



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA



LABORATÓRIO DE FILMES POLIMÉRICOS E NANOTECNOLOGIA

Luiz Fernando Gabriel Luz

**DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL CONDUTIVO BASEADO EM FLOCOS DE
GRAFITE E POLIESTIRENO COM APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Uberlândia

2020

Luiz Fernando Gabriel Luz

**DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL CONDUTIVO BASEADO EM FLOCOS
DE GRAFITE E POLIESTIRENO COM APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do Título de Mestre em Química.

Áreas de Concentração: Ciência dos Materiais; Química do Estado Sólido; Eletroquímica Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. João Marcos Madurro

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Graci Brito Madurro

UBERLÂNDIA

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

| | |
|--------------|--|
| L979 2020 | <p>Luz, Luiz Fernando Gabriel, 1994- Desenvolvimento de um material condutivo baseado em flocos de grafite e poliestireno com aplicação eletroquímica [recurso eletrônico] / Luiz Fernando Gabriel Luz. - 2020.</p> <p>Orientador: João Marcos Madurro. Coorientadora: Ana Graci Brito Madurro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.314 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Madurro, João Marcos ,1961-, (Orient.). II. Madurro, Ana Graci Brito,1967-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p> |
|--------------|--|

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | | | |
|------------------------------------|--|-----------------|--------|-----------------------|---------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Química | | | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado Acadêmico, 313, PPGQUI | | | | |
| Data: | vinte e oito de fevereiro de de dois mil e vinte | Hora de início: | 9:00 h | Hora de encerramento: | 11:35 h |
| Matrícula do Discente: | 11812QMI010 | | | | |
| Nome do Discente: | Luiz Fernando Gabriel Luz | | | | |
| Título do Trabalho: | Desenvolvimento de um material condutivo baseado em flocos de grafite e poliestireno com aplicação eletroquímica | | | | |
| Área de concentração: | Química | | | | |
| Linha de pesquisa: | Eletroquímica Aplicada | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Desenvolvimento de biossensores para detecção de doenças | | | | |

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones , Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Luís Antônio da Silva, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro; Adamo Ferreira Gomes do Monte, da Universidade Federal de Uberlândia e João Marcos Madurro orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. João Marcos Madurro, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **João Marcos Madurro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/03/2020, às 17:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adamo Ferreira Gomes do Monte, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/03/2020, às 10:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luís Antônio da Silva, Usuário Externo**, em 02/03/2020, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1893454** e o código CRC **CB63EBC1**.

Agradecimentos

Agradeço à minha mãe Maria Cristina e minhas irmãs Rejaine, Rutyele e Lucilaine pois sempre foram minha base de tranquilidade nos momentos que fiquei aflito. E que sem o empenho de cada uma, hoje não seria possível a realização dessa conquista.

Agradeço ao meu namorado Ednando por ter acreditado que eu era capaz e não ter medido esforços para que chegasse até aqui.

A todos os membros do LAFIP que se mostraram imensamente importantes em toda a minha trajetória, seja profissional ou pessoal Anna Clara, Ariadne, Dayanne, Jéssica, José Manuel, Mônica, Pedro Guedes, Rafaela, Bárbara, Eduardo, Francisca, Gabriel, Giovani, Malú, Nathalia, Paula e também ao João Afonso e Rafael que entre pequenas conversas fizeram com que muitas idéias fizessem parte desse trabalho.

Aos professores João Marcos e Ana Graci, que acreditaram que eu poderia contribuir com o crescimento do laboratório e acreditaram em todo esse trabalho do início até agora, me acrescentando conhecimentos intelectuais e profissionais.

Aos técnicos Magayver e Roni que não fizeram questão de prestar ajuda no fosse necessário durante esses dois anos, e especialmente ao técnico Edvando que sempre deixou tudo preparado e ofereceu suporte durante o estágio na disciplina de Orgânica Experimental I. A secretária Mayta pelos vários serviços prestados, incluindo a paciência que teve em muitos momentos em que precisei.

Aos amigos que tenho desde a graduação Marcos Vinícius e Allyson que participaram da minha trajetória até agora também, oferecendo suporte em todos os momentos e também por me apresentarem a Roberta que é uma pessoa que se fez sempre presente e importante em todos os momentos.

Aos membros da banca pelo aceite e participação e por todas contribuições que venham a melhorar este trabalho.

À CAPES, FAPEMIG e CNPQ pelo fomento à pesquisa.

Resumo

Nos processos eletroquímicos existem diferentes tipos de materiais e técnicas que podem ser utilizados para a realização de experimentos. Basicamente a principal característica para a esses materiais é a condutividade elétrica. Devido a essa propriedade estar presente nos metais, estes apresentam destaque, uma vez que a possibilidade de realizar modificações ou apenas utilizar o elétron como reagente já torna possível o uso das técnicas eletroquímicas. O conhecimento e domínio dos diversos tipos de materiais e técnicas leva a produção de novos sensores, que podem ser padronizados visando sua reprodutibilidade. Devido ao sistema ser de fácil utilização, os sensores tem se tornado uma ferramenta útil, sendo a sensibilidade e seletividade características essenciais para os mesmos. Diante do exposto, este trabalho visou utilizar poliestireno, que é um polímero não condutor, porém de baixo custo, como aglutinante para folhas de grafite, que é um material com propriedades condutivas. Essa mistura foi testada em várias proporções, tendo como principais resultados materiais eletródicos na forma de disco, contendo 80 ou 85% de folhas de grafite. Foi realizado polimento mecânico na superfície deste material e, em seguida, polimento eletroquímico por voltametria cíclica em ácido sulfúrico, visando homogeneização da superfície e retirada de impurezas. Testes de evaporação do solvente foram efetuados visando decréscimo de resistência elétrica do material, utilizando-se uma sonda aniônica de ferrocianeto/ferricianeto de potássio para avaliação da transferência eletrônica e estudos de reversibilidade, os quais demonstraram resultados satisfatórios. As caracterizações morfológicas do material foram feitas através de MEV, TGA e DSC. Após estes estudos, o material eletródico foi utilizado para incorporação de uma sonda de DNA e detecção do alvo complementar, visando sua aplicabilidade como bioeletrodo, sendo observado diferenciação representativa entre os sinais eletroquímicos de sonda e alvo.

Palavras chave: eletrodo, polímero, poliestireno, flocos de carbono, sensores.

ABSTRACT

In electrochemical processes there are different types of materials and techniques that can be used to carry out experiments. Basically, the main resource for these materials is electrical conductivity. Consider this property to be present in metals, these highlights, since it is possible to make changes or just use the electron as a reagent already makes it possible to use electrochemical techniques. The knowledge and mastery of different types of materials and techniques leads to the production of new sensors, which can be standardized using their reproducibility. Accept the user-friendly system, the sensors are made a useful tool, with sensitivity and the selection of characteristics essential for them. In view of the above, this work uses polystyrene, which is a non-conductive polymer, but low cost, as a binder for graphite sheets, which is a material with conductive properties. This mixture was tested in various proportions, with the main results being electronic materials in the form of discs, containing 80 or 85% graphite sheets. Mechanical polishing was carried out on the surface of this material and then electrochemical polished by cyclic voltammetry in sulfuric acid, using the homogenization of the surface and the removal of impurities. Evaporation tests of the solvent were carried out with a reduction in the electrical resistance of the material, using an anionic potassium ferri/ferrocyanide probe to evaluate the electronic transfer and reversibility studies, which demonstrated satisfactory results. As morphological characterizations of the material were made through SEM, TGA and DSC. After these studies, the electronic material was used for the incorporation of a DNA probe and the detection of a complementary target, applying its applicability as a bioelectrode, being observed the representative difference between the electrochemical signals of probe and target.

Keywords: electrode, polymer, polystyrene, carbon flakes, sensors.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. ESTRUTURAS DE ALGUNS CARBONÁCEOS (ESQUEMA DA REDUÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO PARA ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO). | 14 |
| FIGURA 2. PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO | 16 |
| FIGURA 3. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO GERAL DE UM SISTEMA DE BIOSSENSOR. | 18 |
| FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA COMPOSTA POR 3 ELETRODOS. | 20 |
| FIGURA 5. EXEMPLO DE VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO PAR REDOX FERROCIANETO/FERRICIANETO. | 21 |
| FIGURA 6. SINAIS ELÉTRICOS PARA VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL | 22 |
| FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA..... | 23 |
| FIGURA 8. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM EQUIPAMENTO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA..... | 24 |
| FIGURA 9. ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO GENÉRICO PARA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC). A) DTA; B) DSC COM COMPENSAÇÃO DE POTÊNCIA. | 25 |
| FIGURA 10. CURVA GENÉRICA PARA UM TERMOGRAMA DE DSC..... | 25 |
| FIGURA 11. PREPARO DO COMPÓSITO DE GRAFITE EM FLOCOS E POLIESTIRENO. | 29 |
| FIGURA 12. MOLDE DE SILICONE ME FORMATO DE PARALELOGRAMO. | 30 |
| FIGURA 13. MOLDE DE SILICONE UTILIZADO PARA FAZER OS ELETRODOS DE GRAFITE | 31 |
| FIGURA 14. ELETRODO COMPOSTO POR 85% DE GRAFITE EM FLOCOS E 15% DE POLIESTIRENO, NO MODELO DE PARALELOGRAMO..... | 32 |
| FIGURA 15. COMPÓSITO FEITO COM 15% POLIESTIRENO E 85% COM FOLHAS DE CARBONO. MATERIAL SECO E DESENFORMADO. | 32 |
| FIGURA 16. ELETRODO DE REFERÊNCIA DE Ag/AgCl CONFECCIONADO COM UMA PONTEIRA DE MICROPIPETA. | 33 |
| FIGURA 17. GRÁFICO DE ESTABILIDADE TÉRMICA PARA ELETRODOS EM FORMATO DE PARALELOGRAMO, PARA TEMPERATURAS DE 50 °C, 100 °C E 150 °C, COM COMPOSIÇÃO DE 20% DO POLIESTIRENO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS. | 37 |
| FIGURA 18. VOLTAMETRIAS CÍCLICAS EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL L ⁻¹ DOS ELETRODOS EM FORMA DE PARALELOGRAMO, PRODUZIDOS COM 20% DE POLIESTIRENO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS, APÓS POLIMENTO MECÂNICO EM LIXAS D'ÁGUA E TRATAMENTO ELETROQUÍMICO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA (4 VARREDURAS ENTRE -0,3 V e +1,4 V) EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL L ⁻¹ | 40 |
| FIGURA 19. ÚLTIMO CICLO VOLTAMÉTRICO DE ELETRODOS (1:4 DE POLIESTIRENO:GRAFITE EM FLOCOS EM KCl (0,1 MOL L ⁻¹), EM SOLUÇÃO CONTENDO K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (5,0 MMOL L ⁻¹) E KCl (0,1 MOL L ⁻¹), 50 MVs ⁻¹ | 41 |
| FIGURA 20. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ (0,5 MOL. L ⁻¹) DOS ELETRODOS EM FORMA DE DISCO, COM COMPOSIÇÃO 15% DE POLIESTIRENO E 85% FOLHAS DE CARBONO, APÓS TRATAMENTO ELETROQUÍMICO, 50 MV.s ⁻¹ | 43 |
| FIGURA 21. ÚLTIMO CICLO VOLTAMÉTRICO DE ELETRODOS NA FORMA DE DISCO (COMPOSIÇÃO 15% DE POLIESTIRENO E 85% GRAFITE EM FLOCOS) SOLUÇÃO DE KCl (0,1 MOL L ⁻¹) CONTENDO K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (5,0 MMOL L ⁻¹), 50 MVs ⁻¹ | 44 |
| FIGURA 22. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄ (0,5 MOL. L ⁻¹) DOS ELETRODOS EM FORMA DE DISCO, COM COMPOSIÇÃO 20% DE POLIESTIRENO E 80% GRAFITE EM FLOCOS, APÓS TRATAMENTO ELETROQUÍMICO, 50 MV.s ⁻¹ | 45 |
| FIGURA 23. ÚLTIMO CICLO VOLTAMÉTRICO DE ELETRODOS NA FORMA DE DISCO (COMPOSIÇÃO 20% DE POLIESTIRENO E 80% GRAFITE EM FLOCOS) EM SOLUÇÃO DE KCl (0,1 MOL L ⁻¹) CONTENDO K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (5,0 MMOL L ⁻¹), 50 MVs ⁻¹ | 46 |
| FIGURA 24. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODO NA FORMA DE DISCO (COMPOSIÇÃO 15% DE POLIESTIRENO E 85% DE GRAFITE EM FLOCOS) EM SOLUÇÃO DE KCl (0,1 MOL L ⁻¹) CONTENDO K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (5,0 MMOL L ⁻¹), EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA DE POTENCIAL (DE 1 MV.s ⁻¹ ATÉ 250 MV.s ⁻¹)..... | 48 |
| FIGURA 25. DEPENDÊNCIA LINEAR DAS CORRENTES DE PICOS ANÓDICO E CATÓDICO DA Sonda REDOX K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DA VARREDURA DO POTENCIAL. | 49 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 26. VOLTAMOGRAMAS DE PULSO DIFERENCIAL DO ELETRODO-POLI(3-HBA) EM SOLUÇÃO DE $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, AMPLITUDE 50 mV) | 50 |
| FIGURA 27. HISTOGRAMA DE INTENSIDADE PARA OS VALORES DE CORRENTE DE Sonda E ALVO. | 51 |
| FIGURA 28. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MATERIAL COM COMPOSIÇÃO 15% DE POLIESTIRENO E 85% DE GRAFITE EM FLOCOS. MAGNITUDES DE (A) 100, (B) 500, (C) 1.000, (D) 5.000, (E) 10.000 E (F) 20.000 VEZES. | 52 |
| FIGURA 29. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA O MATERIAL COM COMPOSIÇÃO 20% DE POLIESTIRENO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS. MAGNITUDES DE (A) 100, (B) 500, (C) 1.000, (D) 5.000, (E) 10.000 E (F) 20.000 VEZES. | 54 |
| FIGURA 30. CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DE POLIESTIRENO. TAXA DE AQUECIMENTO $10^\circ \text{C}/\text{MINUTOS}$ DE 25° À 900° EM ATMOSFERA INERTE. | 56 |
| FIGURA 31. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO MATERIAL DE COMPOSIÇÃO 15% DE POLÍMERO EM A E 20% POLÍMERO EM B. TAXA DE AQUECIMENTO DE $10^\circ \text{C}/\text{MINUTO}$ DE 25°C À 900°C EM ATMOSFERA INERTE. MATERIAL EM FORMA DE DISCO. | 57 |
| FIGURA 32. CURVAS DE DSC DE PRIMEIRA E SEGUNDA VARREDURA PARA O POLIESTIRENO P.A COM TAXA DE AQUECIMENTO $10^\circ \text{C}/\text{MINUTO}$ DE -90°C À 350°C COM ATMOSFERA INERTE. | 58 |
| FIGURA 33. CURVAS DE DSC DO MATERIAL CONDUTIVO DE COMPOSIÇÃO 15% DE POLÍMERO EM A E 20% POLÍMERO EM B. TAXA DE AQUECIMENTO DE $10^\circ \text{C}/\text{MINUTO}$ DE -90°C À 350°C EM ATMOSFERA INERTE. | 59 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| TABELA 1. ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA OS VALORES DE RESISTÊNCIA DA FRENTE DO MATERIAL. | 38 |
| TABELA 2. ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA OS VALORES DE RESISTÊNCIA DO VERSO DO MATERIAL. | 39 |
| TABELA 3. VALORES DE IPA E IPC OBTIDOS PARA OS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO 20% POLIESTIRENO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS EM FORMATO DE PARALELOGRAMO. | 41 |
| TABELA 4. VALORES DE EPA E EPC OBTIDOS PARA A COMPOSIÇÃO 20% POLIESTIRENO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS EM FORMATO DE PARALELOGRAMO. | 42 |
| TABELA 5. VALORES DE IPA E IPC OBTIDOS PARA A COMPOSIÇÃO 15% DE POLÍMERO E 85% DE GRAFITE EM FLOCOS EM FORMATO DE DISCO. | 44 |
| TABELA 6. VALORES DE EPA E EPC OBTIDOS PARA A COMPOSIÇÃO 15% DE POLIESTIRENO E 85% DE GRAFITE EM FLOCOS, PARA OS ELETRODOS EM FORMATO DE DISCO. | 45 |
| TABELA 7. VALORES DE IPA E IPC OBTIDOS PARA OS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO 20% DE POLÍMERO E 80% DE GRAFITE EM FLOCOS EM FORMATO DE DISCO. | 46 |
| TABELA 8. VALORES DE EPA E EPC OBTIDOS PARA A COMPOSIÇÃO DE 20% DE POLIESTIRENO E 80% GRAFITE EM FLOCOS. MOLDE DE DISCO. | 47 |
| TABELA 9. VALORES DE IPA E IPC OBTIDOS EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA, RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE QUE SÃO USADOS NOS PARÂMETROS DE REVERSIBILIDADE. | 48 |

Lista de abreviaturas

DNA - ácido desoxirribonucleico

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DTG – Termogravimetria derivada

E – Potencial elétrico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

I – Corrente

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

NTCs – Nanotubos de carbono

OG – Óxido de grafeno

OGr – Óxido de grafeno reduzido

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

VC – Voltametria Cíclica

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução..... | 12 |
| 1.1 Materiais eletródicos..... | 12 |
| 1.2 Materiais poliméricos condutivos | 13 |
| 1.3 Sensores eletroquímicos | 15 |
| 1.3.1 Tipos de transdutores..... | 17 |
| 1.4 Sensores eletroquímicos utilizados para detecções biológicas..... | 18 |
| 1.5 Técnicas eletroquímicas | 19 |
| 1.5.1 Voltametria Cíclica..... | 20 |
| 1.5.2 Voltametria de pulso diferencial | 21 |
| 1.6 Técnicas de caracterização..... | 22 |
| 1.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 22 |
| 1.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 23 |
| 1.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 24 |
| 2. Objetivos Gerais | 26 |
| 2.1 Objetivos específicos..... | 26 |
| 3. Procedimento Experimental | 27 |
| 3.1 Reagentes e soluções | 27 |
| 3.2 Técnicas de caracterização..... | 28 |
| 3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 28 |
| 3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 28 |
| 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 28 |
| 3.4 Preparo do compósito | 29 |
| 3.5 Preparo do molde de silicone..... | 30 |
| 3.6 Preparo do eletrodo de trabalho | 31 |
| 3.7 Preparo do eletrodo de referência..... | 33 |
| 3.8 Preparo do eletrodo auxiliar..... | 33 |
| 3.9 Eletropolimerização de 3-HBA..... | 33 |
| 3.10. Detecção de sonda e alvo de DNA..... | 34 |
| 5. Resultados e discussão | 36 |
| 5.1 Efeito da quantidade de poliestireno e grafite em flocos. | 36 |
| 5.2 Efeito da temperatura na evaporação do solvente | 36 |
| 5.3 Condicionamento eletroquímico do material eletródico..... | 39 |
| 5.4 Estudos de reversibilidade | 47 |
| 5.5 Detecção sonda e alvo | 50 |
| 5.6 Caracterização morfológica do material | 51 |

| | |
|----------------------|----|
| 6. Conclusões..... | 60 |
| 7. Referências | 61 |

1. Introdução

1.1 Materiais eletródicos

A Eletroquímica é uma ciência que gera impacto na qualidade de vida dos seres humanos e no desenvolvimento econômico da sociedade em que vivemos. Os estudos de Eletroquímica lidam com reações espontâneas que são reações onde há geração de uma corrente elétrica, além de reações não espontâneas, que são reações em que uma corrente elétrica é aplicada de forma a forçar com que reações aconteçam¹, podendo essa energia ser armazenada em baterias, capacitores, etc². O avanço das descobertas na área, ampliou a contribuição no desenvolvimento de novas formas de geração de energia, com impacto direto em baterias, células solares, células a combustível, entre outras tecnologias, bem como conversão de energia, síntese e modificações de compostos químicos e desenvolvimento de novos métodos analíticos¹.

