

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

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

Sergio Damasceno

Dispositivos Eletroquímicos Flexíveis Empregando Papel Pi-  
rolisado

Sorocaba – SP

2019

Sergio Damasceno

## Dispositivos Eletroquímicos Flexíveis Empregando Papel Pirolisado

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais  
*Campus de Sorocaba*

ORIENTADOR Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon

Sorocaba – SP

2019

Damasceno, Sergio.

Dispositivos eletroquímicos flexíveis empregando  
papel pirolisado / Sergio Damasceno, 2019  
82 f. : il.

Orientador: Carlos César Bof Bufon

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Papel pirolisado. 2. Eletrodos flexíveis. 3.  
Dispositivos alongáveis. 4. Nanofilmes 5. Polidopa-  
mina. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SERGIO DAMASCENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS , DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 08 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 13:30 horas, no(a) ICTS - Campus de Sorocaba - Unesp, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON - Orientador(a) do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SERGIO DAMASCENO, intitulada **Dispositivos Eletroquímicos Flexíveis Empregando Papel Pirolisado**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO \_\_\_\_\_. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON



Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARYSTELA FERREIRA



Este trabalho é dedicado a todos aqueles que me apoiaram durante o desenvolvimento deste projeto, desde discussões de ideias e resultados ao apoio emocional. Em especial aos meus pais que acreditaram no meu desejo de seguir a carreira acadêmica e sempre me apoiaram nesta jornada. Também dedico este trabalho aos pesquisadores brasileiros por não desistirem do desenvolvimento científico e tecnológico do nosso país.

## Agradecimentos

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pela oportunidade única de desenvolver esse projeto em sua infraestrutura disponibilizada, sem a qual não seria possível desenvolver esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Cesar Bof Bufon, pela oportunidade de desenvolver meu projeto de estágio e mestrado em seu grupo de pesquisa, e pela orientação durante esse período.

Ao Dr. Murilo Santhiago, pela oportunidade de trabalho, por todo o conhecimento compartilhado, apoio e confiança durante o desenvolvimento do projeto.

À Dra. Cátia C. Correa pela oportunidade de trabalho e pela colaboração no projeto.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, a seu corpo docente, à administração e à equipe do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), por realizarem seu trabalho com dedicação para que pudéssemos contar com uma formação de excelência.

Ao Dr. Mathias Strauss pela ajuda no desenvolvimento do projeto, com ideias e discussões, além do suporte na caracterização por espectroscopia Raman.

À Dra. Rubia F. Gouveia pela colaboração no projeto com a etapa de caracterização por microtomografia de raios-X.

Ao Davi H. S. Camargo, à Mariane P. Pereira e ao Leirson D. Palermo pela valiosa ajuda técnica no desenvolvimento do projeto.

Ao pesquisador Douglas Galante (LNLS/CNPEM) por disponibilizar tempo e infraestrutura para estudo e caracterização por espectroscopia Raman.

À Ângela A. T. Neto (LNNano/CNPEM) pelas medidas de XPS.

Aos integrantes da Divisão de Dispositivos do LNNano, amigos e colegas de trabalho que sempre estiveram dispostos a discutir sobre o projeto e debater dúvidas e ideias, agregando conhecimento ao conteúdo desta dissertação.

Aos meus pais, João Batista e Jacinta, por todo o apoio e incentivo na minha trajetória e em todo o período de estudo necessário para elaboração deste trabalho.

Ao meu irmão, João Paulo e sua esposa Taís, e aos meus sobrinhos, Júlia e João Antônio, que mesmo distantes sempre me apoiaram e incentivaram.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida: o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Às entidades de fomento à pesquisa, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Projeto 483550/2013-2) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Projeto 2013/22127-2 e 2014/25979-2).

*“The mind that opens to a new idea never returns to its original size.”*

(Albert Einstein)

## RESUMO

Materiais de carbono obtidos por pirólise de celulose e biopolímeros sintéticos têm sido amplamente investigados para aplicações no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Eles apresentam excelentes propriedades elétricas, mas são extremamente frágeis. Então uma alternativa seria integrar esses materiais em elastômeros. Assim, para contornar a fragilidade e a questão de adesão de materiais condutores em substratos alongáveis, neste trabalho é proposto um novo método de fabricação para desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos. Inspirado no sistema redox eficiente das plantas e que está firmemente aderido ao solo pela estrutura das raízes, foi desenvolvido um processo de retardo do fluxo capilar do polidimetilsiloxano (PDMS) na estrutura pirolisada modificada, de forma que fibras pirolisadas integradas no elastômero possam garantir adesão e estabilidade mecânica, e que parte delas fique exposta para possibilitar atividade eletroquímica na interface. Baseado no modelo matemático de Lucas-Washburn, as mudanças na superfície das fibras de papel por conta da adição de acetato de celulose e a diminuição do raio dos poros resulta no retardo do fluxo da solução polimérica viscosa na estrutura porosa. Como resultado foi obtida uma superfície de eletrodo de carbono altamente ativa para reações redox. Além disso, testes mecânicos com o dispositivo flexionado, dobrado, e alongado, demonstraram que uma deformação linear de até 75% do tamanho inicial não tem efeitos nas propriedades eletroquímicas após o teste. O eletrodo foi ainda funcionalizado com polidopamina e azul de Meldola (PDA/AM) para avaliar as atividades eletrocatalíticas e alterar a molhabilidade de superfície. Como resultado o nanofilme permitiu espalhamento homogêneo de soluções aquosas na interface do eletrodo, por conta da diminuição do ângulo de contato, e o desenvolvimento de um sistema de auto coleta de amostras líquidas. Além disso, foi possível utilizá-lo como sensor para detecção de NADH através do ancoramento do mediador redox AM. Testes mecânicos após a funcionalização indicaram que esse sistema do nanofilme cooperativo não altera as propriedades de molhabilidade e atividade eletrocatalítica, de forma que o dispositivo mostrou a mesma performance eletroquímica antes e após ensaios de alongamento.

**Palavras-chave:** Papel pirolisado. Eletrodos flexíveis. Dispositivos alongáveis. Nanofilmes. Polidopamina.

## ABSTRACT

Cellulose and synthetic biopolymers derived carbon materials are extensively used for application in electronic field. They show excellent electrical properties but are extremely fragile and prone to crack. Then an alternative to address this challenge and the adhesion problem reported on literature, a new fabrication route for a flexible and stretchable electrochemical device is proposed. Inspired by trees redox system that is highly adhered on the ground and based on Lucas Wash-Burn model, the pyrolyzed paper is modified with cellulose acetate. Then, in a process named delayed capillary flow of elastomers the surface changes in paper fibers and the decrease in pore radius results in a delay on capillary flow of viscous polymer polydimethylsiloxane (PDMS) solution on its porous structure. As a result, a highly active carbon surface exposed on the top for redox reactions is produced, which shows a remarkable performance and is similar to tree leaves. Also, mechanical deformation studies on the new bendable, twistable, flexible, and stretchable device reveal a linear stretch up to 75%, without effects on its electrochemical properties. These mechanical properties are similar to tree roots highly adhered on the ground. The electrode working area was nanofunctionalized with polydopamine (PDA) that is used for anchoring redox mediators and improvement of wettability with unprecedented homogeneous spreading of liquids and development of self-collection liquid samples. This system is also efficient for NADH detection with Meldola's blue (MB) redox mediator. In addition, the stretchability property of PDA/MB bionanofilm is exploited and mechanical studies show high electrochemical performance before and after stretch.

**Keywords:** Pyrolyzed paper. Flexible electrodes. Stretchable electrochemical devices. Nanofilms. Polydopamine.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Esquema de desenvolvimento do WE de papel pirolisado. ....	31
<b>Figura 2.</b> Esquema do corte do papel pirolisado: (a) corte da película que protege a fita dupla face; (b) retirada da película protetora da parte de fora do retângulo; (c) papel pirolisado com as extremidades coladas na fita e o corte do eletrodo sobre a película protetora. ....	32
<b>Figura 3.</b> Esquema de fabricação do dispositivo eletroquímico: (a) corte do papel pirolisado; (b) aplicação de acetato de celulose no WE; (c) aplicação de tinta de prata no RE; (d) oxidação química da tinta de prata e posterior corte da parte superior; (e) semicura do polímero e adição do papel modificado sobre ele; (f) cura completa do elastômero; (g) retirada do acetato de celulose com acetona; (h) oxidação eletroquímica do WE. ....	33
<b>Figura 4.</b> Esquema da codeposição na região de trabalho dos eletrodos: (a) reservatório contendo solução com AM e dopamina; (b) etapa de lavagem e medidas eletroquímicas; (c) teste de alongamento de 50%; (d) relaxação e medidas eletroquímicas. ....	38
<b>Figura 5.</b> Resistência em função da distância para trilhas de papel pirolisado tratadas nas três diferentes temperaturas. ....	41
<b>Figura 6.</b> (a) voltamogramas representativos do WE de papel pirolisado e as respectivas (b) separação de picos de potencial do material pirolisado em cada uma das temperaturas. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 $\text{mV s}^{-1}$ . ....	42
<b>Figura 7.</b> Superfície do papel (a) antes e (b) após a pirólise a 1000 °C. As barras de escala correspondem a 50 $\mu\text{m}$ . ....	43
<b>Figura 8.</b> Estrutura pirolisada do dispositivo (a) antes e (b) após ser pressionada na palma da mão. ....	44
<b>Figura 9.</b> Etapa de corte de dispositivos em que a impressora permite processar até 30 folhas de papel. A imagem inserida é de um dispositivo após o corte. ....	45
<b>Figura 10.</b> MicroCT do WE de papel pirolisado antes e após modificação com acetato de celulose. As barras de escala correspondem a 500 $\mu\text{m}$ . ....	46
<b>Figura 11.</b> Esquema do fluxo capilar do PDMS na estrutura porosa do papel pirolisado com as etapas de (a) adição do papel cortado sobre o elastômero após semicura, (b) esquema do retardamento do fluxo do elastômero, e (c) estrutura dos eletrodos após o processo de cura. ....	47
<b>Figura 12.</b> Dispositivo eletroquímico flexível. ....	47

<b>Figura 13.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos para diferentes massas de acetato de celulose adicionadas no WE. ....	48
<b>Figura 14.</b> Imagens de LSCM do (a) CE, (b) WE e (c) RE. Imagens de SEM do (d) CE, (e) WE e (f) RE. As barras de escala correspondem a 100 $\mu\text{m}$ .....	48
<b>Figura 15.</b> Corte seccional do (a) CE, (b) WE e (c) RE. Mapa EDS qualitativo do corte seccional dos eletrodos (d) RE, (e) WE e (f) CE para os elementos Si, C, Ag e Cl. As barras de escala correspondem a 50 $\mu\text{m}$ . ....	49
<b>Figura 16.</b> Caracterização por microtomografia de raios-X do (a) WE e (b) CE: (i) estrutura esquemática dos eletrodos, em que a origem é a interface entre o PDMS (azul) e o papel pirolisado (verde) no eixo z ( $z = 0 \mu\text{m}$ ), e as posições em z (ii) 24 $\mu\text{m}$ ; (iii) 47 $\mu\text{m}$ ; (iv) 70 $\mu\text{m}$ ; (v) corte seccional do respectivo eletrodo, barra de escala de 100 $\mu\text{m}$ . ....	50
<b>Figura 17.</b> Porosidade total (P) medida em uma área de 0,5 x 0,2 mm <sup>2</sup> em diferentes posições a partir de Z = 0 no CE, sem modificação com acetato, e no WE, com modificação. ....	51
<b>Figura 18.</b> Representação esquemática comparando o sistema redox altamente eficiente encontrado na natureza (a) plantas e o (b) dispositivo eletroquímico alongável.....	52
<b>Figura 19.</b> (a) XPS de C 1s XPS do (i) papel pirolisado, WE (ii) antes e (iii) após oxidação. (b) Abundância química relativa das diferentes espécies de carbono em cada superfície. ....	53
<b>Figura 20.</b> Ângulo de contato estático, de avanço e retrocesso do (a) papel pirolisado, e do WE (a) antes e (b) após oxidação eletroquímica. ....	54
<b>Figura 21.</b> Cronoamperograma obtido no processo de oxidação do WE utilizando CE de platina e RE de SCE. Potencial aplicado de 1,8 V vs. SCE por 180 s em tampão fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , 0,1 M, pH = 7,4).....	55
<b>Figura 22.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para duas condições de fabricação: (a) sem e (b) com acetato de celulose. As curvas pretas e vermelhas mostram VCs antes e após oxidação eletroquímica, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 $\text{mV s}^{-1}$ .....	56
<b>Figura 23.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes condições para avaliações dos eletrodos: sistemas com (a) RE de SCE e (b) RE de Ag/AgCl. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em KCl 0.5 M.....	57
<b>Figura 24.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em KCl 0.5 M.....	57
<b>Figura 25.</b> (a) Corrente de pico em função de $v^{-1/2}$ . (b) Gráfico de $\text{Log}_{10} I_{pa}$ vs. $\text{Log}_{10} v$ .....	58

<b>Figura 26.</b> Separação de picos de potencial em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.....	59
<b>Figura 27.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos antes (curva preta) e durante (curva vermelha) testes de flexão (a) positiva e (b) negativa; (c) torcido. (d) Voltamograma Cíclico após dobragem aguda de 180°. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 mV s <sup>-1</sup> . .....	62
<b>Figura 28.</b> (a) Imagens de estereomicroscópio do eletrodo de trabalho controle e alongado. Barras de escala nas imagens (a)i-iv são 500 µm. (b) Caracterização do WE por LSCE antes e após os respectivos níveis de deformação. Cada seta colorida indica uma microfissura na superfície. Barras de escala nas imagens (b)i-iv são 500 µm. (c) Caracterização por SEM do WE antes e após os respectivos níveis de deformação. Barras de escala nas imagens (c)i-iv são 100 µm. (d) voltamogramas cíclicos para o dispositivo controle (i) e antes (preto) e após (vermelho) os respectivos níveis de deformação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 mV s <sup>-1</sup> ...63	63
<b>Figura 29.</b> R/R <sub>0</sub> em função do nível de deformação. ....	65
<b>Figura 30.</b> Voltamogramas cíclicos para o dispositivo com área de (a) 2 x 1 mm <sup>2</sup> , (b) 2 x 2 mm <sup>2</sup> , e (c) 2 x 5 mm <sup>2</sup> nas condições (i) controle, e alongado (ii) 25%, (iii) 50% e (iv) 75%, com medidas antes (curva preta) e após (curva vermelha) os respectivos níveis de deformação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-/4-</sup> em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 mV s <sup>-1</sup> . ....	65
<b>Figura 31.</b> Espectro Raman do (a) papel pirolisado, (b) WE após oxidação e (c) após deformação de 50%. Mapas Raman da (d) razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> e (e) deslocamento da banda G do (i) papel pirolisado, (ii) WE após oxidação e (iii) após deformação de 50%. As regiões mapeadas são de 370 x 50 µm.....	67
<b>Figura 32.</b> (a) ângulo de contato estático em função do tempo de deposição de PDA, AM, PDA/AM; (b) Fotos do dispositivo com e sem o nanofilme PDA/AM. (c) Espessura do nanofilme de PDA/AM vs. tempo de codeposição. ....	69
<b>Figura 33.</b> (a) Voltamograma cíclico obtido na ausência (linha preta) e na presença de NADH (linha cinza) em diferentes concentrações (velocidade 10 mV s <sup>-1</sup> ). (b) Cronoamperogramas para concentrações de NADH entre 0,1 e 2,0 mM com potencial fixo em -150 mV. (f) Gráfico de ΔI vs. concentração de NADH. O experimento controle foi realizado em solução tampão H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,1 M, pH = 7,4).....	70

**Figura 34.** Voltamograma do eletrodo modificado apenas com PDA obtido em solução controle e na presença de 1mM de NADH. A solução controle é composta pelo tampão fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  0,1 M, pH = 7,4) e as velocidades de varredura foram de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .70

**Figura 35.** (a) Variação de  $\Delta I$  em função do tempo de codeposição de PDA/AM do eletrodo antes (linha preta) e após deformação de 50% (linha vermelha). (b) Cronoamperograma correspondente do controle (linha azul) e em solução com NADH 1 mM (linha azul pontilhada) antes e após deformação de 50%, com controle (linha vermelha) e NADH 1 mM (linha vermelha pontilhada). O tempo de codeposição para essa amostra foi de 15 min.....72

**Figura 36.** (a) Voltamogramas obtidos para uma amostra sem o nanofilme de PDA/AM e após codeposição de 24 h. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Imagem obtida por AFM do nanofilme em uma placa de vidro, após codeposição de 24 h. (c) Esquema dos processos que ocorrem na interface do dispositivo funcionalizado. ....73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resistências de folha ( $R_S$ ) e de contato ( $R_C$ ) do papel pirolisado nas respectivas condições. ....	41
<b>Tabela 2.</b> Diâmetros de fibras antes e após a pirólise, considerando os números indicados na Figura 8. ....	43
<b>Tabela 3.</b> Dados de XPS do papel pirolisado, WE antes e após a oxidação, e CE. ....	53
<b>Tabela 4.</b> XPS de alta resolução do C 1s do papel pirolisado, WE antes e após a oxidação, e CE. ....	54
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros eletroquímicos obtidos para cada uma das variações de eletrodos obtidos na Figura 23. Foram realizadas medidas em três dispositivos distintos. ....	57
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros cinéticos em função da separação de picos pelo modelo de Nicholson. ....	60
<b>Tabela 7.</b> Comparativo dos dispositivos reportados na literatura. ....	61
<b>Tabela 8.</b> Comparativo dos dispositivos reportados na literatura. ....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC <sub>av</sub>	Ângulo de contato de avanço
AC <sub>est</sub>	Ângulo de contato estático
AC <sub>re</sub>	Ângulo de contato de retrocesso
AFM	Microscopia de força atômica ( <i>atomic force microscopy</i> )
AM	Azul de Meldola
AuNP	Nanopartículas de Au
AuNS	Nanofolha de Au ( <i>Au nanosheet</i> )
AuNT	Nanotubos de Au
CE	Contra eletrodo ( <i>counter electrode</i> )
CNT	Nanotubos de carbono ( <i>carbon nanotubes</i> )
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva ( <i>energy dispersive spectroscopy</i> )
GOx	Glicose oxidase
LSCM	Microscopia confocal de varredura a laser ( <i>laser scanning confocal microscopy</i> )
MicroCT	Microtomografia de raios-X computadorizada
NADH	Dinucleotídeo de nicotinamida e adenina reduzido ( <i>nicotinamide adenine dinucleotide</i> )
NO	Óxido nítrico
NW	Nanofio
Ox.	Oxidação
P	Porosidade total
PDA	Polidopamina
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PS-PI-PS	Copolímeros de poliestireno e poliéster ( <i>polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene</i> )
PSS	Poli(estireno sulfonil)
Pt-NPs	Nanopartículas de Pt

PU	Poliuretano
RE	Eletrodo de referência ( <i>reference electrode</i> )
Red.	Redução
SEM	Microscopia eletrônica de varredura ( <i>scanning electron microscopy</i> )
SCE	Eletrodo de calomelano saturado ( <i>saturated calomel electrode</i> )
SWNT	Nanotubos de carbono de parede simples ( <i>single walled carbon nanotubes</i> )
VC	Voltametria cíclica
WE	Eletrodo de trabalho ( <i>working electrode</i> )
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Coeficiente de transferência
$\gamma$	Tensão superficial
$\Delta E_p$	Separação entre picos potencial
$\Delta I$	Variação de corrente
$\eta$	Viscosidade dinâmica
$\theta$	Ângulo de contato
$\psi$	Parâmetro cinético
$\omega_G$	Deslocamento banda G
$D_O$	Coeficiente de difusão da espécie oxidada
$D_R$	Coeficiente de difusão da espécie reduzida
$E$	Potencial elétrico
$F$	Constante de Faraday
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$I$	Corrente
$I_D$	Intensidade da banda D
$I_G$	Intensidade da banda G
$I_P$	Corrente de pico de potencial
$I_{pa}$	Corrente de pico de potencial anódico
$I_{pc}$	Corrente de pico de potencial catódico
$k_s$	Constante heterogênea de transferência de elétrons
$L$	Comprimento
$r$	Raio de poros
$R$	Constante universal dos gases
$R_0$	Resistência inicial
$R_C$	Resistência de contato
$R_s$	Resistência de folha
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$v$	Velocidade de varredura

W

Espessura

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	20
1.1. Dispositivos eletroquímicos alongáveis e métodos de fabricação .....	22
1.2. Filmes finos de polidopamina .....	26
2. OBJETIVOS.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
3.1. Pirólise de Papel Cromatográfico .....	30
3.2. Análise de Resistências e Parâmetros Eletroquímicos do Papel Pirolisado .....	30
3.3. Desenvolvimento do Dispositivo Eletroquímico Integrado Flexível de Papel Pirolisado .....	32
3.4. Avaliação de Desempenho do Dispositivo Eletroquímico Integrado .....	34
3.5. Caracterizações do Dispositivo Eletroquímico Integrado e Flexível de Papel Pirolisado .....	36
3.6. Nanofuncionalização do Dispositivo com Polidopamina .....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	40
4.1. Caracterização do Papel Pirolisado.....	40
4.2. Desenvolvimento do Dispositivo Eletroquímico Integrado Flexível de Papel Pirolisado .....	44
4.3. Caracterização Eletroquímica .....	55
4.4. Caracterização Eletroquímica e Testes Mecânicos.....	62
4.5. Caracterização por Espectroscopia Raman.....	66
4.6. Nanofuncionalização do Dispositivo com Polidopamina.....	68
5. CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS .....	76

# 1. INTRODUÇÃO

Avanços recentes nos métodos de microfabricação têm permitido o desenvolvimento de dispositivos e sistemas flexíveis, em que materiais condutores são integrados em substratos alongáveis, possibilitando a pesquisa em tecnologias com aplicações na área da saúde, energia e robótica. Essas tecnologias se baseiam em sistemas encontrados na natureza, que são leves, elásticos e curvilíneos, o que possibilita novas aplicações na quais a eletrônica rígida não poderia atuar (ROGERS; SOMEYA; HUANG, 2010). Na área da saúde o uso de dispositivos flexíveis com análises não invasivas e com resultados em tempo real, permitem procedimentos mais rápidos, de baixo custo e de alta performance. Sensores que se conformam em superfícies curvilíneas permitem o desenvolvimento de interfaces homem-máquina e o avanço no desenvolvimento da robótica. (AKINWANDE; PETRONE; HONE, 2014; ROGERS; SOMEYA; HUANG, 2010)

Nos processos de fabricação de dispositivos flexíveis diversos materiais têm sido utilizados, como por exemplo, metais nobres, polímeros semicondutores, moléculas orgânicas e materiais de carbono. Porém, os polímeros e as moléculas orgânicas têm aplicações limitadas por conta da baixa mobilidade eletrônica e estabilidade química (AKINWANDE; PETRONE; HONE, 2014). Já os materiais de carbono possuem alta condutividade, estabilidade química e térmica, e tem possibilidade de funcionalização. Além disso, permitem uma vasta aplicação como sensores de pressão e movimento, já que tem excelentes propriedades mecânicas, comparados com os outros materiais. (WANG et al., 2018a)

Dentre os materiais de carbono utilizados, os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* – CNTs) (BANDODKAR et al., 2016), grafite (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017), negro de fumo (MISHRA et al., 2017; SANTHIAGO et al., 2017b), e polímeros naturais ou sintéticos pirolisados, têm sido utilizados para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis (CHO et al., 2015; CHYAN et al., 2018; FANG et al., 2017; MA et al., 2017; WANG et al., 2016, 2017a, 2017b). De maneira particular, materiais condutores obtidos a partir da pirólise de papel tem ganhado espaço. O papel é um material biodegradável, provém de uma fonte renovável, tem baixo custo e produção em larga escala bem estabelecida (CATE et al., 2015; GONG; SINTON, 2017; LIU et al., 2017a). Esse material também tem porosidade que permite a funcionalização antes e após a pirólise para diversas aplicações, como formação de nanopartículas durante a pirólise para eletrocatalise (DURAN et al., 2016), funcionalização com enzimas após a pirólise

para detecção de biomoléculas (GIULIANI et al., 2016), ativação com biomassa para aplicação como supercapacitor (LEE et al., 2017), e desenvolvimento de dispositivos a partir de tratamento da superfície com laser (DE ARAUJO et al., 2017).

No processo de pirólise é obtido um material com excelentes propriedades elétricas, mas extremamente frágil. Além disso, a grande maioria dos materiais pirolisados tem uma superfície hidrofóbica, o que faz com que a molhabilidade da superfície seja comprometida. Desta forma alguns trabalhos incorporam o material em elastômeros, de forma a explorar as propriedades desse material. Como é o caso de um sensor piezoresistivo de papel pirolisado incorporado em polidimetilsiloxano (PDMS) (LI et al., 2016a). Outro exemplo que pode ser citado é o desenvolvimento de supercapacitores flexíveis usando PDMS e papel pirolisado (LEE et al., 2017), e ainda um compósito para separação de óleo em água ou como eletrodo para redução de oxigênio e evolução hidrogênio (YE et al., 2015).

