Functional Graphene-Based Flexible

Material for Membrane Filtration and Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions. **IEEE Sensors Journal**, v. 21, n. 3, p. 2468–2475, 2021.

FEIER, B. et al. Highly Selective Electrochemical Detection of Copper (II) Using N , N ' -bis (acetylacetone) ethylenediimine as a Receptor. v. 10, p. 121–139, 2015.

FENG, S. et al. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 72-80, 2014.

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.

FOSTER, C. W. et al. Ultraflexible screen-printed graphitic electroanalytical sensing platforms. **Electroanalysis**, v. 26, n. 2, p. 262–274, 2014.

FU, Y. et al. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. **Molecules**, v. 25, n. 17, 2020.

FU, Y. et al. Highlights □ carbon dots based covalent organic nanomaterial synthesized by Schiff - base reaction . □ carbon dots based covalent organic nanomaterial used as stationary phase . □ Excellent separation performances toward various □ Outstanding loading capa. **Journal of Chromatography A**, p. 463343, 2022.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. Applied Clay Science Characterization , degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, 2013.

GARCIA, L. L. C. et al. Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 306–311, 2013.

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.

GIRDTHEP, S. et al. Physico-chemical characterization of natural lake pigments obtained from Caesalpinia Sappan Linn. and their composite films for poly(lactic acid)-based packaging materials. **Dyes and Pigments**, v. 157, p. 27–39, 2018.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, R. B. et al. Synthesis, Purification, and Characterization of Carbon Dots from Non-Activated and Activated Pyrolytic Carbon Black. **Nanomaterials**, v. 12, n. 3, 2022.

GONZALEZ, J. S. et al. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential wound dressings. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, n. 1, p. 54–61, 2014.

GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. **Progress in Materials Science**, v. 107, p. 100591, 1 jan.

2020.

GUPTA, S.; SHARMA, A.; VERMA, R. S. Polymers in biosensor devices for cardiovascular applications. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, v. 13, p. 69–75, 2020.

GUPTA, V. K. et al. Cadmium (II) ion sensing through p-tert-butyl calix[6]arene based potentiometric sensor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 195, p. 65–68, 2014.

HAI, X. U. et al. Fullerene Functionalized Magnetic Molecularly Imprinted Polymer : Synthesis , Characterization and Application for Efficient Adsorption of Methylene Blue. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 48, n. 9, p. e20107–e20113, 2020.

HALASA, A. F. et al. Polymers and Blend Miscibility as Determined. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, p. 183–190, 1991.

HALLAJ, T. et al. Chemiluminescence reaction of glucose-derived graphene quantum dots with hypochlorite, and its application to the determination of free chlorine. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 3–4, p. 789–796, 2015.

HAN, G. et al. Highly sensitive electrochemical sensor based on xylan-based Ag@CQDs-rGO nanocomposite for dopamine detection. **Applied Surface Science**, v. 541, n. November 2020, p. 148566, 2021.

HSIEH, P. W. et al. Hydroquinone-salicylic acid conjugates as novel anti-melasma actives show superior skin targeting compared to the parent drugs. **Journal of Dermatological Science**, v. 76(2), p. 120–131, 2014.

HSU, P. C.; CHANG, H. T. Synthesis of high-quality carbon nanodots from hydrophilic compounds: Role of functional groups. **Chemical Communications**, v. 48, n. 33, p. 3984–3986, 2012.

HU, Q.; CHEN, S.; CHEN, F. Determination of thiourea by terbium (III)/ prulifloxacin sensitized potassium permanganate-sulfite chemiluminescence with quenching method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 264, p. 120332, 2021.

HUANG, Z. et al. Amphiphilic AIE-active copolymers with optical activity by chemoenzymatic transesterification and RAFT polymerization: Synthesis, self-assembly and biological imaging. **Dyes and Pigments**, v. 184, p. 108829, 2021.