Há uma grande variedade de materiais que são utilizados em processos eletroquímicos^{1,2}, sendo suas características condutivas elétricas um dos fatores mais relevantes. Os metais apresentam destaque em sistemas que utilizam o elétron como reagente, visando modificações que ocorrem na superfície desses metais, sendo possível o controle destes processos via monitoramento do potencial elétrico aplicado, bem como da corrente ou carga elétrica¹.

O domínio dos materiais e técnicas de fabricação de eletrodos utilizados em processos eletroquímicos são importantes para obtenção de processos eletródicos que possam ser padronizados visando sua reprodutibilidade, isto é, um eletrodo deve obter o mesmo resultado em diferentes análises do mesmo analito.

Os sensores desempenham funções diversas que permeiam entre várias áreas de conhecimento, tais como a Química, utilizando eletrodos para detecções eletroquímicas, ou Bioquímica, para detecções específicas de biomoléculas, no caso de uso de biossensores, entre outras funções. Essas funções facilitam o desenvolvimento de tecnologias, que por sua vez, auxiliam o reconhecimento de um analito. Devido aos sistemas serem de fácil utilização, os sensores tem se tornado uma ferramenta útil. Para obtenção de sensores com bom desempenho é necessário foco contínuo no desenvolvimento de tecnologias para criação de novos materiais³.

Os materiais utilizados em sensores eletroquímicos podem ser classificados como:

- (1) Materiais para o eletrodo e matriz de suporte (metais: platina⁴, ouro^{5,6}, prata, aço inoxidável, etc; materiais à base de carbono: grafite, negro de fumo⁷, fibra de carbono⁸, folhas de carbono entre outros; novos materiais compósitos; polímeros orgânicos eletrocondutores^{9,10} ou sais);
- (2) Materiais com maior sensibilidade e seletividade, podendo estar associados a outros materiais de escala nanométrica como nanopartículas e nanotubos de carbono⁶.
- (3) Materiais de reconhecimento biológico de matriz não-biológica, agentes multifuncionais como glutaraldeído e diisocianato de hexametila, ou ainda polímeros não condutores⁶;
- (4) Elementos biológicos como enzimas, anticorpos, antígenos, sequências de DNA, entre outros¹¹.

A seletividade e sensibilidade são propriedades essenciais para os sensores, sendo que os nanomateriais como nanopartículas e nanotubos de carbono, entre outros, apresentam importância crescente para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos¹². Quando pensamos na utilização, pode ser citado o emprego das nanopartículas como traçadores de biomoléculas, podendo ser enfatizado que as nanopartículas se tornam uma melhor opção quando comparadas com marcadores enzimáticos, devido à grande variedade existente no mercado e chamando atenção para sua estabilidade. Em relação a utilização de nanomateriais, eles podem ser divididos em duas categorias: na construção do eletrodo, por meio de sua escala nanométrica, ou como marcadores para biomoléculas^{6,11}.

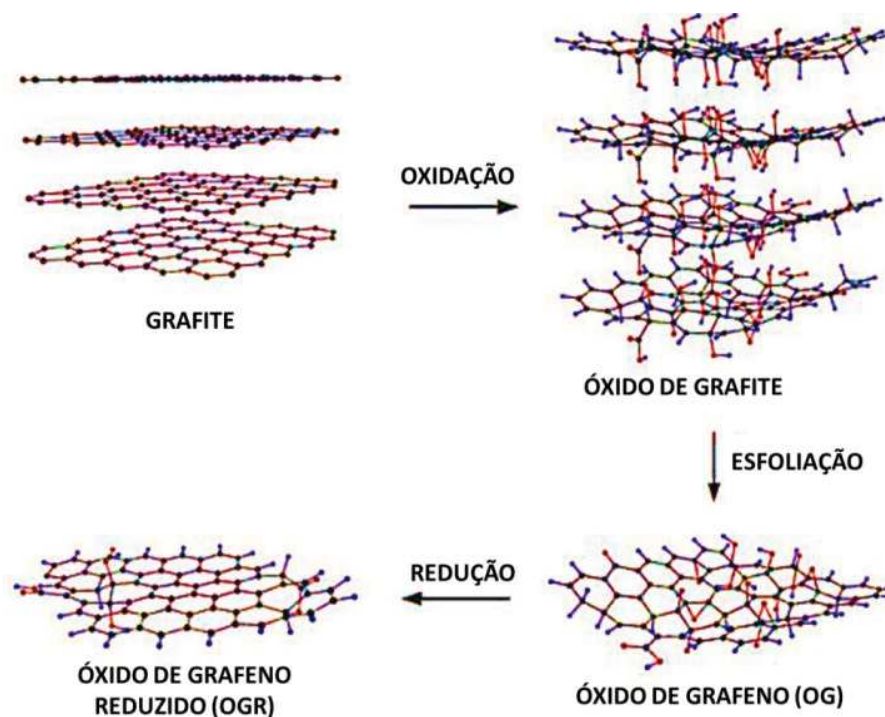
1.2 Materiais poliméricos condutivos

Materiais condutivos vêm ganhando destaque na indústria de materiais devido a facilidade de desenvolvimento e aplicabilidade. O emprego de polímeros condutores como poliacetileno, polipirrol e politiofeno¹³, bem como polímeros não condutores como resinas epóxi, poliuretano, associados a metais ou a outros materiais condutivos como grafite, possibilitam modificar as características desses materiais³, ampliando assim as possibilidades de uso. Podem ser citados como exemplos de aplicações destes

materiais em blindagem eletromagnética, dissipação de carga elétrica, biossensores^{9,14}, dispositivos emissores de campo, supercapacitores^{15,16}, entre outros.

Desde os anos 70 e 80 os polímeros tem demonstrado grande potencial para uso em biossensores, tanto pela facilidade de aplicação quanto pela utilização de materiais agregados como dopantes por reações redox e fotodopagem, entre outras, ou compósitos de matrizes com grafite e polímeros como silicone e resinas epóxi³. Visando a otimização de suas propriedades condutoras, podem ser citadas a inclusão de óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGr)¹⁷ e nanotubos de carbono (NTCs)^{10,12,17} dentre outros materiais carbonáceos^{9,10}. As estruturas de alguns materiais carbonáceos podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1. Estruturas de alguns carbonáceos (esquema da redução de óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido).



Fonte: adaptado¹⁸

Estes nanomateriais derivados do grafite atraem atenção pois possuem propriedades tais como estabilidade térmica, mecânica e elétrica, que possibilitam sua utilização em nanoeletrônicos, conversão e armazenamento de energia, catálise e sensores¹⁸.

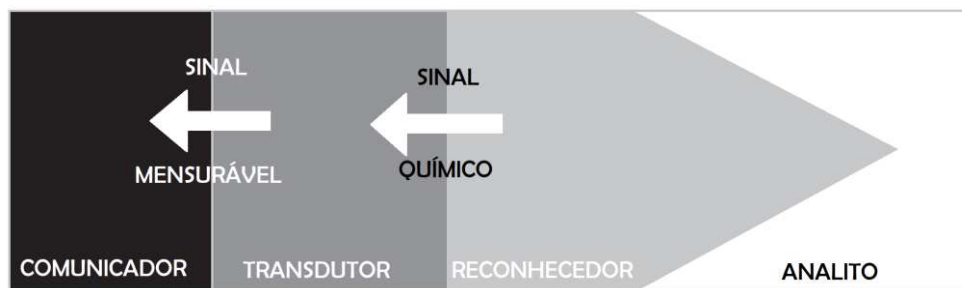
Além de serem flexíveis e apresentarem propriedades condutoras, é possível controlar a formação de polímeros, bem como sua espessura e morfologia, sendo possível sua formação tanto por via química como eletroquímica sobre superfícies onde podem apresentar aplicações. Para isso, técnicas para o controle de formação desses filmes são aplicadas e estudadas, como por exemplo a *polymer-grafting*¹⁵ (podendo ser traduzido para enxerto de polímero), que é obtido por técnicas químicas, fotoquímicas, plasma induzido, radioativas e com enxertos enzimáticos¹⁹.

Embora o primeiro polímero orgânico condutor tenha sido obtido na década de 70, neste caso a polianilina, era pressuposto que os polímeros teriam, em sua maioria, características isolantes ou semi-condutoras. Nesta mesma década foi descoberto um polímero inorgânico que exibia alta condutividade, o poli(nitreto de enxofre), que também é um material bastante explosivo, desencadeando a descoberta de novos polímeros condutores como o poliacetileno, sendo este o primeiro polímero condutor usado em escala mundial¹³.

1.3 Sensores eletroquímicos

A descrição da IUPAC para um sensor químico é “um dispositivo que transforma em um sinal analiticamente útil, reações químicas ou transformações físicas de substâncias, seja variando desde a concentração de um componente da amostra ou até mesmo da composição total⁶. Geralmente duas unidades básicas conectadas estão presentes nos sensores químicos, sendo uma delas formada pelo sistema de reconhecimento químico que é denominado receptor (parte reconhecedora do sistema), no caso de biossensores a parte reconhecedora está acoplada a uma molécula biológica, neste trabalho referenciado como sonda, o qual transforma as informações químicas advindas das reações que ocorrem no sistema em uma forma mensurável de energia e a outra unidade denominada de transdutor, a qual tem a capacidade de transformar a energia que transporta o produto em um sinal analítico útil⁶, como mostrado na Figura 2.

Figura 2. Principais componentes de um sensor eletroquímico



Fonte: Lowinsohn, D.; Bertotti, M.²⁰

Um sensor geralmente incorpora, além do receptor e do transdutor outros dois componentes principais: uma unidade de interação com o alvo e um processador de dados. Um fato curioso sobre o transdutor de um sensor eletroquímico é que ele também pode ser chamado de eletrodo, detector ou sensor, mas o termo que se mantém é transdutor, visando evitar possíveis confusões entre os termos²⁰. De acordo com o princípio de operação do transdutor, sensores químicos podem ser classificados em ópticos, eletroquímicos, elétricos, sensíveis à massa, magnéticos e sensores térmicos ou sensores baseados em outras propriedades físicas, como radioatividade. A parte do transdutor é responsável pela sensibilidade do dispositivo⁶.

Em um sensor químico, a parte reconhecedora pode ser baseada em diferentes tipos de estímulo, sendo eles: químico, físico ou bioquímico, onde ocorre um processo em que o analito interage com a superfície do eletrodo, gerando um sinal analítico, onde podem ser medidos, por exemplo, a variação de condutividade²¹, mudança de massa, absorvância, interação entre processos biológicos, etc. os quais são responsáveis pela geração de um sinal analítico, caracterizando, por exemplo, os sensores potenciométricos^{22,23}, imunossensores²⁴ e sensores enzimáticos²⁵, entre outros. Os processos bioquímicos caracterizam a categoria denominada de biossensores, que por sua vez são diferenciados de acordo com o elemento de reconhecimento biológico utilizado como receptor que são baseados em organelas, células, tecidos, anticorpos, enzimas⁶, sequências de DNA (ácido desoxirribonucleico), etc..

O receptor tem a função majoritária de fornecer a seletividade a um sensor para o analito de origem a ser medido. A maioria dos sensores químicos não possuem alto

grau de seletividade, uma vez que podem responder a diferentes tipos de analito, enquanto outros, por configuração de construção e *design*²⁰, são específicos para um determinado alvo²⁶.

As técnicas eletroquímicas compõem uma poderosa ferramenta para monitoramento das reações que ocorrem em escala macro e micro. Entre suas principais características, podem ser citadas a elevada sensibilidade das determinações, custo moderado e portabilidade, além da facilidade de manuseio pelo operador²⁰.

1.3.1 Tipos de transdutores

Os dispositivos ópticos utilizados como sensores ou biossensores transformam interações advindas do analito com a superfície do receptor em um fenômeno óptico. Dentro do perfil destes dispositivos podemos subdividi-los de acordo com suas propriedades ópticas aplicadas aos sensores, sendo elas: fluorescência, reflectância, absorvância, índice de refração, incluindo o efeito de ressonância plasmônica de superfície, o efeito optotérmico e dispersão da luz^{6,27}.

Dispositivos eletroquímicos em que a resposta da interação elétrica que ocorre entre o analito e o eletrodo são transformadas em um sinal elétrico explorável, podem ser divididos em sensores voltamétricos, potenciométricos ou coulométricos.

Outros dispositivos também podem ser incluídos nesta classificação, tais como os transistores de efeito de campo sensibilizado quimicamente, sensores potenciométricos de gás de eletrólito sólido, dispositivos elétricos baseados em medições, onde não ocorrem processos eletroquímicos, dispositivos sensíveis à massa e dispositivos magnéticos, entre outros^{5,6}.

Entre as diferentes classes de transdutores empregados em sensores e biossensores, os transdutores eletroquímicos são os mais utilizados pois, em comparação com outros transdutores, mostram ser superiores no quesito de rapidez de análise e sensibilidade, fatores que contribuem fortemente para sua disponibilidade no mercado e uso prático.

Além das classificações dos sensores, de acordo com o princípio de operação do receptor ou da parte do transdutor, eles também podem ser classificados com base no

analito: sensores de pH, de íons metálicos, de oxigênio ou outros gases, ou com base no modo de aplicação: para uso *in vivo*, para monitoramento de processos etc.

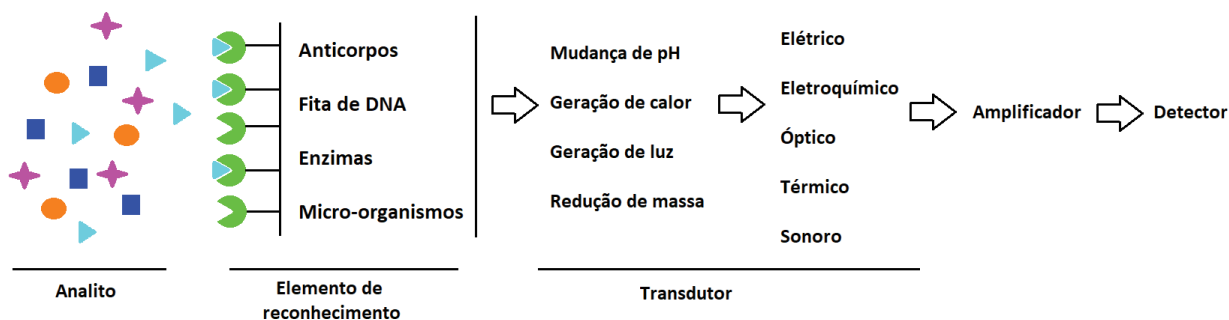
1.4 Sensores eletroquímicos utilizados para detecções biológicas

Todos os organismos vivos contêm sensores biológicos com funções semelhantes às dos dispositivos eletroquímicos. De um modo geral, um sensor, seja eletroquímico ou biológico, é um dispositivo que recebe e responde a um sinal quando ativado^{5,6,27}.

Os sensores biológicos geralmente são compostos por células de reconhecimento específico que respondem a estímulos como luz, movimento, temperatura, campo magnético, gravidade, umidade, vibração, pressão, campo elétrico, som e outros aspectos físicos do ambiente externo, aspectos físicos do ambiente interno (extensão, movimento do organismo), moléculas ambientais (toxinas, nutrientes, feromônios), meio metabólico interno (nível de glicose, nível de oxigênio, osmolaridade), moléculas de sinal (hormônios, neurotransmissores, citocinas), entre outras⁶.

Quando a resposta é obtida a partir de um sistema onde estão presentes organismos vivos, ou que o reconhecimento é feito por um receptor celular, a denominação receptor ou bioreceptor pode ser utilizada. Já a resposta de saída do sensor referente a mudança do estímulo realizado quando se refere a sensibilidade, é o mesmo tanto para sensores quanto biossensores. A Figura 3 representa a forma como pode ser estruturado um biossensor.

Figura 3. Esquema de funcionamento geral de um sistema de biossensor.



Fonte: autor.