A pesquisa para aplicação de dispositivos flexíveis e alongáveis tem ganhado espaço no monitoramento de biomarcadores relacionados à saúde, já que possibilitam medidas não invasivas com dispositivos que podem se conformar à pele. Dentre os métodos de análise possíveis, os sensores eletroquímicos têm se apresentado como uma alternativa pois permitem a miniaturização, resposta rápida, são sensíveis e seletivos, com um sistema de funcionamento que requer baixo consumo de energia. Tais dispositivos são compostos por um eletrodo de trabalho (*working electrode* – WE), contra eletrodo (*counter electrode* – CE), e o eletrodo referência (*reference electrode* – RE). As reações eletroquímicas são monitoradas pelo eletrodo de trabalho e por isso deve ser condutor e conter o componente ativo para a detecção de analitos. Nesse caso, os materiais de carbono além da alta condutividade têm uma grande área superficial, uma faixa para varredura de potencial maior que Au e Pt, tornando-os amplamente utilizados como matéria-prima para desenvolvimento do WE. (WANG et al., 2018a; ZHAI; CHENG, 2019)

As principais técnicas de fabricação de dispositivos alongáveis reportadas na literatura consistem em duas rotas principais: na primeira é feita a preparação de um nanocompósito utilizando-se do elastômero e do material condutor (LOPEZ et al., 2018); na segunda, inicialmente é preparado o substrato elastomérico com posterior aplicação do material condutor, seja por impressão (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017; BANDODKAR et al., 2015, 2016; MISHRA et al., 2017), transferência (OH et al., 2018), ou deposição (JIN et al., 2017; LIU et al., 2016b, 2017b; WANG et al., 2018b). Esses métodos reportam o desenvolvimento de dispositivos com níveis de deformação que atingem 500%, porém tem o desafio de aliar

performance mecânica e resposta eletroquímica. Para atingir tal alongamento se torna necessário adicionar agentes ligantes poliméricos aos materiais condutores para garantir adesão ao substrato, o que faz com que a performance eletroquímica seja comprometida (ZHAI; CHENG, 2019). Um outro desafio na aplicação dos elastômeros como substrato está relacionado à baixa energia de superfície, isso faz com que a molhabilidade seja baixa e se torna difícil confinar soluções aquosas (YE et al., 2015; ZHAI; CHENG, 2019).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um dispositivo eletroquímico flexível e alongável duplamente inspirado em sistemas encontrados na natureza. O novo método de fabricação do dispositivo é baseado no retardo do fluxo capilar do elastômero PDMS na estrutura do papel pirolisado, de forma a obter um eletrodo inspirado no sistema das plantas, em que as raízes garantem adesão ao solo e as folhas são responsáveis pelas principais reações redox (LIU et al., 2017c). Na estrutura dos eletrodos reportados, o elastômero garantirá a adesão das fibras de celulose pirolisadas com intuito de explorar as excelentes propriedades elétricas e eletroquímicas desse material, e no WE parte das fibras estarão expostas de forma a garantir uma interface para as atividades redox. Para validar esse método, a superfície, o interior e o corte seccional dos eletrodos serão analisados. Além disso, baseado no mecanismo de adesão de mariscos em superfícies de ambientes marinhos, os eletrodos serão funcionalizados por um método de codeposição de polidopamina e azul de Meldola, o primeiro tem propriedades de alterar a molhabilidade de superfícies, ancorar mediadores redox e suportar tensões mecânicas, e o segundo tem atividade eletrocatalítica para detecção de NADH (LEE et al., 2007; RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018; SANTHIAGO et al., 2017a), para assim avaliar as propriedades eletrocatalíticas do dispositivo desenvolvido.

### 1.1. Dispositivos eletroquímicos alongáveis e métodos de fabricação

Em relação aos métodos de fabricação reportados na literatura, pode-se identificar uma primeira rota em que é feita a mistura das nanopartículas do material condutor com o elastômero. Um trabalho que utiliza essa técnica é reportado pelo grupo de Lopez e colaboradores (LOPEZ et al., 2018). Para a fabricação dos dispositivos alongáveis é elaborado um nanocompósito com nanopartículas de ouro (AuNPs) dispersas em poliuretano (PU). Inicialmente uma solução é preparada com as nanopartículas e o elastômero em solução aquosa, que é posteriormente filtrada. O WE é então obtido e foram realizados estudos eletroquímicos de voltametria

cíclica e impedância, em que foram analisados níveis de deformação de até 40%. (LOPEZ et al., 2018)

Os outros métodos de fabricação são baseados na preparação do substrato elastomérico e posterior aplicação do material condutor. Uma das formas de aplicação do material condutor é por transferência. O grupo de Oh et al. (2018) desenvolveu um eletrodo integrado com nanofolhas de ouro e CNT por um método em que o material dos eletrodos era transferido para um substrato de PDMS. Nesse processo inicialmente era feita uma suspensão com nanofolhas de ouro que posteriormente era filtrada, de forma que o filtro continha o molde dos eletrodos. Na sequência os eletrodos eram transferidos para o substrato e cobertos por um filme uniforme de PDMS. O CE e WE foram funcionalizados com CNTs para melhorar o desempenho e permitir outras funcionalizações do WE, que foi aplicado como sensor de glicose e pH em suor. O RE foi funcionalizado com nanofios de Ag para obtenção de Ag/AgCl. E a adição do elastômero permitiu estudos do dispositivo com deformações de até 30% do tamanho inicial. (OH et al., 2018)

O grupo de Jin e colaboradores desenvolveu um sensor para detectar óxido nítrico produzido por células endoteliais do cordão umbilical de recém nascidos (JIN et al., 2017). No trabalho dos pesquisadores foram misturados CNTs com o polímero condutor poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) em solução, que posteriormente foi submetida a filtração. O filme foi então transferido sobre o PDMS e o eletrodo foi tratado termicamente, obtendo-se assim o WE. O dispositivo foi submetido a níveis de deformação de até 40%. (JIN et al., 2017)

Liu e seus colaboradores utilizaram o PDMS como substrato para desenvolver um WE flexível a partir da deposição de nanofios de prata (LIU et al., 2016b, 2017b; WANG et al., 2018b). Em todos eles o PDMS foi modificado com um nanofilme polidopamina (PDA) que permitiu o processo de deposição uniforme de nanofios. No primeiro trabalho, esses nanofios foram utilizados como molde de sacrifício para a formação do eletrodo com nanofios de ouro (LIU et al., 2016b). O eletrodo alongável e flexível foi utilizado para detecção em tempo real de óxido nítrico presente em células, e apresentou resultados melhores quando comparado a dispositivos com área de trabalho de mesmo tamanho e cobertos por ouro, mas que não eram flexíveis, indicando ser uma ferramenta com potencial aplicação para monitorar processos de transdução-mecânica em células vivas e tecidos. Porém, os pesquisadores observaram que durante o processo de deformação linear, enquanto parte dos nanofios de ouro se conectavam de forma a melhorar a transferência de elétrons, outra parte quebrava e diminuía as correntes do

dispositivo. Desta forma, em um segundo trabalho adicionaram CNTs ao eletrodo de ouro, formando um nanocompósito (LIU et al., 2017b), assim a estabilidade mecânica e elétrica melhorou, pois os nanotubos promoveram mais caminhos de condução, além de aumento da sensibilidade na detecção do óxido nítrico. Além disso, os nanotubos de carbono permitem análises em intervalos de potencial mais amplos. (LIU et al., 2017b).

Em um terceiro trabalho deste grupo, após a deposição de nanofios de prata, foram depositados nanofios de  $\text{TiO}_2$  e novamente nanofios de prata, por fim, foram sintetizados nanotubos de ouro e obteve-se o dispositivo final. A adição do óxido tinha como função a fotocatalise de contaminantes e assim melhorar o processo de detecção de óxido nítrico (NO) (WANG et al., 2018b). Os eletrodos de trabalho desenvolvidos por Liu e colaboradores, mesmo atingindo níveis de deformação de até 100%, necessitam de eletrodos convencionais, como CE de platina e RE de Ag/AgCl para desempenhar o papel de sensor eletroquímico.

Uma terceira técnica de aplicação do material condutor sobre o elastômero é a impressão. Um dos primeiros trabalhos em que foi desenvolvido um dispositivo com essa técnica foi o de Bandodkar e colaboradores (BANDODKAR et al., 2015). No substrato elaborado com o elastômero Ecoflex®, o WE e o CE foram impressos com uma mistura de polímeros condutores, o PEDOT e o poli(estireno sulfonil) (PSS). A região do RE e os contatos, em formato de serpentina, foram impressos com tinta Ag/AgCl. Para garantir a adesão dos materiais condutores ao substrato e evitar perdas nas propriedades elétricas foram adicionados na composição das tintas o elastômero Ecoflex® e o surfactante zonil. O dispositivo foi submetido a ensaios de deformação mecânica e foram avaliadas as propriedades eletroquímicas do dispositivo. Em deformações lineares de até 100% do tamanho inicial, deformação radial de 150% e deformação com ângulo de 90°, foi verificado que os valores de corrente e de potencial de pico não se alteraram. Porém apresenta alta corrente capacitiva (BANDODKAR et al., 2016), que não é interessante para aplicações como sensores faradaicos (BANDODKAR et al., 2015)

Em outro trabalho de Bandodkar e seus colaboradores foi desenvolvido um eletrodo integrado cuja região de trabalho foi impressa com CNTs e aditivos sobre poliuretano (PU) (BANDODKAR et al., 2016). Um aspecto importante do dispositivo é o nível de deformação que o mesmo atinge, de até 500% do tamanho inicial, e mantém a resposta eletroquímica após retirada da tensão mecânica. Isso se deve à geometria do dispositivo, no formato de serpentina, e aos aditivos que permitem que ele mantenha tais propriedades. O dispositivo foi utilizado como sensor para detecção de amônia e glicose, e após testes de 300% de deformação, sofreram

efeito mínimo em comparação com a detecção controle, sem deformação. (BANDODKAR et al., 2016)

Abellán-Llobregat e colaboradores desenvolveram um sensor para determinação de glicose em fluidos fisiológicos (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017). Inicialmente nanopartículas de platina (Pt-NPs) foram sintetizadas em grafite, na forma de pó. Esse material foi utilizado na elaboração da tinta para o WE, em que foi adicionado polímeros para garantir adesão ao substrato e para que suportasse a deformação elástica do dispositivo. A tinta para elaboração do CE foi preparada com grafite e aditivos poliméricos. Já a tinta do RE foi feita com Ag/AgCl e Ecoflex<sup>®</sup>, em que o elastômero foi utilizado para garantir adesão ao substrato. Na fabricação do dispositivo os materiais dos eletrodos foram impressos sobre PU, e os contatos impressos no formato de serpentina com tinta de prata. Para avaliação da performance eletroquímica, o dispositivo foi deformado até 75% do tamanho inicial, e não foram observadas variações nos parâmetros quando comparados com o dispositivo no modo estático. Em estudo como biosensor, a glicose oxidase (GOx) foi imobilizada no WE para detecção indireta de glicose. E quando avaliadas as propriedades do dispositivo alongável, com deformação de até 75% do tamanho inicial, pode-se observar variação de no máximo 1,3% do dispositivo após o teste mecânico, quando comparado com resultados no modo estático. (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017)

Em um trabalho mais recente, o mesmo grupo desenvolveu um eletrodo integrado sobre uma luva nitrílica, utilizada como substrato elastomérico para estudos de deformação de até 50% do tamanho inicial. Na elaboração da tinta de carbono, utilizada para desenvolver o WE e CE, foi utilizada tinta de carbono comercial com copolímeros de poliestireno e poliéster (*polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene* – PS-PI-PS), posteriormente adicionados no solvente xileno. O PS-PI-PS tem propriedades de ligante para tintas flexíveis. Para elaboração do RE e dos contatos, a tinta de Ag/AgCl foi preparada misturando a tinta comercial com Ecoflex<sup>®</sup>.

Materiais de carbono como CNT, grafite e tintas de carbono têm sido utilizados extensivamente devido à ampla faixa de potencial com os quais podem ser utilizados para detectar moléculas de interesses ambiental, biológico e farmacêutico (BANDODKAR et al., 2016; ZHAI; CHENG, 2019). No trabalho de Abellán-Llobregat e colaboradores, por exemplo, testes com eletrodo de grafite indicaram que a detecção pode ser feita em potenciais mais baixos, sem interferências de outras moléculas geralmente presentes em fluidos fisiológicos (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017). Porém, nos métodos de fabricação apresentados acima, são

utilizados aditivos poliméricos para aumento da adesão na superfície do elastômero utilizado, ou são necessários metais para desenvolvimento dos eletrodos. De forma que a adição de polímeros causa a formação de uma barreira isolante e o aumento da resistência elétrica.

## 1.2. Filmes finos de polidopamina

Na literatura são discutidos dois métodos para funcionalização de superfícies. No primeiro método o material depositado reage com a superfície, e no segundo método ocorre um processo de deposição dos agentes modificadores. (PUJARI et al., 2014) Um exemplo de método em que ocorre a reação química para a funcionalização é a formação monocamadas auto-montadas, do inglês *self-assembled monolayers*, através de ligações entre as moléculas a serem depositadas e a superfície do eletrodo, é um sistema que requer uma especificidade entre o substrato e a molécula a ser depositada. As superfícies também podem ser funcionalizadas por plasma, que pode garantir uma cobertura uniforme com uma gama de aplicações. (LIU et al., 2016a) A automontagem por adsorção física, do inglês *layer-by-layer*, é uma técnica que pode ser utilizada para funcionalizar superfícies sem a necessidade de reações químicas com o substrato. Nesse processo ocorre a adsorção do material a ser depositado na interface sólido-líquido e tem a possibilidade de utilizar várias etapas de imersão em solução para o crescimento de nanofilmes. (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018)

O método de deposição de polidopamina também ocorre por um processo de adsorção física na superfície, porém o crescimento de nanofilmes de PDA tem a vantagem de ser simples, pois requer apenas uma etapa e não necessita de tratamento prévio do substrato. (LEE et al., 2007) As moléculas de dopamina têm menor peso molecular, então elas difundem com maior facilidade em substratos tridimensionais com poros pequenos. Apresentam ainda reatividade química por conta da presença de grupos catecol-quinona e outras espécies radicalares. Além disso, é possível crescer PDA sobre diversos materiais, pois não há especificidade, como por exemplo, óxidos metálicos, metais, materiais de carbono e elastômeros, que tem baixa energia de superfície, e até mesmo superfícies superhidrofóbicas (ângulo de contato  $> 150^\circ$ ). (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018)

O processo de deposição de PDA é inspirado nas proteínas bioadesivas excretadas por mariscos que funcionam como um adesivo, que é rico em grupos catecol e amina. É um recobrimento utilizado em meio aquoso. Os mecanismos de formação da polidopamina a partir da polimerização oxidativa da dopamina em meio alcalino ainda não são bem conhecidos, há

diversas discussões sobre o processo e na literatura são propostas algumas rotas. As principais teorias indicam que a dopamina-quinona e a 5,6-dihidroxi-indol são as principais estruturas que formam a PDA. Contudo alguns autores afirmam que são formados filmes automontados não-covalentes de dopamina, dopamina-quinona e 5,6-dihidroxi-indol, ou ainda alguns consideram que seja um copolímero formado pelos monômeros amino-catecol, quinona e indol. (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018)

Na literatura tem sido explorada as condições de crescimento dos filmes finos de PDA, de forma que as condições da solução, como pH, concentração de dopamina e o tipo de tampão influenciam na taxa de deposição e na morfologia do filme (BALL et al., 2012; KLOSTERMAN; RILEY; BETTINGER, 2015). Além disso, as características da superfície a ser funcionalizada podem influenciar o crescimento, a espessura e a homogeneidade dos nanofilmes de PDA, bem como a adição de agentes oxidantes durante o processo de polimerização (BALL et al., 2012; KLOSTERMAN; RILEY; BETTINGER, 2015; RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018).

O processo de polimerização da dopamina e deposição na superfície é governado pela solubilidade desse composto, que está relacionado com as constantes de dissociação ácida (pKa) da molécula. Elas tem os seguintes valores de pKa: primeira hidroxila 9,5; segunda hidroxila 13,1; para a amina 10,2 (CHARKOUDIAN; FRANZ, 2006; KLOSTERMAN; RILEY; BETTINGER, 2015). Assim, acima do pH 9,5 a primeira hidroxila se dissocia e a solubilidade da dopamina aumenta. Abaixo de pH 9,5 há uma dissociação parcial que é responsável pelo processo de deposição em que as espécies reagem e ocorre a polimerização com o crescimento do filme na superfície do material. Porém em pH mais baixo (< 8,5), o crescimento do filme é lento e não se alcançam grandes espessuras. No pH de 8,5, o qual é o principal utilizado para crescimento da PDA, a segunda hidroxila não está dissociada e a amina está protonada. Outro fator que influencia no crescimento dos filmes é a concentração de dopamina. Foi verificado que a solubilidade pode chegar até 20 mg L<sup>-1</sup>, contudo como oxigênio dissolvido é um fator limitante na reação de polimerização, é reportado que valores até 5 mg L<sup>-1</sup> faz com que o filme tenha uma espessura maior quando comparado a concentrações menores. (BALL et al., 2012; KLOSTERMAN; RILEY; BETTINGER, 2015)

Um aspecto importante na utilização da PDA é a possibilidade de imobilizar em sua superfície biomoléculas, como por exemplo, peptídeos, enzimas e oligonucleotídeos. Tal imobilização é possível por conta da reatividade discutida acima, principalmente entre grupos catecol e moléculas com terminação amina (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018). É possível

também fazer um recobrimento metálico a partir da imersão de uma superfície funcionalizada com PDA em soluções com nitrato de prata ou cloreto de cobre (LEE et al., 2007). Ou ainda com metais como Mn, Fe ou Zn, em que os diferentes sítios de ligação na PDA dependerão do pH da solução (LIU; AI; LU, 2014). E entre as aplicações dessas funcionalizações é possível destacar o desenvolvimento de eletrodos com PDA e nanopartículas metálicas para aplicação como sensor (HUANG; JIAO; LI, 2014).

Recentemente o aspecto mecânico tem sido bastante explorado na funcionalização com a PDA, tanto para o desenvolvimento de coberturas que necessitam de um recobrimento mais robusto quanto para melhorar adesão entre materiais. Kim e seus colaboradores reportaram o uso de PDA como agente ligante e para reforçar a estrutura mecânica de fibras baseada em grafeno. (KIM et al., 2018). O grupo de Cui investigou as propriedades elásticas da polidopamina ao aplicar como um nanoligante de negro de fumo sobre catodos na forma de esferas de Li-S para aplicação em baterias (WU et al., 2017). Quando essas esferas eram carregadas e descarregadas o volume aumentava e diminuía, respectivamente, e não havia desprendimento do negro de fumo. Além disso, a constante elástica da PDA apresentou maior valor quando comparado a polímeros condutores como a polianilina, politiofeno, e elastômeros como esponjas de nanocelulose e aerogéis de sílicas (WU et al., 2017).

Aliado às propriedades da PDA citadas acima, o aumento da molhabilidade de superfícies tem sido analisado desde o seu desenvolvimento por Lee e seus colaboradores (LEE et al., 2007). Por conta de sua estrutura conter grupos amina, carbonila e imina, a molhabilidade de superfícies pode ser modificada, de forma que superfícies hidrofóbicas (ângulos de contato  $> 90^\circ$ ), após serem funcionalizadas, tem uma redução no ângulo de contato para uma faixa de 37 a  $90^\circ$ , em alguns casos diminui para valores abaixo de  $20^\circ$  (LIU; AI; LU, 2014).

Desta forma, a PDA apresenta-se como uma alternativa no processo de funcionalização de superfícies, seja pelas propriedades mecânicas que têm sido reportadas, pela alteração de molhabilidade de superfície e ainda pela capacidade de ancorar mediadores redox em sua superfície.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver um novo método de fabricação baseado no retardo do fluxo capilar do PDMS viscoso na estrutura do papel pirolisado para obtenção de um dispositivo eletroquímico flexível, alongável, torcível e dobrável. A superfície do dispositivo será funcionalizada para aplicação como sensor, além da caracterização eletroquímica, avaliando desempenho mecânico e caracterização com microscopia e espectroscopia.

Para tanto, este trabalho teve como objetivos específicos:

- Fabricar um dispositivo eletroquímico integrado em que a superfície do material pirolisado estivesse exposta para permitir processos redox na interface, e que a estrutura fibrosa fosse integrada no PDMS para garantir adesão
- Comprovar por meio de caracterizações a eficiência do novo processo de fabricação, através de microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM) com espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* – EDS) acoplado, microscopia confocal de varredura a laser (*Laser Scanning Confocal Microscopy* – LSCM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* – XPS), e microtomografia de raios-X computadorizada (MicroCT).
- Caracterizações eletroquímicas através de voltametria cíclica, além de avaliar performance eletroquímica com testes mecânicos (torção, alongação, dobragem e flexão) do dispositivo integrado a ser desenvolvido e comparar o desempenho com dispositivos reportados na literatura.
- Analisar por espectroscopia Raman o papel pirolisado, após o processo de oxidação eletroquímica e após deformação mecânica de 50%.
- Funcionalizar o eletrodo para detecção do dinucleotídeo de nicotinamida e adenina (*Nicotinamide Adenine Dinucleotide* – NADH) e modificar as propriedades de molhabilidade da região de trabalho utilizando-se de um nanofilme de polidopamina (PDA) e Azul de Meldola (AM).
- Caracterizar o nanofilme: verificar molhabilidade através de ângulo de contato estático ( $AC_{est}$ ); espessura através de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM) e as propriedades electrocatalíticas por voltametria cíclica e cronamperometria.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Pirólise de Papel Cromatográfico

Para o processo de pirólise foi utilizado papel cromatográfico Whatman #1 da GE<sup>®</sup>, por ser um papel utilizado em experimentos analíticos e assim ter uma quantidade menor de aditivos. A pirólise foi feita em forno tubular modelo LINDBERG/BLUE M cujo material do tubo era alumina. Os papéis cortados no formato de retângulos com dimensões 11 x 2,5 cm foram colocados entre placas de alumina e posicionadas no centro do tubo. Na entrada do tubo foi conectada uma mangueira para entrada de gás N<sub>2</sub>, vazão 20 L min<sup>-1</sup>; na saída, outra mangueira foi conectada e colocada dentro de uma capela de exaustão para permitir saída dos gases produzidos no processo.

A pirólise foi realizada em quatro temperaturas distintas, 600, 800, 900 e 1000 °C, selecionadas de acordo com experimentos reportados na literatura (DURAN et al., 2016; GIULIANI et al., 2016; SILVA et al., 2017). O forno foi programado para aquecer a uma taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>, saindo da temperatura ambiente (~25 °C). Após atingir a respectiva temperatura para o processo de pirólise (600, 800, 900 ou 1000 °C) o forno era programado para permanecer 1 h na mesma. Ao final desse tempo o aquecimento era desligado e aguardava que ele chegasse na temperatura ambiente, para então retirar as amostras. Para análise do material antes e após a pirólise foram medidas as dimensões e massas do papel.

#### 3.2. Análise de Resistências e Parâmetros Eletroquímicos do Papel Pirolisado

Para avaliar as propriedades elétricas do material após a pirólise foi obtida a resistência de folha ( $R_s$ ) pelo método de duas pontas, em que se mediu a resistência em função da distância. A  $R_s$  por esse método é válida quando a amostra tem um número elevado de portadores de carga e dimensões uniformes, isto é, ela é uma trilha com espessura e larguras que não variam ao longo do seu comprimento. Esse método fornece uma confiabilidade maior quando comparada à medida de quatro pontas pois são medidos vários pontos ao longo da superfície, e na projeção da linearidade, em que se relaciona a resistência em função da distância, o coeficiente angular permite comparar dois materiais distintos. (GHORBANI; TAHERIAN, 2019)

Então para obtenção de Rs foram cortados em impressora de corte, Silhouette Curiô™, trilhas de 4 x 0,5 cm. As pontas da trilha eram presas com Fita Mágica® da linha Scotch 3M, e eram marcados 6 pontos de 0 a 3 cm com distância de 0,5 cm, de forma que a resistência era medida (multímetro modelo ET-2082C da Minipa), variando-se a distância em 0,5 cm. As medidas foram feitas em 7 amostras distintas para cada uma das condições de pirólise.

Outra parte da caracterização consistiu em obter os parâmetros eletroquímicos para o material preparado em cada uma das temperaturas de pirólise. Nessa etapa utilizou-se de papel pirolisado como eletrodo de trabalho WE e o sistema convencional de eletrodos, com o CE de platina e RE de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode – SCE*).

O WE foi montado sobre papel modificado com uma camada hidrofóbica de cera. No papel modificado aplicou-se tinta de prata (SPI Supplies) no formato de uma trilha, e sobre a extremidade que ficava no centro do papel, foi colocado papel pirolisado com dimensões de 8 x 8 mm. A área de trabalho foi delimitada com um círculo feito em Fita Mágica® com cortador circular de 2 mm. O esquema do eletrodo é apresentado na **Figura 1**.