I., M. J. et al. Augmentation of graphite purity from mineral resources and enhancing % graphitization using microwave irradiation: XRD and Raman studies. **Diamond and Related Materials**, v. 88, n. April, p. 129–136, 2018.

JANEGITZ, B. C.; CANCINO, J.; ZUCOLOOTTO, V. Disposable biosensors for clinical diagnosis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 1, p. 378–389, 2014.

Jl, C. et al. Recent Developments of Carbon Dots in Biosensing: A Review. **ACS Sensors**, v. 5, n. 9, p. 2724–2741, 2020.

JIAN, X. et al. Carbon quantum dots reinforced polypyrrole nanowire via electrostatic

self-assembly strategy for high-performance supercapacitors. **Carbon**, v. 114, p. 533–543, 2017.

K. S. NOVOSELOV ET AL. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2016.

KALINKE, C. et al. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. **Electroanalysis**, v. 28, n. 4, p. 764–769, 2016.

KASHI, S. et al. Influence of graphene nanoplatelet incorporation and dispersion state on thermal, mechanical and electrical properties of biodegradable matrices. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 1026–1034, 2018.

KENNE DEDZO, G.; PÉGUY NANSEU-NJIKI, C.; NGAMENI, E. Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: Application to the electroanalysis of paraquat. **Talanta**, v. 99, p. 478–486, 2012.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V. General Data on Carbon Allotropes. **Carbon Allotropes: Metal-Complex Chemistry, Properties and Applications**, p. 1–8, 2019.

KHATSEE, S. et al. Electrospinning polymer blend of PLA and PBAT: Electrospinnability–solubility map and effect of polymer solution parameters toward application as antibiotic-carrier mats. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 28, p. 1–19, 2018.

KIM, E. B. et al. Indandione oligomer@graphene oxide functionalized nanocomposites for enhanced and selective detection of trace Cr²⁺ and Cu²⁺ ions. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 5, n. 2, p. 1582–1594, 2022.

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.

KONGKAEW, S. et al. Studying the preparation, electrochemical performance testing, comparison and application of a cost-effective flexible graphene working electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 583, p. 487–498, 2021.

KORUK, H.; KOC, B.; GENC, G. Acoustic and mechanical properties of biofibers and their composites. **Advances in Bio-Based Fiber: Moving Towards a Green Society**, p. 407–446, 1 jan. 2022.

KRUUSMA, J. et al. The electrochemical behaviour of protic quaternary amine based room-temperature ionic liquid N2210(OTf) at negatively and positively polarized micro-mesoporous carbon electrode investigated by in situ X-ray photoelectron spectroscopy, in situ mass-spectro. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 897, n. July, p. 115561, 2021.

KURDEKAR, A. et al. Comparative performance evaluation of carbon dot-based paper immunoassay on Whatman filter paper and nitrocellulose paper in the detection of HIV infection. **Microfluidics and Nanofluidics**, v. 20, n. 7, 2016.

