



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(21) BR 102021017859-0 A2

(22) Data do Depósito: 09/09/2021

(43) Data da Publicação Nacional:
21/03/2023

(54) Título: DISPOSITIVO SENSOR VESTÍVEL E FLEXÍVEL FEITO EM LUVA PARA A DETECÇÃO DE PESTICIDAS E OUTROS ANALITOS DE INTERESSE AMBIENTAL E NA SAÚDE

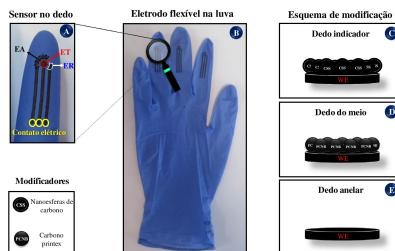
(51) Int. Cl.: G01N 27/27; G01N 27/30.

(52) CPC: G01N 27/27; G01N 27/308.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP.

(72) Inventor(es): PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA; NATHALIA OEZAU GOMES; FLAVIO MAKOTO SHIMIZU; SERGIO ANTONIO SPINOLA MACHADO; OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR.

(57) Resumo: DISPOSITIVO SENSOR VESTÍVEL E FLEXÍVEL FEITO EM LUVA PARA A DETECÇÃO DE PESTICIDAS E OUTROS ANALITOS DE INTERESSE AMBIENTAL E NA SAÚDE. A presente invenção se refere a um dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental, que compreende um conjunto de três eletrodos impressos em três dedos (indicador, médio e anelar) de uma luva descartável. A composição dos eletrodos nos sensores consiste em um eletrodo de trabalho de carbono pré-tratado no dedo anelar e os outros dois dedos com eletrodos de trabalho modificados com nanoesferas de carbono (dedo indicador) e carbono printex (dedo médio). A preparação do sensor em luva descartável foi feita a partir da técnica de serigrafia utilizando uma tinta condutora de carbono. Os sensores foram empregados para detectar carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona em amostras de maçã, couve e suco de laranja utilizando técnicas eletroquímicas.



**DISPOSITIVO SENSOR VESTÍVEL E FLEXÍVEL FEITO EM LUVA PARA A
DETECÇÃO DE PESTICIDAS E OUTROS ANALITOS DE INTERESSE
AMBIENTAL E NA SAÚDE**

Campo da Invenção

[1] A presente invenção se insere no domínio da Química e Materiais, e se refere a um dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental. O dispositivo e metodologias propostos na presente invenção podem ser empregados na análise de pesticidas *in situ*, sendo passível de serem conduzidas em supermercados, indústria de processamento de alimentos e em qualquer outro local de análise em que os alimentos estejam condicionados. Além disso, seu emprego pode ser estendido para amostras ambientais como as de água, rios, mares, córregos e lagos, por exemplo.

Fundamentos da Invenção

[2] Um dos problemas ambientais mais sérios que o mundo enfrenta é a contaminação dos recursos hídricos, alimentos, animais e o meio ambiente devido a substâncias tóxicas, como os pesticidas. Pesticidas são substâncias desenvolvidas para combater fungos e pragas para melhorar a produtividade e qualidade dos alimentos. No entanto, o uso descontrolado de pesticidas leva a seu acúmulo no meio ambiente e nos alimentos, podendo causar sérios danos à saúde humana e dos animais. Carbamatos e organofosforados são duas classes que constituem mais de 50% dos pesticidas consumidos no mundo para a produção de alimentos.

[3] A necessidade de aumentar a produtividade agrícola em resposta ao crescimento populacional causou um aumento do

uso de pesticidas na agricultura. O uso indiscriminado de tais substâncias pode levar à contaminação de água, mananciais, alimentos e animais. Por isso, existe uma demanda urgente por métodos analíticos rápidos e de baixo custo para monitorar a contaminação por pesticidas e fazer o controle de qualidade de água e alimentos.

[4] Os métodos mais utilizados para detecção de pesticidas se baseiam em técnicas como cromatografia, espectrofotometria, eletroforese, imunoensaios e ensaios de reação em cadeia da polimerase (PCR). No entanto, estas metodologias apresentam alto custo, demandam mão de obra especializada e um tempo longo entre as análises e obtenção dos resultados. Os sensores eletroquímicos são uma alternativa às técnicas convencionais, pois a partir de análises confiáveis, simples e robustas fornecem informação analítica rápida, in loco e com baixo custo. Já existem alguns dispositivos eletroquímicos vestíveis para análises de substâncias nocivas em aplicações ambientais, forenses e alimentares.

[5] Ao mesmo tempo, o emprego de biossensores eletroquímicos para detecção de pesticidas também já foi relatado no estado da técnica. No entanto, ainda existem desafios a serem superados para que tais dispositivos apresentem robustez para serem aplicados em amostras ambientais. Por exemplo, a detecção de pesticidas com biossensores se baseia na inibição enzimática, que pode ser afetada por interferentes como metais e compostos orgânicos. Isso leva a falsos positivos, pouca estabilidade do dispositivo com tempo de armazenamento, baixa estabilidade térmica e custo elevado.

[6] Em todos os exemplos da técnica, mesmo naqueles na fronteira do conhecimento, não há um procedimento simples para a detecção de pesticidas. Talvez essa seja a principal razão pela qual os testes para discriminação de diferentes classes de pesticidas e outros contaminantes ainda não estão disponíveis para empresas de saneamento, agências de controle ambiental e alimentício ou pelo menos não nos serviços públicos dos países em desenvolvimento. Esse cenário pode mudar se os pesticidas puderem ser detectados a partir de sensores sensíveis e robustos com um dispositivo baseado em métodos eletroanalíticos. De fato, dispositivos eletroquímicos têm sido aplicados devido à facilidade com que sensores podem ser obtidos, os quais são passíveis de miniaturização e operação no local de necessidade.

[7] A detecção química na ponta dos dedos usando sensores eletroquímicos projetados em luvas descartáveis, como proposta nesta invenção, permite a triagem de vários analitos e uma análise química descentralizada. Esse tipo de detecção é vantajoso em comparação com outras estratégias, como os testes colorimétricos ou métodos espectroscópicos com custo elevado. A análise pode ser feita diretamente em líquidos apenas mergulhando-se a ponta do dedo contendo o sensor na amostra, e em pós por meio de um procedimento conhecido como "*swiping method*", onde as etapas de amostragem e eletroquímica são realizadas no polegar e na ponta do dedo indicador, respectivamente. Sabe-se que sensores embutidos em luvas não foram relatados para a análise multiplexada de pesticidas.