**Figura 1.** Esquema de desenvolvimento do WE de papel pirolisado.



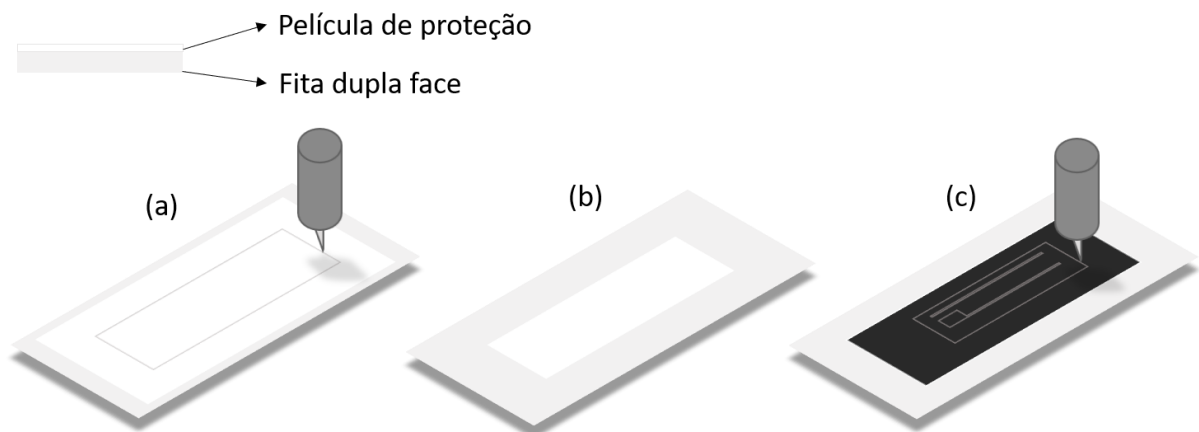
Inicialmente fez-se a voltametria cíclica (VC) do branco em solução de KCl (Sigma-Aldrich) 0,5 M. A varredura do potencial iniciou-se em -50 mV vs SCE, com aplicação de potencial por 5 s, e o intervalo de potencial foi de -150 até 600 mV, com velocidade de 30 mV s<sup>-1</sup> no sentido catódico.

Posteriormente, foi feita a varredura em solução com eletrólito suporte (KCl 0,5 M) e espécie eletroativa (Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>, 5 mM). Para preparação utilizou-se ferricianeto de potássio (C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>FeK<sub>3</sub>) e ferrocianeto de potássio (C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>FeK<sub>4</sub>) ambos da Sigma-Aldrich. A varredura do potencial foi feita nas mesmas condições do branco. O potenciostato utilizado foi o modelo PGSTAT-302N (Metrohm Autolab B. V.).

### 3.3. Desenvolvimento do Dispositivo Eletroquímico Integrado Flexível de Papel Pirolisado

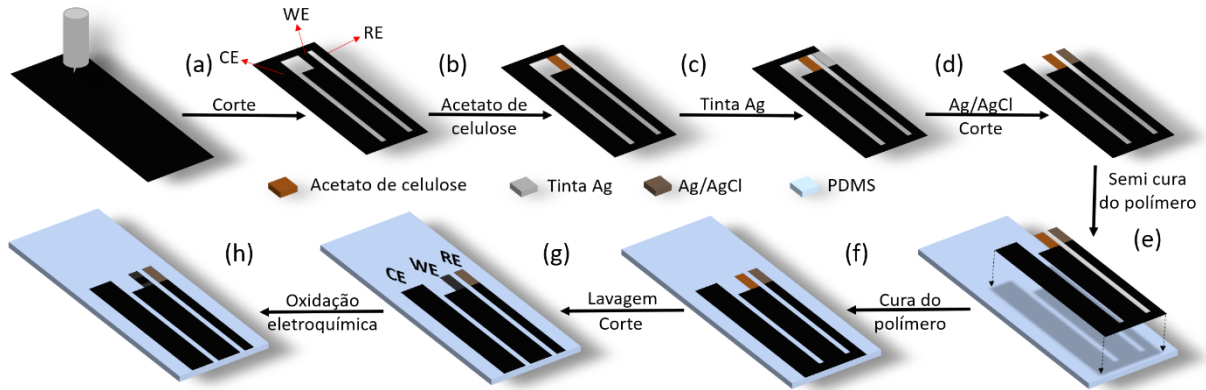
Nessa etapa cortou-se o papel pirolisado a 1000 °C na impressora de corte. Para isso foi elaborada uma base de corte com fita dupla face da 3M de forma que retângulos de 15 x 50 mm da película que protege a fita foram cortados, conforme ilustrado na **Figura 2(a)**, com a faca na posição 1, espessura 1, corte duplo e velocidade de 10 cm s<sup>-1</sup>. Posteriormente a película da parte externa do retângulo foi retirada (**Figura 2(b)**) e o papel pirolisado foi colado. O corte do eletrodo no papel pirolisado foi feito como na **Figura 2(c)**, com a faca na posição 1, espessura 1, corte simples e velocidade de 1 cm s<sup>-1</sup>.

**Figura 2.** Esquema do corte do papel pirolisado: (a) corte da película que protege a fita dupla face; (b) retirada da película protetora da parte de fora do retângulo; (c) papel pirolisado com as extremidades coladas na fita e o corte do eletrodo sobre a película protetora.



Nas etapas posteriores foram feitas as modificações na superfície do papel pirolisado e integração do filme condutor com o elastômero para obtenção do dispositivo final. O esquema da **Figura 3** representa as etapas de preparo do eletrodo.

**Figura 3.** Esquema de fabricação do dispositivo eletroquímico: (a) corte do papel pirolisado; (b) aplicação de acetato de celulose no WE; (c) aplicação de tinta de prata no RE; (d) oxidação química da tinta de prata e posterior corte da parte superior; (e) semicura do polímero e adição do papel modificado sobre ele; (f) cura completa do elastômero; (g) retirada do acetato de celulose com acetona; (h) oxidação eletroquímica do WE.



Após o corte, **Figura 3(a)**, foi adicionado acetato de celulose no WE (**Figura 3(b)**). Para a elaboração do RE, foi adicionada tinta de prata com posterior oxidação química para obtenção do eletrodo Ag/AgCl, na sequência foi feito o corte do contato superior do dispositivo, **Figura 3(c-d)**. Uma etapa fundamental para o desenvolvimento do dispositivo consistiu na semicura do PDMS para obter uma solução mais viscosa, **Figura 3(e)**. Para isso, o elastômero misturado com agente de cura foi aquecido por 4 min a 70 °C, ao final desse tempo o papel pirolisado modificado foi colocado sobre o elastômero e a temperatura da chapa de aquecimento foi aumentada. As temperaturas seguintes para o processo de cura foram: 80 °C, 90 °C e 100 °C, por períodos de 3, 4 e 3 minutos, respectivamente, **Figura 3(f)**. Após esse processo a região do WE foi lavada com acetona de forma a retirar o excesso de acetato de celulose da região de trabalho e deixar a superfície do papel pirolisado exposta, **Figura 3(g)**. O contato inferior dos eletrodos foi cortado.

Por fim, foi feita a oxidação eletroquímica do WE em tampão fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , 0,1 M, pH = 7,4), **Figura 3(h)**. Nessa etapa foi isolada uma área de 2 x 2 mm no WE utilizando-se PDMS e foi utilizado o sistema convencional de eletrodos (CE de platina e o RE de SCE), em que se aplicou um potencial de 1,8 V vs SCE por 3 minutos. Nesse processo de oxidação é aplicado um potencial acima do potencial de oxidação da água, de forma que na quebra dessa molécula são produzidas bolhas de oxigênio na superfície que promoverão uma limpeza no eletrodo, de forma a expor os sítios ativos, o  $\text{H}^+$  produzido será neutralizado no meio tampão. Esse processo foi reportado em detalhes em um trabalho reportado recentemente (SANTHIAGO et al., 2017a).

No processo de cura foi utilizado o monômero (Silicone Elastomer 184 SYLGARD<sup>®</sup>, Down Corning, MI, USA) misturado na proporção 10:1 com o agente de cura (Silicone Elastomer Curing Agent 184 SYLGARD<sup>®</sup>, Down Corning, MI, USA). No preparo da solução, que já é bem estabelecido na literatura (LI et al., 2016a), após a mistura dos dois materiais é utilizado um sistema de vácuo (100 bar) por 1 hora para eliminar as bolhas da solução e evitar que microfissuras sejam formadas e propagadas no eletrodo.

O reservatório onde foi adicionado o PDMS fluido teve as seguintes dimensões finais: 0,4 mm de espessura, 60 mm de comprimento e 25 mm de largura e foi colocado sobre uma lâmina de vidro. Isso foi feito pois foi observado que quando o dispositivo tinha dimensões menores, não suportava alongamentos superiores a 40%, e se fosse muito espesso que isso o papel pirolisado, quando submetido a ensaios de alongamento, fissurava e as ilhas formadas delaminavam da superfície do eletrodo.

A preparação da solução com acetato de celulose seguiu um procedimento experimental já otimizado e reportado anteriormente (BRITO DE MORAIS et al., 2019). De forma resumida, foi preparada uma solução utilizando 0,15 g do polímero acetato de celulose dissolvidos em 2,85 g de uma solução de acetona:ciclohexanona na proporção 1:1. Essa solução foi deixada sob agitação constante por 2 horas e posteriormente foi adicionada uma alíquota no WE. Para avaliar a quantidade de acetato adicionada ao eletrodo foram realizados experimentos variando a massa adicionada em 0,86, 1,73 e 2,59 mg a diferentes eletrodos, seguindo o mesmo protocolo de fabricação apresentado na **Figura 3**.

Para a formação da camada de AgCl no RE também foi utilizado um processo que já foi utilizado e reportado pelo grupo (SANTHIAGO et al., 2017a, 2017b). Nesse processo é adicionada uma alíquota de 10 µL de hipoclorito de sódio (NaClO 2,5% m:v, Bufalo, SP, Brasil) sobre o RE modificado com a tinta de prata. O tempo de reação foi de 10 min e ao final a amostra foi lavada com água deionizada (18,2 MΩ.cm, Elga Veolia modelo Purelab Option-Q, UK).

#### 3.4. Avaliação de Desempenho do Dispositivo Eletroquímico Integrado

O dispositivo eletroquímico flexível de papel pirolisado foi submetido à VC com a finalidade de caracterizar o dispositivo, tanto em relação ao desempenho quanto caracterização dos processos que acontecem na superfície do material. Nesses experimentos foi utilizado o dispositivo integrado desenvolvido na etapa anterior. A VC iniciava-se em -50 mV vs Ag/AgCl

com intervalo de potencial de -150 até 600 mV, velocidade de  $30 \text{ mV s}^{-1}$  no sentido catódico. As varreduras foram feitas na solução branco (KCl 0,5 M) e em solução com eletrólito suporte (KCl 0,5 M) e espécie eletroativa ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , 5 mM).

O primeiro teste foi feito com eletrodo de trabalho desenvolvido sem o método de retardo do fluxo capilar com acetato de celulose, apenas com a semicura do elastômero. Como a resposta mostrava baixos valores de corrente, a superfície foi oxidada eletroquimicamente, com aplicação de potencial de 1,80 V vs SCE por 3 minutos em solução tampão  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (0,1 M, pH = 7,4), como descrito na etapa da **Figura 3(h)**. Porém, o dispositivo ainda apresentava baixas correntes de resposta. Considerando a caracterização eletroquímica do papel pirolisado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , foi observado que o material tinha como resposta correntes altas. Assim, adicionou-se acetato de celulose no processo de fabricação do dispositivo, de forma a retardar o fluxo de PDMS, e que seria retirada posteriormente. Então foi feita a VC do dispositivo após retirar o acetato de celulose com acetona e após a oxidação.

O segundo teste foi comparar pelo menos três dispositivos distintos e verificar a repetibilidade tendo como base os parâmetros eletroquímicos, bem como verificar o desempenho comparando outros trabalhos reportados na literatura. Feito isso, no terceiro teste variou-se a velocidade de varredura, de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , para caracterizar o processo na superfície do eletrodo integrado.

Os testes seguintes foram relacionados a verificar a resposta eletroquímica do eletrodo em determinadas condições: medida realizada com dispositivo flexionado para cima e para baixo ( $+90$  e  $-90^\circ$ ) e torcido; após dobragem aguda do dispositivo utilizando uma placa de 2,3 kg para garantir uma força constante, durante 20 s, de forma que o dispositivo era dobrado na região dos contatos elétrico; e após a deformação de 25, 50 e 75% do tamanho inicial. Nessa última etapa de alongamento linear o dispositivo tinha as extremidades presas em um torno de bancada com comprimento inicial de 4 cm. Durante o experimento ele era alongado em 25, 50 e 75% do tamanho inicial a uma velocidade de  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , e era mantido alongado na respectiva deformação por 3 s. Depois a tensão mecânica era aliviada com a mesma velocidade e eram obtidos os voltamogramas em solução controle e com o par redox. As velocidades de alongamento foram semelhantes às velocidades reportadas pelo grupo de Wang (BANDODKAR et al., 2015, 2016).

### 3.5. Caracterizações do Dispositivo Eletroquímico Integrado e Flexível de Papel Pirolisado

Na etapa de caracterização da superfície do eletrodo de trabalho alongado foi utilizado um estereomicroscópio ZEISS AxioCam 105 color e o software AxioVision SE64 Rel. 4.9.1. Esse é um microscópio ótico que possibilita magnificações de até 0,65 a 5,0 vezes e permitiu observar melhor os processos de alongamento nos eletrodos.

Para obter imagens com maior magnificação e melhor resolução da superfície dos eletrodos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI<sup>®</sup> Quanta 650FEG, aplicando 2 kV e equipado com um sistema de espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X da Oxford System, que operou com 5 kV.

Além disso, foi utilizado um microscópio Confocal de varredura a laser (LSCM) da Keyence, modelo VK-X200 series (Osaka, Japão). Esse microscópio permite obter um perfil da superfície do material e obter informações sobre a rugosidade, por exemplo. Ele permite obter imagens com magnificações de até 150x com resolução superior a imagens obtidas por microscópio ótico.

Foi realizada análise semi-quantitativa da composição da superfície dos eletrodos com XPS com o intuito de monitorar as variações durante a fabricação do dispositivo. Para isso foi utilizado o equipamento Thermo Scientific K $\alpha$  com fonte monocromática microfocada. Na superfície também foram realizadas medidas de ângulos de contato estático, de avanço e de retrocesso, utilizando-se o tensiômetro da marca Attension THeta L (Finlândia) com interface no software OneAttension<sup>®</sup>, do papel pirolisado, do WE antes e depois de oxidar para analisar molhabilidade da superfície. Ângulos de contato menores que 90° indicam que o material é hidrofílico, já ângulos superiores a 90° indicam material hidrofóbico e superfície com ângulo maior que 150° indica material super hidrofóbico (YUAN; LEE, 2013).

Imagens por microCT foram obtidas em um microtomógrafo Skyscan-1272 (Bruker) de alta resolução com voltagem de raios-X de 20 kV e corrente de 175  $\mu$ A. Uma resolução nominal de 1  $\mu$ m e usando um detector de raios-X de 2452 x 1640 pixels. As imagens 3D dos cortes seccionais foram reconstruídas no software NRecon (versão do software 1.6.9.8 Bruker MicroCT<sup>®</sup>) com visualização 3D no software CTVOx versão 2.2.3.0 (SkyScan).

Espectros e mapeamento Raman da superfície do papel pirolisado, do WE após oxidação e após deformação de 50% foram obtidos no equipamento da marca Renishaw modelo Via Micro-Raman, com laser de 633 nm acoplado e com um microscópio Confocal da marca Leica. Os dados foram adquiridos e tratados no software Renishaw WiRE® 4.1. O mapeamento Raman foi obtido em áreas de 370 x 50  $\mu\text{m}$  utilizando-se uma distância de 1  $\mu\text{m}$  entre os pontos medidos, a potência do laser era de 50 % e o tempo de aquisição de 0,5 segundos por ponto.

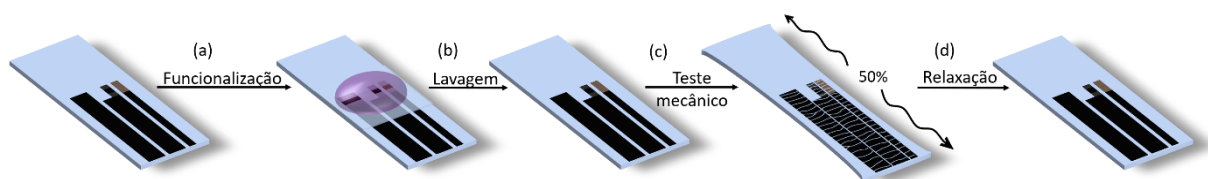
O microscópio eletrônico de varredura, o microscópio Confocal, o equipamento para XPS, e o microtomógrafo, são equipamentos que estão disponíveis no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que pertence ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas - SP, e estão disponíveis para usuários internos e externos sem custos, porém é necessário submeter uma proposta para uso em um sistema específico (<https://portal2.cnpem.br/cadastro/login.jsf>).

### 3.6. Nanofuncionalização do Dispositivo com Polidopamina

Dopamina (Sigma-Aldrich, SP, Brasil) e azul de Meldola (Across Organics, NJ, EUA) foram utilizados para formação dos nanofilmes cooperativos. A polidopamina (PDA) foi utilizada por conta de ser uma técnica simples para funcionalização de superfícies, além de alterar a molhabilidade, possibilitar ancoramento de mediadores redox e ter propriedades elásticas, já o AM foi utilizado para eletrocatalise de NADH.

O processo para deposição do nanofilme de PDA/AM seguiu o procedimento reportado na literatura (LEE et al., 2007). Para isso é preparada uma solução tampão 10 mM TRIS pH = 8.5 (Sigma-Aldrich, SP, Brazil), e posteriormente é adicionado AM (1 mM) e dopamina (2 mg mL<sup>-1</sup>) para funcionalizar as superfícies. Imediatamente após a solubilização do compostos adicionava-se uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  da solução preparada em um reservatório de PDMS de 15,0 x 2,5 mm sobre a região de trabalho que continha os três eletrodos de forma a cobrir o WE oxidado (**Figura 4(a)**). Ao final o eletrodo era lavado com água deionizada (**Figura 4(b)**). Com o intuito de avaliar as propriedades do eletrodo foi variado o tempo de codeposição, que foram 0,25, 3, 6, 15 e 24 horas.

**Figura 4.** Esquema da codeposição na região de trabalho dos eletrodos: (a) reservatório contendo solução com AM e dopamina; (b) etapa de lavagem e medidas eletroquímicas; (c) teste de alongamento de 50%; (d) relaxação e medidas eletroquímicas.



Inicialmente fez-se um estudo da molhabilidade da superfície de PDMS funcionalizada com o nanofilme PDA/AM como função do tempo de codeposição, através do ângulo de contato. Para avaliar a contribuição do AM e da PDA, foram preparados nanofilmes individuais com cada um dos materiais e o ângulo de contato também foi medido em função do tempo de codeposição.

Imagens da topografia foram obtidas através de AFM com o intuito de medir a espessura do nanofilme. Para isso, reservatórios de PDMS de 5 x 5 mm foram colocados sobre lâminas de vidro limpas e posteriormente foi adicionada solução contendo AM e dopamina, com tempo de codeposição que variou de 0,25 a 24 h. Ao final do respectivo tempo, as amostras foram lavadas e foi feito um risco no centro da amostra com uma pinça de teflon. Assim, as diferenças de alturas entre a região do risco (substrato de vidro) e o filme de PDA/AM foram utilizados para medir a espessura. Para isso o equipamento de AFM foi utilizado no modo contato em um microscópio Park NX-10 com uma ponteira de silício modelo FMR-W da NanoWorld, com frequência de ressonância de 75 kHz e constante de força de  $2,8 \text{ N m}^{-1}$ . Esse equipamento também está disponível no LNNano para usuários.

Posteriormente, as superfícies funcionalizadas foram utilizadas para eletrooxidação de NADH. Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando VC e cronoamperometria em soluções com diferentes concentrações de NADH (Sigma-Aldrich, SP, Brasil). Na primeira etapa foi realizada a VC utilizando-se um eletrodo com nanofilme PDA/AM com tempo de codeposição de 15 min. Assim, realizava-se a varredura do branco (solução tampão de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  0,1 M, pH = 7,4) e depois a solução era removida, o eletrodo era lavado, e eram realizadas VCs em soluções com concentrações de 1 a 10 mM de NADH. Essas soluções eram preparadas adicionando-se o NADH em tampão de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  0,1 M, pH = 7,4, o mesmo que foi utilizado para realizar a voltametria do branco. O potencial inicial era de -590 mV vs Ag/AgCl e a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  no sentido negativo, com intervalo que variou de -600 mV a -100 mV.

Como no potencial de -150 mV havia uma variação de corrente significativa entre o branco e os voltamogramas com NADH, esse potencial foi utilizado para oxidar a superfície do eletrodo no tampão fosfato e na presença de NADH por 15 s. Utilizou-se concentrações que variaram de 0,1 mM até 2 mM de NADH, para medir a corrente ao final da oxidação e elaborar uma curva analítica.

Por fim, foi avaliada a resposta do dispositivo antes e após deformação de 50%, **Figura 4(c)**, de forma que foi feita cronoamperometria em uma solução tampão controle e em solução com NADH 1 mM (**Figura 4(d)**). Foram utilizados dispositivos com nanofilmes com tempo de codeposição variou de 0,25 a 24 h.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização do Papel Pirolisado

As temperaturas utilizadas para realizar o processo de pirólise foram baseadas em trabalhos reportados na literatura (DURAN et al., 2016; GIULIANI et al., 2016; SILVA et al., 2017). Esses trabalhos realizaram análises termogravimétricas do papel cromatográfico e indicam que as principais transformações ocorrem na faixa de 216 a 336 °C, em que a celulose é quebrada e são produzidos compostos voláteis. Na faixa de 336 a 500 °C é observada uma transformação que é referente a decomposição de compostos não celulósicos na estrutura do papel, como aditivos do processo de fabricação do respectivo papel (GIULIANI et al., 2016).

O papel pirolisado a 600 °C teve a sua resistência medida com um multímetro e pode-se observar que havia uma diferença de resistência nos dois extremos de uma folha pirolisada. Com a hipótese de que havia um gradiente de grafitação no material, foram medidas as resistências entre pontos com distâncias iguais ao longo da trilha. Como resultado em alguns pontos a resistência era da ordem de  $10^6 \Omega$ , em outras regiões o material não permitia a passagem de corrente, indicando *overload*. Isso confirma que o processo de pirólise não foi uniforme ao longo da amostra, além disso o material fraturava facilmente ao encostar a ponta do multímetro. Desta forma, o material pirolisado a 600 °C não foi considerado para elaboração do dispositivo.

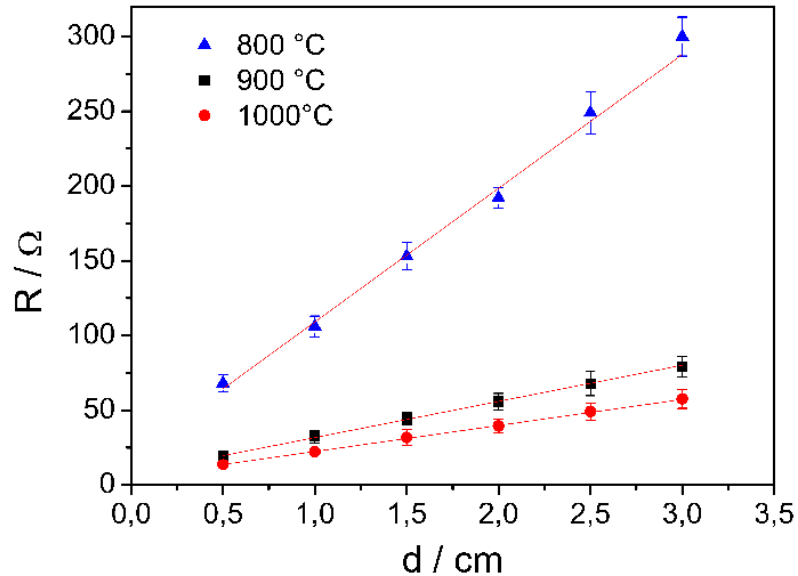
Os papéis pirolisados nas outras três temperaturas foram pesados antes e após a pirólise, e pode-se observar uma perda de massa durante o processo de aproximadamente 87%, e não houve variação de perda quando comparadas as massas médias do material tratado em cada uma das temperaturas. Além disso, foram obtidos o comprimento, a largura e a espessura dos materiais pirolisados nas temperaturas mencionadas e pode-se observar que não tiveram variações nas dimensões dos materiais.