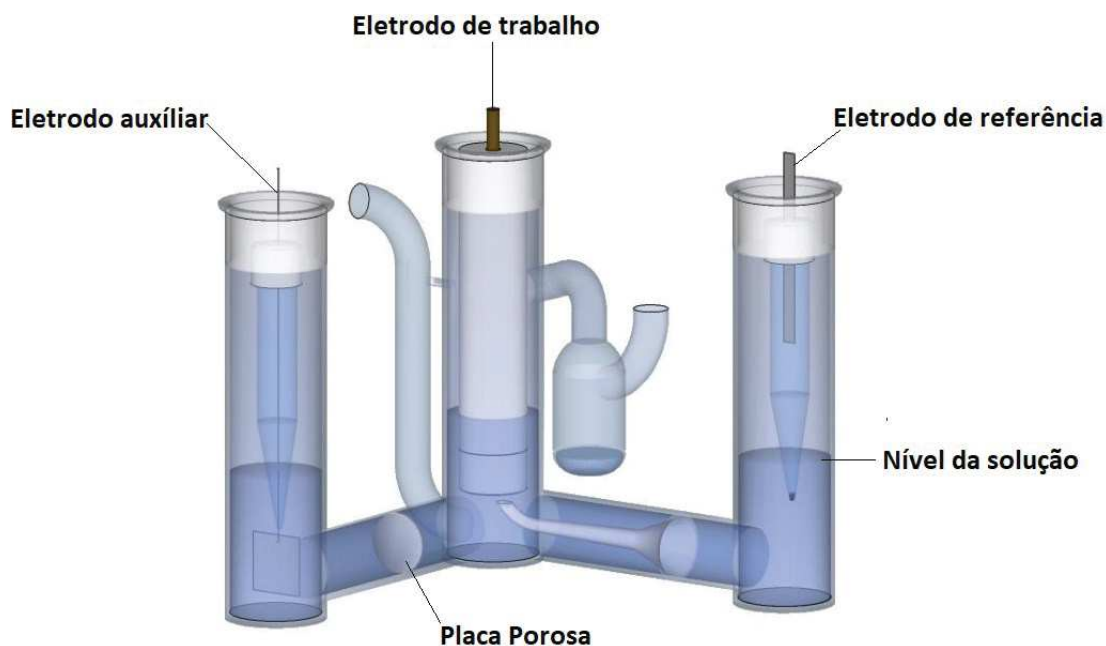
1.5 Técnicas eletroquímicas

Os métodos eletroanalíticos utilizam propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfacial de carga, entre outros) através da interação seja ela física ou química que ocorre na interface do sistema, devido a oxidação ou redução de espécies do meio. Esses sinais podem ser percebidos quando perturbações controladas são inseridas no sistema a ser analisado, como por exemplo uma diferença de potencial nos eletrodos que compõem a célula eletroquímica. O sinal que é proveniente dessa perturbação é chamado de sinal eletroanalítico e está relacionado com a espécie que está sendo analisada^{5,28}.

As técnicas eletroanalíticas oferecem um leque de aplicações que permitem analisar diferentes tipos de amostras, entre elas: amostras de controle ambiental, qualidade de produtos, análises biomédicas e amostras de processos industriais. Entre as vantagens obtidas em relação ao uso das técnicas eletroanalíticas, podem ser citadas: (i) seletividade e especificidade das determinações, uma vez que podem ser utilizados potenciais específicos para controle das reações de oxirredução do analito de interesse; (ii) seletividade decorrente do uso específico de material do eletrodo para controle do processo de oxirredução do analito; (iii) alta sensibilidade e baixos limites de detecção, resultantes de técnicas de pré-concentração que melhoram o sinal eletroanalítico^{5,11,26,28}.

Uma célula eletroquímica geralmente é constituída por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações de transferência eletrônica de interesse, o eletrodo de referência, para controle do potencial a ser aplicado no eletrodo de trabalho, além do eletrodo auxiliar, utilizado para fechamento do circuito elétrico com o eletrodo de trabalho e polarização para que ocorra as reações inversas as que ocorrem no eletrodo de trabalho. A Figura 4 representa a célula eletroquímica com três eletrodos.

Figura 4. Representação da célula eletroquímica composta por 3 eletrodos.



Fonte: Rodvalho²⁹

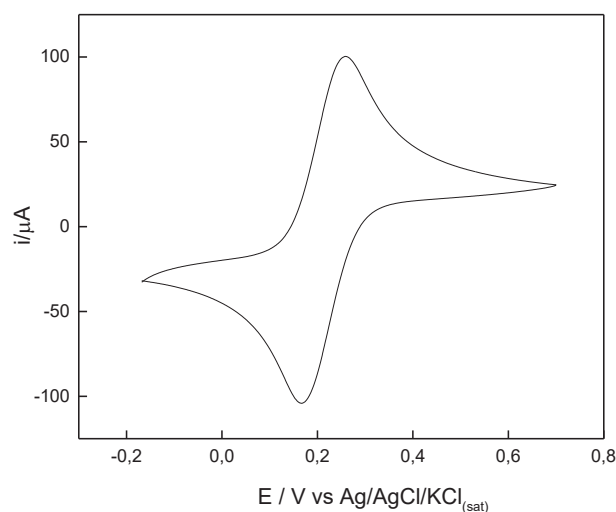
1.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais utilizadas para extrair dados qualitativos e/ou quantitativos acerca dos processos de oxirredução que ocorrem na superfície eletroativa onde ocorrem os processos eletroquímicos, além de obter resultados rápidos dos processos termodinâmicos que correm nos processos redox^{5,28}, das reações químicas acopladas a processos adsortivos e cinética de reações heterogêneas²⁸.

Na voltametria cíclica faz-se a aplicação de um potencial que varia, visando avaliação de processos eletroquímicos que possam estar ocorrendo na superfície do eletrodo de trabalho. Ao atingir o limite da faixa de potencial, o mesmo é invertido de forma que os processos obtidos neste seguimento geralmente correspondam aos processos eletroquímicos inversos, formando um ciclo de potencial, que pode ser repetido. É possível observar picos de corrente proporcionais a concentração do composto eletroativo nesta faixa de potencial^{5,28}, sendo que o intervalo de potencial de trabalho depende do material que é feito o eletrodo de trabalho^{5,30}. A Figura 5 mostra

um exemplo típico de voltamograma cíclico de um par redox bem conhecido (ferrocianeto/ferricianeto de potássio), com um pico de oxidação próximo ao potencial +0,3 V e um pico de redução próximo ao potencial +0,2 V. O formato do voltamograma, incluindo o potencial em que aparecem os picos de corrente anódica e catódica, bem como a área e altura desses picos, frequentemente são os alvos da interpretação dos experimentos.

Figura 5. Exemplo de voltamograma cíclico do par redox ferrocianeto/ferricianeto.



Fonte: autor.

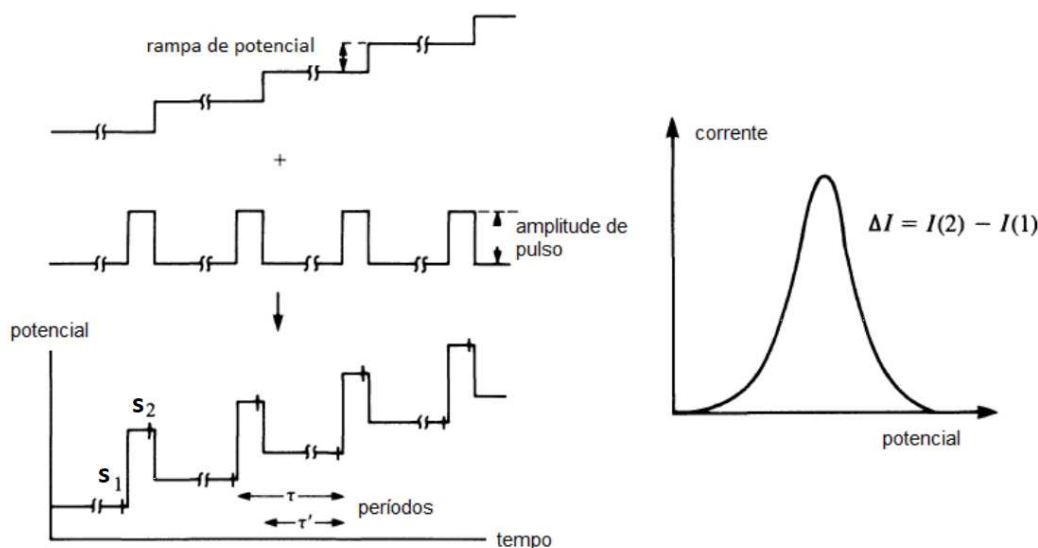
A VC tem sido muito utilizada em estudos de mecanismos de reações, de processos de adsorção e aplicações quantitativas³⁰.

1.5.2 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixados uns sobre os outros em ascensão em um potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho²⁸. Na região em que o potencial é aplicado ocorrem reações faradáicas e não faradáicas (ou processos capacitivos). A Figura 6 mostra essa combinação.

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2), obtendo-se um voltamograma em forma de pico resultante da diferença de corrente versus o potencial, a primeira corrente é subtraída da segunda pelo instrumento automaticamente. A área do pico no voltamograma é diretamente proporcional à concentração do analito.²⁸

Figura 6. Sinais elétricos para voltametria de pulso diferencial



Fonte: Pacheco²⁸

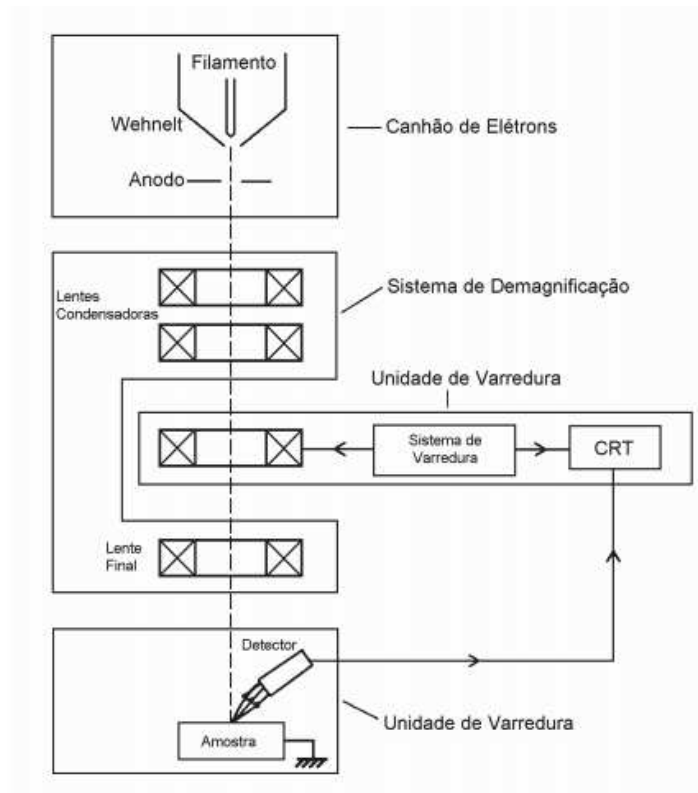
Essa técnica é mais sensível que a voltametria cíclica pela subtração da corrente faradáica da capacitiva e atinge limites de detecção de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.²⁸

1.6 Técnicas de caracterização

1.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura um canhão de feixe de elétrons jogados sobre a superfície analisada, promovem a ampliação de imagens com alta resolução e aparência tridimensional. Esse feixe de elétrons de pequeno diâmetro explora a superfície da amostra nos pontos selecionados, por linhas sucessivas e transmite o sinal ao detector. A resposta é realizada por meio da modulação do brilho de um tubo de raios catódicos que é ajustado com o feixe eletrônico. Geralmente esses feixes de elétrons são gerados a partir de tungstênio (W) aquecido, guiado por um sistema de bobinas, possibilitando a geração de um sinal de imagem, por produção de elétrons e fótons que são coletados e transformados em um sinal de vídeo³¹. A Figura 7 representa os componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 7. Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Maliska³¹

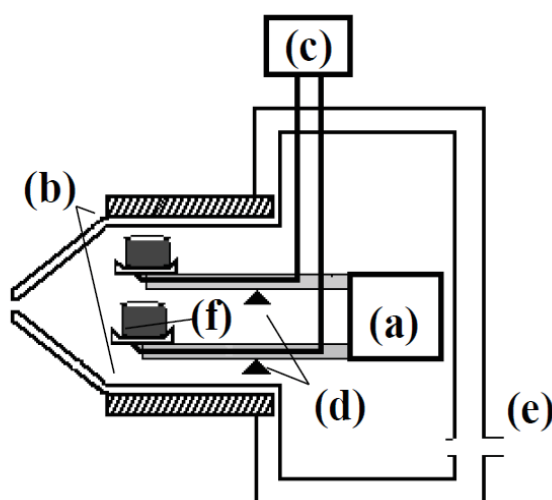
Conforme mostrado na Figura 7, o microscópio eletrônico de varredura é constituído basicamente por: uma coluna óptico-eletrônica, responsável pela geração do feixe de elétrons gerados pelo canhão eletrônico; um sistema de demagnificação, formado por um sistema de lentes que demagnifica a imagem para um tamanho final de 1 nm a 1 μm ao atingir a amostra; da unidade de varredura, que consiste de bobinas defletoras que comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra; da câmara de amostra, onde são inseridas as amostras, do sistema de detectores, os quais coletam os sinais emitidos e são acoplados ao sistema de visualização da imagem³¹.

1.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica (TGA, do inglês Thermal Gravimetric Analysis) permite a medição da mudança da massa de uma substância em função da temperatura, sendo esta última submetida a uma programação controlada. Um termograma é obtido como resposta, onde o percentual em massa em função da temperatura é disposto em forma de gráfico³².

O equipamento utilizado na análise TGA é constituído, basicamente, por uma microbalança, que permite medidas contínuas da massa da amostra (Figura 8a), um forno, que opera em faixa específica de temperatura (Figura 8b), programador de temperatura que controla a velocidade de variação de temperatura do forno (Figura 8c), termopares, constituídos de dois condutores elétricos, sendo um no ponto onde a temperatura é medida, e o outro a uma temperatura conhecida (Figura 8d), um sistema de fluxo de gás, que permite a leitura da medida em atmosferas específicas (Figura 8e) e um porta amostra (Figura 8F) .

Figura 8. Diagrama esquemático de um equipamento de análise termogravimétrica.



Fonte: Murasawa³³

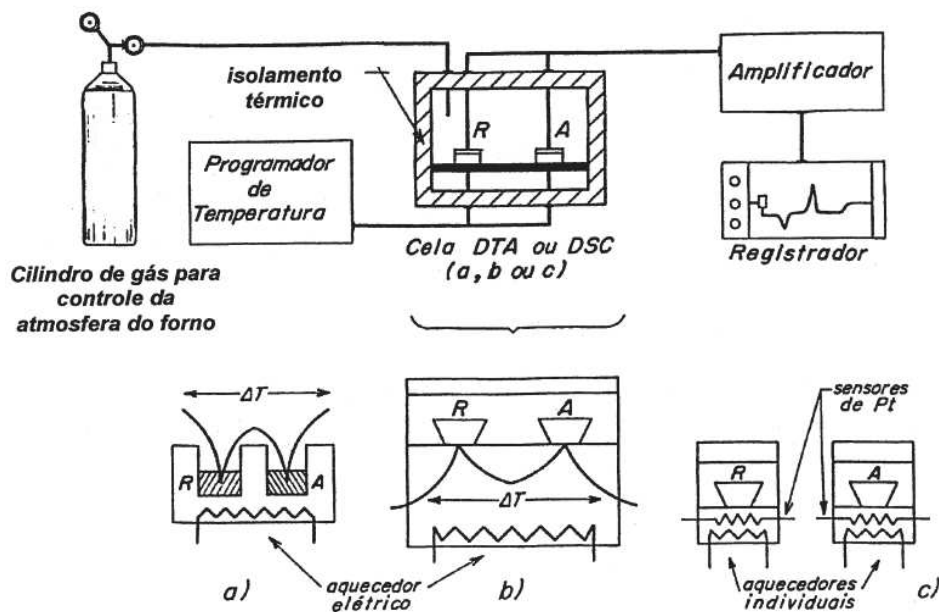
1.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês “Differential Scanning Calorimetry”), técnica na qual é observada uma variação de energia entre a amostra e referência, sendo que a variação de entalpia é medida por meio da diferença de entalpia da referência para a amostra em processos de aquecimento/resfriamento³⁴.

Existem diferentes tipos de arranjos que podem ser montados para o DSC, sendo mais o simples aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal, no caso do DSC para fluxo de calor. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor (ϕ) de estado estacionário, o sinal medido T (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos

fluxos de calor ($\Delta\phi$), entre a amostra, ϕ_A , e referência, ϕ_R . A Figura 9 representa o funcionamento de um DSC.

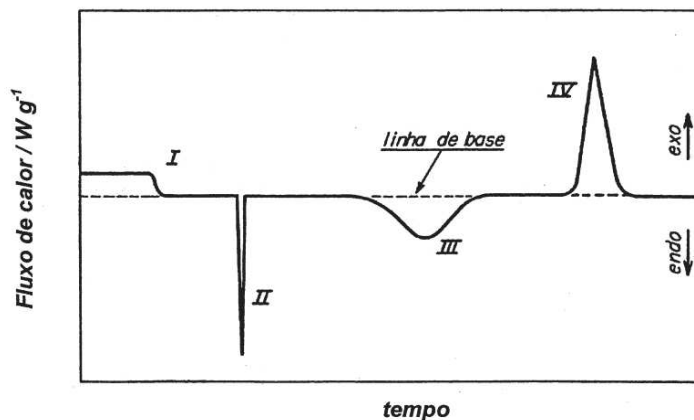
Figura 9. Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). a) DTA; b) DSC com compensação de potência. c) DSC com compensação de potência.



Fonte: Bernal³⁴.

Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica, em que o fluxo de calor é monitorado versus o tempo, está representada na Figura 10, onde os eventos que ocorrem no termograma são afetados pelas características do material analisado I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico, uma vez que os eventos térmicos podem ser diferentes de uma amostra para outra.

Figura 10. Curva genérica para um termograma de DSC.



Fonte: Bernal³⁴.

2. Objetivos Gerais

Preparação de um material condutor para superfície de eletrodo baseado em folhas de carbono e poliestireno.

2.1 Objetivos específicos

- Testar diferentes proporções de poliestireno e folhas de carbono para produção do material eletródico;
- Testar diferentes procedimentos de moldagem e secagem para obtenção da forma mais adequada do eletrodo;
- Avaliar a resposta eletroquímica do eletrodo;

3. Procedimento Experimental

Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se reagentes químicos de alta pureza analítica PA (pró-análise). A água para o preparo das soluções foi ultrapurificada em sistema Millipore Milli-Q, com uma condutância de 0,05 μS .

Antes da realização de cada experimento, as soluções foram previamente deaeradas com nitrogênio ultrapuro durante 25 minutos e todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$).

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se uma célula de três compartimentos com capacidade de 25 mL, acoplada em um potenciostato/galvanostato CH Instruments modelo 760C, sendo utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial.

3.1 Reagentes e soluções

Solução de ácido clorídrico ($0,1\text{ mol L}^{-1}$): Em um balão volumétrico de 100 mL contendo um pouco de água deionizada, foram adicionados 0,985 mL de HCl (37 %) e o volume foi completado com água deionizada.