[8] A detecção por meio dos sensores pode ser feita por técnicas eletroquímicas, como espectroscopia de impedância

eletroquímica, voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização eletroquímica e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A EIE é utilizada em ampla gama de estudos, desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas. Em particular, a EIE serve para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo. Em outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal alternado (de corrente alternada, ac), feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.

[9] Os experimentos baseados em medidas eletroquímicas por voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial se caracterizam por processos que resultam de reações redox, que possam ocorrer num eletrodo de trabalho, por efeito da polarização eletroquímica entre dois valores de potenciais, E_i e E_f . A varredura do potencial é realizada a uma velocidade constante (v). Como resposta da análise, obtém-se uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E). Há uma varredura do potencial a partir de um potencial inicial (E_i) até um potencial final

(Ef), regressando ao potencial inicial, obtendo-se uma curva I vs. E designada de voltamograma cíclico (VC). Na voltametria de varredura linear tem-se apenas a etapa de varredura do potencial a partir de um potencial inicial (Ei) até um potencial final (Ef).

[10] A voltametria de pulso diferencial é baseada em medidas de corrente originadas por uma programação de potencial composta por uma sequência de pulsos de potencial. O tempo de duração é constante e os pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial. A corrente é medida antes de o pulso ser aplicado e no final do pulso. Estas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica. Obtém-se, então, um gráfico do potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial.

[11] Na voltametria de onda quadrada, a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais, Ei e Ef, com uma amplitude de pulso de potencial, que varia de acordo com uma escada de potencial com largura a (amplitude do pulso de potencial) e duração t (período). Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ($t/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f , dada por $(1/t)$. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial.

[12] Sendo assim, a presente invenção fornece um dispositivo sensor eletroquímico sem as limitações associadas aos biossensores mencionadas anteriormente, uma

vez que, a partir da incorporação de materiais de carbono ao sensor foi possível conferir seletividade que é uma das propriedades mais importantes e difíceis de serem alcançadas em dispositivos sensores eletroquímicos. Esta invenção se enquadra na área ambiental, da saúde e controle de qualidade de alimentos. Ressalte-se que alimentos contaminados com excesso de pesticidas são prejudiciais à saúde humana e de animais.

[13] É demonstrado que uma escolha criteriosa de materiais à base de carbono permite uma detecção sensível e seletiva de quatro classes de pesticidas dentre os mais empregados na agricultura. São eles carbamatos, fénilamidas (subclasse das fénilureias), compostos de bipiridínio e organofosforados. A detecção seletiva de algumas classes de pesticidas só foi alcançada devido à combinação adequada de material, técnica de detecção e condições específicas, como o intervalo de potencial (E_i e E_f descritos anteriormente). Assim, foi possível alcançar bons resultados nos testes de seletividade do dispositivo em presença de outras classes de pesticidas, tais como triazinas, glicina substituída, triazol, estrobilurina e dinitroanilina.

[14] Para esta invenção, fabricou-se um conjunto de três eletrodos impressos embutidos em uma luva descartável. Os aspectos do conjunto de sensores que merecem ser destacados são: i) utilização de sensores modificados com materiais simples e de baixo custo tais como: nanoesferas de carbono, carbono printex e pré-tratamento eletroquímico para discriminação de carbendazim, diuron e paraquate e fenitrotiona; ii) possibilidade de detecção direta sem exigir preparo de amostra, o que possibilita análises rápidas

de pesticidas e de baixo custo em amostras de alimentos.

Estado da Técnica

[15] O documento Mishra et. al (2017), intitulado "*Wearable flexible and stretchable glove biosensor for onsite detection of organophosphorus chemical threats*", aborda um biosensor eletroquímico flexível baseado em luva com sistema de eletrodo impresso, sendo desenvolvido como ferramenta de triagem de ponto com uso vestível para aplicações de defesa e segurança alimentar. Ainda assim, é possível notar algumas diferenças e limitações em relação à presente invenção, como o fato de o referido documento realizar a detecção de um único pesticida com limites de detecção muitos superiores aos valores permitidos em amostras de alimentos o que seria uma limitação para aplicação em amostras reais. Além disso, o autor do artigo científico propôs o desenvolvimento de um biosensor para a detecção de organofosforados, tais dispositivos apresentam pouca estabilidade com relação ao tempo de armazenamento e temperatura, custo elevado e podem sofrer ação de interferentes levando a resultados falso-positivos. Este tipo de detecção ocorre através da inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase quando em contato com o analito (organofosforados como clorpirifós). Porém, a inibição também ocorre com outras moléculas da amostra, tais como metais tóxicos, compostos orgânicos e outros pesticidas. A composição das unidades sensoriais proposta na presente invenção também é diferente daquela apresentada no referido artigo, em que o sensor foi recoberto por um filme de hidrolase organofosforada e nafion. Por fim, a metodologia de amostragem e detecção no referido artigo é feita com o

auxílio do dedo polegar sendo indispensável essa etapa adicional.

[16] O documento PI0306836-6 descreve e protege um sensor de pasta de carbono combinada com polímeros condutores para detecção e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em líquidos. No entanto, também é possível notar algumas diferenças e limitações em relação à presente invenção no método e nos materiais utilizados na fabricação, como no fato de o eletrodo do referido documento ser do tipo *Bulk* feito em pasta de carbono combinado com polímeros orgânicos. Tal dispositivo não é capaz de fazer análise com pequenos volumes de amostras, diferentemente da presente invenção em que se pode usar apenas 200 microlitros de amostra. Além disso, o sistema utilizado no referido documento não contém o contra eletrodo e o eletrodo de referência integrado em um único dispositivo. Isso dificulta seu uso por pessoas sem conhecimento em técnicas eletroquímicas e inviabiliza sua aplicação para análises em campo. No referido documento foi realizada a quantificação de um único pesticida em amostras de água, o imazaquin, que pertence à classe imidazolinona. Com o dispositivo sensor baseado em luva descartável apresentado na presente invenção, foi feita a discriminação de quatro classes de pesticidas, a saber: carbendazim (carbamato), diuron (fenilureia), paraquate (bipiridínio) e fenitrotiona (organofosforado) em amostras de alimentos.