A principal mudança que pode ser observada foi no valor de resistência de folha ( $R_s$ ) quando comparadas as condições de pirólise. A relação linear da resistência em função da distância ( $L$ ) medida tem um coeficiente angular que relaciona  $R_s/W$ , onde  $W$  é a espessura da trilha (SCHRODER, 2006). Além disso, o ponto de interseção com o eixo das ordenadas indica a resistência de contato ( $R_c$ ) entre a ponteira e o material analisado. A Equação 1 que relaciona a resistência e a distância.

$$R = \frac{R_s}{W}L + 2R_c \quad (\text{Equação 1})$$

Os dados foram plotados e são apresentados na **Figura 5**, a partir desses dados obtiveram-se os valores de coeficientes angulares e lineares para cada uma das condições. Assim, foram calculadas a  $R_s$  para cada condição e os valores são apresentadas na **Tabela 1**.

**Figura 5.** Resistência em função da distância para trilhas de papel pirolisado tratadas nas três diferentes temperaturas.



**Tabela 1.** Resistências de folha ( $R_s$ ) e de contato ( $R_c$ ) do papel pirolisado nas respectivas condições.

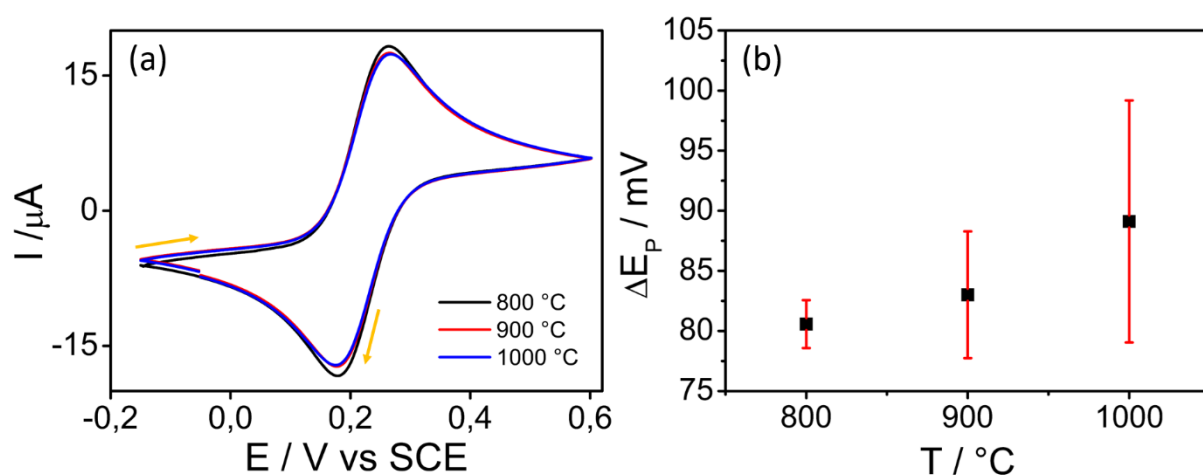
Amostra	$R_s$ ( $\Omega/\text{sq}$ )	$R_c$ ( $\Omega$ )
800 °C	46,6±2,5	7,5±4,2
900 °C	11,9±1,2	4,0±1,1
1000 °C	9,0±1,1	1,9±0,5

Na **Tabela 1** é possível notar que com o aumento da temperatura o valor de  $R_s$  diminui, essa diminuição já era esperada, uma vez que, como reportado por Li e colaboradores (LI et al., 2016b), em temperatura baixas, os materiais de carbono convertidos de biomassa têm estrutura amorfa, com condutividade baixa, logo a resistência é alta. Quando esse material é submetido

a temperaturas maiores, o carbono amorfo tem estrutura convertida em grafite, que faz com que a condutividade aumente, e tem uma consequente diminuição da resistência.

O papel pirolisado em diferentes temperaturas também foi analisado por VC com a finalidade de obter os parâmetros eletroquímicos. Os voltamogramas obtidos são apresentados na **Figura 6**.

**Figura 6.** (a) voltamogramas representativos do WE de papel pirolisado e as respectivas (b) separação de picos de potencial do material pirolisado em cada uma das temperaturas. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0,5 M, com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .

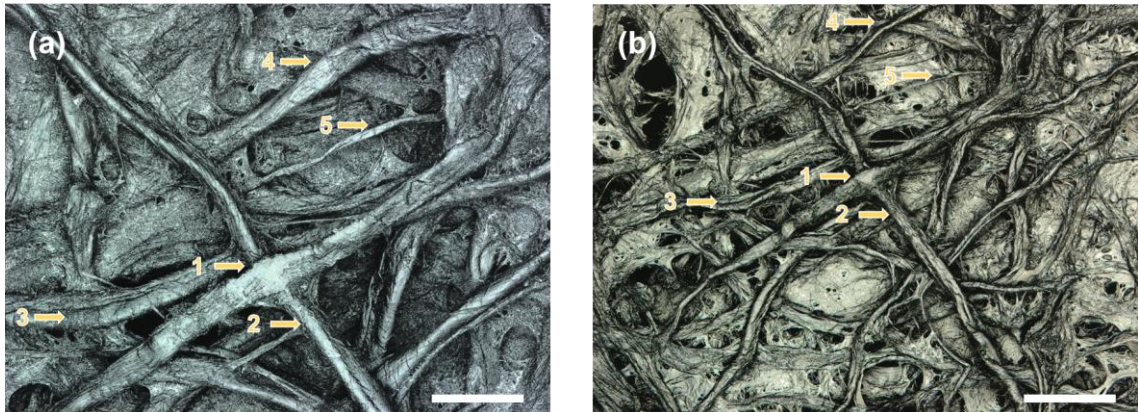


Na análise dos resultados obtidos por VC da **Figura 6(a)**, os picos de oxidação e redução do  $\text{Fe}^{2+/3+}$  têm separação de potenciais ( $\Delta E_P$ ) próximos, que podem ser melhor visualizados na **Figura 6(b)**, onde para efeito de comparação foram elaborados três eletrodos em cada condição de pirólise. Pode-se observar que há uma reversibilidade nos processos de oxidação e redução, já que as razões entre as correntes de pico anódica e catódica são próximas de um. No gráfico também é possível notar que a curva é íngreme antes de atingir picos de oxidação e redução, indicando rápida transferência de elétrons na superfície (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R, 2001).

Como o desempenho eletroquímico dos papéis pirolisados nas diferentes temperaturas foi semelhante, o material pirolisado a 1000 °C foi selecionado para o desenvolvimento do dispositivo, pois tem menor  $R_s$ .

O papel cromatográfico foi analisado em microscópio Confocal antes e após o processo de pirólise a 1000 °C, imagens representativas do processo são apresentadas na **Figura 7**. E para melhor análise, os pontos indicados na **Figura 7** têm diâmetros apresentados na **Tabela 2**.

**Figura 7.** Superfície do papel (a) antes e (b) após a pirólise a 1000 °C. As barras de escala correspondem a 50 µm.



**Tabela 2.** Diâmetros de fibras antes e após a pirólise, considerando os números indicados na Figura 7.

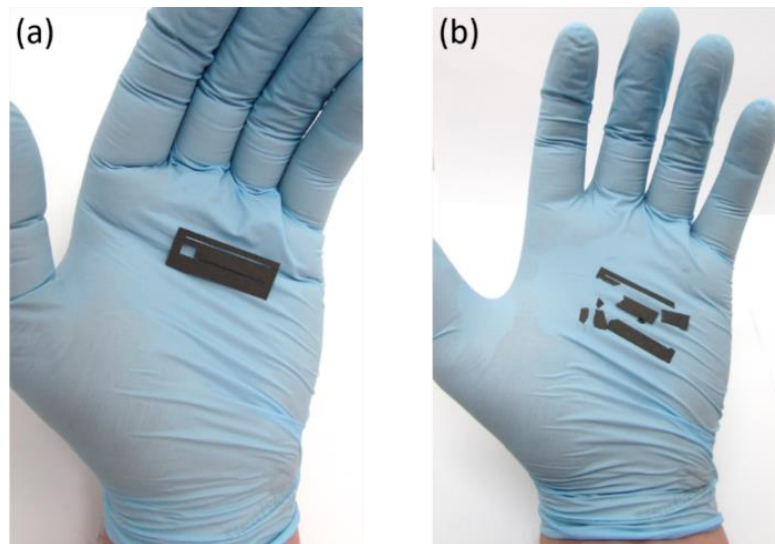
Fibra	Diâmetro inicial (µm)	Diâmetro após pirólise (µm)
1	20,6	10,1
2	8,2	5,6
3	18,9	8,2
4	14,6	3,7
5	3,9	1,4

Na **Tabela 2** e na **Figura 7** pode-se observar que os diâmetros das fibras diminuem, com uma variação 25 a 70% menor que o tamanho inicial. Além disso, pode-se notar que não há ordenação ou orientação após a pirólise, as fibras mantêm-se na mesma posição. Em uma análise da rugosidade também houve uma diminuição do valor medido após a pirólise, de forma que no papel cromatográfico esse valor era  $(13,3 \pm 2,1)$  µm, e após o processo de pirólise a rugosidade diminuiu para  $(5,4 \pm 1,1)$  µm. Desta forma, pode-se concluir que o processo de pirólise não altera a orientação das fibras, há apenas uma diminuição das suas dimensões e alterações na rugosidade da superfície. Conhecer esse processo é importante para aplicação como dispositivo alongável, pois a não ordenação pode indicar que os processo de formação de microfissuras não são previsíveis.

#### 4.2. Desenvolvimento do Dispositivo Eletroquímico Integrado Flexível de Papel Pirolisado

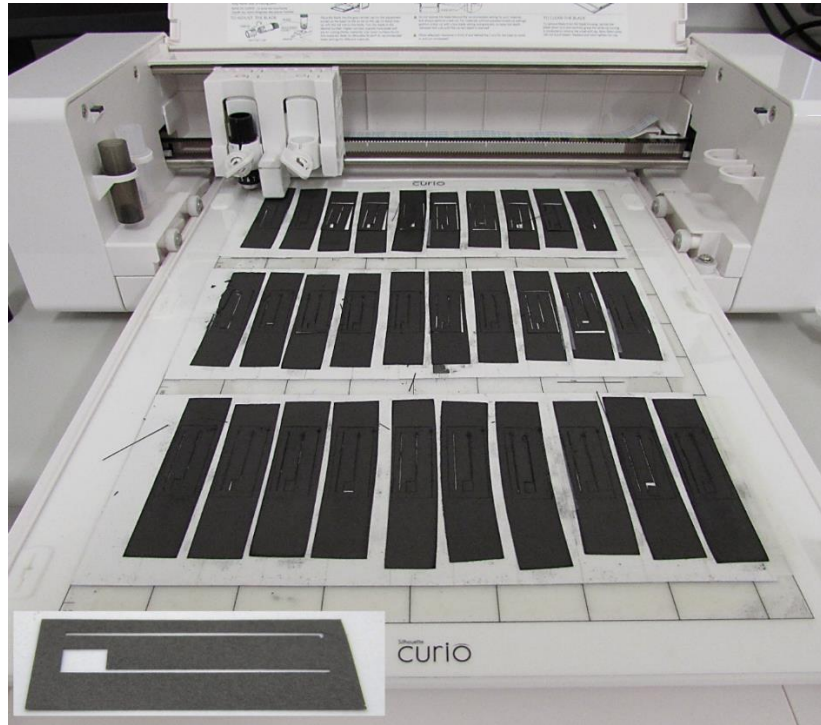
O papel pirolisado apresenta excelentes propriedades elétricas e eletroquímicas, como apresentado acima. Porém, é um material extremamente frágil e é propenso a fraturar. Um exemplo dessa fragilidade é apresentado na **Figura 8**, em que a estrutura do dispositivo após o corte na impressora é posicionada na palma da mão e após ser pressionada tem a estrutura toda fraturada, **Figura 8**.

**Figura 8.** Estrutura pirolisada do dispositivo (a) antes e (b) após ser pressionada na palma da mão.



A etapa de pirólise permite também o processamento de várias folhas, bem como o processo de corte permite elaborar até 30 estruturas do dispositivo, como mostrado na **Figura 9**. Esses fatores aliados às características de baixo custo do papel, além de ser uma fonte renovável e um material biodegradável, apresenta um potencial para aplicação como dispositivo. Desta forma investir na incorporação do papel pirolisado na estrutura do PDMS pode potencializar a utilização das propriedades elétricas e eletroquímicas desse material, bem como dar novas funcionalidades ao dispositivo, como no caso de desenvolver um sensor alongável para futuras aplicações como dispositivo vestível.

**Figura 9.** Etapa de corte de dispositivos em que a impressora permite processar até 30 folhas de papel. A imagem inserida é de um dispositivo após o corte.



Desta forma, com o intuito de potencializar as propriedades elétricas do papel pirolisado, esse material foi integrado em um substrato elastomérico, especificamente o PDMS, de forma a desenvolver um dispositivo eletroquímico que pudesse ser flexível, dobrável, torcível e alongável por um novo método de fabricação proposto. Esse método é descrito na **Figura 3**, mas a etapa de adição do acetato de celulose (**Figura 3(b)**) e o processo de semicura do polímero, serão melhores discutidos a seguir.

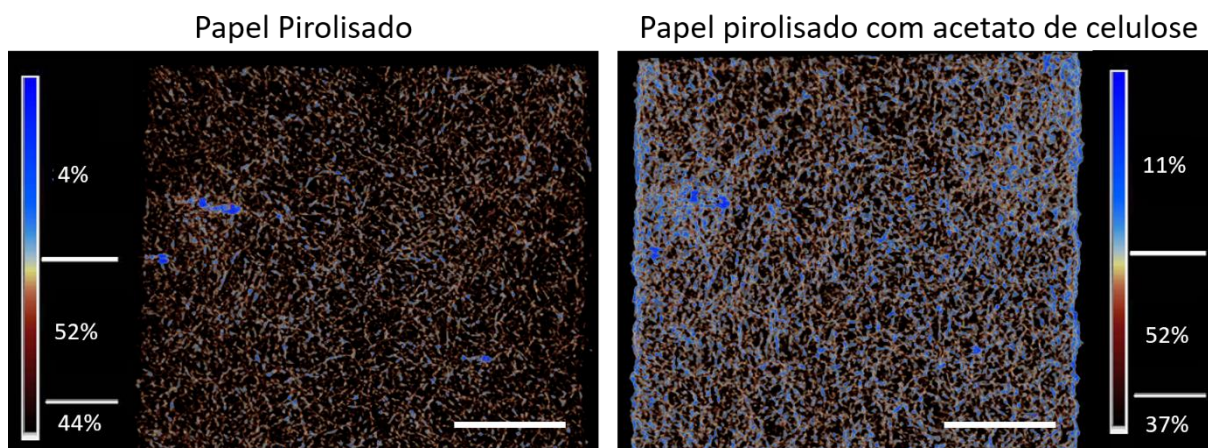
O modelo matemático clássico de Lucas-Washburn tem sido bastante empregado na literatura para o estudo de fluxo capilar de fluidos na estrutura porosa do papel, ele é representado na Equação 2 (GONG; SINTON, 2017; LUTZ et al., 2013), e será utilizado aqui para o caso da estrutura pirolisada, pois as fibras de celulose encolhem, mas mantém a mesma estrutura porosa.

$$L = \sqrt{\frac{\gamma \cdot \cos\theta \cdot r}{4\eta} \cdot t} \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $L$  é o comprimento de penetração do fluido no material,  $\gamma$  é a tensão superficial do fluido,  $\theta$  é o ângulo de contato fibra-solução,  $r$  é o raio efetivo do poro do papel,  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do fluido e  $t$  é o tempo que o fluido leva para atingir certo comprimento. Algumas características relacionadas a essa Equação 2 podem ser atribuídas ao retardamento do fluxo

capilar do PDMS. No caso da adição do acetato de celulose na região do WE foi observada uma diminuição na porosidade do material após o processo de evaporação dos solventes orgânicos, pois o acetato preenche espaços porosos na estrutura, como mostrado na imagem obtida por de MicroCT (**Figura 10**).

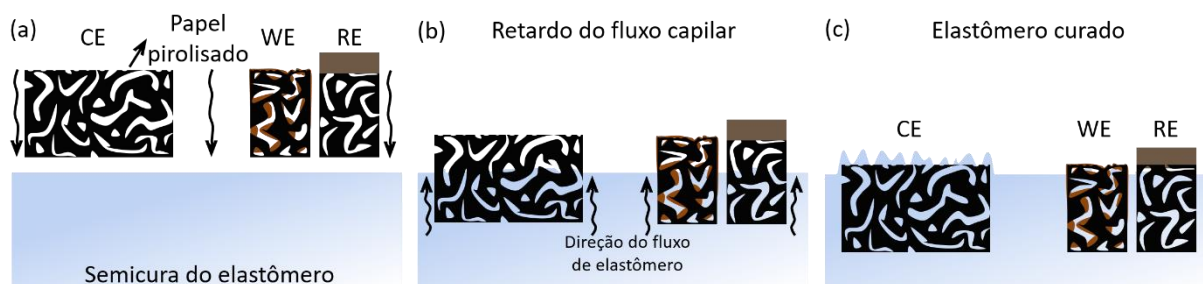
**Figura 10.** MicroCT do WE de papel pirolisado antes e após modificação com acetato de celulose. As barras de escala correspondem a 500  $\mu\text{m}$ .



Como pode ser observado na **Figura 10**, antes da adição do acetato de celulose, um volume da amostra não atenua os raios-X, que é a região dos poros e corresponde a 44% do volume. Após a adição do acetato esse volume diminui para 37%, indicando alteração na fração de poros. Quando é analisada a faixa que atenua mais os raios-X e que contempla a região que tem acetato de celulose, esse volume tem um aumento de 7%. Esses resultados indicam que o acetato é fundamental no processo por alterar a porosidade, e como consequência gera um retardo no fluxo capilar do elastômero. Além disso, é possível que a tensão superficial dos poros seja alterada, bem como ao se considerar a teoria de molhabilidade de uma superfície, em que a rugosidade tem grande influência na interação das gotas do líquido com a superfície, desta forma a presença do acetato na superfície pode alterar a molhabilidade da superfície, ou seja, altera o ângulo de contato da fibra-solução.

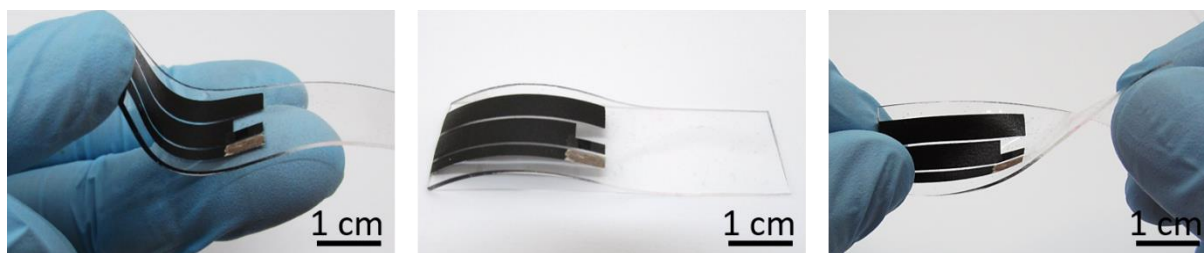
No processo de semicura do PDMS, cuja etapa é representada na **Figura 3(e)**, a manutenção da temperatura a 70 °C por 4 minutos faz com que o processo de polimerização ocorra e atinja uma viscosidade mais alta, parâmetro que também é relacionado no modelo de Lucas-Washburn, de forma que ao adicionar o papel pirolisado sobre o reservatório que contém o elastômero tenha um retardo no fluxo dele na estrutura porosa. Esse processo é representado esquematicamente na **Figura 11**.

**Figura 11.** Esquema do fluxo capilar do PDMS na estrutura porosa do papel pirolisado com as etapas de (a) adição do papel cortado sobre o elastômero após semicura, (b) esquema do retardamento do fluxo do elastômero, e (c) estrutura dos eletrodos após o processo de cura.



Como pode ser observado no esquema da **Figura 11**, a adição do acetato de celulose e o aumento da viscosidade do elastômero, representados na **Figura 11(a)**, promovem um retardamento no avanço do fluxo de PDMS no eletrodo de trabalho (**Figura 11(b)**), de forma que ao final do processo o WE tem uma estrutura com superfície de papel pirolisado exposta e o CE possui partes cobertas pelo elastômero, **Figura 11(c)**. O dispositivo obtido com a superfície já oxidada é apresentado na **Figura 12**.

**Figura 12.** Dispositivo eletroquímico flexível.

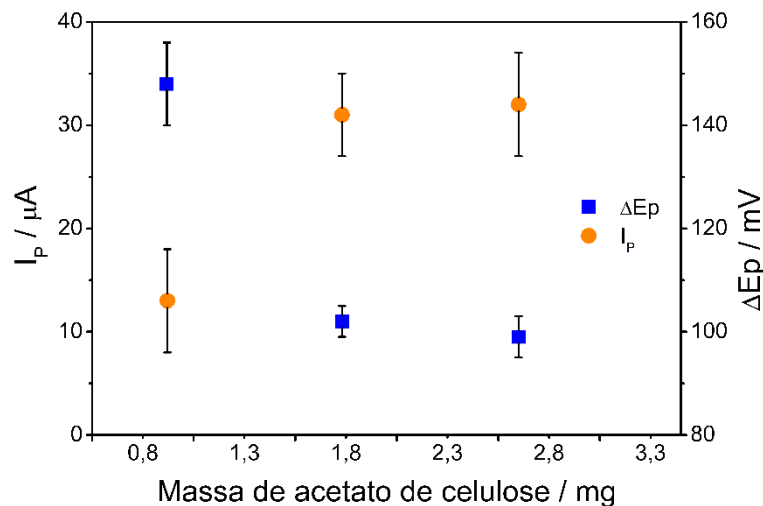


Para avaliar a quantidade de acetato de celulose a ser adicionada no WE, etapa representada na **Figura 3(b)**, foi variada a massa aplicada no eletrodo. Como figura de mérito foram feitas voltametrias cíclicas para obtenção dos parâmetros eletroquímicos. Os resultados são apresentados na **Figura 13**.

Como pode ser observado na **Figura 13** quando a quantidade de acetato de celulose é menor, a separação de picos de potencial é alta e as correntes, mesmo após o processo de oxidação eletroquímica, são baixas. Isso indica que a massa adicionada não foi suficiente para retardar o fluxo de PDMS na superfície pelo processo proposto na **Figura 11**. Quando são analisados os parâmetros dos dispositivos em que foram aplicadas massas mais altas, pode-se observar que não há variações nas correntes e nem na separação de picos, o que indica que as quantidades são suficientes para retardar o PDMS na estrutura do WE. Contudo, quando o dispositivo foi alongado em 50%, pode-se observar que no eletrodo com maior massa de acetato

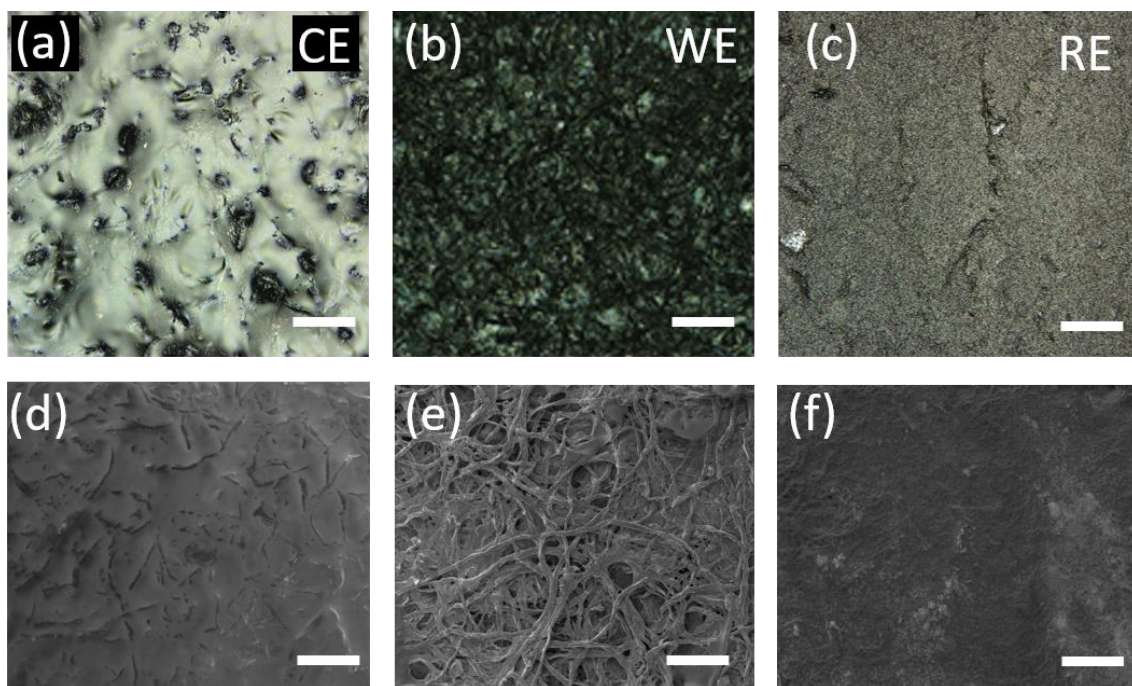
aplicada havia delaminação do papel pirolisado, o que indica que o elastômero não permeou a estrutura porosa do material para garantir adesão ao elastômero. Desta forma, foi selecionada a massa intermediária para desenvolvimento do dispositivo, já que garante adesão e excelentes propriedades eletroquímicas.