Solução de ferro/ferricianeto de potássio ($5,00\text{ mmol L}^{-1}$ contendo $0,10\text{ mol L}^{-1}$ de KCl): Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 0,1646 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Fluka, 99 %); 0,2112 g de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, 99,5 %) e 0,7456 g de KCl (Neon, 99 %) e o volume foi completado com água deionizada.

Solução do monômero ácido 3-hidroxibenzoico (3HBA) ($2,5\text{ mmol L}^{-1}$): Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 0,0345 g de 3-HBA (Acros Organics, 99%) e o volume foi preenchido com uma solução de H_2SO_4 de concentração $0,5\text{ mol L}^{-1}$. O balão foi colocado no banho ultrassônico até completa dissolução do sólido.

Solução tampão fosfato ($0,10\text{ mol L}^{-1}$; pH 7,4): Em um balão volumétrico de 500 mL foram adicionados 5,48 g de Na_2HPO_4 (Neon, 99,0%) e 2,32 g de NaH_2PO_4 (Neon, 99,0 %) e o volume foi completado com água deionizada e autoclavada, ajustando-se o pH para o valor 7,4 com solução de NaOH $0,10\text{ mol L}^{-1}$.

Solução bloqueadora de albumina de soro bovina, BSA (0,50 %): foram adicionados 0,05 g de BSA (Sigma, $\geq 96,0$ %) em balão volumétrico de 10,0 mL e o volume foi completado com solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos foram realizados em um Calorímetro Exploratório Diferencial, modelo DSC25, da TA Instruments. Foram utilizados porta amostras padrão de alumínio com tampa, em que cerca de 3 mg do material foram aquecidos de -90 °C a $+300$ °C para registro de uma primeira varredura. Após a primeira varredura, o equipamento foi resfriado à temperatura de -90 °C por um sistema de resfriamento RCS120 e submetido a novo aquecimento de -90 a $+300$ °C para registro de uma segunda varredura. As amostras foram analisadas na taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em atmosfera de nitrogênio em fluxo de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR1301.13.0371.00).

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Análises Termogravimétricas foram realizadas em um Analisador Térmico, modelo TGA55, da TA Instruments. Em cada ensaio, cerca de 5 mg do material foram aquecidos em porta amostra de platina de $+25$ °C até $+900$ °C, na razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. As curvas de DTG (Termogravimetria Derivada, do inglês “Derivative Thermogravimetry”) foram obtidas a partir do tratamento gráfico de primeira derivada das curvas TGA em software de tratamento gráfico. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP, obtidos com recursos da FINEP/2010 e 2013 (INFR1301.13.0371.00).

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

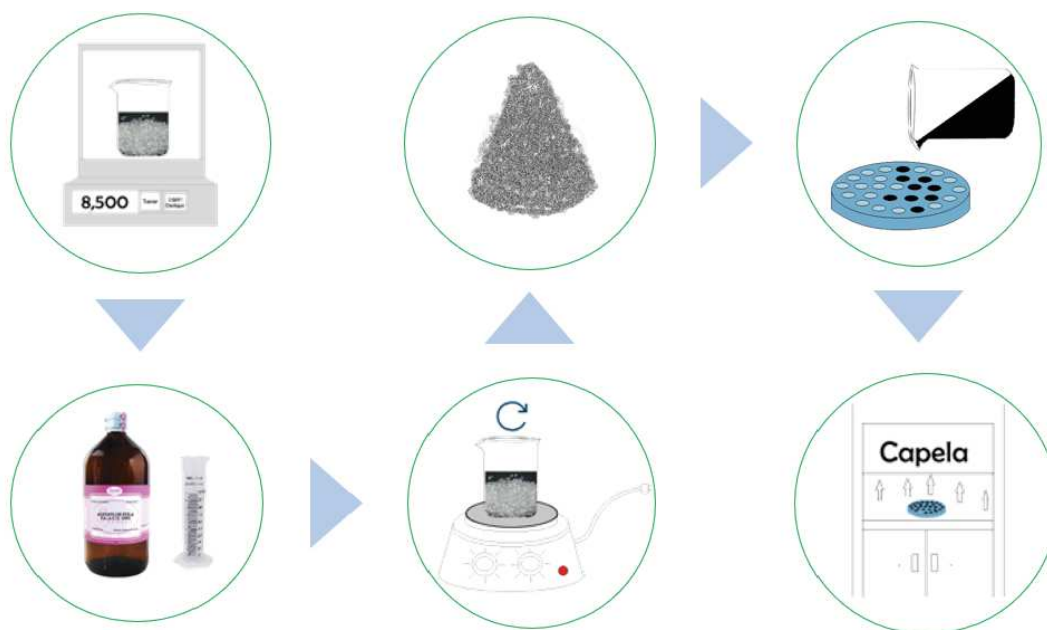
O filme foi metalizado com uma fina camada de ouro em uma Metalizadora para carbono e ouro modelo Quorum QR 150ES e analisadas quanto à superfície e secção transversal da membrana em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo VEGA3,

TESCAN, operando a 5 kV. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

3.4 Preparo do compósito

O compósito descrito nesse trabalho é baseado na dissolução de *pellets* de poliestireno P.A (Sigma Aldrich) em acetato de etila. Diferentes proporções de poliestireno foram testadas 70, 60, 50, 20 e 15% e duas proporções foram adotadas como satisfatórias para os experimentos eletroquímicos posteriores, sendo 15 e 20% de poliestireno. Para um exemplo geral, 1,5 g de poliestireno foram adicionados em um béquer de 100 mL contendo 20 mL de acetato de etila, volume esse suficiente para a completa dissolução do polímero, sendo utilizado um agitador magnético e uma placa de aquecimento magnética com temperatura ajustada em 75 °C para esta dissolução. O tempo necessário para completa dissolução variou de 30 a 50 minutos. Após a completa dissolução, o material encontra-se na forma de um gel. Em sequência, foram adicionados 8,5 g de grafite em flocos (Sigma Aldrich, grau de pureza 99,9%) no béquer contendo o poliestireno e homogeneizado com o auxílio de uma espátula. Em seguida, o material foi adicionado no molde de silicone, a Figura 11 representa o procedimento.

Figura 11. Preparo do compósito de grafite em flocos e poliestireno.



Fonte: autor.

3.5 Preparo do molde de silicone

O material condutivo proveniente do aglutinamento do poliestireno com folhas de grafite descrito neste trabalho pode ser moldado facilmente, de acordo com a forma desejada que se quer obter no final. Para tal, alguns modelos de moldes foram inicialmente preparados, visando avaliação acerca da resposta eletroquímica obtida, de acordo com a forma moldada do material a ser utilizada como eletrodo.

O molde utilizado para o formato paralelogramo foi um acrílico de 0,5 mm de espessura com medidas de 0,7x2,5 cm comprados da empresa Rap Acrílicos da cidade de Uberlândia. O preparo de secagem do silicone é feito através de um catalisador, que foi testado em proporções para garantir uma cura rápida e um material não muito duro, isto é, que tenha flexibilidade suficiente para que seja capaz de retirar o material condutivo após secagem, sem perda por quebra.

Foi utilizada uma placa de Petri para acomodar o silicone, e o acrílico foi colado no fundo da placa. Foi borrifado um *spray* lubrificante e, em seguida, foi adicionado o silicone, aguardando entre 4h a 24h para a completa cura. A Figura 12 representa o molde obtido.

Figura 12. Molde de silicone me formato de paralelogramo.



Fonte: autor.

Foi desenvolvido um projeto de molde de silicone que simula os discos de grafite que são utilizados no laboratório. Para a confecção deste molde, foram preenchidos com silicone, canudos (5 mm de diâmetro) utilizados para servir bebidas. Após a cura, esse cilindro de silicone foi cortado em pequenos círculos de aproximadamente 4 mm de espessura, que foram colados com cola branca no fundo da placa de Petri, lubrificados com spray de silicone e adicionado o silicone ainda líquido sobre a placa. O molde obtido é apresentado na Figura 13.

Figura 13. Molde de silicone utilizado para fazer os eletrodos de grafite



Fonte: o autor.

3.6 Preparo do eletrodo de trabalho

Após a preparação do material condutivo, ainda em estado amorfo, este foi adicionado de forma homogênea sobre o molde de silicone, até que o material ficasse completamente seco. A secagem foi feita dentro de uma capela em temperatura ambiente (25°C), procedimento que demora de 5 a 7h.

O molde dos eletrodos em formato de paralelogramo pode ser visto na Figura 14 e os eletrodos em formato de disco na Figura 15.

Figura 14. Eletrodo composto por 85% de grafite em flocos e 15% de poliestireno, no modelo de paralelogramo.



Fonte: o autor.

Figura 15. Compósito feito com 15% poliestireno e 85% com folhas de carbono. Material seco e desenformado.



Fonte: o autor.

No caso dos eletrodos em formato de paralelogramo, após a secagem do material, estes foram polidos com lixas d'água grossa (200, 400) e, em seguida, em lixa 1200, para obtenção de uma superfície mais lisa possível. Em seguida foi demarcado 1 cm da ponta do eletrodo, onde foi colocada uma faixa de adesivo vinílico que vedava o contato do corpo do eletrodo com a solução. Sendo assim, foi obtida uma forma com 0,7 cm x 1 cm x 0,3 cm (0.21 cm²). Este eletrodo foi conectado ao potenciostato por meio de uma garra metálica.

Os eletrodos em formato de disco preparados com o material condutor foram colados com cola de prata a uma superfície de latão que fica em um invólucro de teflon. O espaço entre o grafite o teflon foi preenchido com resina epóxi Araldite®. Após o período de secagem das duas etapas de colagem, foi efetuado o processo de polimento. Para tal, é necessário que se faça um polimento em lixas d'água grossa de granulação

200 e em seguida em lixa 1200, para remoção do excesso de Araldite® e para promover o polimento da superfície do eletrodo.

3.7 Preparo do eletrodo de referência

Uma placa de prata (0,2 mm x 5,0 cm x 2,0 mm) foi previamente polida com uma palha de aço e lavada com água deionizada em abundância. A eletrodeposição de AgCl na superfície do eletrodo de prata foi realizada em uma célula de um compartimento, contendo um eletrodo comercial de Ag/AgCl (como referência) e um eletrodo auxiliar de platina em 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹. Foi aplicado um potencial constante de +0,7 V (vs. Ag/AgCl) durante 2 minutos para a eletrodeposição de AgCl sobre a placa de prata.

Posteriormente, foi adicionado um pedaço de placa de bateria porosa na extremidade de uma ponteira azul, de capacidade de 1000 µL e a mesma foi preenchida com solução de KCl 3,0 mol L⁻¹. Em seguida, a placa de prata contendo AgCl eletrodepositado foi mergulhada dentro da ponteira, vedando a superfície com teflon, deixando apenas uma haste de prata de 5 mm para contato elétrico. O eletrodo confeccionado é mostrado na Figura 16.

Figura 16. Eletrodo de referência de Ag/AgCl confeccionado com uma ponteira de micropipeta.



Fonte: autor

3.8 Preparo do eletrodo auxiliar

Um fio de platina (0,3 mm x 35 cm) foi colocado dentro de uma ponteira azul (de pipeta automática, capacidade de 1000 µL) e, com o restante do fio que ficou fora da ponteira, foi feita uma espiral com diâmetro igual a 0,9 cm.

3.9 Eletropolimerização de 3-HBA

Após o polimento mecânico e eletroquímico, a superfície do eletrodo é preparada com um filme de ácido-3-hidroxibenzóico, em que o eletrodo é colocado na célula de 3 compartimentos, imerso em 25 mL de uma solução do monômero 3-HBA,

de concentração 2,5 mmol L⁻¹. Para produção do filme polimérico, foi utilizada voltametria cíclica por 10 ciclos de varredura na faixa de potencial de 0 V a +1,4 V vs. Ag/AgCl, 50 mV.s⁻¹. Após a formação do filme, os eletrodos modificados foram submetidos a uma limpeza com 4 ciclos de varredura de potencial apenas no eletrólito de suporte H₂SO₄ para retirada de monômeros residuais.

3.10. Detecção de sonda e alvo de DNA.

Para avaliar a utilização da plataforma como superfície condutora para desenvolvimento de bioeletrodos e/ou biossensores, testes iniciais de imobilização de sonda e alvo de DNA foram realizados. Todo o procedimento de polimento mecânico e eletroquímico foi feito de forma a deixar a superfície do eletrodo mais homogênea possível. Em seguida foi feita a modificação da superfície com filme de 3-HBA, seguido da imobilização.

Para a imobilização de sonda foi utilizado um oligonucleotídeo constituído de guanina e adenina [poli(GA), 5'-GGGGGGGAAAAAAAAA-3'], por adsorção e posteriormente detectado através da voltametria de pulso diferencial. Para isso foram gotejados 15 µL da solução de poli(GA) sobre os eletrodos de trabalho, esses eletrodos foram mantidos fechados a uma temperatura de 37 °C na estufa durante 20 minutos. Neste tempo, a sonda é adsorvida na superfície do eletrodo. Em seguida foi feita a lavagem para eliminar resíduos não adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa lavagem é feita em 50 mL de tampão fosfato de sódio (0,1 mol L⁻¹ pH = 7,4) por 3 vezes consecutivas.

Os eletrodos então foram secos com um jato de nitrogênio e submetidos a detecção na célula eletroquímica. A célula eletroquímica foi preenchida com 25 mL de solução contendo ferrocianeto/ferricianeto de potássio. A detecção foi feita por voltametria de pulso diferencial na faixa de potencial entre 0 V e +0,5 V vs. Ag/AgCl, 20 mV.s⁻¹, com amplitude de 50 mV.

Para detectar o alvo, todo o processo de imobilização da sonda foi realizado na superfície do eletrodo. Após a lavagem na solução de tampão fosfato de sódio e secagem da superfície do eletrodo com nitrogênio, foi efetuado bloqueio de superfície com a solução de BSA durante 1h para que o alvo seja orientado apenas pela simples

fita adsorvida no eletrodo, então é gotejado sobre a superfície do eletrodo o alvo contendo bases de citosina e tirosina [poli(CT) 5'-CCCCCCCCTTTTTTTT-3']. Em seguida é feita a lavagem para eliminar resíduos não adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa lavagem é feita em 50 mL de tampão fosfato de sódio (0,1 mol L⁻¹ pH = 7,4) por 3 vezes consecutivas. A detecção sonda-alvo é realizada por via análoga a detecção realizada apenas para a sonda.

5. Resultados e discussão

5.1 Efeito da quantidade de poliestireno e grafite em flocos.

A proporção de grafite em flocos e poliestireno foi testada em 30, 40, 50, 80 e 85% de grafite para 100% da mistura. Os valores de 30, 40 e 50% resultaram em resistências elevadas e, quando testados eletroquimicamente, apresentaram perfis voltamétricos deslocados e inclinados. Com o aumento da quantidade de flocos de grafite, o material aglutinante não conseguiu suprir as propriedades mecânicas desejadas para a mistura, formando um material quebradiço. A quantidade de 80 e 85% resultaram respostas próximas e assim, estas proporções de grafite em flocos foram utilizadas para os experimentos descritos neste trabalho, sendo complementado por 20 e 15% de poliestireno respectivamente.

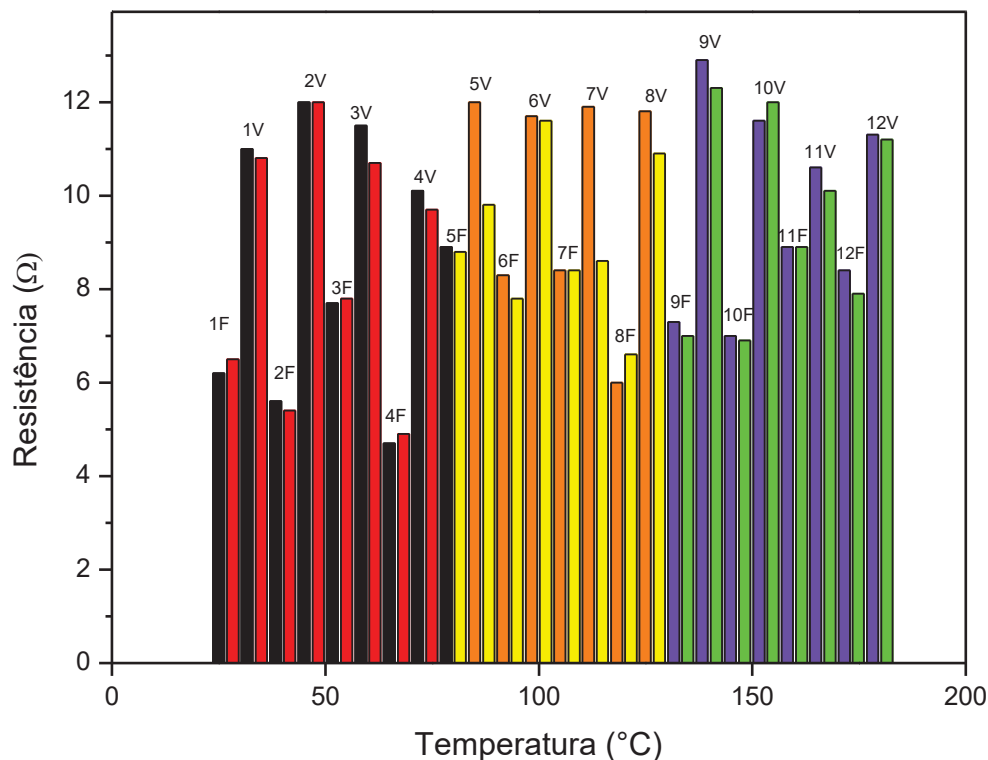
5.2 Efeito da temperatura na evaporação do solvente

Na preparação do material condutor, a evaporação do solvente (acetato de etila, P.E. 77,1 °C) apresenta papel relevante para homogeneização da superfície e avaliação da resistência elétrica, após secagem. Como, nas condições experimentais utilizadas, o procedimento de secagem do material dura cerca de 5 a 7h a temperatura ambiente, a evaporação do solvente foi testada, efetuando-se a secagem em estufa e variando-se a temperatura.

Para avaliação do efeito da temperatura na secagem e variação da resistência elétrica do material com a retirada do solvente, o material foi seco a temperatura ambiente por 1 a 2 horas, dentro da capela, sendo retirado do molde quando apresentou aspecto de estado sólido, porém ainda não completamente seco e colocado em seguida na estufa a 50 °C ou 100 °C ou 150 °C, durante 3 horas. Esse teste foi realizado em quatro eletrodos diferentes para cada temperatura.