[17] O documento Barfidokht et. al (2019), intitulado "*Wearable electrochemical glove-based sensor for rapid and on-site detection of fentanyl*", propõe um sensor baseado em luva vestível que pode detectar fentanil eletroquimicamente

nas pontas dos dedos para testes descentralizados de opioides. O sensor baseado em luva consiste em eletrodos de carbono flexíveis impressos em tela modificados com uma mistura de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e um líquido iônico à temperatura ambiente, 4-(3-butil-1-imidazólio)-1-butanossulfonato. Entretanto, também é possível notar algumas diferenças e limitações em relação à presente invenção, como no fato de o referido documento ter analisado um único analito, fentanil, havendo a necessidade de amostragem com o dedo polegar. Outra diferença importante é a composição dos sensores. No referido documento o eletrodo de trabalho é recoberto por um filme de nanotubos de carbono de paredes múltiplas misturado com o líquido iônico 4-(3-butil-1-imidazólio)-1-butanosulfonato. Na presente invenção, o eletrodo de trabalho (ET) do dedo indicador foi modificado com nanoesferas de carbono, o do dedo médio foi modificado com carbono printex e o do dedo anelar utilizado apenas com o pré-tratamento eletroquímico. Ressalta-se que os nanotubos de carbono são mais caros do que os materiais usados na presente invenção. No artigo científico, sob o sensor impresso no dedo indicador é colocado um hidrogel de agarose (200 microlitros 1% em peso) que é usado como eletrólito para as medições eletroquímicas. Durante a amostragem, o resíduo de fentanil é coletado, utilizando o dedo polegar recoberto com uma almofada de carbono circular. A presença de fentanil foi detectada pelo toque entre os dedos polegar e indicador. Na presente invenção, a forma de análise ocorreu através do contato direto de cada dedo ou cada sensor com uma gota de 500 microlitros de solução tampão fosfato 0,1 mol/L posicionada sobre a folha de couve ou casca

da maçã, e a análise do suco de laranja foi feita com imersão do dedo anelar em uma porção de suco. Portanto, trata-se de analitos, composição dos sensores, amostragem e análises diferentes.

[18] O documento CN109799277A fornece um tipo de método baseado em detecção de resíduos, preferencialmente pesticidas organofosforados, com um sensor eletroquímico óptico, sendo o campo da técnica pertencente à detecção residual da agricultura. O referido documento, apesar de fazer parte do mesmo campo técnico, apresenta diferenças relevantes em relação à presente invenção, principalmente o método de detecção, materiais utilizados, design do eletrodo e analitos detectados. O referido documento incorpora ao eletrodo de carbono vítreo do tipo L telureto de amino-cádmio/telureto de carboxil-cádmio solúvel em água, com posterior incorporação da enzima hidrolítica organofosforada. Já na presente invenção, no conjunto de sensores o eletrodo foi fabricado por serigrafia em uma luva plástica. Em cada dedo da luva foi projetado um sensor eletroquímico para a discriminação de quatro classes de pesticidas, a saber: carbamatos, fenilamidas (subclasse de fenilureia), bipiridínio e organofosforados. O eletrodo de trabalho (ET) do dedo indicador foi modificado com nanoesferas de carbono, o ET do dedo médio foi modificado com carbono printex e o ET do dedo anelar utilizado apenas com o pré-tratamento eletroquímico. O referido documento utilizou uma técnica óptica, tornando essa abordagem inviável para uso em campo devido à necessidade de uma câmara escura para a análise.

[19] O documento Xiao-Yu Xu (2018), intitulado

"Wearable glove sensor for non-invasive organophosphorus pesticides detection based on double-signal fluorescence strategy", descreve o desenvolvimento de um sensor com base em luva vestível desenvolvido para monitoramento não invasivo de pesticidas organofosforados (OP) por tecnologia de detecção fluorescente. As principais diferenças entre o referido documento e a presente invenção são os materiais utilizados no dispositivo. No referido documento, o sensor é composto por um aerogel de carboximetilcelulose (CMC) contendo dois centros fluorescentes (EuMOFs para emissão no vermelho e Carbon Dots (CD) para emissão no azul). O método de detecção no referido documento se baseia em fluorescência. Quanto à fabricação do eletrodo, no referido documento foi depositado o aerogel de CMC fluorescente em uma luva para medida de fluorescência. Para a seletividade, no referido documento emprega-se uma estratégia de detecção com redução do sinal de fluorescência do material, o que pode apresentar interferência de outros pesticidas, metais e compostos orgânicos presentes na amostra. Quanto as moléculas analisadas, no referido documento foi feita a detecção de apenas uma classe de pesticidas, ao passo que na presente invenção foram analisadas quatro classes de pesticidas, ou seja, carbamatos, fenilamidas (subclasse de fenilureia), bipiridínio e organofosforados.

[20] O documento CN103018305A protege um sensor de enzima portátil baseado em um tubo de carbono, que é usado principalmente para medir a concentração de pesticidas organofosforados, como clorpirifós e semelhantes. As principais diferenças entre o referido documento e a presente invenção estão no design do dispositivo e na composição dos

sensores, os materiais utilizados no referido documento incluem eletrodo de ouro fixado a uma camada de nanotubo de carbono e a enzima acetilcolinesterase. Quanto aos analitos detectados, o referido documento analisou organofosforados (clorpirifós) enquanto na presente invenção foram analisados carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona, representando as respectivas classes de agroquímicos: carbamatos, fenilamidas (subclasse de fenilureia), bipiridínio e organofosforados em amostras de alimentos. Há baixa seletividade de detecção usando o dispositivo descrito no referido documento, que é um biossensor. Este tipo de detecção ocorre através da inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase em contato com o analito (organofosforados como clorpirifós). Porém, a inibição também ocorre com outras moléculas presentes na amostra, incluindo metais tóxicos, compostos orgânicos e outros pesticidas.