**Figura 13.** Parâmetros eletroquímicos obtidos para diferentes massas de acetato de celulose adicionadas no WE.



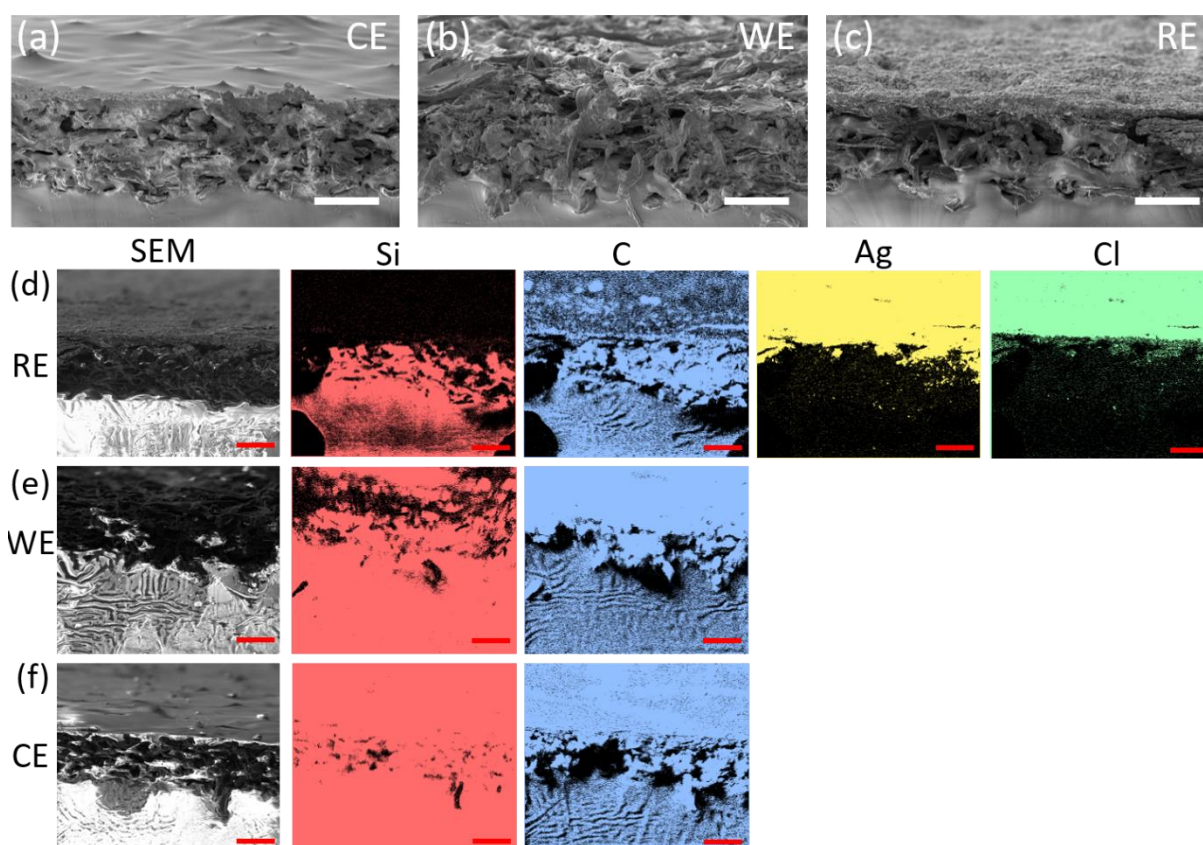
Com intuito de investigar o método de fabricação proposto foram realizadas caracterizações da superfície de cada um dos eletrodos do dispositivo eletroquímico. Imagens de LSCM e SEM são apresentadas na **Figura 14**.

**Figura 14.** Imagens de LSCM do (a) CE, (b) WE e (c) RE. Imagens de SEM do (d) CE, (e) WE e (f) RE. As barras de escala correspondem a 100  $\mu\text{m}$ .



As imagens do CE, apresentadas na **Figura 14(a,d)**, confirmam a importância da adição do acetato de celulose na superfície do eletrodo, de forma que o PDMS cobre parte da superfície, mas permite que algumas fibras estejam expostas, representado pelo material com cor escura. Na observação do WE, **Figura 14(b)**, a superfície é majoritariamente composta pela cor escura, o que indica um maior número de fibras expostas quando comparado com o CE. Nas imagens de SEM (**Figura 14(e)**) as fibras estão expostas no WE, e no CE há uma parcela delas cobertas por PDMS. Esses resultados mostram importância do retardo do fluxo do elastômero e indica a eficiência do método de fabricação proposto. Já a superfície do RE, **Figura 14(c,f)**, está coberta com a tinta de Ag coberta por AgCl. Com o intuito de investigar a estrutura interna foi analisado em SEM o corte seccional dos respectivos eletrodos, as imagens obtidas são apresentadas na **Figura 15**.

**Figura 15.** Corte seccional do (a) CE, (b) WE e (c) RE. Mapa EDS qualitativo do corte seccional dos eletrodos (d) RE, (e) WE e (f) CE para os elementos Si, C, Ag e Cl. As barras de escala correspondem a 50  $\mu\text{m}$ .

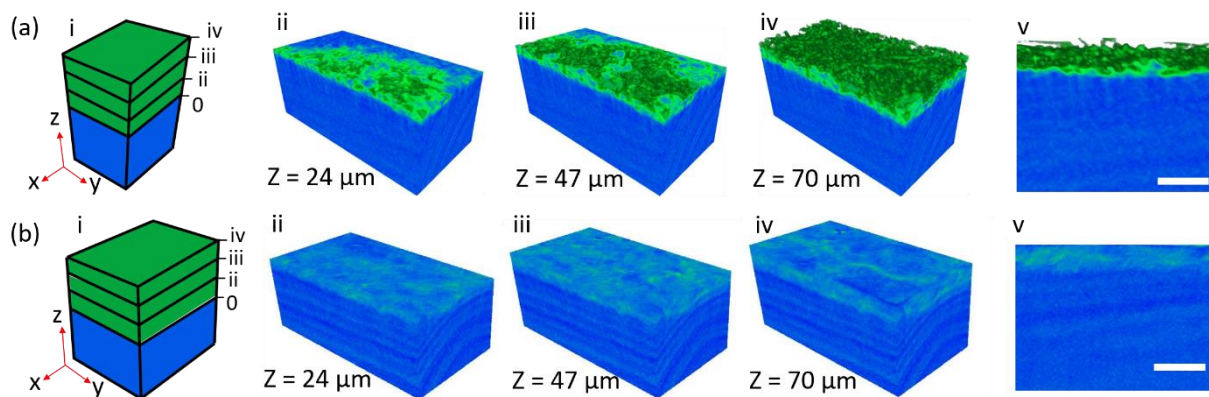


Imagens de SEM foram combinadas com EDS para obtenção de informação química qualitativa do corte seccional dos eletrodos. A **Figura 15(d-f)** mostra os resultados para cada um dos eletrodos. Como pode ser notado, C e Si estão presentes nos três eletrodos, mas é importante evidenciar que a parte superior do WE é substancialmente diferente do CE devido ao

retardo do fluxo de PDMS. Além dessa observação, no RE a camada de tinta de prata funciona como uma barreira para o elastômero, e no mapeamento de cloreto a sua formação ocorre apenas na superfície.

Outra técnica utilizada para investigar o atraso do fluxo capilar na estrutura interna do CE e WE foi a microtomografia de raios-X em que se obteve a estrutura 3D dos eletrodos. As imagens obtidas são apresentadas na **Figura 16**.

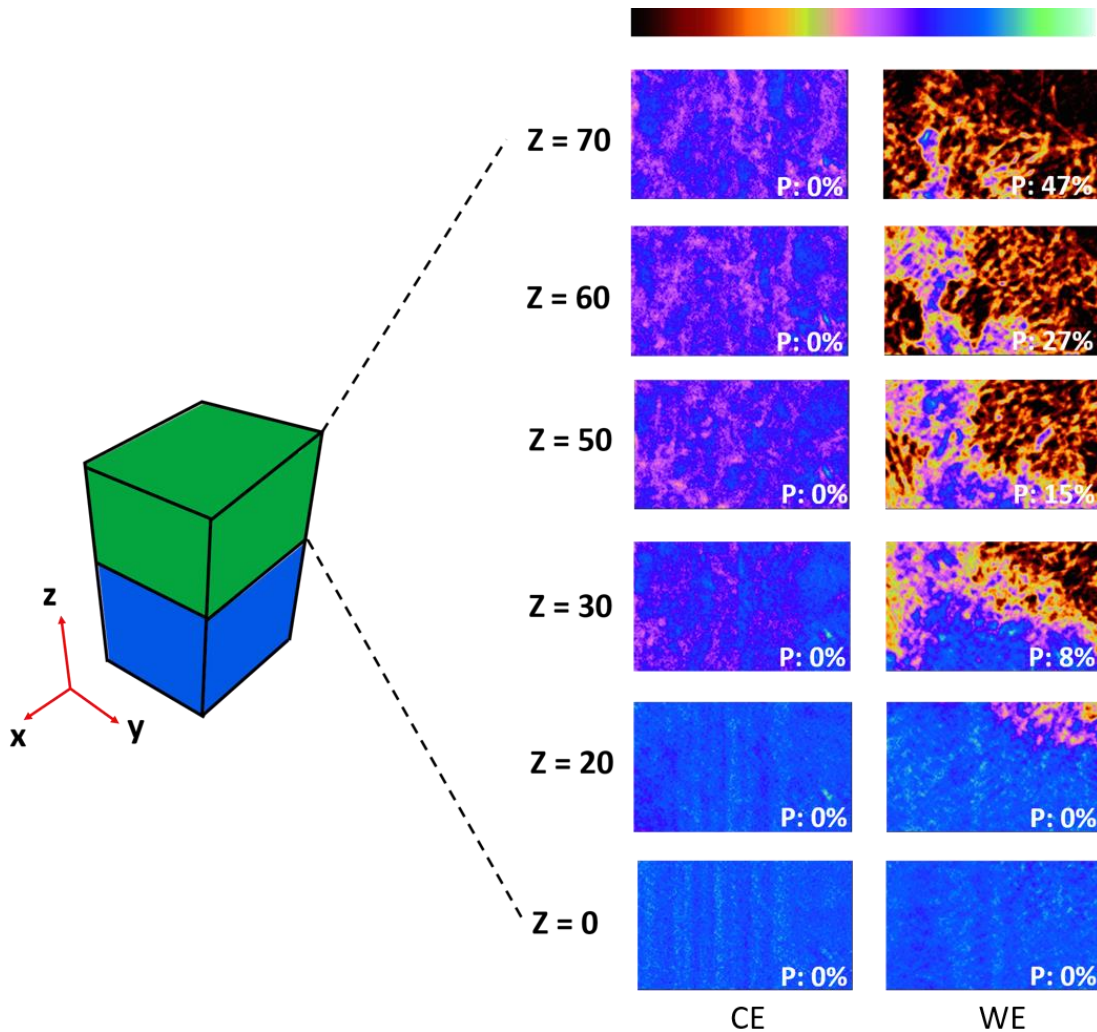
**Figura 16.** Caracterização por microtomografia de raios-X do (a) WE e (b) CE: (i) estrutura esquemática dos eletrodos, em que a origem é a interface entre o PDMS (azul) e o papel pirolisado (verde) no eixo z ( $z = 0 \mu\text{m}$ ), e as posições em z (ii)  $24 \mu\text{m}$ ; (iii)  $47 \mu\text{m}$ ; (iv)  $70 \mu\text{m}$ ; (v) corte seccional do respectivo eletrodo, barra de escala de  $100 \mu\text{m}$ .



A estrutura esquemática 3D do WE é mostrada na **Figura 16(a)i**, em que a interface do papel pirolisado (verde) e do PDMS (azul) ao longo do eixo z é a origem ( $z = 0 \mu\text{m}$ ). Seguindo na direção positiva de z, como indicado nas **Figura 16(a)ii-iv**, a estrutura 3D azul do WE é gradualmente substituída pela cor verde, que indica que a estrutura fibrosa de papel pirolisado compõe majoritariamente o topo do eletrodo. Os resultados indicam o eficiente atraso do fluxo capilar do PDMS na região do WE, como também pode ser observado na **Figura 16(c)v**. De forma a comparar o processo a estrutura do CE também foi investigada, **Figura 16(b)i**. E como pode ser observado, a imagem 3D tem alta intensidade da cor azul, relacionada ao PDMS, desde a origem ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) ao topo ( $z = 70 \mu\text{m}$ ), **Figura 16(b)ii-iv**, o que comprova a importância da adição do acetato de celulose no WE.

Uma análise quantitativa e comparativa do CE e WE foi realizada pela técnica de MicroCT com o intuito de avaliar a porosidade em diferentes posições das amostras utilizando uma área de  $0,5 \times 0,2 \text{ mm}^2$ , e considerando a interface entre o papel pirolisado e o PDMS  $z = 0 \mu\text{m}$ . As imagens obtidas são apresentadas na **Figura 17**.

**Figura 17.** Porosidade total (P) medida em uma área de 0,5 x 0,2 mm<sup>2</sup> em diferentes posições a partir de Z = 0 no CE, sem modificação com acetato, e no WE, com modificação.

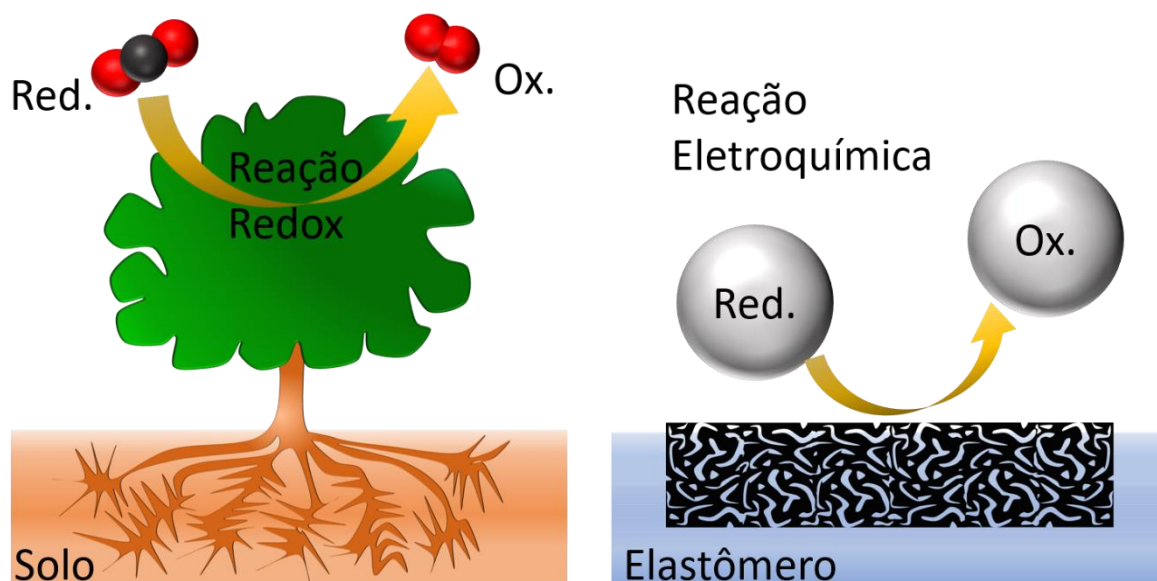


Como pode ser observado na **Figura 17**, a porosidade total do WE que foi modificado com acetato de celulose fica abaixo de 10% na metade da espessura do papel pirolisado ( $z = 30 \mu\text{m}$ ). Esse resultado mostra que a estrutura pirolisada é preenchida por PDMS até quase 50% da espessura, o que é fundamental para adesão do material poroso no elastômero. Caminhando na direção positiva de  $z$  é possível notar que a porosidade aumenta até 47%. Esse aumento ocorre devido ao processo de modificação que causa um retardo no fluxo do elastômero. E os resultados estão de acordo com o observado nas **Figura 14** e **Figura 15**. No caso do CE, em que sua estrutura não é modificada com acetato de celulose, o PDMS preencheu os poros de forma que não é observada porosidade na estrutura.

O novo método de fabricação aqui reportado demonstra, pelas caracterizações reportadas acima, uma ótima alternativa para integração do material de carbono altamente poroso, no

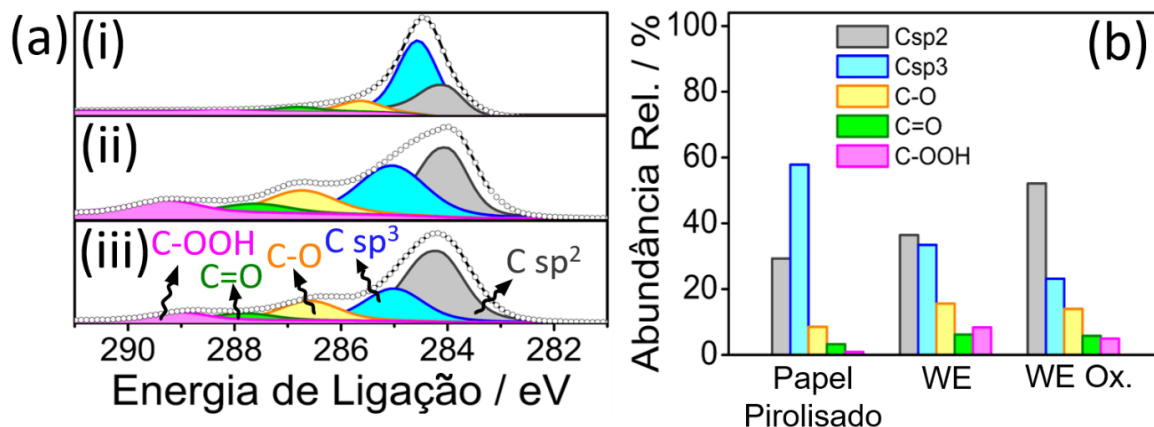
caso o papel pirolisado, no substrato elastomérico. O que torna um excelente alternativa para contornar a necessidade da funcionalização de superfície requerida para o uso de PDMS em trabalhos reportados na literatura (JIN et al., 2017; LIU et al., 2016b, 2017b; WANG et al., 2018b). Em outros casos, devido à baixa energia de superfície dos elastômeros, é necessário adicionar outros polímeros na formulação de tintas para garantir a adesão do material condutor no substrato (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017; BANDODKAR et al., 2015, 2016; MISHRA et al., 2017). O método do retardo do fluxo capilar de PDMS é inspirado em duas propriedades notáveis das árvores (LIU et al., 2017c), que são a adesão ao solo através da estrutura fibrosa das raízes e aos principais processos redox que acontecem nas folhas, como esquematizado na **Figura 18(a)**. De maneira semelhante a estrutura fibrosa e porosa do papel pirolisado garante a adesão do material ao substrato elastomérico e estabilidade mecânica, já a parte das fibras externas, quando em contato com o eletrólito, são responsáveis pelas reações eletroquímicas com as espécies redox, exemplificadas na **Figura 18(b)**.

**Figura 18.** Representação esquemática comparando o sistema redox altamente eficiente encontrado na natureza (a) plantas e o (b) dispositivo eletroquímico alongável.



Foram realizadas análises da composição química da superfície utilizando-se espectroscopia de fotoelétrons para investigar a composição da superfície. A **Figura 19(a)** mostra os espectros de C 1s de alta resolução obtidos por XPS realizado na superfície do papel pirolisado e do WE antes e após a oxidação eletroquímica.

**Figura 19.** (a) XPS de C 1s XPS do (i) papel pirolisado, WE (ii) antes e (iii) após oxidação. (b) Abundância química relativa das diferentes espécies de carbono em cada superfície.



A composição química, **Figura 19(b)**, indica 29,3% de C sp<sup>2</sup>, responsável pela alta condutividade elétrica dos materiais de carbono. Durante o processo de pirólise ocorre a grafitação do carbono amorfo que compõe as moléculas de celulose, que passa então a ter propriedades condutoras. (CHYAN et al., 2018; DURAN et al., 2016; LEE et al., 2017; LI et al., 2016a; WANG et al., 2016; YE et al., 2015). O processo de fabricação do eletrodo introduz grupos funcionais oxigenados na superfície que surgem dos resíduos de acetato de celulose e PDMS (**Figura 19(a)ii**). Além disso, foi observado que a porcentagem de Si aumentou na superfície, indicando a presença de PDMS no WE. Esses dados complementares são apresentados na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Dados de XPS do papel pirolisado, WE antes e após a oxidação, e CE.

Superfície	C (%)	O (%)	Si (%)
<b>Papel pirolisado</b>	90,3 (±1,5)	6,1 (±1,0)	3,6 (±0,5)
<b>WE</b>	61,2 (±2,4)	27,8 (±1,4)	11,1 (±1,0)
<b>WE oxidado</b>	52,2 (±3,3)	31,6 (±1,0)	16,2 (±3,6)
<b>CE</b>	45,5 (±1,0)	28,1 (±0,4)	26,4 (±0,6)

Como pode ser observado na **Tabela 3**, a adição de acetato de celulose aumenta a quantidade de oxigênio no WE. O método de retardo do fluxo capilar reduz significativamente (~10%) a quantidade de Si na superfície, comparando o WE oxidado e o CE. Assim, não é possível excluir completamente a presença do elastômero na interface do WE. No entanto, o método reportado minimiza significativamente a presença de PDMS podendo levar à obtenção

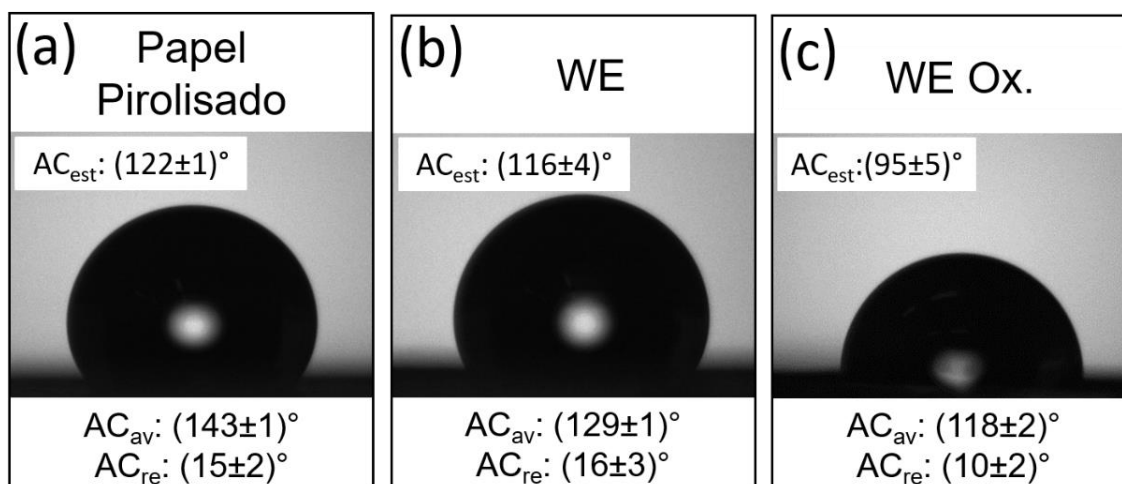
de melhores eletrodos. Na **Tabela 4** são apresentados os dados dos grupos introduzidos nas superfícies após cada etapa do processo de fabricação dos eletrodos.

**Tabela 4.** XPS de alta resolução do C 1s do papel pirolisado, WE antes e após a oxidação, e CE.

Superfície	C sp2(%)	C sp3 (%)	C–O (%)	C=O (%)	C–OOH (%)
<b>Papel Pirolisado</b>	29,30	57,85	8,54	3,26	0,92
<b>WE</b>	36,41	33,44	15,59	6,20	8,35
<b>WE oxidado</b>	52,1	23,14	14,00	4,96	5,80
<b>CE</b>	1,82	67,28	30,00	0,89	-

Na literatura tem sido reportado que tratamentos eletroquímicos melhoram a performance dos eletrodos (SANTHIAGO et al., 2017a). Então a superfície do WE foi oxidada eletroquimicamente e teve como resultado alteração na composição da superfície, representado na **Figura 19(a)iii** e **Tabela 4**. As interconversões químicas que ocorreram na superfície do WE podem ser mais bem visualizadas na **Figura 19(b)**. De forma adicional a esses resultados foi analisada a molhabilidade dessas superfícies. Os resultados são mostrados na **Figura 20**.

**Figura 20.** Ângulo de contato estático, de avanço e retrocesso do (a) papel pirolisado, e do WE (a) antes e (b) após oxidação eletroquímica.