A Figura 17 representa os testes realizados em cada temperatura, com eletrodos produzidos em molde de paralelogramo. A resistência elétrica foi medida para cada eletrodo, nas duas faces, onde a letra F representa a parte de baixo do eletrodo (parte que fica com a face em contato com o molde de silicone) e V representando o verso do eletrodo (parte que fica com a face em contato externo). Primeira e segunda barra de cada medida: antes e após tratamento térmico; respectivamente.

Figura 17. Gráfico de estabilidade térmica para eletrodos em formato de paralelogramo, para temperaturas de 50 °C, 100 °C e 150 °C, com composição de 20% do poliestireno e 80% de grafite em flocos.



Fonte: autor.

A Figura 17 mostra que os eletrodos apresentaram valores de resistência elétrica diferentes para as faces que ficaram para baixo ou para cima do molde, sempre com resistência menor para a face em contato com o molde de silicone, indicando que o material condutor apresentou um processo de sedimentação, aumentando sua concentração na parte de baixo, com conseqüente diminuição da resistência elétrica média, não sendo possível por esta metodologia, obter eletrodos com a mesma resistência elétrica para ambos os lados dos eletrodos.

Pode ser observado também que os resultados desse teste não demonstraram variações significativas na resistência elétrica, antes e após tratamento térmico, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Estatística descritiva para os valores de resistência da frente do material.

| Eletrodo | Resistência Antes (Ω) | Resistência Depois (Ω) | Varição em % | Média | Desvio padrão | Coefficiente de variação (CV) |
|-----------------|--|---|---------------------|--------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | 6,2 | 6,5 | 4,62% | 6,35 | 0,2 | 3,3% |
| 2 | 5,6 | 5,4 | -3,70% | 5,5 | 0,1 | 2,6% |
| 3 | 7,7 | 7,8 | 1,28% | 7,75 | 0,1 | 0,9% |
| 4 | 4,7 | 4,9 | 4,08% | 4,8 | 0,1 | 2,9% |
| 5 | 8,9 | 8,8 | -1,14% | 8,85 | 0,1 | 0,8% |
| 6 | 8,3 | 7,8 | -6,41% | 8,05 | 0,4 | 4,4% |
| 7 | 8,4 | 8,4 | 0,00% | 8,4 | 0,0 | 0% |
| 8 | 6 | 6,6 | 9,09% | 6,3 | 0,4 | 6,7% |
| 9 | 7,3 | 7 | -4,29% | 7,15 | 0,2 | 3,0% |
| 10 | 7 | 6,9 | -1,45% | 6,95 | 0,1 | 1,0% |
| 11 | 8,9 | 8,9 | 0,00% | 8,9 | 0,0 | 0% |
| 12 | 8,4 | 7,9 | -6,33% | 8,15 | 0,4 | 4,3% |

Fonte: autor.

Através dos dados obtidos, calculou-se a variação em porcentagem da resistência elétrica antes e depois do tratamento térmico, em que valores negativos representam o decréscimo na resistência e valores positivos um acréscimo na resistência. Parte deste erro está associado ao fato do material não ser completamente homogêneo. Como o teste é realizado manualmente através de um multímetro, isso implica que não é possível pegar exatamente os mesmos pontos, sendo feito apenas uma estimativa da distância entre os pontos analisados. Contudo os desvios apresentaram valores baixos, o que significa que não houve uma mudança expressiva pois, quando calculado os valores para o coeficiente de variação, todos eles apresentaram valores abaixo de 6,7%. De acordo com a literatura, valores abaixo de 30% do coeficiente de variação indicam mudanças não significativas no comportamento da amostra^{35,36}.

Foram datados os valores para o verso dos eletrodos, esses valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Estatística descritiva para os valores de resistência do verso do material.

| Eletrodo | Resistência Antes (Ω) | Resistência Depois (Ω) | Variação em % | Média | Desvio padrão | Coefficiente de variação (CV) |
|----------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|-------|---------------|-------------------------------|
| 1 | 11 | 10,8 | -1,85% | 10,9 | 0,1 | 1,3% |
| 2 | 12 | 12 | 0,00% | 12 | 0,0 | 0,0% |
| 3 | 11,5 | 10,7 | -7,48% | 11,1 | 0,6 | 5,1% |
| 4 | 10,1 | 9,7 | -4,12% | 9,9 | 0,3 | 2,9% |
| 5 | 12 | 9,8 | -22,45% | 10,9 | 1,6 | 14,3% |
| 6 | 11,7 | 11,6 | -0,86% | 11,65 | 0,1 | 0,6% |
| 7 | 11,9 | 8,6 | -38,37% | 10,25 | 2,3 | 22,8% |
| 8 | 11,8 | 10,9 | -8,26% | 11,35 | 0,6 | 5,6% |
| 9 | 12,9 | 12,3 | -4,88% | 12,6 | 0,4 | 3,4% |
| 10 | 11,6 | 12 | 3,33% | 11,8 | 0,3 | 2,4% |
| 11 | 10,6 | 10,1 | -4,95% | 10,35 | 0,4 | 3,4% |
| 12 | 11,3 | 11,2 | -0,89% | 11,25 | 0,1 | 0,6% |

Fonte: autor.

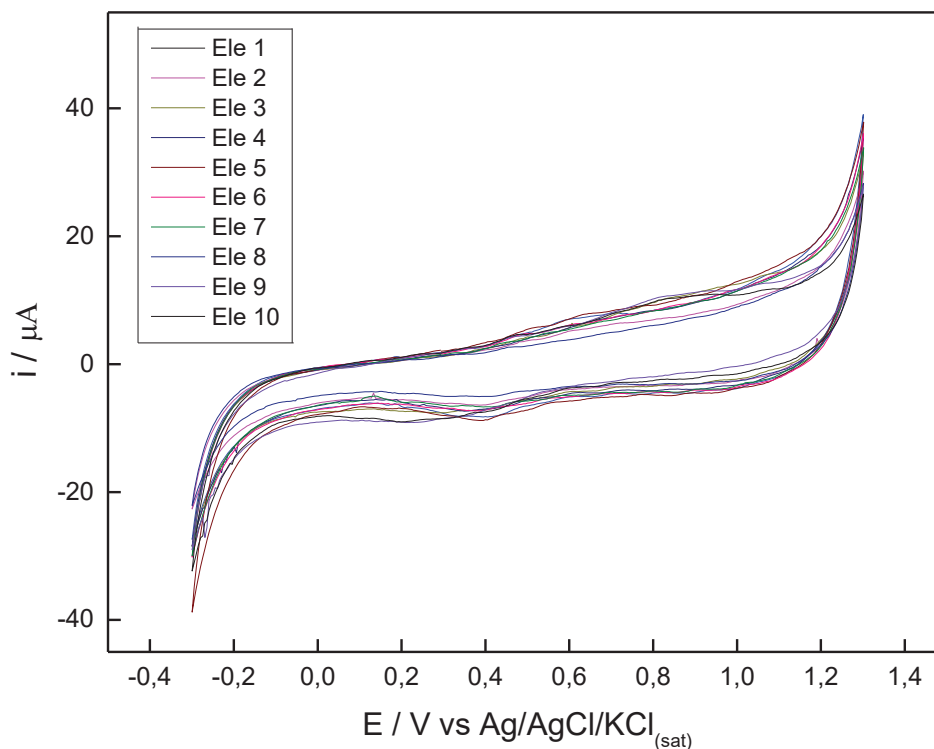
O tratamento de dados foi feito análogo a Tabela 1, de forma que os valores apresentaram baixo desvio padrão. Novamente falando em significância, os valores de coeficiente de variação obtidos foram todos abaixo de 30%, o que pode ser interpretado como dados não significativos, ou que não há uma variação expressiva na queda de resistência nestes eletrodos.

5.3 Condicionamento eletroquímico do material eletródico

Após polimento mecânico feito em lixa de diferentes gramaturas, foi realizado tratamento eletroquímico por voltametria cíclica (4 velocidades diferentes de varreduras, sendo a primeira de 500 mV.s^{-1} , com 70 ciclos, seguido de 250, 100 mV.s^{-1} com 40 ciclos e 50 mV.s^{-1} , com 10 ciclos. Todos os ciclos foram efetuados na janela de trabalho entre $-0,3 \text{ V}$ e $+1,4 \text{ V}$, em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, dos eletrodos em formato

de paralelogramo. O último voltamograma para cada eletrodo foi registrado e incluído na Figura 18.

Figura 18. Voltametrias cíclicas em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos em forma de paralelogramo, produzidos com 20% de poliestireno e 80% de grafite em flocos, após polimento mecânico em lixas d'água e tratamento eletroquímico por voltametria cíclica (4 varreduras entre $-0,3 \text{ V}$ e $+1,4 \text{ V}$) em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

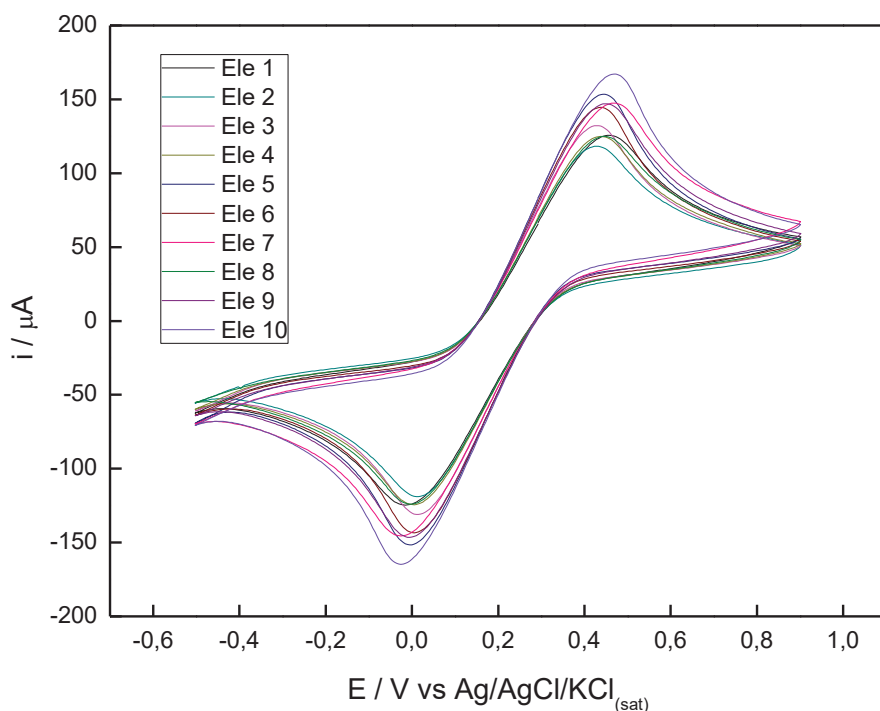


Fonte: autor.

Após o tratamento eletroquímico, o perfil observado para os eletrodos formados pelo material condutor foi semelhante aos perfis geralmente observados para os eletrodos de disco de grafite já utilizados pelo Grupo de Pesquisa.

Em seguida, os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos em nitrogênio, sendo avaliada sua resposta frente ao par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sendo monitorada a relação entre as correntes de pico (I_{pa}/I_{pc}) como apresentado na Figura 19.

Figura 19. Último ciclo voltamétrico de eletrodos (1:4 de poliestireno:grafite em flocos em KCl (0,1 mol L⁻¹), em solução contendo K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] (5,0 mmol L⁻¹) e KCl (0,1 mol L⁻¹), 50 mVs⁻¹.



Fonte: autor.

A Tabela 3 apresenta os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) e pico catódico (I_{pc}) dos voltamogramas mostrados na Figura 19.

Tabela 3. Valores de I_{pa} e I_{pc} obtidos para os eletrodos de composição 20% poliestireno e 80% de grafite em flocos em formato de paralelogramo.

| Eletrodo | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | I_{pa}/I_{pc} |
|----------|----------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | 116,11 | 112,81 | 1,02 |
| 2 | 117,25 | 118,30 | 0,99 |
| 3 | 121,30 | 118,42 | 1,02 |
| 4 | 115,26 | 113,95 | 1,01 |
| 5 | 139,09 | 136,42 | 1,01 |
| 6 | 132,65 | 130,82 | 1,01 |
| 7 | 139,74 | 136,28 | 1,02 |
| 8 | 117,85 | 115,86 | 1,01 |
| 9 | 137,10 | 136,09 | 1,00 |
| 10 | 152,86 | 149,75 | 1,02 |

Fonte: autor.

Como observado nas respostas referentes aos eletrodos, a proporção I_{pa}/I_{pc} é próxima de 1, indicativo de um bom funcionamento do eletrodo.

As variações de potencial ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) para cada eletrodo são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Valores de E_{pa} e E_{pc} obtidos para a composição 20% poliestireno e 80% de grafite em flocos em formato de paralelogramo.

| Eletrodo | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_p (V) |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | -0,027 | 0,457 | 0,484 |
| 2 | -0,001 | 0,442 | 0,443 |
| 3 | 0,015 | 0,425 | 0,410 |
| 4 | 0,001 | 0,438 | 0,437 |
| 5 | -0,001 | 0,442 | 0,443 |
| 6 | -0,008 | 0,435 | 0,443 |
| 7 | -0,002 | 0,468 | 0,470 |
| 8 | -0,003 | 0,444 | 0,447 |
| 9 | -0,001 | 0,446 | 0,447 |
| 10 | -0,020 | 0,467 | 0,487 |

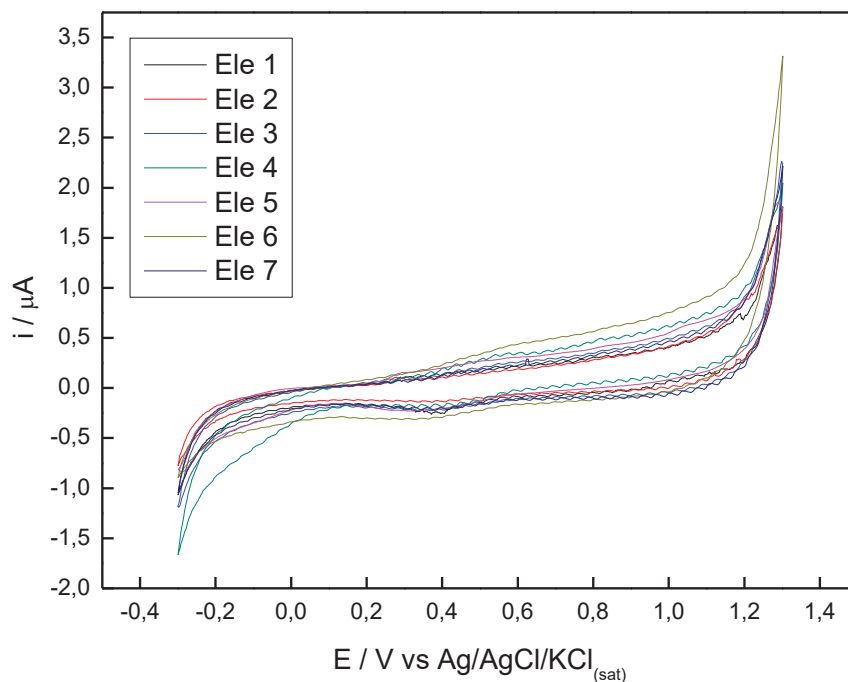
Fonte: autor.

Os valores obtidos para ΔE_p , observados na Tabela 4, indicam que o processo reversível do par redox utilizado é observado ainda com as variações apresentadas do eletrodo, como por exemplo material, rugosidade e área geométrica.

A partir desses resultados, foi testado um novo modelo geométrico, sendo confeccionado o material em forma de disco, com uma espessura e área superficial menores. Os resultados obtidos para o novo *design* são apresentados a seguir. De forma análoga aos procedimentos realizados para o eletrodo em formato de paralelogramo, foram realizados os mesmos testes para obtenção dos moldes na forma de disco, aumentando a proporção do material condutivo de carbono (15% de poliestireno e 85%

grafite em flocos). A Figura 20 representa o tratamento eletroquímico dos eletrodos na forma de disco.

Figura 20. Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol. L}^{-1}$) dos eletrodos em forma de disco, com composição 15% de poliestireno e 85% folhas de carbono, após tratamento eletroquímico, 50 mV.s^{-1} .

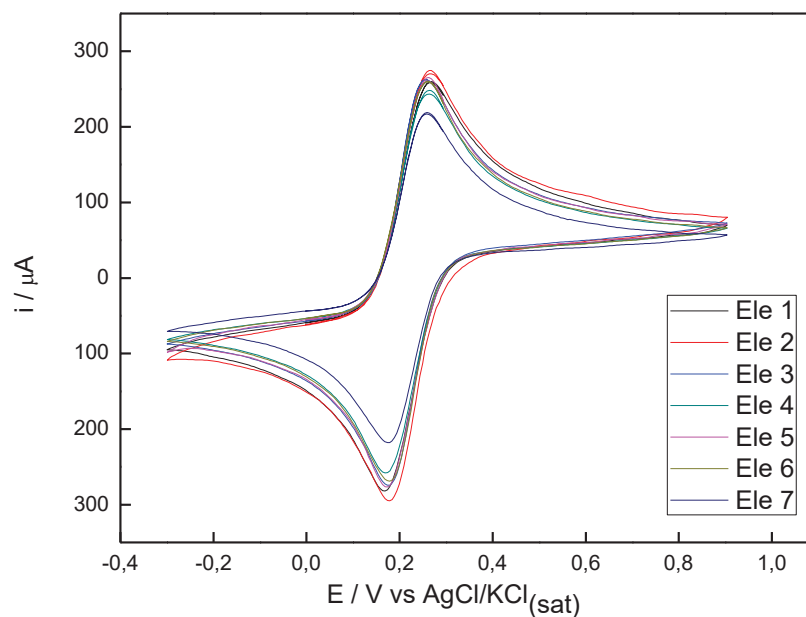


Fonte: autor.

Após o tratamento eletroquímico dos eletrodos na forma de disco, o perfil eletroquímico observado em solução de H_2SO_4 foi semelhante ao perfil geralmente observado para os eletrodos de disco de grafite, já utilizados pelo nosso Grupo de Pesquisa, assim como para os eletrodos preparados anteriormente na forma de paralelogramo.

Em seguida, os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos em nitrogênio, sendo avaliada sua resposta frente ao par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sendo monitorada a relação entre as correntes de pico ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$). Os resultados das voltametrias cíclicas para os discos estão representados na Figura 21.

Figura 21. Último ciclo voltamétrico de eletrodos na forma de disco (composição 15% de poliestireno e 85% grafite em flocos) solução de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), 50 mVs^{-1} .



Fonte: autor.