[21] Diante do exposto, em nenhum documento encontrado no estado da técnica é apresentado um dispositivo sensor com a combinação entre o material usado para funcionalizar cada sensor e as condições de trabalho, como intervalo de varredura de potenciais da técnica eletroquímica escolhida para detecção de cada pesticida. Essa combinação permitiu que em uma mistura seja possível distinguir e discriminar a classe de pesticida presente em uma amostra: carbamatos, fenilamidas (subclasse de fenilureia), bipiridínio ou organofosforados.

[22] Dentre as vantagens da presente invenção em relação aos documentos encontrados no estado da arte, é possível destacar que ela apresenta um dispositivo sensor

electroquímico modificado com materiais de baixo custo e que são capazes de fazer a detecção seletiva de quatro importantes classes de pesticidas. Ou seja, foi alcançada a seletividade nos sensores impressos na luva sem necessidade de incorporar elementos biológicos. Destaca-se também a seletividade com relação a outras importantes classes de pesticidas, tais como triazinas, glicina substituída, triazol, estrobilurina e dinitroanilina.

[23] Além disso, são sensores de simples manuseio, que podem ser facilmente utilizados por qualquer pessoa não especializada. O resultado da análise pode ser obtido rapidamente, em apenas alguns minutos. O dispositivo é vestível, logo permite fazer análises por toque apenas por contato dos sensores impressos no dedo com a amostra. Ao dispositivo desenvolvido podem ser incorporados sensores impressos nos dedos polegar e mínimo (mindinho) e serem utilizados para detectar outros analitos. Uma única luva é capaz de fazer a detecção multiplexada de pesticidas em diferentes amostras.

[24] São também dispositivos que compreendem sensores com custo reduzido e, portanto, podem ser disponibilizados em laboratórios de análise química, laboratórios e empresas de controle de qualidade de alimentos, e em empresas em geral. Possibilita análise qualitativa e quantitativa de pesticidas, podendo ser feitos em larga escala e com baixo custo. Os dispositivos são fabricados com procedimentos rápidos, sendo confeccionados em curto espaço de tempo. Outros nanomateriais como nanotubos de carbono de parede simples e/ou múltiplas, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno oxidado, óxido de grafeno reduzido, negro de fumo,

nanopartículas metálicas de ouro, platina, paládio, rutênio, níquel, cobre, ferro, vanádio e európio, podem ser usados para modificar a superfície sensorial. Além disso, as superfícies dos dispositivos podem ser funcionalizadas com biomoléculas para confecção de biossensores eletroquímicos, tais como enzimas, proteínas, aptâmeros, antígenos, anticorpos, RNA e DNA.

Breve descrição da invenção

[25] A presente invenção se refere a um dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental, que compreende um conjunto de três eletrodos impressos em três dedos (indicador, médio e anelar) de uma luva descartável. A composição dos eletrodos nos sensores consiste em um eletrodo de trabalho de carbono pré-tratado no dedo anelar e os outros dois dedos com eletrodos de trabalho modificados com nanoesferas de carbono (dedo indicador) e carbono printex (dedo médio). A preparação do sensor em luva descartável foi feita a partir da técnica de serigrafia utilizando uma tinta condutora de carbono. Os sensores foram empregados para detectar carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona em amostras de maçã, couve e suco de laranja utilizando técnicas eletroquímicas.

Breve descrição das figuras

[26] Para complementar a presente descrição de modo a obter uma melhor compreensão das características do presente invento e, de acordo, com uma preferencial realização prática do mesmo, acompanha a descrição em anexo um conjunto de figuras, onde de maneira exemplificada, embora não limitativa, se representou seu funcionamento.

[27] Na Figura 1 é mostrado o sensor eletroquímico produzido na luva descartável completa contendo o eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e eletrodo de auxiliar (EA) em A. A conexão entre os eletrodos e o potenciostato foi feita por fios condutores flexíveis para detecção no local. Imagem do eletrodo impresso na luva descartável em B. Representação esquemática dos eletrodos modificados com a CSS, CP e pré-tratado para o dedo indicador, médio e anelar, respectivamente em C, D e E.

[28] Na Figura 2 são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial para a detecção de carbendazim no intervalo de concentração $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em A. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para a detecção de diuron no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a 10×10^{-6} mol L⁻¹ em B. Voltamogramas de onda quadrada para a detecção de paraquate na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e detecção de fenitrotiona na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a 10×10^{-6} mol L⁻¹ em C. Condições de detecção: solução tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0.

[29] Na Figura 3 é mostrado um esquema do processo de fabricação dos eletrodos impressos na superfície da luva através da técnica de serigrafia.

[30] Na Figura 4 são mostradas as análises de carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona em amostras de couve, maçã e suco de laranja utilizando os sensores impressos na luva descartável em A, B e C, respectivamente. Cada foto é acompanhada das respostas eletroquímicas com voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

[31] Na Figura 5 são mostradas imagens de microscopia

eletrônica de varredura (MEV) da superfície da luva e do eletrodo de trabalho com pré-tratamento eletroquímico em A e B, respectivamente. **C:** Imagem de MEV do dedo indicador modificado com CSS na magnificação de 50.000x. No encarte está a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das CSS; **D:** dedo médio funcionalizado com carbono printex na ampliação de 20.000x, e no encarte a imagem de MET do carbono printex. **E:** Estudo de flexão utilizando o eletrodo DA pré-tratado obtido a partir da corrente de pico de oxidação de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/-3-}$ (preparado em 0,1 mol L⁻¹ de solução de KCl). **F:** Gráficos de Nyquist para DA pré-tratados, DI/CSS e DM/CP em presença da sonda redox $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-/-3-}$ ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ preparados em KCl 0,1 mol L⁻¹).

[32] Na Figura 6 é mostrado o teste de seletividade para os eletrodos impressos na luva para a detecção de carbendazim, diuron e paraquate em presença de piraclostrofina, fenitrotiona, tartrazina, tecubonazol e thiram. A concentração das moléculas usadas como interferentes foi de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, enquanto a concentração do carbendazim, diuron e paraquate foi a mesma.

[33] Na Figura 7 são mostrados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para adições sucessivas de clorpirifós, carbaril, metomil, atrazina, trifluralina, glifosato e cloranil em A, B, C, D, E, F e G, respectivamente, usando DA/sensor pré-tratado. Condições: concentração de analitos variou de $1,0 \times 10^{-6}$ a 10×10^{-6} em tampão de fosfato, pH 7,0.