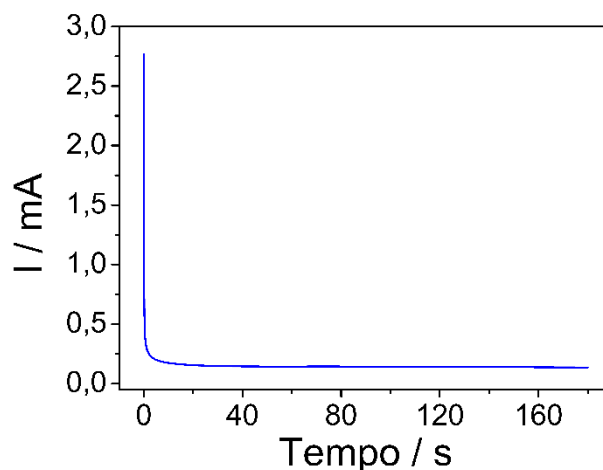
Na **Figura 20**, o papel pirolisado e o WE antes do processo de oxidação tem ângulo de contato estático ( $AC_{est}$ ) bem próximos, o que pode estar relacionado à hidrofobicidade dos elementos que compõe o WE, resquício de acetato de celulose, PDMS e principalmente por conta da estrutura ser de papel pirolisado. Como pode ser observado, após a oxidação do WE a molhabilidade aumenta, indicado pela diminuição do  $AC_{est}$ , **Figura 20(c)**, facilitando o processo

de espalhamento da gota de água, porém ainda indica uma superfície hidrofóbica ( $AC_{est} > 90^\circ$ ). A rugosidade da superfície também é considerada nas análises através da medida dos ângulos de contato de avanço ( $AC_{av}$ ) e de retrocesso ( $AC_{re}$ ). (FENG et al., 2008; PATANKAR, 2010)

### 4.3. Caracterização Eletroquímica

Uma etapa que tem impacto direto nas propriedades eletroquímicas do dispositivo integrado é a oxidação eletroquímica no eletrodo de trabalho, em que foi utilizando um sistema de eletrodos convencionais (CE de platina e RE de SCE). Essa etapa de oxidação é importante pois estudos recentes indicam melhora significativa nos processos cinéticos e termodinâmicos que acontecem na interface do eletrodo (SANTHIAGO et al., 2017a). Além disso, altera a molhabilidade da superfície, como discutido na **Figura 20(c)**, que é essencial para o processo de nanofuncionalização. Nesse processo é aplicado o potencial de 1,8 V vs. SCE por 180 s. O Cronoamperograma obtido nesse processo é apresentado na **Figura 21**.

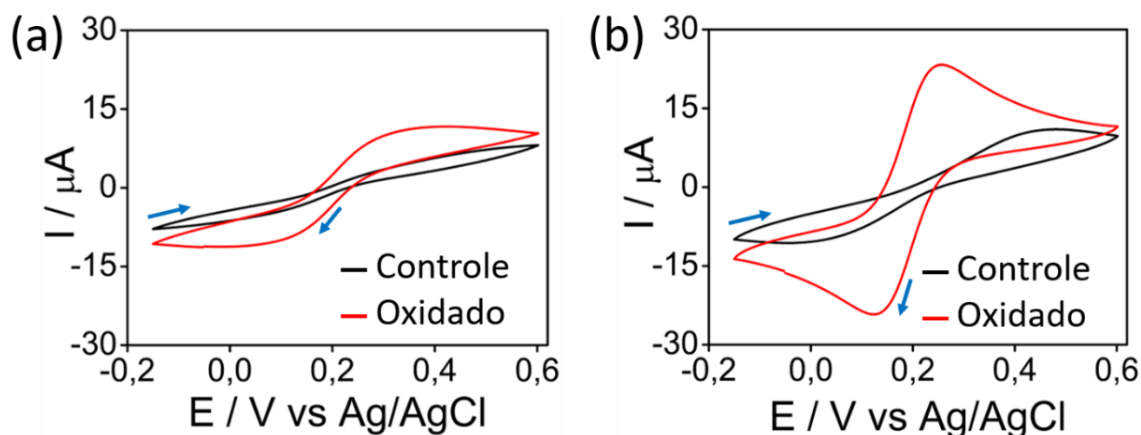
**Figura 21.** Cronoamperograma obtido no processo de oxidação do WE utilizando CE de platina e RE de SCE. Potencial aplicado de 1,8 V vs. SCE por 180 s em tampão fosfato ( $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ , 0,1 M, pH = 7,4).



Durante o processo de oxidação da água, cujos valores de corrente em função do tempo são apresentados na **Figura 21**, pode-se observar a formação de bolhas na superfície do eletrodo, que são relacionadas à formação de oxigênio gasoso por conta da quebra da molécula da água, como reportado em um trabalho recente do grupo (SANTHIAGO et al., 2017a).

Posteriormente, com o intuito de avaliar a influência do acetato de celulose no WE foram realizadas voltametrias cíclicas com o dispositivo integrado de papel em PDMS sem modificação com acetato e após a modificação. Os resultados são apresentados na **Figura 22**.

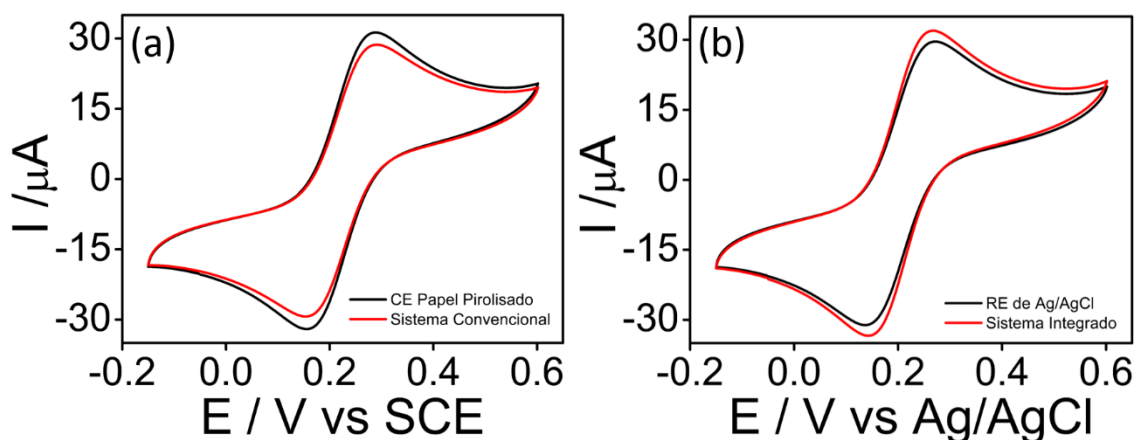
**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos obtidos para duas condições de fabricação: (a) sem e (b) com acetato de celulose. As curvas pretas e vermelhas mostram VCs antes e após oxidação eletroquímica, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .



Na **Figura 22(a)**, após a etapa de oxidação eletroquímica no eletrodo sem a adição do acetato de celulose, não há melhora significativa no voltamograma mesmo após o processo de oxidação. Ou seja, foram obtidas correntes baixas no dispositivo não modificado. Quando essa etapa é realizada no eletrodo em que foi adicionado acetato de celulose e foi feita a oxidação eletroquímica, a separação de picos de potencial e as correntes anódicas e catódicas são melhoradas significativamente, como pode ser observado na **Figura 22(b)**.

A fim de verificar o funcionamento de cada um dos eletrodos que compõe a célula eletroquímica para o dispositivo integrado de papel pirolisado desenvolvido, foi testado cada um dos eletrodos individualmente utilizando uma célula eletroquímica convencional, com RE de SCE e CE de platina, e os resultados foram comparados com o dispositivo integrado. As combinações são apresentadas na **Figura 23**, em que inicialmente foi estudado o WE em um sistema convencional (RE de SCE e CE de Platina) e comparado com o sistema integrado (RE de Ag/AgCl e CE de papel pirolisado). Para avaliar o CE de papel pirolisado foi feita uma medida em que usou-se um RE de SCE e WE de papel pirolisado (**Figura 23(a)**), e para avaliar o RE de Ag/AgCl sobre o papel pirolisado foi utilizado em CE de platina e o WE de papel pirolisado (**Figura 23(b)**).

**Figura 23.** Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes condições para avaliações dos eletrodos: sistemas com (a) RE de SCE e (b) RE de Ag/AgCl. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M.



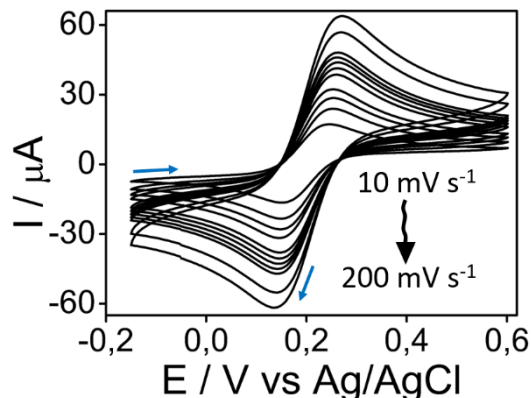
Como pode ser observado na **Figura 23**, que é uma amostra representativa do processo, os voltamogramas praticamente se sobrepõem com pequenas variações nas correntes de pico, e que um fator importante a ser analisado é que a corrente do sistema integrado não é limitada pela cobertura parcial do CE por PDMS. Assim, esses resultados indicam que o sistema de eletrodos integrados utilizando papel e PDMS é eficiente para o desenvolvimento de uma célula eletroquímica, já que os resultados estão próximos do sistema convencional. Para avaliação dos parâmetros eletroquímicos entre as condições analisadas, são apresentados os resultados obtidos para três dispositivos distintos na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Parâmetros eletroquímicos obtidos para cada uma das variações de eletrodos obtidos na Figura 23. Foram realizadas medidas em três dispositivos distintos.

Condição de medida	$\Delta E_P$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>CE de papel e PDMS (RE de SCE)</b>	119 ( $\pm 6$ )	29 ( $\pm 4$ )	30 ( $\pm 4$ )	0,95 ( $\pm 0,02$ )
<b>Sistema Convencional (RE de SCE)</b>	121 ( $\pm 6$ )	26 ( $\pm 5$ )	27 ( $\pm 5$ )	0,96 ( $\pm 0,02$ )
<b>RE de Ag/AgCl (CE platina)</b>	121 ( $\pm 9$ )	27 ( $\pm 5$ )	27 ( $\pm 5$ )	0,97 ( $\pm 0,01$ )
<b>Integrado (RE de Ag/AgCl)</b>	112 ( $\pm 4$ )	29 ( $\pm 3$ )	30 ( $\pm 4$ )	0,97 ( $\pm 0,01$ )

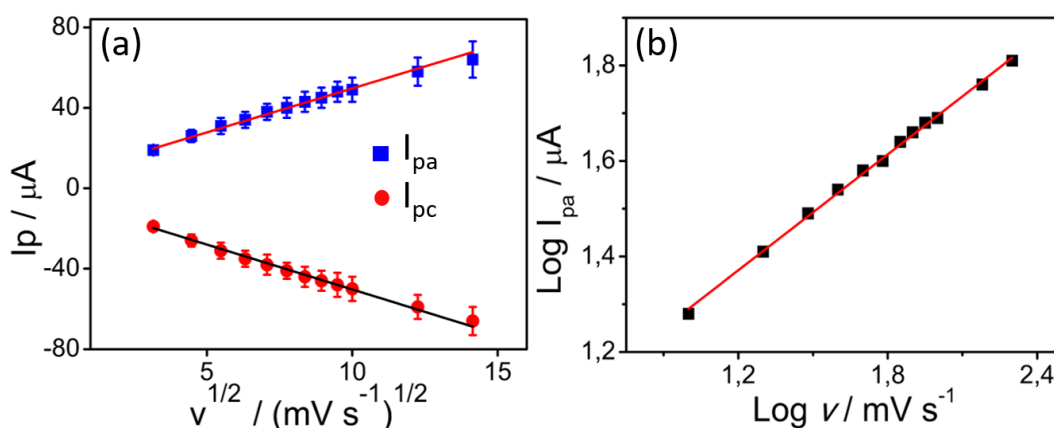
De forma a investigar os processos que ocorrem na superfície do eletrodo foi estudada a influência da velocidade de varredura (com variações de 10 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ ) na presença da sonda redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , os resultados são apresentados na **Figura 24**.

**Figura 24.** Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M.



Voltamogramas cíclicos bem definidos são observados na **Figura 24** para todas as velocidades de varredura, além disso, as correntes de pico tem comportamento linear como uma função da raiz quadrada da velocidade ( $v^{1/2}$ ), o que indica que o processo que ocorre na interface do WE depende da difusão das espécies (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R, 2001), como indicado na **Figura 25**.

**Figura 25.** (a) Corrente de pico em função de  $v^{1/2}$ . (b) Gráfico de  $\text{Log}_{10} I_{pa}$  vs.  $\text{Log}_{10} v$ .

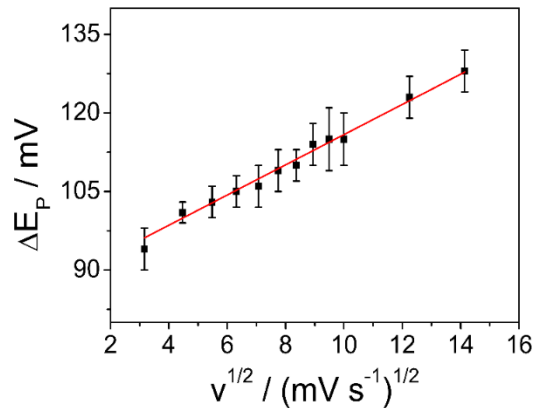


O gráfico da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e da corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) em função da velocidade de varredura tem um ajuste linear de 0,994, que indica um processo reversível e que as espécies eletroativas não são adsorvidas na superfície, como mencionado acima é um processo que depende da difusão das espécies na interface (WANG, 2006).

A equação de Randles-Ševčík descreve processos eletroquímicos que são difusionais, ela relaciona a corrente em função da velocidade. Desta forma, para confirmar se o processo é difusional, será analisado o gráfico de  $\text{Log}_{10} I_p$  em função  $\text{Log}_{10} v$ , **Figura 25b**. Como a inclinação da reta está próxima de 0,5, então o processo que ocorre na superfície do material segue o modelo de Randles-Ševčík.

Com o intuito de confirmar as informações dos processos que ocorrem na interface do eletrodo foi elaborado também um gráfico da separação de picos de potencial em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Os gráficos são apresentados na **Figura 26**.

**Figura 26.** Separação de picos de potencial em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



Como pode ser observado na **Figura 26**, a separação de picos em função da raiz quadrada da velocidade tem uma linearização dos pontos com um fator de correlação de 0,9939, o que indica que o processo que ocorre na interface do eletrodo é quasi-reversível, pois no modelo de Randles-Ševčík a separação de picos para esse tipo de processo é proporcional ao aumento da raiz quadrada da velocidade (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R, 2001).

Como no processo que ocorre na superfície do eletrodo não há espécie adsorvida, é possível calcular a constante heterogênea de velocidade ( $k_s$ ) pelo método de Nicholson. (NICHOLSON, 1965) Nele é relacionada a separação de picos ( $\Delta E_p$ ) com o parâmetro cinético ( $\Psi$ ), os valores desse modelo são apresentados na **Tabela 6**.

**Tabela 6.** Parâmetros cinéticos em função da separação de picos pelo modelo de Nicholson.

$\psi$	$\Delta E_p$ (mV)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,5	105
0,35	121
0,25	141
0,1	212

O parâmetro cinético é definido pela Equação 3.

$$\psi = \frac{\Gamma^\alpha k_s}{\sqrt{\pi a D_0}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $\Gamma$  é  $(D_0/D_R)^{1/2}$ , que são os coeficientes de difusão da espécie oxidada e reduzida,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência e  $a$  é definido por  $nFv/RT$ . Assim, substituindo  $a$  e  $\gamma$  na Equação 3, obtém-se a relação apresentada na Equação 4.

$$\psi = \frac{\sqrt{\frac{D_0}{D_R}} k_s}{\sqrt{\pi \frac{nFv}{RT} D_0}} \quad (\text{Equação 4})$$

Os valores das constantes são  $D_0 = 7,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_R = 6,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $n = 1$  para o par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 291 \text{ K}$ . Com esses valores determinados e a partir de interpolação dos valores de  $\Delta E_p$  obtidos na **Figura 24**, foi obtida uma constante heterogênea de transferência de elétrons  $1.5 (\pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ .

Comparando o dispositivo desenvolvido neste trabalho com dispositivos eletroquímicos reportados na literatura, conclui-se que o dispositivo eletroquímico integrado alongável de

papel pirolisado em PDMS tem a melhor performance eletroquímica, comparando  $\Delta E_p$ . Os dados para comparação são apresentados na **Tabela 7**.

**Tabela 7.** Comparativo dos dispositivos reportados na literatura.

Trabalho	Substrato (elastômero)	Material do WE****	$\Delta E_p$ / mV ** (Scan rate / mV s <sup>-1</sup> )	Nível de deformação	Dispositivo integrado (dois ou três eletrodos)
<b>A</b> (BANDOD-KAR et al., 2015)	Ecoflex®	PEDOT:PSS	~128 (10)	100%	Sim
<b>B</b> (BANDOD-KAR et al., 2016)	PU	CNTs	~219 (10)	500%	Sim
<b>C</b> (LIU et al., 2016c)	PDMS	AuNTs	~166 ***	100%	Não
<b>D</b> (JIN et al., 2017)	PDMS	SWNTs@PEDOT	~89 ***	100%	Não
<b>E</b> (ABELLÁN-LLOBREGAT et al., 2017)	PU	Grafite	~281 (10)	75%	Sim
<b>F</b> (LIU et al., 2017b)	PDMS	CNTs-AuNTs	~128 (50)	100%	Não
<b>G</b> (MISHRA et al., 2017)	Luva Nitrílica	Tinta de carbono	~603 (10)	50%	Sim
<b>H</b> (OH et al., 2018)	PDMS	CNTs-AuNS	~154 ***	30%	Sim
<b>I</b> (WANG et al., 2018b)	PDMS	AuNTs/TiO <sub>2</sub> NWs	~84 ***	50%	Não
<b>J</b> (LOPEZ et al., 2018)	PU	AuNPs	450 (20)	40%	Não
Este trabalho*	PDMS	Papel pirolisado	93±4 (10)	75%	Sim
			107±4 (50)		

\*Este trabalho: VC em 0.5 M KCl contendo 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>.

\*\*  $\Delta E_p$  obtidos usando Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> como par redox.

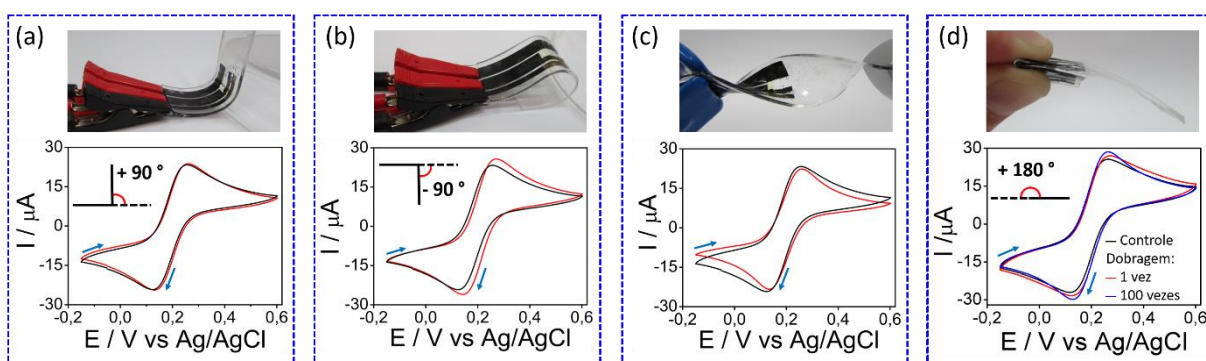
\*\*\* A velocidade de varredura não foi mencionada.

\*\*\*\*AuNTs: nanotubos de Au; SWNTs: nanotubos de carbono de tubos simples; AuNS: Nanofolhas de; NWs: Nanofios.

#### 4.4. Caracterização Eletroquímica e Testes Mecânicos

Após a caracterização eletroquímica foram realizados experimentos com diferentes testes mecânicos para avaliação da performance eletroquímica do dispositivo, como mostrado na **Figura 27**.

**Figura 27.** Voltamogramas cíclicos obtidos antes (curva preta) e durante (curva vermelha) testes de flexão (a) positiva e (b) negativa; (c) torcido. (d) Voltamograma Cíclico após dobra-gem aguda de 180°. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .

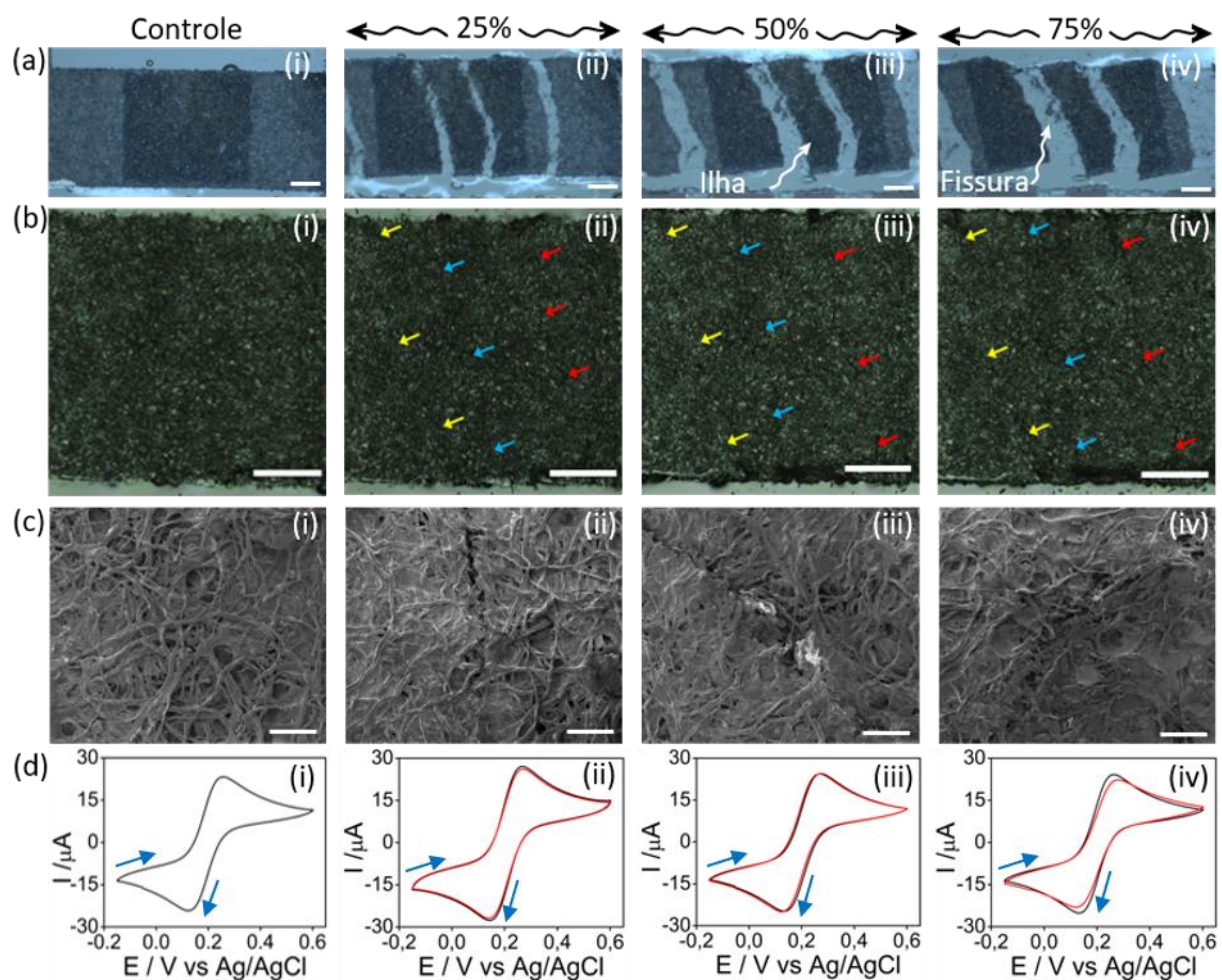


Para obtenção dos voltamogramas nos testes mecânicos apresentados na **Figura 27**(a-c) inicialmente o dispositivo era colocado na posição de medida e posteriormente era feita a adição da solução de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M. Posteriormente era feita a voltametria cíclica nos diferentes testes de flexão (+90 e -90°), indicados na **Figura 27**(a-b), e com o eletrodo torcido **Figura 27**(c). Pode-se observar que a performance eletroquímica durante o ensaio é semelhante ao experimento controle, no qual o dispositivo estava no modo estático. Além disso, no teste de dobra-gem aguda utilizando uma placa para aplicação de uma força constante, foram realizados testes de até 100 dobra-gens, e os voltamogramas pouco mudaram, eles se sobrepõem com aumento máximo de 10% nos parâmetros eletroquímicos medidos. Esses resultados indicam as propriedades mecânicas notáveis do dispositivo flexível e dobrável fabricado como matéria-prima um material extremamente frágil.