Os valores de I_{pa} e I_{pc} , obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 19, são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Valores de I_{pa} e I_{pc} obtidos para a composição 15% de polímero e 85% de grafite em flocos em formato de disco.

| Eletrodo | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | I_{pa}/I_{pc} |
|-----------------|---|---|-----------------------------------|
| 1 | 228,68 | 251,19 | 0,91 |
| 2 | 242,59 | 267,72 | 0,90 |
| 3 | 231,63 | 244,18 | 0,95 |
| 4 | 217,66 | 236,22 | 0,92 |
| 5 | 234,23 | 249,33 | 0,94 |
| 6 | 231,61 | 242,82 | 0,95 |
| 7 | 193,41 | 193,81 | 1,00 |

Fonte: autor.

Os valores de I_{pa}/I_{pc} apontam para valores não tão próximos de 1, de forma semelhante aos eletrodos no formato de paralelogramo. Esses valores sozinhos representam um sistema quase reversível, da mesma forma que foi observado nos testes anteriores. Os valores de E_{pa} e E_{pc} são representados na tabela 6.

Tabela 6. Valores de E_{pa} e E_{pc} obtidos para a composição 15% de poliestireno e 85% de grafite em flocos, para os eletrodos em formato de disco.

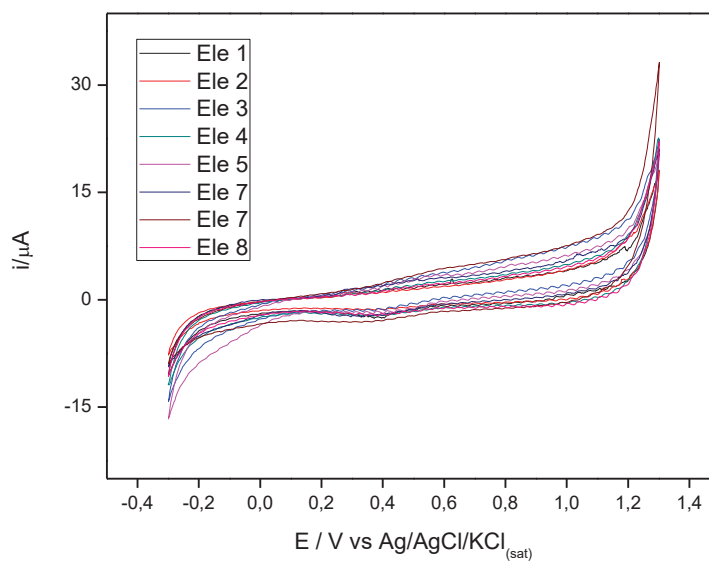
| Eletrodo | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_p (V) |
|----------|--------------|--------------|------------------|
| 1 | 0,168 | 0,267 | 0,098 |
| 2 | 0,179 | 0,262 | 0,083 |
| 3 | 0,177 | 0,257 | 0,080 |
| 4 | 0,169 | 0,263 | 0,094 |
| 5 | 0,169 | 0,263 | 0,094 |
| 6 | 0,176 | 0,259 | 0,083 |
| 7 | 0,175 | 0,258 | 0,083 |

Fonte: autor.

Os valores de ΔE_p observados foram em média 80% menores que os valores obtidos para os testes realizados no eletrodo em formato de paralelogramo, e se apresentam próximos da idealidade para um sistema eletroquímico quase reversível.

Esse mesmo teste foi realizado para os eletrodos em forma de disco com maior composição de polímero sendo 80% de poliestireno, seguindo o mesmo procedimento efetuado anteriormente. Foi realizado tratamento eletroquímico por voltametria cíclica (4 varreduras entre -0,3 V e +1,4 V) em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ dos eletrodos e o último voltamograma para cada eletrodo foi registrado e incluído na Figura 22.

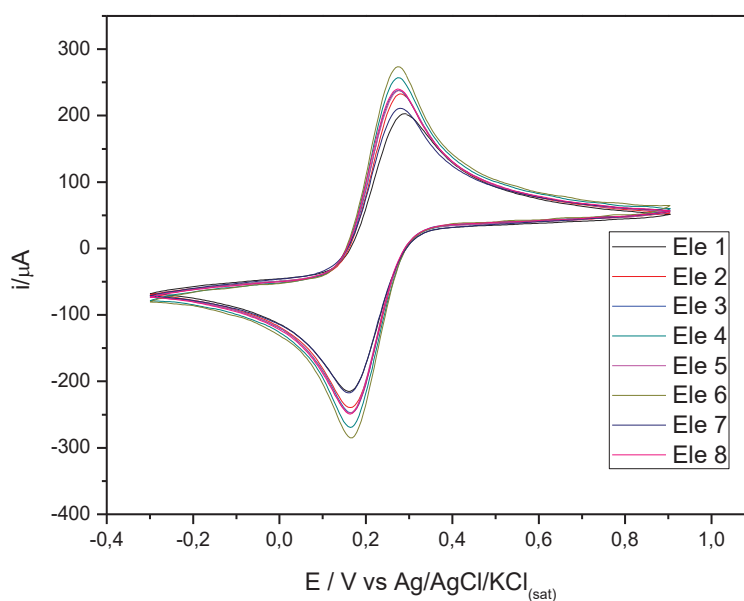
Figura 22. Voltamogramas cíclicos em solução de H₂SO₄ (0,5 mol. L⁻¹) dos eletrodos em forma de disco, com composição 20% de poliestireno e 80% grafite em flocos, após tratamento eletroquímico, 50 mV.s⁻¹.



Fonte: autor.

Após tratamento eletroquímico, os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos em nitrogênio, sendo avaliada sua resposta frente ao par redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$. Os resultados das voltametrias cíclicas para os discos são mostrados na Figura 23.

Figura 23. Último ciclo voltamétrico de eletrodos na forma de disco (composição 20% de poliestireno e 80% grafite em flocos) em solução de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), 50 mVs^{-1} .



Fonte: autor.

Os valores de I_{pa} e I_{pc} obtidos para as voltametrias cíclicas do material composto por 20% de polímero e 80% de grafite em flocos estão descritos na tabela 7.

Tabela 7. Valores de I_{pa} e I_{pc} obtidos para os eletrodos de composição 20% de polímero e 80% de grafite em flocos em formato de disco.

| Eletrodo | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | I_{pa}/I_{pc} |
|-----------------|---|---|-----------------------------------|
| 1 | 179,67 | 192,24 | 0,93 |
| 2 | 205,84 | 212,79 | 0,97 |
| 3 | 211,23 | 218,35 | 0,97 |
| 4 | 236,02 | 245,12 | 0,96 |
| 5 | 212,81 | 223,74 | 0,95 |
| 6 | 248,27 | 263,67 | 0,94 |
| 7 | 185,66 | 198,72 | 0,93 |
| 8 | 216,44 | 219,22 | 0,99 |

Fonte: autor.

Observou-se os valores I_{pa}/I_{pc} tiveram a média de 0,96 levando em conta a área do eletrodo, os voltamogramas obtidos apresentaram um perfil semelhante a um sistema quase reversível.

Visando comparar também os valores de deslocamento dos potenciais de pico da sonda, os valores estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Valores de E_{pa} e E_{pc} obtidos para a composição de 20% de poliestireno e 80% grafite em flocos. Molde de disco.

| Eletrodo | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_p (V) |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0,162 | 0,287 | 0,125 |
| 2 | 0,166 | 0,279 | 0,113 |
| 3 | 0,165 | 0,274 | 0,108 |
| 4 | 0,164 | 0,275 | 0,111 |
| 5 | 0,162 | 0,277 | 0,115 |
| 6 | 0,166 | 0,273 | 0,107 |
| 7 | 0,161 | 0,277 | 0,115 |
| 8 | 0,164 | 0,271 | 0,107 |

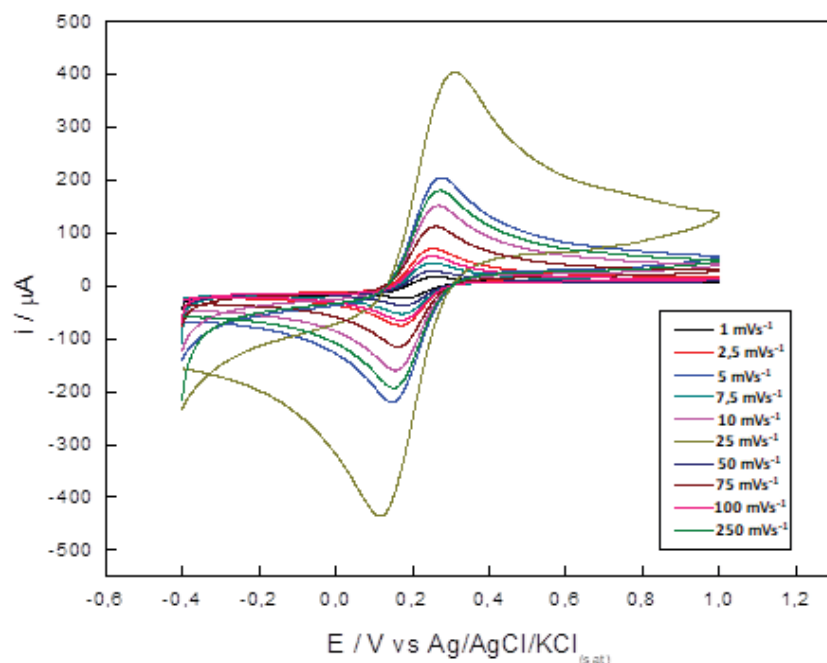
Fonte: autor.

A comparação dos valores de ΔE_p dessa composição que continha maior quantidade de poliestireno (proporção 20:80) com os valores obtidos para a composição que continha um pouco menos de poliestireno (proporção 15:85), indica diminuição da transferência eletrônica quando se utiliza maior proporção de poliestireno, que é um polímero não condutor.

5.4 Estudos de reversibilidade

Após os testes feitos para diferentes tipos de moldes e composição do material, foi estudada a reversibilidade eletroquímica do par redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ frente ao eletrodo com melhores respostas, com composição de 15% de poliestireno e 85% de grafite em flocos. Os resultados destes testes são apresentados na Figura 24.

Figura 24. Voltamogramas cíclicos de eletrodo na forma de disco (composição 15% de poliestireno e 85% de grafite em flocos) em solução de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$), em diferentes velocidades de varredura de potencial (de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).



Fonte: autor.

Após as varreduras de potencial do eletrodo na sonda aniônica de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, os valores de I_{pa} e I_{pc} foram tabelados e, diferentemente dos experimentos anteriores, todos os testes foram realizados utilizando-se um único eletrodo, variando a velocidade de varredura. A Tabela 9 apresenta os valores de I_{pa} e I_{pc} com diferentes velocidades de varredura de potencial.

Tabela 9. Valores de I_{pa} e I_{pc} obtidos em função da variação da velocidade de varredura, raiz quadrada da velocidade que são usados nos parâmetros de reversibilidade.

| Velocidade de varredura (mVs^{-1}) | Raiz quadrada da velocidade (Vs^{-1}) | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | I_{pa}/I_{pc} |
|---|--|----------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1 | 0,032 | 27,56 | 31,7 | 0,869 |
| 2,5 | 0,050 | 41,65 | 42,22 | 0,986 |
| 5 | 0,070 | 57,3 | 56,5 | 1,014 |
| 7,5 | 0,087 | 70 | 68,65 | 1,020 |
| 10 | 0,100 | 79,4 | 77,73 | 1,021 |
| 25 | 0,158 | 113 | 117,8 | 0,960 |

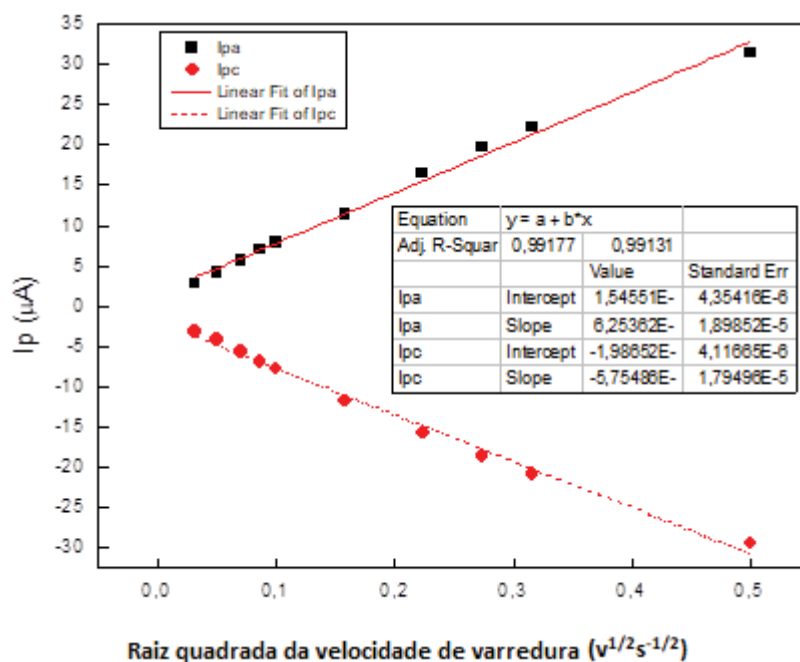
| | | | | |
|-----|-------|-----|-------|-------|
| 50 | 0,224 | 165 | 157,5 | 1,048 |
| 75 | 0,274 | 197 | 185,8 | 1,060 |
| 100 | 0,316 | 222 | 208,3 | 1,065 |
| 250 | 0,500 | 314 | 294,5 | 1,066 |

Fonte: autor.

A tabela 9 mostra que a relação I_{pa}/I_{pc} foi próxima de 1, para as velocidades de varredura acima de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, indicando reversibilidade no processo de oxi-redução da sonda redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, quando se utiliza este material eletrodico.

Os valores de corrente dos picos anódicos e catódicos foram colocados em gráfico, em função da raiz quadrada da varredura do potencial e representados na Figura 25.

Figura 25. Dependência linear das correntes de picos anódico e catódico da sonda redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em função da raiz quadrada da varredura do potencial.



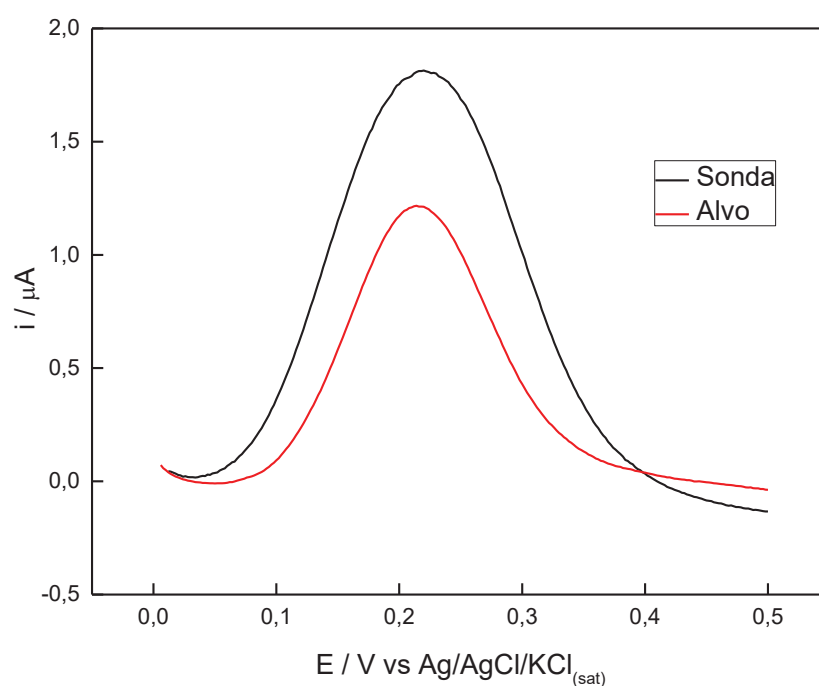
Fonte: o autor.

A Figura 25 mostra uma dependência linear entre o I_{pa} e I_{pc} com a $v^{1/2}$, ou seja, o transporte de massa do seio da solução até a superfície do eletrodo é governado por difusão. Essa dependência linear também sugere que o processo eletrodico do par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ocorre de forma reversível, indicando que o material eletrodico apresenta aplicabilidade em processos eletroquímicos.

5.5 Detecção sonda e alvo

A detecção realizada de forma indireta em ferrocianeto/ferrocianeto de potássio, permite evidenciar através da área dos picos a interação da sonda com o alvo. Como ferrocianeto apresenta um pico em +0,2 V, foram realizados voltametria de pulso diferencial (DPV) nesta faixa (0 a 0,5 V com $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ e amplitude de 50 mVs^{-1}). O experimento realizado em triplicata apresenta o voltamograma representado na Figura 26.

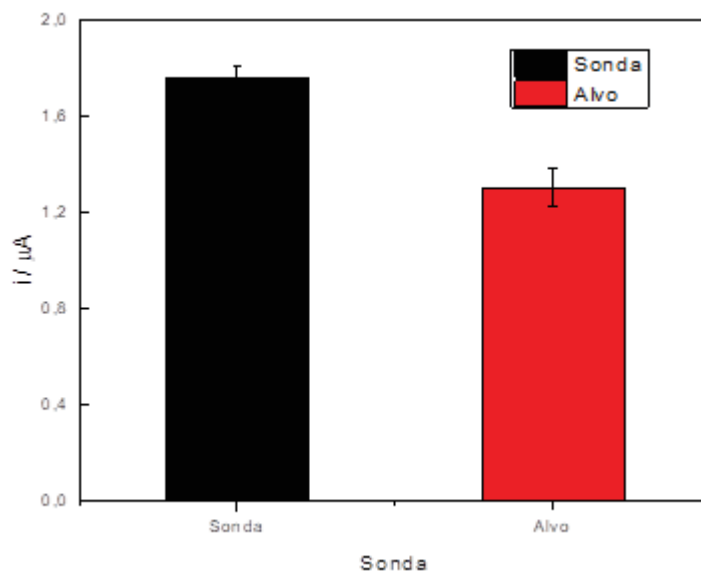
Figura 26. Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo-poli(3-HBA) em solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, amplitude 50 mV)



Fonte: autor.

Os valores de corrente observados são proporcionais ao bloqueio da superfície do eletrodo, isto é, quando na superfície encontra-se apenas a sonda que consiste na simples fita, isso torna mais fácil a oxirredução do ferro que ocorre próximo a +0,2 V, quando é inserido no sistema o alvo, a superfície do eletrodo é bloqueada resultando em uma intensidade de corrente menor. O valor de intensidade de corrente é melhor observado no histograma da Figura 27.