Descrição detalhada da invenção

[34] A presente invenção se refere a um dispositivo sensor eletroquímico vestível e flexível feito em luva para

a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental. O sensor eletroquímico compreende um conjunto de eletrodos feito em uma luva descartável a partir da funcionalização da superfície eletródica com carbono printex (CP), nanoesferas de carbono (CSS) e eletrodos com pré-tratamento eletroquímico, conforme mostrado na Figura 1 (1A, 1B, 1C, 1D e 1E).

[35] Na presente invenção cada dedo da luva descartável possui um sensor eletroquímico que é responsável pela detecção eletroquímica de um grupo químico de pesticidas, conforme mostrado na Figura 2 (2A, 2B e 2C). A plataforma de sensoriamento é genérica e pode ser adaptada para detecção de pesticidas em outras amostras. Um dos diferenciais da presente invenção está na capacidade de detecção seletiva de pesticidas em presença de outros grupos, como triazinas, glicina substituída, triazol, estrobilurina e dinitroanilina, utilizando o mesmo dispositivo.

[36] Os sensores consistem em um eletrodo de trabalho de carbono pré-tratado no dedo anelar e os outros dois dedos com eletrodos de trabalho modificados com nanoesferas de carbono, no dedo indicador, e carbono printex, no dedo médio. Os sensores vestíveis em luva descartável foram empregados para detectar carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona em amostras de maçã, couve e suco de laranja utilizando técnicas eletroquímicas.

Fabricação dos sensores flexíveis em luva

[37] O *design* dos sensores eletroquímicos foi realizado por meio do *software* AutoCAD e transferidos para uma malha de monofilamento de poliéster 77 fios por cm revestida com uma foto-emulsão. Para a fabricação dos eletrodos impressos

foi utilizada a serigrafia, que consiste em dispersar uma tinta condutiva de carbono sobre a tela e transferir com o auxílio de um rodo de poliuretana com dureza de 75 *shores*.

[38] Durante o processo de serigrafia, uma luva descartável é colocada sob a tela, fixada na mesa, e o rodo mantido com uma inclinação de aproximadamente 45°, como ilustrado na Figura 3. Após o processo de impressão, os eletrodos foram levados à estufa a uma temperatura de 90°C por um período de 30 minutos para a cura térmica da tinta.

[39] Posteriormente, os eletrodos de referência foram feitos com o auxílio de uma caneta com tinta condutora de prata, com secagem à temperatura ambiente por aproximadamente 12h. Cada dedo do dispositivo contém os devidos contatos elétricos, além dos eletrodos de trabalho, de referência e auxiliares conforme ilustrado na Figura 1 (1A e 1B). A conexão entre os eletrodos e o potenciostato foi feita através da área de contato destacada na Figura 1 (1A) usando conectores elétricos do tipo "jacaré" conectados aos cabos flexíveis do potenciostato. Ressalte-se que na presente invenção o dispositivo desenvolvido contém um conjunto contendo pelo menos três sensores, o que possibilita realizar multi-detecções em amostras biológicas e ambientais contendo diferentes compostos. Ou seja, em cada dedo é possível detectar pelo menos uma classe de pesticida.

[40] Os eletrodos impressos na luva foram submetidos a um pré-tratamento eletroquímico para melhorar o desempenho do dispositivo. O emprego deste tipo de procedimento em eletrodos de carbono já é difundido na literatura por promover modificações químicas na superfície, provocando melhora na cinética de transferência eletrônica. Mais

especificamente, foram realizados dois ciclos de voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -2,5 a +2,5 V a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ seguida por uma etapa de lavagem com água destilada.

[41] Uma maneira eficiente para desenvolver um sensor eletroquímico é a incorporação de nanomateriais à superfície do eletrodo de trabalho. Pois esses nanomateriais podem diminuir os potenciais de eletro-oxidação, promover um aumento na condutividade e na área eletroativa, consequentemente melhorando o desempenho do dispositivo. Na presente invenção, optou-se por incorporar materiais à base de carbono, tais como carbono printex (CP) e nanoesferas de carbono (CSS), uma vez que são de baixo custo, atóxicos, e podem ser produzidos em larga escala. Além disso, apresentam alta área superficial e são flexíveis e estáveis. O carbono printex foi obtido comercialmente e as nanoesferas de carbono foram obtidas por síntese hidrotermal.

[42] A síntese das nanoesferas de carbono (CSS), foi efetuada utilizando o método hidrotermal. Inicialmente, 6,5 g de glicose foram dissolvidos em 72 mL de água sob ultrassom. A solução devidamente homogeneizada foi transferida para um recipiente de Teflon (100 mL) e posicionada em uma autoclave sendo aquecida à temperatura de 180°C a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. O produto foi centrifugado a 12.000 rpm por 30 min. O precipitado foi disperso em água ultrapura, seguido por uma etapa de centrifugação, lavagem com etanol e centrifugação novamente.

[43] Estes nanomateriais foram incorporados por

gotejamento aos seus respectivos eletrodos de trabalho, e utilizados como plataformas para o sensoriamento de quatro classes de pesticidas em alimentos. *O dedo indicador (DI):* o eletrodo de trabalho foi modificado com uma alíquota de 5,0 μ L de nanoesferas de carbono em solução aquosa (1 mg/mL em água) no qual foi efetuada a detecção de carbendazim (Figura 1C). *O dedo médio (DM):* uma alíquota de 5,0 μ L de solução homogênea de carbono printex (1 mg/mL em água) foi gotejada no eletrodo de trabalho e utilizada para detectar o diuron (Figura 1D). *O dedo anelar (DA):* o eletrodo de trabalho do dedo anelar foi utilizado apenas com o pré-tratamento eletroquímico para detectar simultaneamente paraquate e fenitrotionina (Figura 1E).