- LAHRICH, S.; MANOUN, B.; EL MHAMMEDI, M. A. Synthesis, characterization and electrochemical investigation of $\text{NaPb}_{4-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.5$) in capturing cadmium (II). **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 98–106, 1 jun. 2017.
- LAWAL, A. T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. **Materials Research Bulletin**, v. 73, p. 308–350, 2016.
- LE, T. H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 4, 2017.
- LEE, K.-L. et al. Nanoplasmonic biochips for rapid label-free detection of imidacloprid pesticides with a smartphone. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 75, p. 88–95, 2016.
- LEI, P. et al. Carbon-supported X-manganate ($\text{X}[\text{dbnd}]\text{Ni}$, Zn, and Cu) nanocomposites for sensitive electrochemical detection of trace heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 435, n. April, p. 129036, 2022a.
- LEI, P. et al. Carbon-supported X-manganate ($\text{X}[\text{dbnd}]\text{Ni}$, Zn, and Cu) nanocomposites for sensitive electrochemical detection of trace heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 435, n. November 2021, p. 129036, 2022b.
- LI, C. et al. Facile fabrication of g-C₃N₄ QDs/BiVO₄ Z-scheme heterojunction towards enhancing photodegradation activity under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 669–681, 2019.
- LI, J.; LEE, E. C. Carbon nanotube/polymer composite electrodes for flexible, attachable electrochemical DNA sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 71, p. 414–419, 2015.
- LI, X. et al. Applied Clay Science Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**, n. December 2017, p. 0–1, 2018.
- LIN, X. et al. Graphitic carbon nitride quantum dots and nitrogen-doped carbon quantum dots co-decorated with BiVO₄ microspheres: A ternary heterostructure photocatalyst for water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 226, n. April, p. 117–127, 2019.
- LIU, H. Y. et al. Simultaneous Detection of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol by an Electrochemical Sensor Based on Ammoniated-Phosphate Buffer Solution Activated Glassy Carbon Electrode. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 47, n. 9, p. e19113–e19120, 2019.
- LIU, P. et al. High luminous efficiency Au@CDs for sensitive and label-free electrochemiluminescent detection of circulating tumor cells in serum. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 316, n. April, 2020a.
- LIU, P. et al. High luminous efficiency Au@CDs for sensitive and label-free electrochemiluminescent detection of circulating tumor cells in serum. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 316, n. March, 2020b.
- LIU, P. Z. et al. Atomic-scale investigation of carbon-based materials by gentle transmission electron microscopy. **New Carbon Materials**, v. 36, n. 3, p. 497–511, 1 jun.

2021.

LIU, Y. et al. Electrochemical detection of hydroquinone based on marine biomass carbon from shrimp shells as electrode modifier. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 3, p. 100063, 1 mar. 2023.

LIU, Z. et al. A new magnetic molecularly imprinted polymer based on deep eutectic solvents as functional monomer and cross-linker for specific recognition of bovine hemoglobin. **Analytica Chimica Acta**, v. 1129, p. 49–59, 2020c.

LIU, Z. et al. An electrochemical sensor based on oxygen-vacancy cobalt–aluminum layered double hydroxides and hydroxylated multiwalled carbon nanotubes for catechol and hydroquinone detection. **Microchemical Journal**, v. 175, 2022.

LIYANAGE, P. Y. et al. Carbon Nitride Dots: A Selective Bioimaging Nanomaterial. **Bioconjugate Chemistry**, v. 30, n. 1, p. 111–123, 2019a.

LUXBACHER, T. The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique. **Anton Paar GmbH: Graz, Austria**, 2014.

MA, J. L. et al. Simple and cost-effective glucose detection based on carbon nanodots supported on silver nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 2, p. 1323–1328, 2017.

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

MACIEL, C. C. et al. 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. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 169, n. 2, p. 27505, 2022a.

MACIEL, C. C. et al. Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. **Sensors and Actuators Reports**, v. 4, n. February, p. 0–9, 2022b.

MAHJOUR, M. et al. **A triple-blind, randomized trial of a traditional compound as compared to 4% hydroquinone in melasma** *Journal of Herbal Medicine*, 2020.

MANIKANDAN, A. et al. A critical review on two-dimensional quantum dots (2D QDs): From synthesis toward applications in energy and optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 68, n. July, p. 100226, 2019.

MARINAS, M. et al. A nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C) and isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) study of Andalusian olive oils. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 24, p. 1457–1466, 2010.

MARRUBINI, G. et al. Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection. **Chromatographia**, v. 62, n. 1–2, p. 25–31, 2005.

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.

MENDONÇA, C. D. et al. Methylparaben quantification via electrochemical sensor based on reduced graphene oxide decorated with ruthenium nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 251, p. 739–745, 2017.

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.

MESA, C. A.; PASTOR, E.; FRANCÀS, L. UV-Vis operando spectroelectrochemistry for (photo)electrocatalysis: principles and guidelines. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 35, 2022.

MILLER, J. C. M. AND J. H. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry Part I; Statistics of Repeated Measurements. **Analyst**, v. 113, n. September, p. 1351–1356, 1988.