Figura 27. Histograma de intensidade para os valores de corrente de sonda e alvo.



Fonte: autor.

Através do histograma é possível verificar que o valor entre sonda e alvo aproximadamente 35%, o que permite diferenciar sonda e alvo na superfície do eletrodo, isso implica que o eletrodo responde como bioeletrodo.

5.6 Caracterização morfológica do material

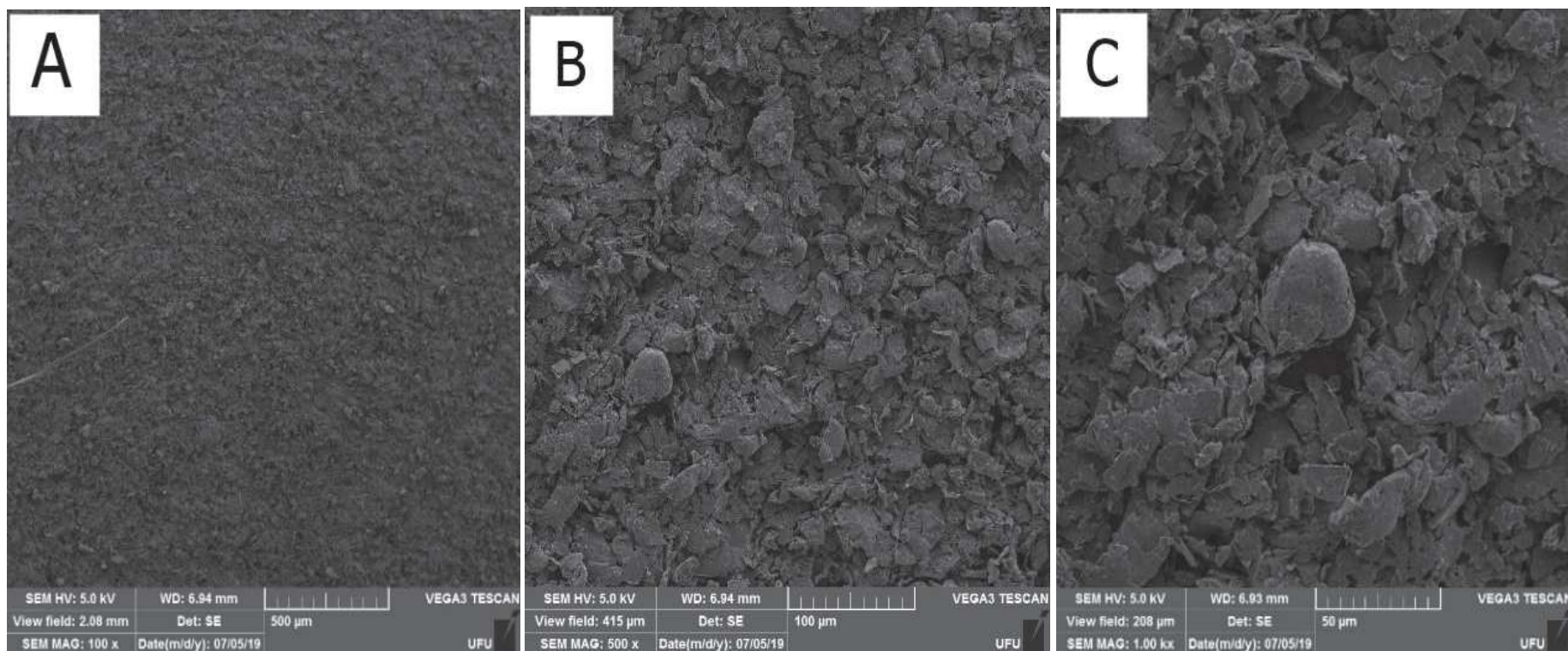
5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

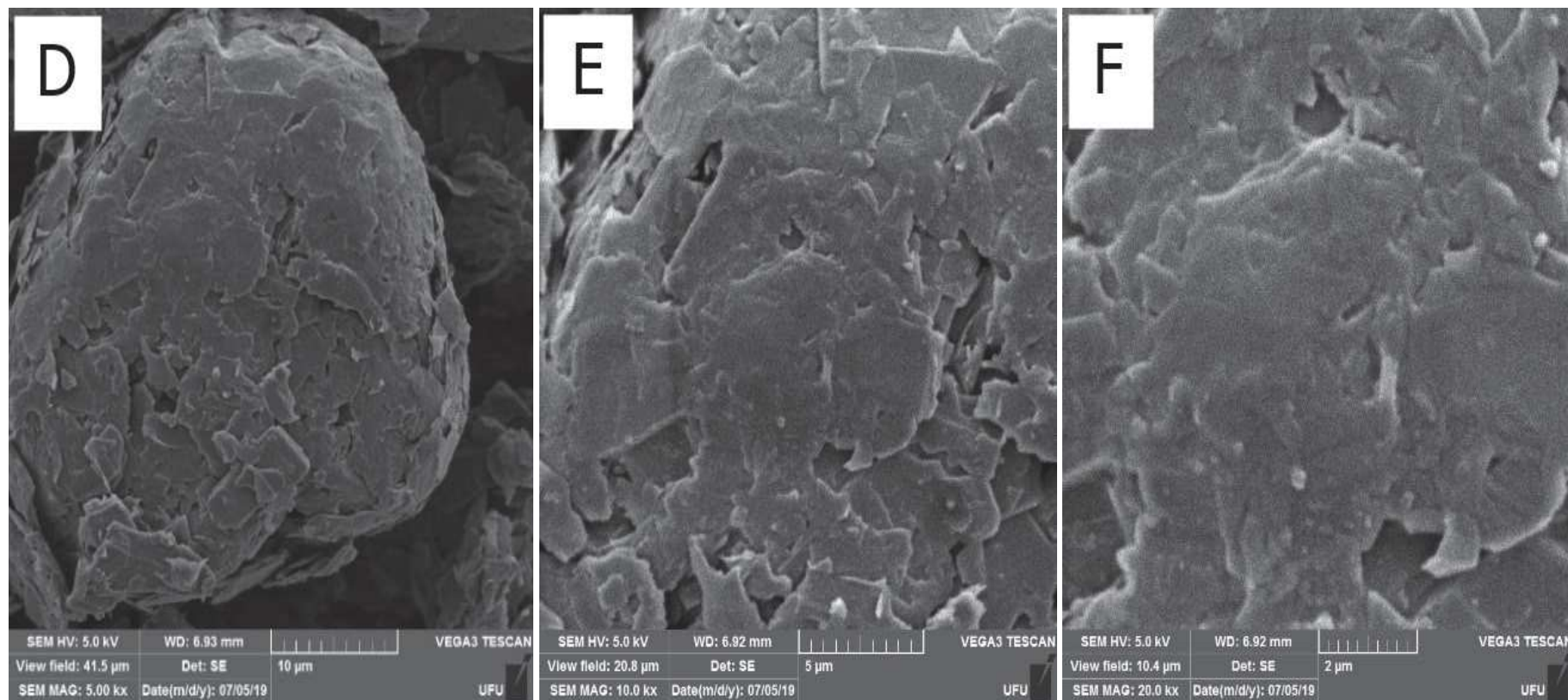
Visando caracterizar a superfície do material, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas, sendo mostradas nas Figura 28 e 29. As imagens de MEV representam o material em forma de paralelogramo composição 15% de poliestireno e 85% de folha de carbono que foi polido mecanicamente em lixa d'água 200, 400 e 1200.

A Figura 28 mostra um material de aspecto homogêneo e rugoso, onde podem ser observadas formas globulares, bem como presença de composto em forma de placas. Afim de avaliar possíveis diferenças, uma nova MEV foi feita com o material alterando a composição de polímero. Observa-se que para a Figura 29 há um registro mais definido da formação de placas que se formam durante a secagem do material.

Na Figura 29 pode ser observado também que, com o aumento da magnitude, algumas formas esfolheadas são vistas, como placas sobrepostas.

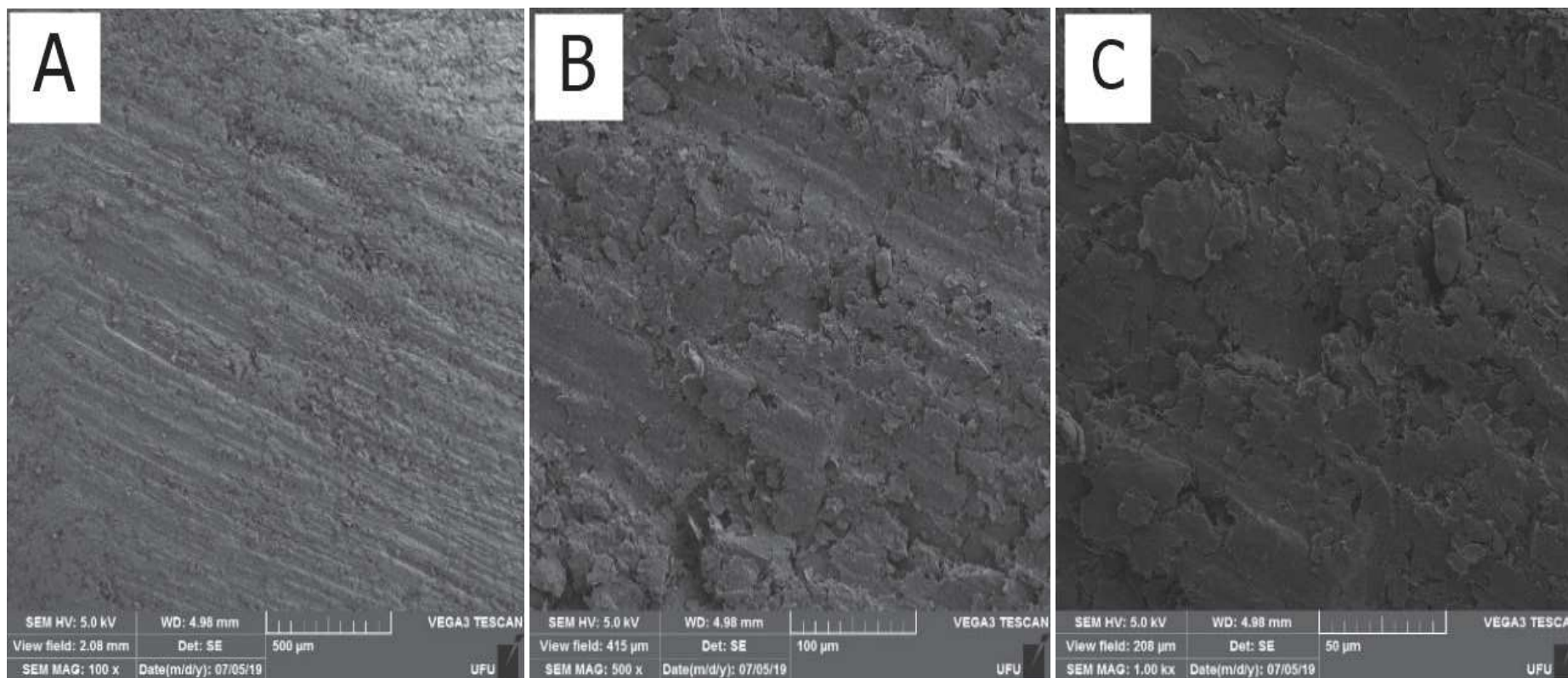
Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura para o material com composição 15% de poliestireno e 85% de grafite em flocos. Magnitudes de (A) 100, (B) 500, (C) 1.000, (D) 5.000, (E) 10.000 e (F) 20.000 vezes.

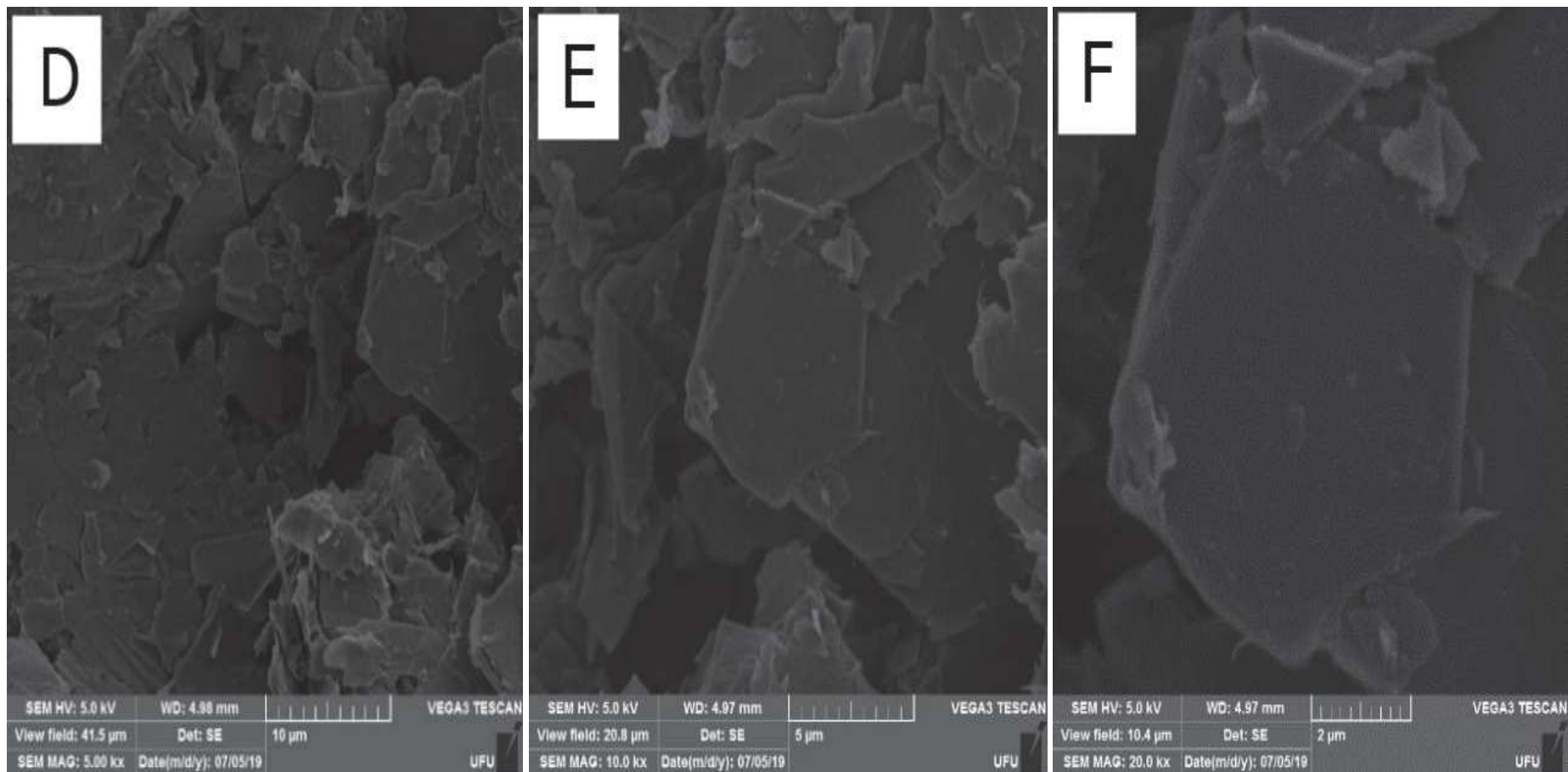




Fonte: autor.

Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura para o material com composição 20% de poliestireno e 80% de grafite em flocos. Magnitudes de (A) 100, (B) 500, (C) 1.000, (D) 5.000, (E) 10.000 e (F) 20.000 vezes.



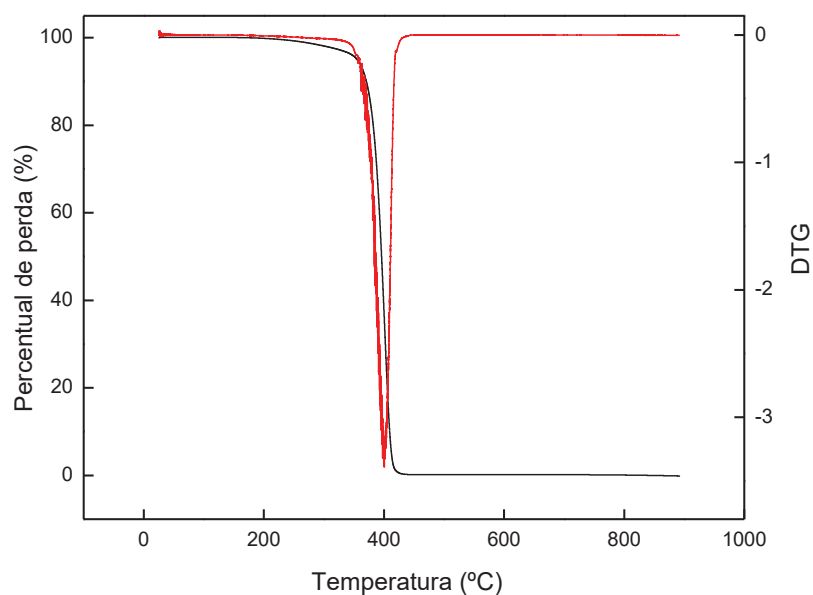


Fonte: autor.

5.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar o comportamento da matriz do compósito, foram realizados testes de TGA a temperaturas de 25 a 900 °C. A composição do material foi avaliada frente aos eventos térmicos que ocorrem ao aquecer o material. A Figura 30 mostra a curva termogravimétrica do poliestireno, utilizado como aglutinante.

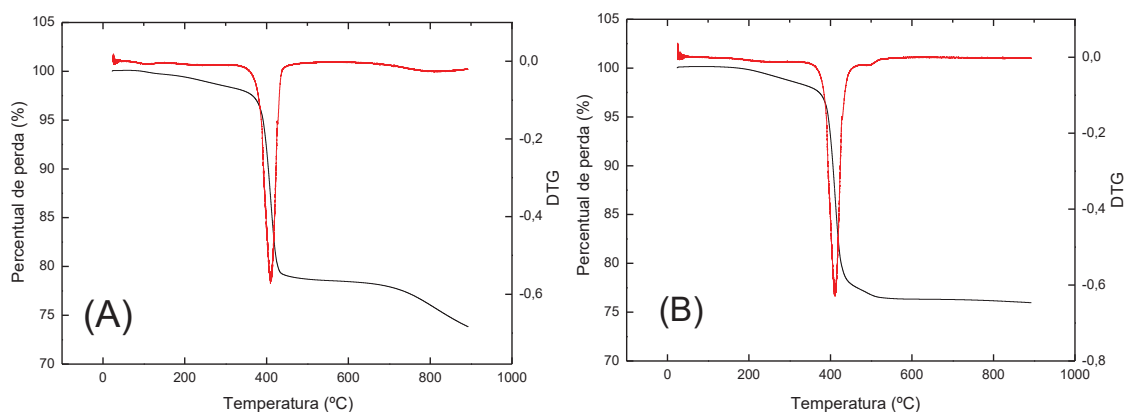
Figura 30. Curva termogravimétrica de poliestireno. Taxa de aquecimento 10° C/minutos de 25° à 900° em atmosfera inerte.