[44] As CSS são materiais de carbono produzidas por síntese hidrotermal em baixa temperatura, capaz de gerar esferas ocas monodispersas a partir de precursores como glicose, ciclodextrinas, frutose, sacarose, celulose e amido. O mecanismo de formação das nanoesferas inclui processos de desidratação, condensação, polimerização e aromatização do carboidrato precursor. Uma das principais vantagens do processo empregado na síntese das nanoesferas é seu baixo nível de toxicidade, uso de recursos renováveis, e instrumentação simples. As nanoesferas sintetizadas geralmente têm estruturas porosas com morfologia controlável e funcionalidade de superfície. Uma grande vantagem deste material de carbono é apresentar alta concentração de grupos hidroxil/fenólico, carbonil e carboxílico, induzindo alta reatividade e ampliando sua aplicação, pois permite funcionalizar a superfície com outros materiais com novas propriedades.

[45] Outro material com propriedades adequadas para sensores eletroquímicos é o carbono Printex L6 (Degussa), que pode ser obtido comercialmente. Esse carbono tem tamanho de partícula de 18 nm, superfície BET de $265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e densidade de $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Apesar de a presente invenção apresentar a arquitetura como descrita acima, é possível utilizar outras combinações de materiais para confecção do eletrodo impresso na luva descartável. Podem, por exemplo, ser usados outros materiais de carbono (grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de paredes simples e/ou múltiplas, nanodiamante, negro de fumo), nanopartículas metálicas (platina, ouro, paládio, níquel, cobre, rutênio, entre outros), polímeros condutores (polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina), polímeros de fontes naturais (quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas e nanonofibras) e nanocompósitos polímero/cerâmica.

[46] A detecção de carbendazim e diuron foi realizada com a técnica de voltametria de pulso diferencial utilizando os eletrodos funcionalizados com nanoesferas de carbono e carbono printex, respectivamente. Os limites de detecção (LD) foram de $4,7 \times 10^{-8}$ e $9,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A voltametria de onda quadrada foi utilizada para detectar paraquate e fenitrotiona obtendo-se limites de detecção de $2,4 \times 10^{-8}$ e $6,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ usando o eletrodo pré-tratado em solução de ácido sulfúrico. Os valores de LD obtidos foram inferiores aos níveis máximos de resíduos permitidos nos alimentos de acordo com a EFSA (Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos) que são $5,3 \times 10^{-7}$; $4,3 \times 10^{-6}$; $7,8 \times 10^{-8}$ e $10,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona, respectivamente.

[47] As propriedades morfológicas das superfícies dos eletrodos de trabalho funcionalizados com nanoesferas de carbono, carbono printex e pré-tratado foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 5A e 5B são observadas as mudanças de morfologia promovidas na superfície da luva descartável, após o processo impressão por serigrafia sem defeitos aparentes.

[48] As Figuras 5C e 5D mostram as superfícies do eletrodo de trabalho dos dedos indicador e médio cobertas por uma camada bem dispersa de nanoesferas de carbono e carbono printex, respectivamente. As partículas de nanoesferas de carbono têm tamanho médio de 233 ± 23 nm, enquanto as de carbono printex têm 20 nm, conforme indicado nas imagens nas inserções. O sensor feito na luva foi submetido a 500 ciclos mecânicos sucessivos de flexão e a corrente de pico anódica não variou significativamente, confirmando a flexibilidade dos sensores na luva descartável, como visto na Figura 5E. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para investigar a condutividade elétrica nas superfícies do eletrodo de trabalho do dedo indicador, médio e anelar. As respostas eletroquímicas da Figura 5F foram distintas, sendo as resistências do dedo indicador, médio e anelar de 5 k Ω , 1,5 k Ω e 4 k Ω , respectivamente. A combinação de materiais de eletrodo para os dedos e condições específicas usadas nas medidas de DPV e SWV tornou possível atingir seletividade e sensibilidade suficientes dos sensores feitos na luva.

Exemplo de concretização

[49] A detecção eletroquímica dos pesticidas é realizada a partir de soluções de carbendazim, diuron,

paraquate e fenitrotiona preparadas com diferentes concentrações, por exemplo, entre $1,0 \times 10^{-6}$ e 10×10^{-6} mol L⁻¹, em solução contendo tampão fosfato. A voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada são as técnicas utilizadas com o potencióstato/galvanostato, gerenciado por meio de um *software*.

[50] As voltametrias de pulso diferencial foram realizadas em um intervalo de potencial de 0 a 0,7 V e de 0,55 a 1,0 V para análise de carbendazim (dedo indicador) e diuron (dedo médio), respectivamente, com amplitude de pulso de 50 mV, tempo de modulação de 50 ms e passo de potencial de 1 mV. Já para a quantificação da fenitrotiona e do paraquate foi utilizada a voltametria de onda quadrada num intervalo de potencial de -1,1 a 0 V, com passo de potencial de 3 mV, amplitude de pulso de 50 mV, frequência de 10 Hz e tempo de equilíbrio de 5 s.

[51] As medidas para otimização do sensor e construção das curvas de calibração foram realizadas em uma cela eletroquímica com volume de 20 mL a 25°C contendo solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7 no qual foi feita a imersão dos eletrodos. O carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona foram analisados em amostras de couve, maçã, e em suco de laranja obtido comercialmente, conforme mostrado na Figura 4 (4A, 4B e 4C), e na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de recuperações de carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona obtidos nas amostras de couve, maçã e suco de laranja (n = 5).

	Carbendazim			Diuron		
	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)
Couve	0.3	0.297 ± 0.0031	99 \pm 5.8	3.0	3.09 ± 0.13	103 \pm 4.4

Maçã	0.3	0.305±0.006	101±11	2.0	2.21±0.06	110±3.2
Suco de laranja	200.0	191.2±13.7	96±6.3	796.0	878±13.4	109.7±1.7

	Paraquat			Fenitrotionina		
	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)
Couve	0.2	0.176±0.013	88.5±6.3	1.99	1.90±0.028	95.6±1.6
Maçã	0.2	0.195±0.025	98.0±11	1.99	2.13±0.011	107±6.9
Suco de laranja	7.96	8.6±0.77	108±8.7	79.6	74.2±7.5	93±9.0

[52] A análise da amostra foi feita diretamente na superfície das folhas de couve e da maçã com adição 500 μL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L^{-1} , pH 7,0. As amostras de suco de laranja foram preparadas por diluição de 500 μL e 50 μL em 20 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0 (Figura 4A, 4B e 4C e Tabela 1). O dedo estava em contato com a amostra de alimento durante a análise. Para confirmar os resultados e mostrar a versatilidade dos sensores embutidos em luvas, realizaram-se experimentos de controle usando o método tradicional em uma célula eletroquímica. Para esses experimentos controle, as amostras de couve (8,2 g) e maçã (120 g) foram lavadas com solução tampão de fosfato e a quantificação eletroquímica foi feita pelo método de adição padrão com as técnicas DPV e SWV (Tabela 1). Amostras de suco de laranja foram preparadas por diluição de 500 μL e 50 μL em 20 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L^{-1} em pH 7,0.