MOTIA, S. et al. Synthesis and characterization of a highly sensitive and selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer with gold nanoparticles modified screen-printed electrode for glycerol determination in wastewater. **Talanta**, v. 216, n. December 2019, p. 120953, 2020.

MOUSTAFA, H. et al. Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1906–1916, 2017.

MUKHERJEE, T. et al. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 537–542, 2014.

MUROI, F. et al. Characterization of a poly(butylene adipate-co-terephthalate) hydrolase from the aerobic mesophilic bacterium *Bacillus pumilus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 11–22, 2017.

MUTTAQIN; NAKAMURA, T.; SATO, S. Synthesis of gold nanoparticle colloids by highly intense laser irradiation of aqueous solution by flow system. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 120, n. 3, p. 881–888, 2015.

NAG, A. et al. Strain induced graphite/PDMS sensors for biomedical applications. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 271, p. 257–269, 2018.

NAGARAJAN, S. et al. Electrochemical fabrication of reusable pencil graphite electrodes for highly sensitive, selective and simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 846, n. May, p. 113156, 2019.

NAGARAJAN, V.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 461–468, 2013.

NAHIRNY, E. P.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. Improvement in

the performance of an electrochemical sensor for ethanol determination by chemical treatment of graphite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 877, p. 114659, 2020.

NANGIA, S.; WARKAR, S.; KATYAL, D. A review on environmental applications of chitosan biopolymeric hydrogel based composites. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 55, n. 11–12, p. 747–763, 2018.

NASIR, T. et al. Mesoporous Silica Thin Films for Improved Electrochemical Detection of Paraquat. **ACS Sensors**, v. 3, n. 2, p. 484–493, 2018.

NAZEER, A. A. et al. Hydroxyl-functionalized microporous polymer for enhanced CO₂ uptake and efficient super-capacitor energy storage. **Reactive and Functional Polymers**, v. 154, n. April, p. 104670, 2020.

NAZIR, N. U. et al. Electrochemical sensing of limonene using thiol capped gold nanoparticles and its detection in the real breath sample of a cirrhotic patient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 905, n. December 2021, p. 115977, 2021.

NAZRI, N. A. A. et al. Carbon quantum dots for optical sensor applications: A review. **Optics and Laser Technology**, v. 139, 2021.

NEMATOLLAHI, D. et al. Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7407–7415, 2009.

NOBILE, M. R. et al. Preparation and characterization of polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate-terephthalate (PBAT) biodegradable blends. **AIP Conference Proceedings**, v. 1981, p. 10–14, 2018.

NOFAR, M. et al. Effects of nanoclay and its localization on the morphology stabilization of PLA/PBAT blends under shear flow. **Polymer (United Kingdom)**, v. 98, p. 353–364, 2016.

NOFAR, M. et al. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies. **European Polymer Journal**, v. 90, p. 231–244, 2017.

NOKED, M.; SOFFER, A.; ARUBACH, D. The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 7–8, p. 1563–1578, 2011.

OATLEY, C. W. et al. The development of the scanning electron microscope. **Advances in Imaging and Electron Physics**, v. 221, p. 255–287, 1 jan. 2022.

OHRING, M. Chapter 9 - Film Structure, Editor(s): Milton Ohring, Materials Science of Thin Films (Second Edition), **Academic Press**, Pages 495-558, 2002.

PAN, H. et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends. **RSC Advances**, v. 8, n. 9, p. 4610–4623, 2018.

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.

PERWEEN, M. et al. Polymer–graphite composite: A versatile use and throw plastic chip electrode. **Analyst**, v. 139, n. 22, p. 5919–5926, 2014.

PRIYADARSHINI, E.; RAWAT, K. Au@carbon dot nanoconjugates as a dual mode enzyme-free sensing platform for cholesterol. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 27, p. 5425–5432, 2017.