Em trabalhos reportados na literatura são avaliados níveis de alongamento de até 500%, e não há uma norma que especifique a quais testes e níveis de deformação os dispositivos devem ser submetidos (BANDODKAR et al., 2016; MISHRA et al., 2017). Contudo, como a maioria dos dispositivos alongáveis tem como intuito o desenvolvimento de dispositivos vestíveis, nos testes são levados em consideração os níveis de deformação da pele humana, que pode alongar

até 30% do tamanho inicial (OH et al., 2018). Neste trabalho foram avaliados níveis de deformação de até 75% com o intuito de explorar os níveis máximos de alongamento do dispositivo desenvolvido com o papel pirolisado. E em testes futuros foram considerados alongamentos de 50%, já que abrange a deformação máxima da pele humano. Na **Figura 28** são apresentados os testes de alongamento do dispositivo.

**Figura 28.** (a) Imagens de estereomicroscópio do eletrodo de trabalho controle e alongado. Barras de escala nas imagens (a)i-iv são 500  $\mu\text{m}$ . (b) Caracterização do WE por LSCE antes e após os respectivos níveis de deformação. Cada seta colorida indica uma microfissura na superfície. Barras de escala nas imagens (b)i-iv são 500  $\mu\text{m}$ . (c) Caracterização por SEM do WE antes e após os respectivos níveis de deformação. Barras de escala nas imagens (c)i-iv são 100  $\mu\text{m}$ . (d) voltamogramas cíclicos para o dispositivo controle (i) e antes (preto) e após (vermelho) os respectivos níveis de deformação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30  $\text{mV s}^{-1}$ .



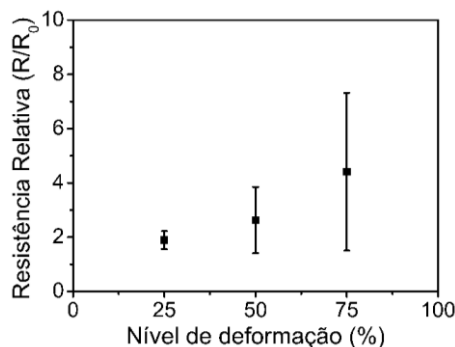
Na **Figura 28**(a)i-iv são apresentadas imagens de estereomicroscópio do WE em diferentes níveis de deformação mecânica. Como pode ser notado, a elongação causa a formação de microfissuras na estrutura do papel pirolisado. Ilhas do material pirolisado são formadas sobre o PDMS durante a deformação mecânica, e o formato delas é mantido. Entretanto, as

microfissuras, distâncias entre as ilhas, aumentam com o aumento do nível de alongação. É importante mencionar que a formação dessas microfissuras foi observada em outros trabalhos devido a tensão mecânica (BANDODKAR et al., 2016; JIN et al., 2017; LIU et al., 2016b; MISHRA et al., 2017; OH et al., 2018; WANG et al., 2016). E uma das alternativas é a elaboração de tintas com aditivos poliméricos, porém isso tem como resultado voltamogramas com altas correntes capacitivas e baixa eficiência na transferência de elétrons na interface dos eletrodos. Neste trabalho foi elaborada uma trilha condutora com o próprio papel pirolisado, e utilizando o método do retardo do fluxo capilar foi possível minimizar o efeito do elastômero no WE. Mas é importante ressaltar que quando o dispositivo é alongado acima de 4% do tamanho inicial, as ilhas perdem o contato elétrico por conta da formação das microfissuras.

A superfície do eletrodo de trabalho foi analisada por LSCM após os testes de deformação, o resultado é mostrado na **Figura 28(b)**i-iv. As microfissuras formadas durante o teste ficam pouco visíveis nas imagens, assim para uma melhor identificação foram adicionadas setas coloridas às imagens na região em que as fissuras foram formadas. Um parâmetro que alterou durante os testes foi a rugosidade que aumentou de 7,6  $\mu\text{m}$  para 12,7  $\mu\text{m}$  (alongado em 75%). As microfissuras foram responsáveis por esse aumento, e elas podem ser melhor visualizadas nas imagens obtidas por SEM, **Figura 28(c)**ii-iv. Nessas imagens é possível notar que após cada nível de deformação as ilhas voltam a posição inicial e não há grandes fissuras que impedem o contato mecânico entre elas. Nessas regiões o contato elétrico é reestabelecido após o ensaio mecânico através da sobreposição das fibras de papel pirolisado. Isso resulta nos voltamogramas bem definidos e que se sobrepõem antes e após as respectivas deformações. Além disso, os parâmetros eletroquímicos do VC, que são  $\Delta E_p$  e  $I_p$ , antes e após esses testes tem pouca variação, como pode ser observado na **Figura 28(d)**ii-iv.

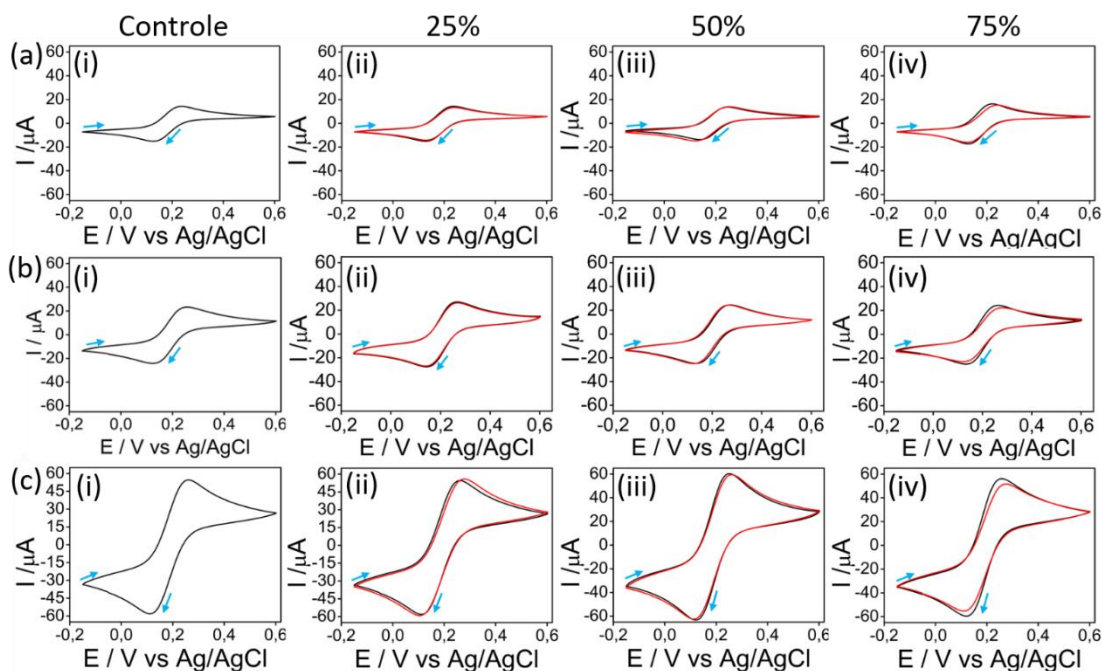
Esses resultados reforçam as análises com testes mecânicos anteriores sobre estabilidade mecânica e excelente resposta eletroquímica. Apesar da formação das microfissuras e um aumento relativo da resistência medida nos eletrodos, **Figura 29**, o atraso do fluxo capilar promove a adesão do material fibroso e altamente condutor ao substrato elastomérico e também melhora significativamente a cinética de transferência de elétrons na interface do WE com a solução que contém o par redox.

**Figura 29.** R/R<sub>0</sub> em função do nível de deformação.



Com o intuito de avaliar quais os limites do sistema desenvolvido nos testes de alongamento, foi variada a área geométrica do WE que inicialmente tinha 2 x 2 mm<sup>2</sup>. Para isso foi proposta uma área menor de 2 x 1 mm<sup>2</sup>, que foi selecionada por ser o limite de espessura no qual o papel pirolisado pode ser padronizado na impressora de corte. A área superior foi selecionada como 2 x 5 mm<sup>2</sup>, pois é a dimensão máxima do contato do WE. Já as dimensões do CE e RE foram mantidas as mesmas. Para a elaboração do dispositivo foi seguido o procedimento apresentado na **Figura 3**, com alteração apenas na massa de acetato de celulose que foi adicionada, que foi corrigida para 0,86 mg para a área menor e 4,3 mg para a área maior. Os voltamogramas obtidos são apresentados na **Figura 30**.

**Figura 30.** Voltamogramas cíclicos para o dispositivo com área de (a) 2 x 1 mm<sup>2</sup>, (b) 2 x 2 mm<sup>2</sup>, e (c) 2 x 5 mm<sup>2</sup> nas condições (i) controle, e alongado (ii) 25%, (iii) 50% e (iv) 75%, com medidas antes (curva preta) e após (curva vermelha) os respectivos níveis de deformação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de 30 mV s<sup>-1</sup>.



Como pode ser observado na **Figura 30** houve variação na corrente de pico de acordo com variação da área geométrica do dispositivo. Em relação aos testes mecânicos, pode-se observar que tanto para dimensões menores quanto para as dimensões maiores do dispositivo, a performance eletroquímica antes e após os respectivos níveis de deformação se sobrepõe, indicando que o método de fabricação aqui desenvolvido é eficiente para outras dimensões do eletrodo. É importante mencionar que em experimentos realizados com o WE de área  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  e um CE de platina, para garantir uma área geométrica maior que o WE, apresentou a mesma performance utilizando CE de papel pirolisado desenvolvido, isto é, o CE não limita a corrente no sistema.

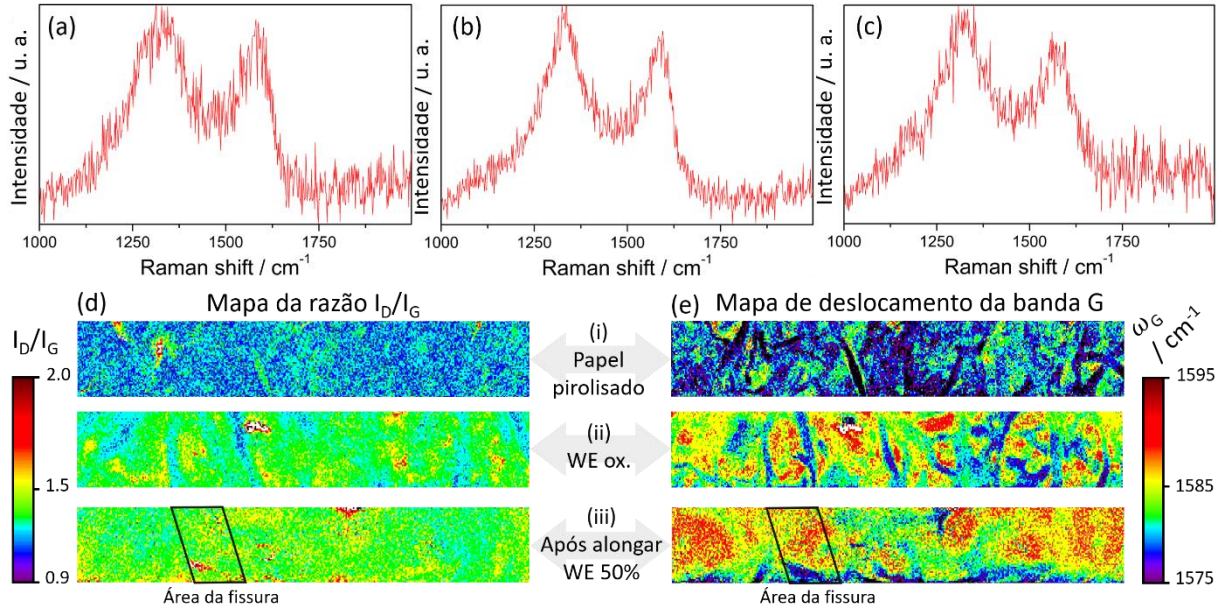
#### 4.5. Caracterização por Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman desempenha um papel fundamental na caracterização de materiais de carbono (EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012; FRANK et al., 2011; PARIS; ZOLLFRANK; ZICKLER, 2005; PIMENTA et al., 2007). Ela tem sido utilizada para obtenção de informações sobre estresse mecânico (ARAUJO et al., 2012; BAI et al., 2018; CHANG et al., 2010; FRANK et al., 2011; XU; CHENG, 2013), avaliar níveis de oxidação (EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012; SANTHIAGO et al., 2017a), cálculos de distâncias entre defeitos na rede cristalina (SEILER et al., 2018), e tamanho de cristalito de materiais de carbono (PIMENTA et al., 2007).

O espectro típico para caracterização de materiais de carbono apresenta duas bandas principais: a banda D ( $1330\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$ ) e a banda G ( $1575\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ); as quais são utilizadas para as principais caracterizações. A primeira está relacionada a desordens na estrutura cristalina, com uma fração de hibridização  $sp^3$ . A outra surge da hibridização  $sp^2$  de estruturas gráficas. (EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012; FERRARI; ROBERTSON, 2000; PIMENTA et al., 2007)

O processo de carbonização do papel resulta na eliminação de hidrogênio, oxigênio e compostos voláteis de carbono e tem como resultado a formação de uma estrutura grafitizada e com defeitos, como indicado pelo espectro da **Figura 31(a)** (CHO et al., 2015; CHYAN et al., 2018; DURAN et al., 2016; LEE et al., 2017; MA et al., 2017; PARIS; ZOLLFRANK; ZICKLER, 2005; WANG et al., 2016, 2017a, 2017b).

**Figura 31.** Espectro Raman do (a) papel pirolisado, (b) WE após oxidação e (c) após deformação de 50%. Mapas Raman da (d) razão  $I_D/I_G$  e (e) deslocamento da banda G do (i) papel pirolisado, (ii) WE após oxidação e (iii) após deformação de 50%. As regiões mapeadas são de 370 x 50  $\mu\text{m}$ .



Após a oxidação do eletrodo de trabalho e após teste de alongamento do eletrodo de 50% do tamanho inicial, houveram pequenas alterações nas intensidades das bandas D e G, como pode ser observado na **Figura 31**(b-c). De forma a analisar essas alterações ao longo da estrutura do material, a razão  $I_D/I_G$ , que relaciona a razão entre as intensidades das bandas, e o deslocamento da banda G ( $\omega_G$ ), foram monitorados através de mapeamentos em áreas de 370 x 50  $\mu\text{m}$  e observou-se que eles são sensíveis ao processo de oxidação, à introdução de defeitos e à tensão mecânica. (ARAUJO et al., 2012; BAI et al., 2018; CHANG et al., 2010; EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012; FRANK et al., 2011; SANTHIAGO et al., 2017a)

A razão  $I_D/I_G$  para o papel pirolisado apresentou valores próximos a 1,18, como mostrado na **Figura 31**(d)i. Após o processo de oxidação são observados valores maiores ao longo da superfície do WE, com razão  $I_D/I_G$  próximo a 1,26 (**Figura 31**(d)ii). Tais alterações são acompanhadas por um deslocamento  $\omega_G$  para valores maiores, como pode ser observado na **Figura 31**(e)i-ii. Essas características de variação no espectro Raman são comumente relacionadas à introdução de defeitos e grupos oxigenados na rede cristalina dos materiais de carbono (EIGLER; DOTZER; HIRSCH, 2012), que acontece após o processo de oxidação eletroquímica, investigado por XPS (**Figura 19**(a)iii).

Como já foi mencionado acima, no processo de pirólise a estrutura do papel cromatográfico encolhe, o que pode ter gerado tensões mecânicas locais na estrutura desse material. A

tensão mecânica em nanotubos de carbono, fibras de carbono e grafeno pode gerar alterações de diminuição ou aumento em  $\omega_G$ , seja por tensão expansiva ou compressiva, respectivamente (ARAUJO et al., 2012; BAI et al., 2018; CHANG et al., 2010; FRANK et al., 2011; XU; CHENG, 2013). No WE oxidado, um aumento em  $\omega_G$  ocorre devido ao processo de oxidação, o qual também promove um aumento na razão  $I_D/I_G$  (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Além disso, após a deformação mecânica de 50%, a razão  $I_D/I_G$  e o deslocamento  $\omega_G$  para maiores valores se torna mais homogêneo na superfície, quando comparadas as **Figura 31(d-e)iii** e **Figura 31(d-e)ii**. A deformação mecânica ao longo da amostra aumenta a homogeneidade dessas características discutidas do Raman, com predominância de maiores valores de  $\omega_G$  da razão  $I_D/I_G$  (~1,30). Também é importante mencionar que nenhuma mudança significativa nos mapas Raman foi observada na região onde as microfissuras foram formadas.

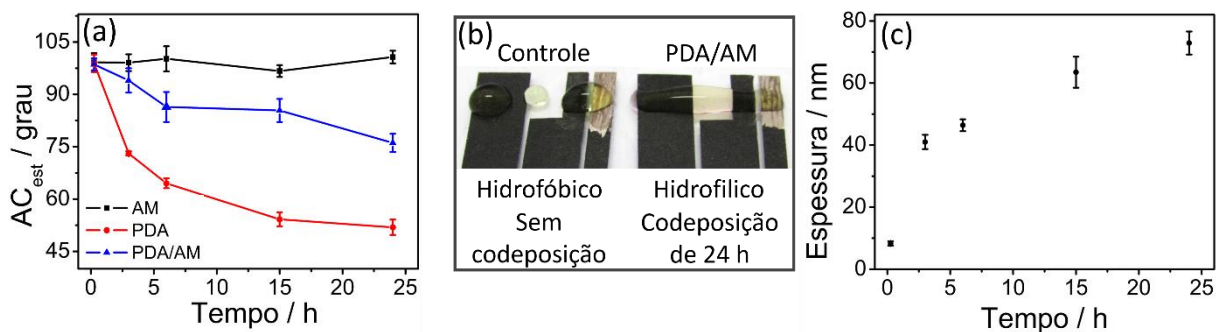
#### 4.6. Nanofuncionalização do Dispositivo com Polidopamina

Um dos principais desafios de integração de papel pirolisado e dispositivos baseados em elastômeros é a hidrofobicidade da superfície, pois é difícil confinar líquidos em sua superfície (LEE et al., 2017; YE et al., 2015). De forma a contornar isso e trazer propriedades eletrocatalíticas para a superfície do WE, foi desenvolvido um nanofilme pelo método de codeposição de polidopamina e azul de Meldola (PDA/AM) funcionalizando com nanofilmes cooperativos a região de trabalho do dispositivo eletroquímico.

As propriedades de alterar a molhabilidade de superfícies utilizando recobrimento com PDA são discutidos na literatura desde a sua descoberta em 2007 (LEE et al., 2007), também é possível ancorar outras moléculas ao nanofilme de PDA para utilização em eletrocatalise. Assim foi combinado o mediador redox AM com a PDA por ter propriedades eletrocatalíticas para eletrooxidação de NADH (HUANG; JIAO; LI, 2014; WU et al., 2017; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013; ZHANG et al., 2016). O NADH foi selecionado pois é um cofator de diversas enzimas e está presente em mais de 300 processos biológicos (SANTHIAGO et al., 2017a). Além disso, existe a possibilidade de desenvolver um biosensor, que não é o escopo deste trabalho, de forma a imobilizar o lactato desidrogenase no eletrodo junto com o detector de NADH para aplicação do dispositivo vestível para análises de fluidos fisiológicos, como o suor, no processo de detecção de ácido láctico.

A primeira propriedade analisada foi a molhabilidade, os resultados são apresentados na **Figura 32**.

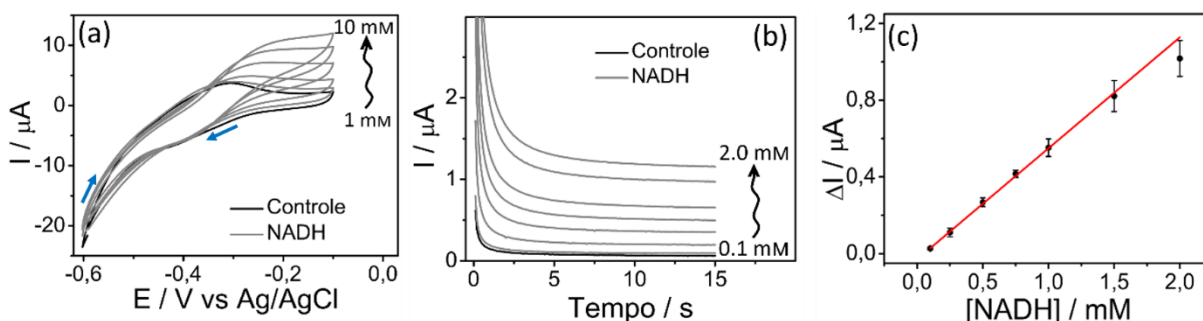
**Figura 32.** (a) ângulo de contato estático em função do tempo de deposição de PDA, AM, PDA/AM; (b) Fotos do dispositivo com e sem o nanofilme PDA/AM. (c) Espessura do nanofilme de PDA/AM vs. tempo de codeposição.



Como pode ser observado na **Figura 32a**, a contribuição da dopamina na diminuição do ângulo de contato é evidente, de forma que um filme crescido utilizando apenas o mediador redox não altera a molhabilidade da superfície. Como esperado, o nanofilme PDA/AM tem ângulos de contato intermediário aos filmes preparados com os reagentes separados. Propriedade hidrofílica dos nanofilme ( $AC_{est} < 90^\circ$ ) podem ser observadas na **Figura 32b**. Nela uma gota de água espalha de forma homogênea na superfície funcionalizada com o nanofilme. A hidrofílicidade do nanofilme também mostrou propriedades únicas ao coletar gotas de solução aquosa apenas imergindo o eletrodo em solução. Por fim, a espessura do nanofilme foi analisada por AFM, e os resultados apresentados na **Figura 32c**, mostram que com o aumento do tempo de deposição o filme se torna mais espesso, o que está de acordo com outros trabalhos reportados na literatura (LEE et al., 2007), e indicam que alterando o tempo de codeposição é possível controlar a molhabilidade da superfície, já que essa propriedade depende da espessura do filme fino.

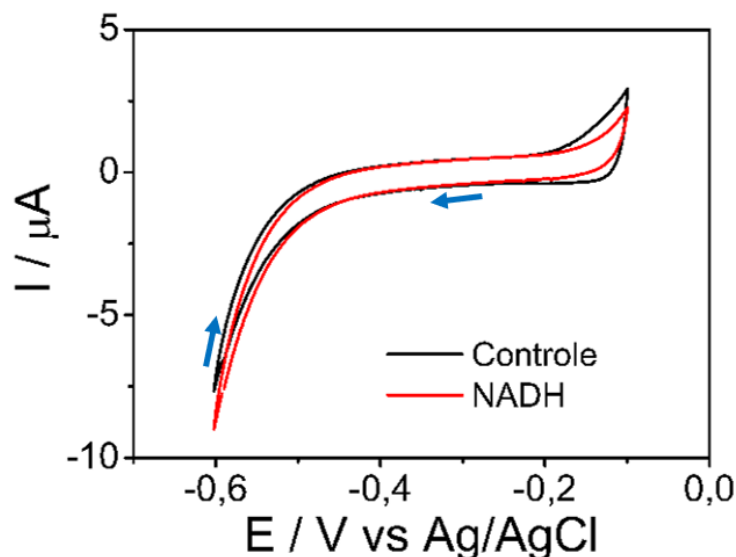
As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo de papel pirolisado modificado com o nanofilme de PDA/AM foram estudadas utilizando-se de voltametria cíclica e cronoamperometria, para isso foi selecionado um tempo de codeposição de 15 min. A **Figura 33a** mostra os voltamogramas na ausência e presença de NADH.

**Figura 33.** (a) Voltamograma cíclico obtido na ausência (linha preta) e na presença de NADH (linha cinza) em diferentes concentrações (velocidade  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ). (b) Cronoamperogramas para concentrações de NADH entre 0,1 e 2,0 mM com potencial fixo em  $-150 \text{ mV}$ . (c) Gráfico de  $\Delta I$  vs. concentração de NADH. O experimento controle foi realizado em solução tampão  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  ( $0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ).



Na voltametria do branco, representada pelo voltamograma controle na **Figura 33a** é possível observar os picos de oxidação e redução em aproximadamente  $-0,40$  e  $-0,30 \text{ V}$ , respectivamente, que podem ser atribuídos ao par redox do AM. Quando é feita a voltametria em solução com NADH a corrente anódica aumenta em função da concentração do analito. É importante mencionar que os nanofilmes preparados usando apenas PDA não contribuem para as propriedades eletrocatalíticas observadas no voltamograma (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013), como pode ser observado na **Figura 34**. Nos voltamogramas não há presença dos picos de oxidação nem de redução, bem como não há alterações na corrente quando é adicionado NADH.

**Figura 34.** Voltamograma do eletrodo modificado apenas com PDA obtido em solução controle e na presença de  $1 \text{ mM}$  de NADH. A solução controle é composta pelo tampão fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$   $0,1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7,4$ ) e as velocidades de varredura foram de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



Após a obtenção dos voltamogramas na **Figura 33a** foi selecionado o potencial de -150 mV para realização da cronoamperometria. Nessa técnica foi aplicado o potencial por 15 s e medida a corrente de resposta, e com o intuito de aguardar a estabilização do sistema foi repetido o processo 5 vezes com intervalos de 5 s, de forma que na **Figura 33b** é apresentado o 5º cronoamperograma. Além disso, foi medida a corrente em função do tempo para diferentes concentrações de NADH, **Figura 33b**.