[53] Os resultados da detecção eletroquímica dos pesticidas na luva descartável são mostrados nas Figuras 3 e 4. São apresentados também os testes de seletividade do sensor que demonstram seu potencial de aplicação em amostras de alimentos e confirmam sua seletividade em presença de

outros pesticidas (Figuras 6 e 7).

[54] A tarefa mais desafiadora em sensoriamento é a seletividade da plataforma de detecção, uma vez que, em testes reais de alimentos vários agroquímicos podem coexistir. Os impactos de pesticidas coexistentes no sinal do sensor foram investigados usando outros agroquímicos amplamente utilizados na proteção de culturas, como clorpirifós, carbaril, metomil, atrazina, trifluralina, glifosato e cloranil. Eles foram testados sob as mesmas condições de detecção dos alvos (carbendazim, diuron, fenitrotiona e paraquate), e os voltamogramas eletroquímicos correspondentes são mostrados na Figura 7.

[55] Nenhum sinal eletroquímico pode ser atribuído a esses interferentes, indicando que eles não afetaram a detecção de carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona, e isso é ilustrado na Figura 7. A porcentagem de mudança na corrente de pico de oxidação de carbendazim, diuron e paraquate teve pouca influência dos interferentes fenitrotiona, piraclostrobina, tartrazina, tecubonazol e tirame com um desvio padrão relativo (RSD) de 5%, 9% e 13% (Figura 6) usando os sensores do dedo indicador, médio e anelar, respectivamente.

[56] Estes resultados demonstram a viabilidade técnica dos sensores impressos na luva para a detecção seletiva de quatro diferentes classes de pesticidas em amostras de alimentos. A presente invenção demonstra que tecnologias de baixo custo, com sensores eletroquímicos impressos em uma luva podem ser usadas como procedimento de rotina na multi-detectação de contaminantes em amostras de alimentos. Conclui-se que esta invenção apresenta vantagens que podem levar à

produção em larga escala de um conjunto de sensores impressos em luvas descartáveis, úteis a públicos variados, conforme descritas anteriormente.

Referências

- [57] H.L. Tcheumi, V.N. Tassontio, I.K. Tonle, E. Ngameni, Surface functionalization of smectite-type clay by facile polymerization of β -cyclodextrin using citric acid cross linker: Application as sensing material for the electrochemical determination of paraquat, *Appl. Clay Sci.* 173 (2019) 97–106.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.013>.
- [58] F.L. Souza, R.S. Rocha, N.G. Ferreira, M.A. Rodrigo, M.R.V. Lanza, Effects of coupling hybrid processes on the treatment of wastewater containing a commercial mixture of diuron and hexazinone herbicides, *Electrochim. Acta*. 328 (2019) 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135013>.
- [59] P.A. Raymundo-Pereira, N.O. Gomes, F.M. Shimizu, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, Selective and sensitive multiplexed detection of pesticides in food samples using wearable, flexible glove-embedded non-enzymatic sensors, *Chem. Eng.* J. 408 (2021) 127279.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127279>.
- [60] P.A. Raymundo-Pereira, N.O. Gomes, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, Simultaneous, ultrasensitive detection of hydroquinone, paracetamol and estradiol for quality control of tap water with a simple electrochemical method, *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019) 848 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113319>.
- [61] P. Hashemi, N. Karimian, H. Khoshhsafar, F.

Arduini, M. Mesri, A. Afkhami, H. Bagheri, Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides, *Mater. Sci. Eng. C*. 102 (2019) 764-772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.05.010>.

[62] F. Arduini, S. Cinti, V. Scognamiglio, D. Moscone, G. Palleschi, How cutting-edge technologies impact the design of electrochemical (bio)sensors for environmental analysis. A review, *Anal. Chim. Acta*. 959 (2017) 15-42. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.035>.

[63] B. Ertan, T. Eren, I. Ermiş, H. Saral, N. Atar, M.L. Yola, Sensitive analysis of simazine based on platinum nanoparticles on polyoxometalate/multi-walled carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 470 (2016) 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.036>.

[64] V. Scognamiglio, F. Arduini, G. Palleschi, G. Rea, Biosensing technology for sustainable food safety, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.007>.

[65] F. Arduini, M. Forchielli, A. Amine, D. Neagu, I. Cacciotti, F. Nanni, D. Moscone, G. Palleschi, Screen-printed biosensor modified with carbon black nanoparticles for the determination of paraoxon based on the inhibition of butyrylcholinesterase, *Microchim. Acta*. 182 (2014) 643-651. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1370-y>.

[66] R. Attaallah, A. Antonacci, V. Mazzaracchio, D. Moscone, G. Palleschi, F. Arduini, A. Amine, V. Scognamiglio, Carbon black nanoparticles to sense algae oxygen evolution for herbicides detection: Atrazine as a case study, *Biosens.*

Bioelectron. 159 (2020).

<https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112203>.

[67] H. Teymourian, M. Parrilla, J.R. Sempionatto, N.F. Montiel, A. Barfidokht, R. Van Echelpoel, K. De Wael, J. Wang, Wearable Electrochemical Sensors for the Monitoring and Screening of Drugs, *ACS Sensors*. 5 (2020) 2679–2700. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c01318>.

[68] B. Ciui, A. Martin, R.K. Mishra, T. Nakagawa, T.J. Dawkins, M. Lyu, C. Cristea, R. Sandulescu, J. Wang, Chemical Sensing at the Robot Fingertips: Toward Automated Taste Discrimination in Food Samples, *ACS Sensors*. 3 (2018) 2375–2384. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00778>.