PROMSUWAN, K. et al. Poly(phenol red) hierarchical micro-structure interface enhanced electrode kinetics for adsorption and determination of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v. 377, 2021.

PU, H. et al. Performance comparison of simultaneous detection Heavy-Metal ions based on carbon materials electrochemical sensor. **Microchemical Journal**, v. 181, n. January, p. 107711, 2022.

RASHIDIPOUR, M. et al. Pectin/chitosan/tripolyphosphate encapsulation protects the rat lung from fibrosis and apoptosis induced by paraquat inhalation. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, n. April, p. 104919, 2021.

REN, P. G. et al. Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. **Polymer Testing**, v. 58, p. 173–180, 2017.

RIBEIRO, J. A. et al. Voltammetric determination of paraquat at DNA-gold nanoparticle composite electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7892–7896, 2010.

ROSENBERGER, A. G. et al. Electrospinning in the preparation of an electrochemical sensor based on carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 112068, 2020a.

ROVINA, K.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S. M. A Review of Extraction and Analytical Methods for the Determination of Tartrazine (E 102) in Foodstuffs. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 309–324, 2017.

SALIH, F. E.; OUARZANE, A.; EL RHAZI, M. Electrochemical detection of lead (II) at bismuth/Poly(1,8-diaminonaphthalene) modified carbon paste electrode. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 596–603, 2017.

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.

SANKAR, V.; BALASUBRAMANIAM, K.; SUNDARA, R. Insights into the effect of polymer functionalization of multiwalled carbon nanotubes in the design of flexible strain sensor. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 322, p. 112605, 2021.

SANT'ANNA, M. V. S. et al. Selective carbonaceous-based (nano)composite sensors for electrochemical determination of paraquat in food samples. **Food Chemistry**, v. 373, n. June 2021, p. 0–2, 2022.

SANTHIAGO, M. et al. Direct Drawing Method of Graphite onto Paper for High-Performance Flexible Electrochemical Sensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11959–11966, 2017.

SANTOS, J. S. et al. An efficient and simple method using a graphite oxide electrochemical sensor for the determination of glyphosate in environmental samples. **Science of the Total Environment**, v. 749, p. 142385, 2020a.

SARKAR, T.; BOHIDAR, H. B.; SOLANKI, P. R. Carbon dots-modified chitosan based electrochemical biosensing platform for detection of vitamin D. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 687–697, 2018.

SAYYAHMANESH, M. et al. Voltammetric Determination of Paraquat Using Graphite Pencil Electrode Modified with Doped Polypyrrole. **Chemical Physics**, v. 1, p. 1–11, 2016.

SEVERINO, P. et al. Polímeros sintéticos biodegradáveis: matérias-primas e métodos de produção de micropartículas para uso em drug delivery e liberação controlada. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 286–292, 2011.

SHAN, Q. et al. Electrochemical sensor based on metal-free materials composed of graphene and graphene oxide for sensitive detection of cadmium ions in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 284, n. March, p. 126064, 2022.

SHAN, R. et al. Immobilization of Calcined Layered Double Hydroxide into Alginate Hydrogel Beads for PNP and PAP Removal: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, and Mechanism. **Walter Air and Soil Pollution**, v. 229, n. 10, 2018.

SHANKAR, S.; RHIM, J. Progress in Organic Coatings Effects of poly (butylene adipate-co-terephthalate) coating on the water resistant , mechanical , and antibacterial properties of Kraft paper. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, n. April, p. 153–159, 2018.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p. 149–156, 2016.

SIDDIQUE, A. B. et al. Amorphous Carbon Dots and their Remarkable Ability to Detect 2,4,6-Trinitrophenol. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2018.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 1998. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Spectrometric+identification+of+organic+compounds#0>>

SINGH, M. et al. Recent advancement of carbon nanomaterials engrained molecular imprinted polymer for environmental matrix. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 27, p. e00092, 2020.

SOHRABI, H. et al. Recent advances of electrochemical and optical biosensors for detection of C-reactive protein as a major inflammatory biomarker. **Microchemical Journal**, v. 158, n. April, p. 105287, 2020.