Fonte: autor.

A Figura 30 apresenta pico bem definido por se tratar do poliestireno sem nenhuma adição. Observa-se que na temperatura 178°C começa a degradação, terminando apenas em 421° C, tendo ocorrido 100% da perda de massa do poliestireno. Diferentemente do que podemos observar quando há inserção do grafite em flocos em diferentes proporções como mostrado nas Figuras 31 (A) e 31 (B).

Figura 31. Curvas termogravimétricas do material de composição 15% de polímero em A e 20% polímero em B. Taxa de aquecimento de 10°C/ minuto de 25°C à 900°C em atmosfera inerte. Material em forma de disco.



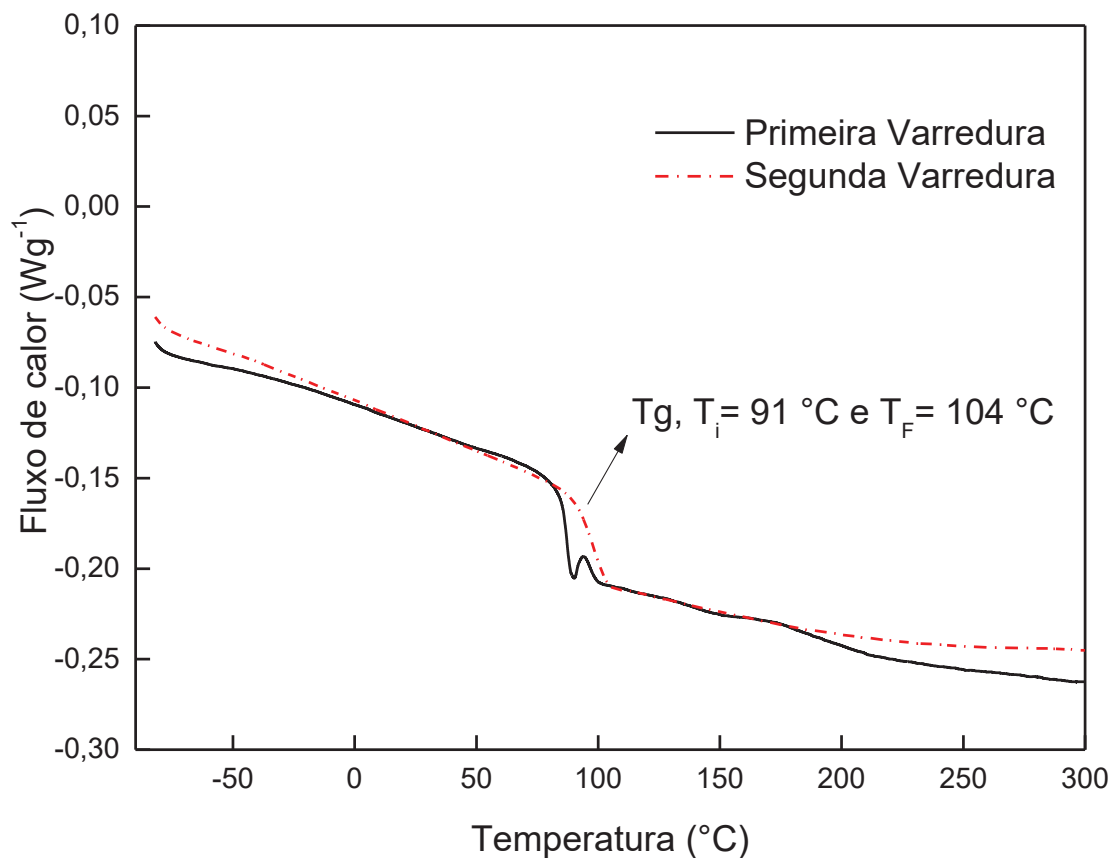
Fonte: autor.

Através dos testes termogravimétricos, pode ser observado que, com o aumento da concentração de material condutivo aglutinado no polímero, a temperatura de decomposição final do material com 15% de polímero foi 428°C e com 20% foi 423°C. Esse comportamento pode ocorrer devido a adição do grafite na mesma plataforma. Como a técnica explora a diferença de massa com o aumento da temperatura, não é possível afirmar através dela que houve interação do poliestireno com o carbono, porém é observado que não ocorre 100% de perda de massa do poliestireno até a temperatura de 421 °C, como observado no termograma do polímero apresentado na Figura 30, sendo baixa a variação é resultado da ampla faixa de varredura do equipamento.

5.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Curvas de DSC de primeira e segunda varredura foram efetuadas no material, em que a primeira varredura é realizada para eliminar o histórico térmico do material, facilitando a obtenção de informações mais coerentes na segunda varredura. Para o poliestireno e para os materiais condutivos produzidos neste trabalho foram realizadas curvas de DSC, de forma a identificar e caracterizar os eventos térmicos presentes, bem como temperatura de transição vítrea (T_g). A Figura 32 representa o ensaio de DSC feito para o poliestireno.

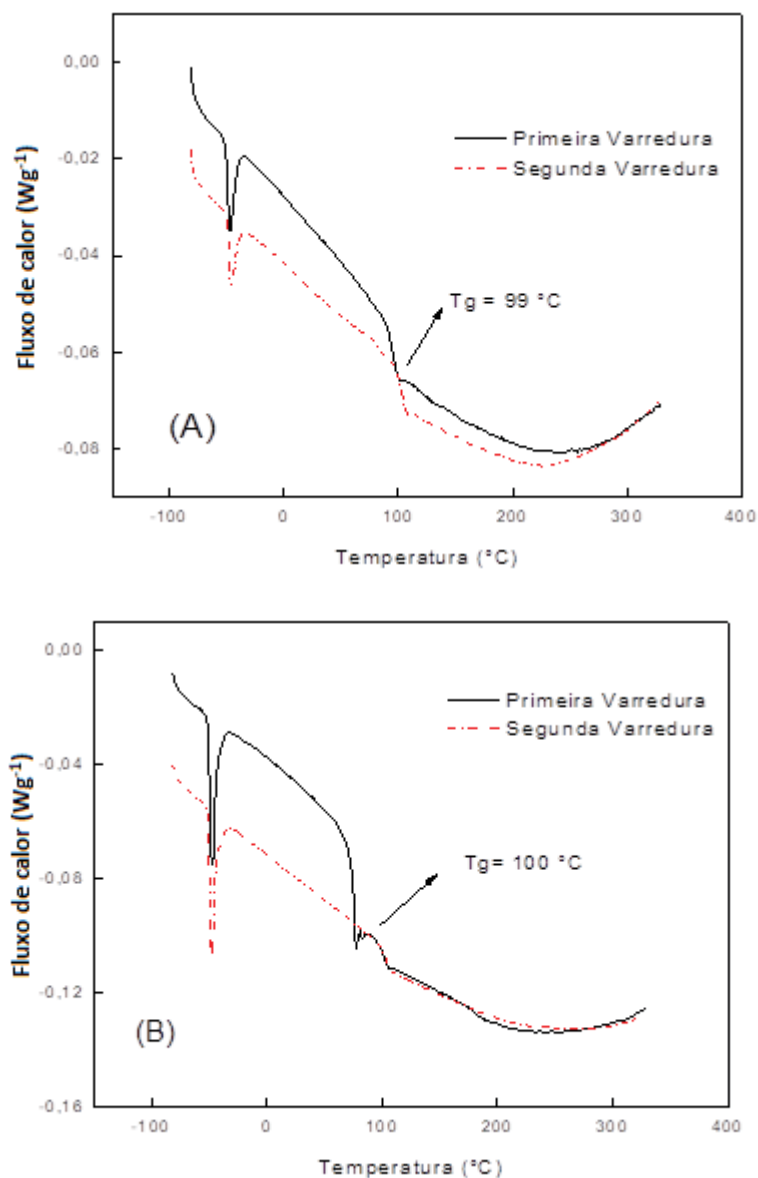
Figura 32. Curvas de DSC de primeira e segunda varredura para o poliestireno P.A com taxa de aquecimento 10°C/minuto de -90 °C à 350 °C com atmosfera inerte.



Fonte: autor.

A Figura 33 indica que a temperatura de fusão do material na primeira varredura iniciou-se em 80,1 °C, terminando a fusão em 90 °C. Para a segunda varredura, os dados obtidos foram o início da temperatura de fusão em 87 °C e término em 101 °C. Os valores do poliestireno foram utilizados como padrão para os ensaios do material condutivo, conforme ensaios apresentados nas Figuras 33 (A) e 33 (B).

Figura 33. Curvas de DSC do material condutivo de composição 15% de polímero em A e 20% polímero em B. Taxa de aquecimento de 10°C/ minuto de -90°C à 350°C em atmosfera inerte.



Fonte: autor.

Tanto a Figura 33 A quanto a 33 B apresentam novos eventos térmicos, referentes a inserção do material condutivo na região de temperatura aproximadamente de $-52^{\circ}C$ para a Figura 33 A e $-50^{\circ}C$ para Figura 33 B, indicando que o material foi agregado ao poliestireno. A T_g do composto é aproximadamente $10^{\circ}C$ maior que o polímero puro, indicando uma possível interação da matriz com o grafite.

6. Conclusões

Mediante aos resultados obtidos neste trabalho, o estudo do material proposto mostrou-se interessante e viável para sua utilização como eletrodo, devido a facilidade de produção, facilidade de manuseio, variedade de formas que podem ser obtidas com a metodologia proposta, fazendo com que seja uma alternativa a materiais que são utilizados no laboratório e que requerem importação.

A resposta eletroquímica obtida do material condutor produzido demonstrou ser satisfatória, com resultados dentro do esperado para a sonda testada, isto é, apresentando resultados semelhantes aos eletrodos de grafite que são utilizados em nosso laboratório atualmente. Testes envolvendo diferentes tipos de modificação da superfície do eletrodo ainda são necessários para sua utilização como nova plataforma para sensores eletroquímicos e biossensores.

Os moldes feitos com silicone possibilitaram testar o material em dois tipos de formato (paralelogramo ou disco), indicando que novos tamanhos e diferentes formatos de eletrodo podem ser utilizados, o que torna possível a manipulação do material de acordo com a necessidade.

As técnicas utilizadas tanto para verificar o perfil eletroquímico quanto para analisar a morfologia e estrutura, possibilitaram caracterizar o material e verificar sua relevância como substituto dos discos de grafite utilizados atualmente no laboratório, os quais apresentam custos de importações e sujeito a disponibilidade do material.

O material mostrou-se funcional para a detecção de biomoléculas, sendo assim é possível utilizar esse eletrodo como bioeletrodo, novos testes são necessários para que esse eletrodo possa ser utilizado como biossensor.

7. Referências

1. ZANONI, M. V. B; BORGES, A. S; BENEDETTI, A. V. et al. Panorama da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil. *Química Nova* 40, 663-669 (2017).
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170072>
2. HOU, L. et al. Monodisperse Metallic NiCoSe 2 Hollow Sub-Microspheres: Formation Process, Intrinsic Charge-Storage Mechanism, and Appealing Pseudocapacitance as Highly Conductive Electrode for Electrochemical Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1-12 (2018).
<https://doi.org/10.1002/adfm.201705921>
3. PEREIRA, A. C., SANTOS, A. D. S. & KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Quim. Nova* 25, 1012-1021 (2002).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600019>
4. WANG, G., ZHANG, L. & ZHANG, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 41, 797-828 (2012).
<https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
5. SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J & CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Fundamentos de Química Analítica Cap. 21, (2006).
6. MORETTO, L. M. & KALCHER, K. Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors. 1, (Springer, 2014).
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0676-5>
7. SOUZA, M.F. B., Chemically modified electrodes applied to electroanalysis: A brief presentation. *Quim. Nova* 20, 191-195 (1997).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000200011>
8. CARVALHO, R. M.; KUBOTA, L. T. & ROHWEDDER, J. J. Fibras de carbono: aplicações em eletroanalítica como material eletródico. *Quim. Nova* 22, 591-599 (1998).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000400018>
9. SANTOS, M. A. dos, MATTOSO, L. H. C., DEFÁCIO, R. & AVLYANOV, J. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. *Polímeros* 11, 126-134 (2001).
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282001000300012>

10. ROSSIER, J. S. & GIRAULT, H. H. Nanocrystalline carbon film electrodes generated and patterned by UV- laser ablation of polystyrene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3647-3652 (1999).
<https://doi.org/10.1039/a902648g>
11. ZHANG, S., WRIGHT, G. & YANG, Y. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosens. Bioelectron.* 15, 273-282 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(00\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(00)00076-2)
12. WANG, G., MORRIN, A., LI, M., LIU, N. & LUO, X. Nanomaterial-doped conducting polymers for electromechanical sensor and biosensors. *J. Mater. Chem. B* 6, 4173-4190 (2018).
<https://doi.org/10.1039/C8TB00817E>
13. MEDEIROS, E. S., OLIVEIRA, J. E., PATERNO, L. G. & MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores . *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 7, 62-77 (2012).
14. RIBEIRO, B., BOTELHO, E. C. & COSTA, M. L. Electrical and thermal study of carbon nanotubes reinforced poly (phenylene sulfide) nanostructured composites | Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. *Polimeros*, v. 25, (2015).
<https://doi.org/10.1590/0104-1428.1728>
15. ESKANDARI, P., ABOUSALMAN-REZVANI, Z., ROGHANI-MAMAQANI, H., SALAMI-KALAJAHI, M. & MARDANI, H. Polymer grafting on graphene layers by controlled radical polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.* 273, 102021 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102021>
16. LODOVICO, L. Construção e caracterização eletroquímica de eletrodos baseados em grafeno. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Insituto Química, Univ. São Paulo 79 (2014).
17. NIKOLAEVA, M. N., BUGROV, A. N., ANAN'EVA, T. D. & DIDEIKIN, A. T. Conductive properties of the composite films of graphene oxide based on polystyrene in a metal-polymer-metal structure. *Russ. J. Appl. Chem.* 87, 1151-1155 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S1070427214080230>
18. BAI, H., LI, C. & SHI, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Adv. Mater.* 23, 1089-1115 (2011).
<https://doi.org/10.1002/adma.201003753>

19. BHATTACHARYA, A. & MISRA, B. N. Grafting : a versatile means to modify polymers Techniques , factors and applications. Prog. Polym. Sci. 29, 767-814 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002>
20. LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. Quim. Nova v. 29, 1318-1325 (2006).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>
21. ADAMS, A. A. ET AL. Highly efficient circulating tumor cell isolation from whole blood and label-free enumeration using polymer-based microfluidics with an integrated conductivity sensor. J. Am. Chem. Soc. 130, 8633-8641 (2008).
<https://doi.org/10.1021/ja8015022>
22. JÚNIOR, L. R., DE OLIVEIRA NETO, G. & KUBOTA, L. T. Potentiometric transducers based in conducting polymers: Analytical applications. Quim. Nova 20, 519-527 (1997).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000500012>
23. CAPELATO, M. D.; CASSIANO, N. M. Potencialidades do dióxido de chumbo eletrodepositado como sensor potenciométrico. Quim. Nova v. 21, (1998).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000400022>
24. DOS SANTOS RICCARDI, C., DA COSTA, P. I. & Yamanaka, H. Imunossensor amperométrico. Quim. Nova 25, 316-320 (2002).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200020>
25. GRAÇA, J. S. & FERREIRA, M. Liposome-encapsulated biomolecules: Application in enzymatic biosensors and immunosensors. Rev. Virtual Quim. 7, 1552-1564 (2015).
<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150084>
26. DULAY, M. T., ZAMAN, N., JARAMILLO, D., MODY, A. C. & ZARE, R. N. Pathogen-Imprinted Organosiloxane Polymers as Selective Biosensors for the Detection of Targeted E. coli. J. Carbon Res. 29, 1-13 (2018).
<https://doi.org/10.3390/c4020029>
27. GOMES, W. P. & VANMAEKELBERGH, D. Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: Review and recent developments. Electrochim. Acta 41, 967-973 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00427-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00427-0)

28. PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., DE ALMEIDA, V. G. K., RITTA, A. G. S. L. & AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A brief review about concepts. *Rev. Virtual Quim.* 5, 516-537 (2013).
<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>
29. RODOVALHO, V. R. Desenvolvimento de bioeletrodos para detecção da Proteína C Reativa e do gene MYCN. *Trab. Conclusão Curso (Graduação em Biotecnol. Genética e Bioquímica, Univ. Fed. Uberlândia, Uberlândia.* (2014).
30. TADI, K., MOTGHARE, R., CHILLAWAR, R. R., TADI, K. K. & MOTGHARE, R. V. Voltammetric techniques at chemically modified electrodes RakeshR . VOLTAMMETRIC TECHNIQUES AT CHEMICALLY. *J. Anal. Chem.* 70, 399-418 (2015).
<https://doi.org/10.1134/S1061934815040152>
31. MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura.* Apostila, UFSC - St. Catarina 98
32. MACHADO, M. E. S. *Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria.* Apostila 21 (2008).
33. MURASAWA, N., KOSEKI, H., LI, X.-R., IWATA, Y. & SAKAMOTO, T. Study on Thermal Behaviour and Risk Assessment of Biomass Fuels. *Int. J. Energy Eng.* 2, 242-252 (2012).
<https://doi.org/10.5923/j.ijee.20120205.08>
34. BERNAL, C., BOLDARINI COUTO, A., TRAZZI BREVIGLIERI, S. & GOMES CAVALHEIRO, É. T. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. *Quim. Nova* 25, 849-855 (2002).
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500023>
35. BROWN, C. E. Numerical Example on Geochemical Data of Karst Aquifer. in *Applied Multivariate Statistics in Geohydrology and Related Sciences* (ed. Heidelberg) 2-4 (Springer, 1998).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-80328-4>
36. FABER, D. S. & KORN, H. Applicability of the coefficient of variation method for analyzing synaptic plasticity. *Biophys. J.* 60, 1288-1294 (1991).
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82162-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82162-2)