A variação de corrente ( $\Delta I$ ) foi plotada em função da concentração de NADH, e pode-se observar uma relação linear da corrente em função da concentração, com um fator de correlação de 0,997, **Figura 33c**. A partir da curva analítica pode-se obter a sensibilidade do dispositivo para detecção do NADH cujo valor encontrado foi de  $0,58 \pm 0,02 \mu\text{A mM}^{-1}$ , além do limite de detecção de  $65 \pm 6 \mu\text{M}$  e o limite de quantificação de  $216,19 \mu\text{M}$ , que não são os melhores comparado a trabalhos reportados na literatura, em que alguns valores são apresentados na **Tabela 8**.

**Tabela 8.** Comparativo dos dispositivos reportados na literatura.

Configuração do eletrodo	Faixa linear de detecção ( $\mu\text{M}$ )	Limite de detecção ( $\mu\text{M}$ )	Sensibilidade ( $\mu\text{A mM}^{-1}$ )	Potencial de detecção (mV)	Referência
WE rígido: Au nanoporoso	3 – 350	*	11	- 150	(MIE et al., 2019)
**GCE: modificado com GO	10 – 100	0,36	$1,47 \pm 0,09$	+ 250	(BÁEZ et al., 2019)
**Au/ERGO/PB	1 – 100	0,23	*	+ 850	(ERYIĞIT et al., 2019)
**GCE/(ILC-CNTs)/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5 – 700	0,034	10,2	+ 225	(ATTA et al., 2017)
Papel pirolisado e PDA/AM	100 – 2000	$65 \pm 6$	$0,58 \pm 0,02$	-150	Este trabalho

\* O valor não foi mencionado.

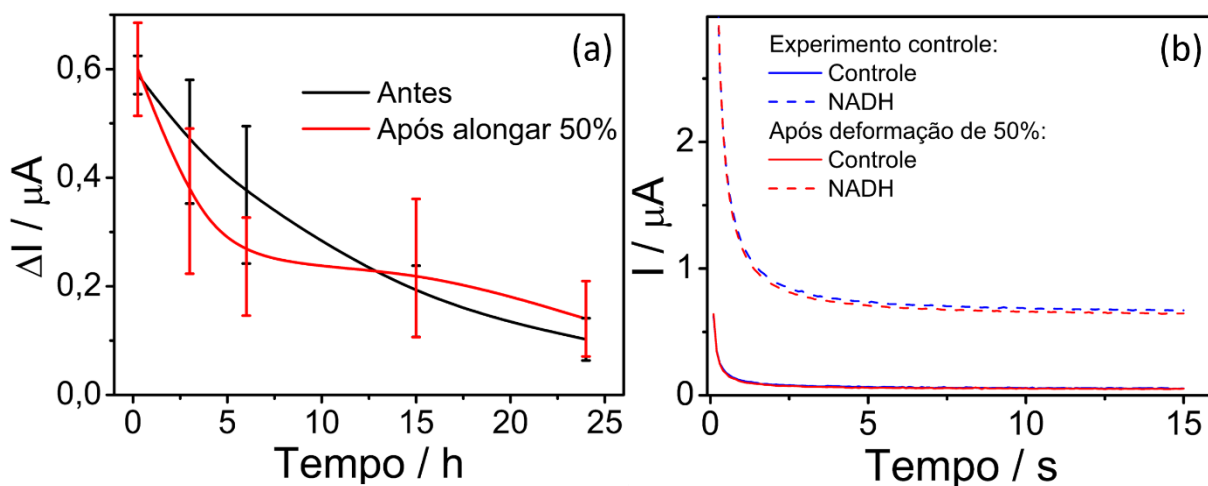
\*\* GCE: eletrodo de carbono vítreo; GO: óxido de grafeno; ERGO: óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; PB: Azul da Prússia; ILC: cristais iônicos líquidos;

Como pode ser observado **Tabela 8** o sensor aqui desenvolvido não apresenta os melhores parâmetros de detecção. Contudo é a primeira vez que é reportado um dispositivo alongável para detecção dessa biomolécula, e abre possibilidades de otimização para futuras aplicações como sensor para análises em fluidos fisiológicos, como mencionado acima. E para tais aplicações é fundamental um excelente desempenho mecânico do dispositivo para aplicação como sensor vestível.

Em relação à seletividade buscou-se otimizar o potencial de detecção. Para isso, foi utilizado o azul de Meldola que tem potenciais redox mais baixo, assim foi realizada a cronoamperometria em -150 mV vs Ag/AgCl, que tem como objetivo eliminar a influência de interferentes como ácido úrico, ácido ascórbico, dopamina, já que a oxidação desses compostos ocorre em potenciais mais positivos (MIE et al., 2019). Com o intuito de otimizar o dispositivo no futuro serão otimizadas as questões de limite de detecção e estudos aprofundados dos interferentes.

Desta forma, com o intuito de avaliar as propriedades eletrocatalíticas e investigar a estabilidade do nanofilme foram realizados testes mecânicos, como mostrado esquematicamente na **Figura 4**, em que a superfície foi funcionalizada com codeposição de 15 min. As correntes eletrocatalíticas foram medidas antes e após deformação de 50% do dispositivo na presença e ausência de NADH 1 mM. Os resultados são apresentados na **Figura 35**.

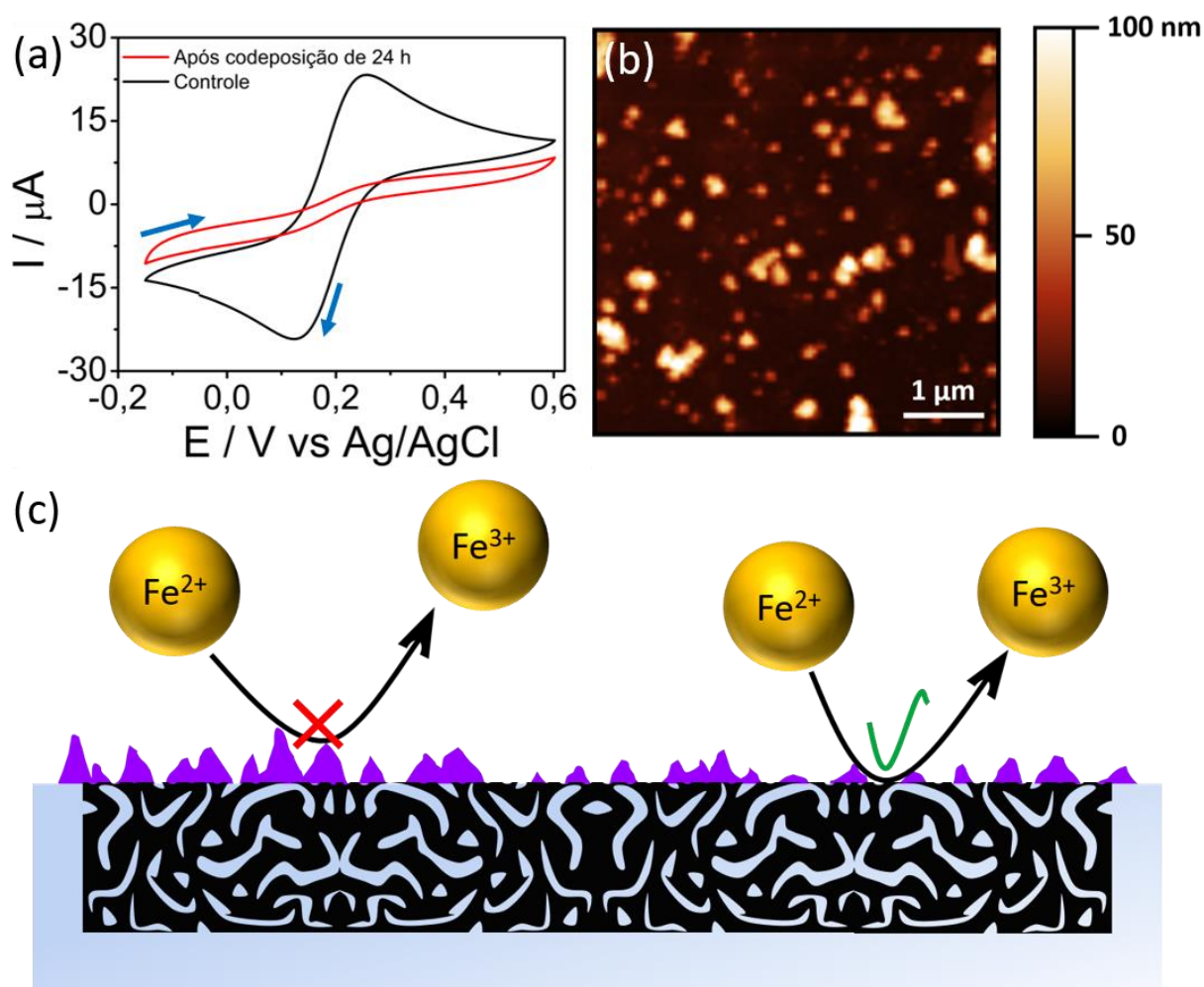
**Figura 35.** (a) Variação de  $\Delta I$  em função do tempo de codeposição de PDA/AM do eletrodo antes (linha preta) e após deformação de 50% (linha vermelha). (b) Cronoamperograma correspondente do controle (linha azul) e em solução com NADH 1 mM (linha azul pontilhada) antes e após deformação de 50%, com controle (linha vermelha) e NADH 1 mM (linha vermelha pontilhada). O tempo de codeposição para essa amostra foi de 15 min.



Como pode ser observado na **Figura 35a**, a corrente eletrocatalítica diminui em função do aumento do tempo de codeposição e a corrente obtida após a deformação mecânica do dispositivo tem a mesma tendência. E pode também ser observado que as medidas antes e após a deformação se sobrepõe, indicando a reversibilidade do dispositivo após o experimento mesmo funcionalizado. Na **Figura 35b** são apresentadas curvas do experimento realizado na ausência e presença de NADH, com testes antes e após deformação de 50%. É importante mencionar que é uma curva representativa do processo que teve uma variância de 20%.

A diminuição da corrente com o tempo de codeposição ocorre, pois, a espessura do nanofilme aumenta, e conseqüentemente a área ativa do eletrodo diminui. Com o intuito de verificar a influência do nanofilme foi obtido um voltamograma após 24 horas de codeposição. O voltamograma é apresentado na **Figura 36a**.

**Figura 36.** (a) Voltamogramas obtidos para uma amostra sem o nanofilme de PDA/AM e após codeposição de 24 h. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 5 mM  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  em KCl 0.5 M, com velocidade de varredura de  $30 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Imagem obtida por AFM do nanofilme em uma placa de vidro, após codeposição de 24 h. (c) Esquema dos processos que ocorrem na interface do dispositivo funcionalizado.



Como pode ser observado na **Figura 36a** após o processo de codeposição a corrente do voltamograma diminui consideravelmente, comparada com o dispositivo antes da funcionalização, porém a resposta não é totalmente suprimida. Isso ocorre, pois, o eletrodo não é completamente coberto pelo nanofilme após longos períodos de funcionalização (24 h), e foi observado por AFM que eles são heterogêneos, **Figura 36b**. Essa característica do filme é essencial para aumentar a molhabilidade e ao mesmo tempo permitir a transferência de elétrons na superfície

do eletrodo, representado esquematicamente na **Figura 36c**. Os nanofilmes de PDA/AM aqui reportados apresentaram excelentes propriedades cooperativas. Enquanto o mediador redox é responsável pelas propriedades eletrocatalíticas em baixos potenciais, a polidopamina converte a superfície hidrofóbica em hidrofílica.

## 5. CONCLUSÕES

Como conclusão, foi desenvolvido um novo método de fabricação de um dispositivo eletroquímico em que o papel pirolisado foi integrado em uma matriz polimérica de PDMS. Esta abordagem é inspirada em duas propriedades notáveis encontradas em árvores, que são a adesão e as reações redox eficientes. De maneira inspirada o retardo do fluxo capilar do elastômero através da estrutura porosa do papel permitiu fabricar um dispositivo de alto desempenho, com separação de picos de potencial da ordem de 100 ( $\pm 2$ ) mV para uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Nesse sistema as fibras pirolisadas ficaram aderidas ao elastômero para garantir estabilidade mecânica e parte delas ficou exposta na superfície para possibilitar reações redox. O dispositivo obtido nesse processo apresentou ainda excelentes propriedades mecânicas, que foram avaliadas pela sobreposição dos voltamogramas cíclicos antes e após o teste mecânico, de forma que ele pode ser flexionado, dobrado, torcido e até mesmo alongado em até 75% do seu tamanho inicial sem comprometer a performance eletroquímica. Em comparação com trabalhos da literatura, em que foram avaliados os parâmetros eletroquímicos, obteve-se um dispositivo com um dos melhores desempenhos já reportados.

Além disso, de forma a contornar as propriedades hidrofóbicas dos dispositivos baseados em papel pirolisado e PDMS, foi demonstrado pela primeira vez a formação de um nanofilme cooperativo que trouxe duas propriedades essenciais para o dispositivo, atividade eletrocatalítica e hidroflicidade da área de trabalho. O nanofilme foi preparado utilizando azul de Meldola e polidopamina em um processo de codeposição. O nanofilme demonstrou atividade eletrocatalítica para detecção de NADH em baixos potenciais (-150 mV), que é um potencial que evita influência de interferentes. Os parâmetros analíticos obtidos foram uma sensibilidade de 0,58 ( $\pm 0,02$ )  $\mu\text{A mM}^{-1}$ , limite de detecção de 65 ( $\pm 6$ )  $\mu\text{M}$  e limite de quantificação de 216,19  $\mu\text{M}$ . Notavelmente, a molhabilidade da superfície pode ser ajustada de hidrofóbica para hidroflica, atingindo ângulos de contato de 76 ( $\pm 3$ ) ° para tempos de codeposição de 24 h, de forma que foi variada a espessura dos nanofilmes ao alterar o tempo de codeposição. Além disso, os nanofilmes mostraram propriedades únicas para dispositivos alongáveis, já que são mecanicamente estáveis após os testes de deformação de até 50% do tamanho inicial, nesse teste foram avaliadas a reposta eletroquímica antes e após a deformação dos dispositivos. Foi ainda possível realizar a auto coleta de amostras aquosas devido à natureza hidroflica do nanofilme.

## REFERÊNCIAS

- ABELLÁN-LLOBREGAT, A. et al. A stretchable and screen-printed electrochemical sensor for glucose determination in human perspiration. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 91, p. 885–891, maio 2017.
- AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, dez. 2014.
- ARAUJO, P. T. et al. In Situ Atomic Force Microscopy Tip-Induced Deformations and Raman Spectroscopy Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 12, n. 8, p. 4110–4116, 8 ago. 2012.
- ATTA, N. F. et al. A new strategy for NADH sensing using ionic liquid crystals-carbon nanotubes/nano-magnetite composite platform. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 251, p. 65–73, nov. 2017.
- BÁEZ, D. F. et al. *In situ* Electroreduction of Graphene Oxide: Increased Sensitivity for the Determination of NADH. **Electroanalysis**, v. 31, n. 3, p. 461–467, mar. 2019.
- BAI, Y. et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 7, p. 589–595, jul. 2018.
- BALL, V. et al. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 366–372, nov. 2012.
- BANDODKAR, A. J. et al. All-Printed Stretchable Electrochemical Devices. **Advanced Materials**, v. 27, n. 19, p. 3060–3065, maio 2015.
- BANDODKAR, A. J. et al. Highly Stretchable Fully-Printed CNT-Based Electrochemical Sensors and Biofuel Cells: Combining Intrinsic and Design-Induced Stretchability. **Nano Letters**, v. 16, n. 1, p. 721–727, 13 jan. 2016.
- BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications**. 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.

- BRITO DE MORAIS, V. et al. Wearable binary cooperative polypyrrole nanofilms for chemical mapping on skin. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 10, p. 5227–5233, 2019.
- CATE, D. M. et al. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 19–41, 6 jan. 2015.
- CHANG, C.-C. et al. A New Lower Limit for the Ultimate Breaking Strain of Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5095–5100, 28 set. 2010.
- CHARKOUDIAN, L. K.; FRANZ, K. J. Fe(III)-Coordination Properties of Neuromelanin Components: 5,6-Dihydroxyindole and 5,6-Dihydroxyindole-2-carboxylic Acid. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 9, p. 3657–3664, maio 2006.
- CHO, S. Y. et al. Carbonization of a stable  $\beta$ -sheet-rich silk protein into a pseudographitic pyroprotein. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, dez. 2015.
- CHYAN, Y. et al. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food. **ACS Nano**, v. 12, n. 3, p. 2176–2183, 27 mar. 2018.
- DE ARAUJO, W. R. et al. Single-Step Reagentless Laser Scribing Fabrication of Electrochemical Paper-Based Analytical Devices. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 47, p. 15309–15313, 20 nov. 2017.
- DURAN, G. M. et al. Synthesis of CuNP-modified carbon electrodes obtained by pyrolysis of paper. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 626–633, maio 2016.
- EIGLER, S.; DOTZER, C.; HIRSCH, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3666–3673, ago. 2012.
- ERYIĞIT, M. et al. Electrochemical Fabrication of Prussian Blue Nanocube-decorated Electroreduced Graphene Oxide for Amperometric Sensing of NADH. **Electroanalysis**, v. 31, n. 5, p. 905–912, maio 2019.
- FANG, X. et al. High-performance wearable strain sensors based on fragmented carbonized melamine sponges for human motion detection. **Nanoscale**, v. 9, n. 45, p. 17948–17956, 2017.

FENG, L. et al. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114–4119, abr. 2008.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 15 maio 2000.

FRANK, O. et al. Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, set. 2011.

GHORBANI, M. M.; TAHERIAN, R. Methods of Measuring Electrical Properties of Material. In: **Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 365–394.

GIULIANI, J. G. et al. Development and characterization of carbon based electrodes from pyrolyzed paper for biosensing applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 8–15, mar. 2016.

GONG, M. M.; SINTON, D. Turning the Page: Advancing Paper-Based Microfluidics for Broad Diagnostic Application. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, p. 8447–8480, 28 jun. 2017.

HUANG, L.; JIAO, S.; LI, M. Determination of uric acid in human urine by eliminating ascorbic acid interference on copper(II)-polydopamine immobilized electrode surface. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 233–239, mar. 2014.

JIN, Z.-H. et al. Conductive Polymer-Coated Carbon Nanotubes To Construct Stretchable and Transparent Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 2032–2038, 7 fev. 2017.

KIM, I. H. et al. Mussel-Inspired Defect Engineering of Graphene Liquid Crystalline Fibers for Synergistic Enhancement of Mechanical Strength and Electrical Conductivity. **Advanced Materials**, v. 30, n. 40, p. 1803267, out. 2018.

KLOSTERMAN, L.; RILEY, J. K.; BETTINGER, C. J. Control of Heterogeneous Nucleation and Growth Kinetics of Dopamine-Melanin by Altering Substrate Chemistry. **Langmuir**, v. 31, n. 11, p. 3451–3458, 24 mar. 2015.

- LEE, D. et al. Coffee-Driven Green Activation of Cellulose and Its Use for All-Paper Flexible Supercapacitors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 22568–22577, 12 jul. 2017.
- LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007.
- LI, Y. et al. Highly Flexible Strain Sensor from Tissue Paper for Wearable Electronics. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 8, p. 4288–4295, ago. 2016a.
- LI, Y. et al. Highly Flexible Strain Sensor from Tissue Paper for Wearable Electronics. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 8, p. 4288–4295, ago. 2016b.
- LIU, H. et al. Paper: A promising material for human-friendly functional wearable electronics. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 112, p. 1–22, fev. 2017a.
- LIU, M. et al. Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification and biomedical applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 38, p. 16819–16840, 2016a.
- LIU, Y.; AI, K.; LU, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 9, p. 5057–5115, 14 maio 2014.
- LIU, Y.-L. et al. Stretchable Electrochemical Sensor for Real-Time Monitoring of Cells and Tissues. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 14, p. 4537–4541, 24 mar. 2016b.
- LIU, Y.-L. et al. Stretchable Electrochemical Sensor for Real-Time Monitoring of Cells and Tissues. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 14, p. 4537–4541, 24 mar. 2016c.
- LIU, Y.-L. et al. A Stretchable Electrochemical Sensor for Inducing and Monitoring Cell Mechanotransduction in Real Time. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 32, p. 9454–9458, 1 ago. 2017b.
- LIU, Z. et al. High-Adhesion Stretchable Electrodes Based on Nanopile Interlocking. **Advanced Materials**, v. 29, n. 2, p. 1603382, jan. 2017c.

- LOPEZ, L. et al. Electrochemistry on Stretchable Nanocomposite Electrodes: Dependence on Strain. **ACS Nano**, v. 12, n. 9, p. 9223–9232, 25 set. 2018.
- LUTZ, B. et al. Dissolvable fluidic time delays for programming multi-step assays in instrument-free paper diagnostics. **Lab on a Chip**, v. 13, n. 14, p. 2840, 2013.
- MA, D. L. et al. A silk fabric derived carbon fibre net for transparent capacitive touch pads and all-solid supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 39, p. 20608–20614, 2017.
- MIE, Y. et al. Anodized gold surface enables mediator-free and low-overpotential electrochemical oxidation of NADH: A facile method for the development of an NAD<sup>+</sup>-dependent enzyme biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 288, p. 512–518, jun. 2019.
- MISHRA, R. K. et al. Wearable Flexible and Stretchable Glove Biosensor for On-Site Detection of Organophosphorus Chemical Threats. **ACS Sensors**, v. 2, n. 4, p. 553–561, 28 abr. 2017.
- NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1965.
- OH, S. Y. et al. Skin-Attachable, Stretchable Electrochemical Sweat Sensor for Glucose and pH Detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 16, p. 13729–13740, 25 abr. 2018.
- PARIS, O.; ZOLLFRANK, C.; ZICKLER, G. A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 53–66, 2005.
- PATANKAR, N. A. Hysteresis with Regard to Cassie and Wenzel States on Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, v. 26, n. 10, p. 7498–7503, 18 maio 2010.
- PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007.
- PUJARI, S. P. et al. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 25, p. 6322–6356, 16 jun. 2014.

- ROGERS, J. A.; SOMEYA, T.; HUANG, Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. **Science**, v. 327, n. 5973, p. 1603–1607, 2010.
- RYU, J. H.; MESSERSMITH, P. B.; LEE, H. Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 7523–7540, 7 mar. 2018.
- SANTHIAGO, M. et al. Direct Drawing Method of Graphite onto Paper for High-Performance Flexible Electrochemical Sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11959–11966, 5 abr. 2017a.
- SANTHIAGO, M. et al. Flexible and Foldable Fully-Printed Carbon Black Conductive Nanostructures on Paper for High-Performance Electronic, Electrochemical, and Wearable Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 28, p. 24365–24372, 19 jul. 2017b.
- SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. 3rd ed ed. [Piscataway, NJ] : Hoboken, N.J: IEEE Press ; Wiley, 2006.
- SEILER, S. et al. Effect of friction on oxidative graphite intercalation and high-quality graphene formation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, dez. 2018.
- SILVA, L. A. J. et al. Use of pyrolyzed paper as disposable substrates for voltammetric determination of trace metals. **Talanta**, v. 165, p. 33–38, abr. 2017.
- WANG, C. et al. Carbonized Silk Fabric for Ultrastretchable, Highly Sensitive, and Wearable Strain Sensors. **Advanced Materials**, v. 28, n. 31, p. 6640–6648, ago. 2016.
- WANG, C. et al. Intrinsically Stretchable and Conductive Textile by a Scalable Process for Elastic Wearable Electronics. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 15, p. 13331–13338, 19 abr. 2017a.
- WANG, C. et al. Advanced Carbon for Flexible and Wearable Electronics. **Advanced Materials**, 2018a.
- WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 3. ed ed. Hoboken, NJ: Wiley-VCH, 2006.
- WANG, Q. et al. Carbonized Silk Nanofiber Membrane for Transparent and Sensitive Electronic Skin. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 9, p. 1605657, mar. 2017b.

WANG, Y.-W. et al. Stretchable and Photocatalytically Renewable Electrochemical Sensor Based on Sandwich Nanonetworks for Real-Time Monitoring of Cells. **Analytical Chemistry**, 30 abr. 2018b.

WU, F. et al. Gluing Carbon Black and Sulfur at Nanoscale: A Polydopamine-Based “Nano-Binder” for Double-Shelled Sulfur Cathodes. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 3, p. 1601591, fev. 2017.

XU, L.; CHENG, L. Graphite Oxide under High Pressure: A Raman Spectroscopic Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–5, 2013.

YE, T.-N. et al. Converting waste paper to multifunctional graphene-decorated carbon paper: from trash to treasure. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 26, p. 13926–13932, 2015.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). . **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 51p. 3–34.

ZANGMEISTER, R. A.; MORRIS, T. A.; TARLOV, M. J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. **Langmuir**, v. 29, n. 27, p. 8619–8628, 9 jul. 2013.

ZHAI, Q.; CHENG, W. Soft and stretchable electrochemical biosensors. **Materials Today Nano**, v. 7, p. 100041, ago. 2019.

ZHANG, C. et al.  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 9, p. 3106–3109, 24 fev. 2016.