SONG, Y. et al. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone in seawater using Co₃O₄/MWCNTs/GCE. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, n. February, p. 217–223, 2019.

SOYLEMEZ, S. et al. A multipurpose conjugated polymer: Electrochromic device and biosensor construction for glucose detection. **Organic Electronics**, v. 65, n. May 2018, p. 327–333, 2019.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 2006.

SUEGAMA, P. H. ; AOKI, I. V. . Electrochemical behaviour of carbon steel pre-treated with an organo functional bis-silane filled with copper phthalocyanine. **Journal of the Brazilian Chemical Society (Online)** , v. 19, p. 744-754, 2008.

SUGUIHIRO, T. M. et al. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 40–45, 1 set. 2013.

SUN, W. et al. High sensitive simultaneously electrochemical detection of hydroquinone and catechol with a poly(crystal violet) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 188, p. 564–570, 2013.

SUO, H. et al. Developments in compartmentalized bimetallic transition metal ethylene polymerization catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 372, p. 101–116, 2018.

TAGNE, R. F. T. et al. Development of an electroanalytical method using activated rice husk-derived carbon for the detection of a paraquat herbicide. **Carbon Trends**, v. 4, p. 100060, 2021.

TAVARES, L. B. et al. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, n. January, p. 169–176, 2018.

TENG, H. et al. Nitrogen-doped graphene and conducting polymer PEDOT hybrids for flexible supercapacitor and electrochemical sensor. **Electrochimica Acta**, v. 355, p. 136772, 2020.

TERZOPOULOU, Z. et al. Biocompatible Synthetic Polymers for Tissue Engineering Purposes. **Biomacromolecules**, n. ii, 2022.

TRUCHET, M.; MERLIN, J.-C.; TURRELL, G. Raman Microscopy and Other Local Analysis Techniques. **Raman Microscopy**, n. ii, p. 201–242, 1996.

WAGERS, K.; CHUI, T.; ADEM, S. Effect of pH on the Stability of Gold Nanoparticles and Their Application for Melamine Detection in Infant Formula. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 15–20, 2014.

WANG, L. et al. Recent advances in the development of electrochemical aptasensors for detection of heavy metals in food. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 147, n. October 2019, p. 111777, 2020.

WANG, N. et al. Determination of copper ions using a phytic acid/polypyrrole nanowires modified glassy carbon electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 76, p. 139–143, 2017.

WANG, R.; WANG, X.; SUN, Y. Aminophenol-based carbon dots with dual wavelength fluorescence emission for determination of heparin. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 1, p. 187–193, 2017.

WEI, R.; ZIMMERMANN, W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? **Microbial Biotechnology**, v. 10, n. 6, p. 1308–1322, 2017.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais. 5ª Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC - **Livros Técnicos e Científicos S/A.**, 1999.

WU, C. S. Solar energy tube processing of lemon residues for use as fillers in polyester - based green composites. **Polymer Bulletin**, 2018.

WU, C. S.; LIAO, H. T. Preparation and characterization of functionalized graphite/poly(butylene terephthalate) composites. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 7, p. 1799–1816, 2015.

WU, F.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. **Progress in Polymer Science**, v. 117, p. 101395, 2021.

XIA, X. et al. Modeling the dielectric breakdown strength and energy storage density of graphite-polymer composites with dielectric damage process. **Materials and Design**, v. 189, p. 108531, 2020.

XIAO, L.; SUN, H. Novel properties and applications of carbon nanodots. **Nanoscale Horizons**, v. 3, n. 6, p. 565–597, 2018.

XIN, Y. et al. Electrochemical detection of hydroquinone and catechol with covalent organic framework modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 877, p. 114530, 2020.

XU, X. et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

XUAN, X.; YOON, H. S.; PARK, J. Y. A wearable electrochemical glucose sensor based on simple and low-cost fabrication supported micro-patterned reduced graphene oxide nanocomposite electrode on flexible substrate. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 109, n. February, p. 75–82, 2018.

YAMAMOTO, M.; SE, B. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. v. 44, n. Jaully, p. 289–299, 2001.

YAMUNA, A. et al. Highly selective simultaneous electrochemical detection of trace level of heavy metals in water samples based on the single-crystalline Co₃O₄ nanocubes

modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 887, n. February, p. 115159, 2021.

YAMUNADEVI, V. et al. Effect on the behaviour of dynamic mechanical analysis for hybrid epoxy nanocomposite. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, n. Part 2, p. 223–227, 2020.

YAN WEI, CHAO GAO, FAN-LI MENG, HUI-HUA LI, LUN WANG, J.-H. L. AND X.-J. H. SnO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Simultaneous Electrochemical Detection of Cadmium(II), Lead(II), Copper(II), and Mercury(II): An Interesting Favorable Mutual Interference. **The Joournal of Phisical Chemistry**, v. 116, p. 7, 2011.

YANG, C. H. et al. Development of a multilayered polymeric DNA biosensor using radio frequency technology with gold and magnetic nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 31, n. 1, p. 349–356, 2012.

YANG, X. et al. Remediation of heavy metal contaminated soils by organic acid extraction and electrochemical adsorption. **Environmental Pollution**, v. 264, p. 114745, 2020.

YE, X.; GU, Y.; WANG, C. Fabrication of the Cu₂O/polyvinyl pyrrolidone-graphene modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for sensitive detection of herbicide paraquat. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 173, p. 530–539, 2012.

YONEZAWA, T.; KUNITAKE, T. Practical preparation of anionic mercapto ligand-stabilized gold nanoparticles and their immobilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 149, n. 1–3, p. 193–199, 1999.

ZAREEI, N.; GERANMAYEH, A.; ESLAMI-FARSANI, R. Interlaminar shear strength and tensile properties of environmentally-friendly fiber metal laminates reinforced by hybrid basalt and jute fibers. **Polymer Testing**, v. 75, p. 205–212, 2019.

ZEHEMMEYER, G. Desenvolvimento e Caracterização de Embalagens Ativas Compostas de Pbat com Incorporação de Nisina. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2016.

ZHANG, H. et al. Electrochemical determination of paraquat using a glassy carbon electrode decorated with pillararene-coated nitrogen-doped carbon dots. **Chinese Chemical Letters**, v. 9, n. xxxx, p. 54–59, 2021.

ZHANG, J.; HIRSCHBERG, V.; RODRIGUE, D. Mechanical fatigue of biodegradable polymers: A study on polylactic acid (PLA), polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate terephthalate (PBAT). **International Journal of Fatigue**, v. 159, n. February, p. 106798, 2022.

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. et al. Nickel oxide/carbon nanotube nanocomposites prepared by atomic layer

deposition for electrochemical sensing of hydroquinone and catechol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 808, n. September 2017, p. 245–251, 2018.

ZHOU, H. S. et al. Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles. **Physical Review B**, v. 50, n. 16, p. 12052–12056, 1994.

ZHOU, Q. et al. Magnetic solid phase extraction of bisphenol A, phenol and hydroquinone from water samples by magnetic and thermo dual-responsive core-shell nanomaterial. **Chemosphere**, v. 238, p. 124621, 2020.

ZHOU, Y.-N. et al. Precision polymer synthesis by controlled radical polymerization: Fusing the progress from polymer chemistry and reaction engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 130, p. 101555, 2022.

ZHU, T. et al. Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid. **Langmuir**, v. 19, n. 22, p. 9518–9525, 2003.

ZIEGEL, E. R. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. **Technometrics**, v. 46, n. 4, p. 498–499, 2004.

ZOUBIR, J. et al. A new voltammetric sensor for metronidazole based on electro catalytic effect of Al₂O₃ modified carbon graphite. Application. Urine, tap water and river water. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 296–306, 1 jan. 2021.