[69] J. Chang, H. Li, T. Hou, F. Li, Paper-based fluorescent sensor for rapid naked-eye detection of acetylcholinesterase activity and organophosphorus pesticides with high sensitivity and selectivity, *Biosens. Bioelectron.* 86 (2016) 971–977.

<https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.022>.

[70] R.K. Mishra, L.J. Hubble, A. Martín, R. Kumar, A. Barfidokht, J. Kim, M.M. Musameh, I.L. Kyriatzis, J. Wang, Wearable Flexible and Stretchable Glove Biosensor for On-Site Detection of Organophosphorus Chemical Threats, *ACS Sensors*. 2 (2017) 553–561.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00051>.

[71] A. Barfidokht, R.K. Mishra, R. Seenivasan, S. Liu, L.J. Hubble, J. Wang, D.A. Hall, Wearable electrochemical glove-based sensor for rapid and on-site detection of fentanyl, *Sensors Actuators, B Chem.* 296 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.053>.

[72] P.A. Raymundo-Pereira, A.M. Campos, T.M. Prado,

L.N. Furini, N. V. Boas, M.L. Calegaro, S.A.S. Machado, Synergy between Printex nano-carbons and silver nanoparticles for sensitive estimation of antioxidant activity, *Anal. Chim. Acta.* 926 (2016) 88–98. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2016.04.036>.

[73] A.M. Campos, P.A. Raymundo-Pereira, C.D. Mendonça, M.L. Calegaro, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, Size Control of Carbon Spherical Shells for Sensitive Detection of Paracetamol in Sweat, Saliva, and Urine, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 654–661. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00139>.

[74] A.M. Campos, P.A. Raymundo-Pereira, C.D. Mendonça, M.L. Calegaro, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, Size Control of Carbon Spherical Shells for Sensitive Detection of Paracetamol in Sweat, Saliva, and Urine, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 654–661. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00139>.

[75] L. Yu, C. Falco, J. Weber, R.J. White, J.Y. Howe, M.M. Titirici, Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study, *Langmuir.* 28 (2012) 12373–12383. <https://doi.org/10.1021/la3024277>.

[76] M.H.M.T. Assumpção, R.F.B. De Souza, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, M.L. Calegaro, I. Gaubeur, T.R.L.C. Paixão, P. Hammer, M.R.V. Lanza, M.C. Santos, A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2842–2851. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.014>.

[77] D. de Souza, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos, *Quim. Nova.* 26 (2003) 81–89.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>.

[78] A. Özcan, F. Hamid, A.A. Özcan, Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection, *Talanta*. 222 (2021).

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121591>.

[79] P.A. Raymundo-Pereira, N.O. Gomes, J.H.S. Carvalho, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, B.C. Janegitz, Simultaneous Detection of Quercetin and Carbendazim in Wine Samples Using Disposable Electrochemical Sensors, *ChemElectroChem*. 7 (2020) 3074-3081.

<https://doi.org/10.1002/celc.202000788>.

[80] K. Vikrant, D.C.W. Tsang, N. Raza, B.S. Giri, D. Kukkar, K.-H. Kim, Potential Utility of Metal-Organic Framework-Based Platform for Sensing Pesticides, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 8797-8817.

<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00664>.

[81] ANVISA, Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015, Programa Análise Resíduos Agrotóxicos Em Aliment. - Para. (2016) 246. http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relatório+PARA+2013-2015_VERSÃO-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8.

[82] C.G.A. da Silva, C.H. Collins, Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes, *Quim. Nova*. 34 (2011) 665-676. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>.

[83] M. Sandvoss, B. Bardsley, T.L. Beck, E. Lee-Smith, S.E. North, P.J. Moore, A.J. Edwards, R.J. Smith, HPLC-SPE-NMR in pharmaceutical development: Capabilities and

applications, Magn. Reson. Chem. 43 (2005) 762–770.
<https://doi.org/10.1002/mrc.1615>.

REIVINDICAÇÕES

- 1) Dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental **caracterizado** por compreender um conjunto de pelo menos três eletrodos impressos, em que os eletrodos consistem em

 pelo menos um eletrodo de trabalho (ET) com superfície funcionalizada de carbono pré-tratado no dedo anelar,

 pelo menos um eletrodo de trabalho (ET) com superfície funcionalizada com nanoesferas de carbono no dedo indicador, e

 pelo menos um eletrodo de trabalho (ET) com superfície funcionalizada de carbono printex no dedo médio.
- 2) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a preparação dos eletrodos ser feita a partir da técnica de serigrafia utilizando uma tinta condutora de carbono.
- 3) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção ser de preferencialmente carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona.
- 4) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção ser de preferencialmente pesticidas das classes das triazinas, glicina substituída, triazol, estrobilurina e dinitroanilina.

- 5) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção ocorrer em amostras de pelo menos 500 μL .
- 6) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de opcionalmente outros nanomateriais como nanotubos de carbono de parede simples e/ou múltiplas, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno oxidado, óxido de grafeno reduzido, negro de fumo, nanopartículas metálicas de ouro, platina, paládio, rutênio, níquel, cobre, ferro, vanádio e európio serem usados para modificar a superfície dos eletrodos.
- 7) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de opcionalmente a superfície dos eletrodos serem funcionalizadas com biomoléculas, dentre enzimas, proteínas, aptâmeros,抗ígenos, anticorpos, RNA ou DNA.
- 8) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a funcionalização das superfícies ocorrer em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L^{-1} em um intervalo de potencial de -2,5 a +2,5 V a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} seguida por uma etapa de lavagem com água destilada.
- 9) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de opcionalmente os eletrodos serem confeccionados de grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de paredes simples e/ou múltiplas, nanodiamante, negro de fumo), nanopartículas metálicas (platina,

ouro, paládio, níquel, cobre, rutênio, entre outros), polímeros condutores (polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina), polímeros de fontes naturais (quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas e nanonofibras) e nanocompósitos polímero/cerâmica.

- 10) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção utilizar preferencialmente as técnicas de voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.
- 11) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o intervalo de potencial ser de 0 a 0,7 V e de 0,55 a 1,0 V para análise de carbendazim e diuron, respectivamente.
- 12) Dispositivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o intervalo de potencial ser de -1,1 a 0 V para análise de fenitrotiona e do paraquate.

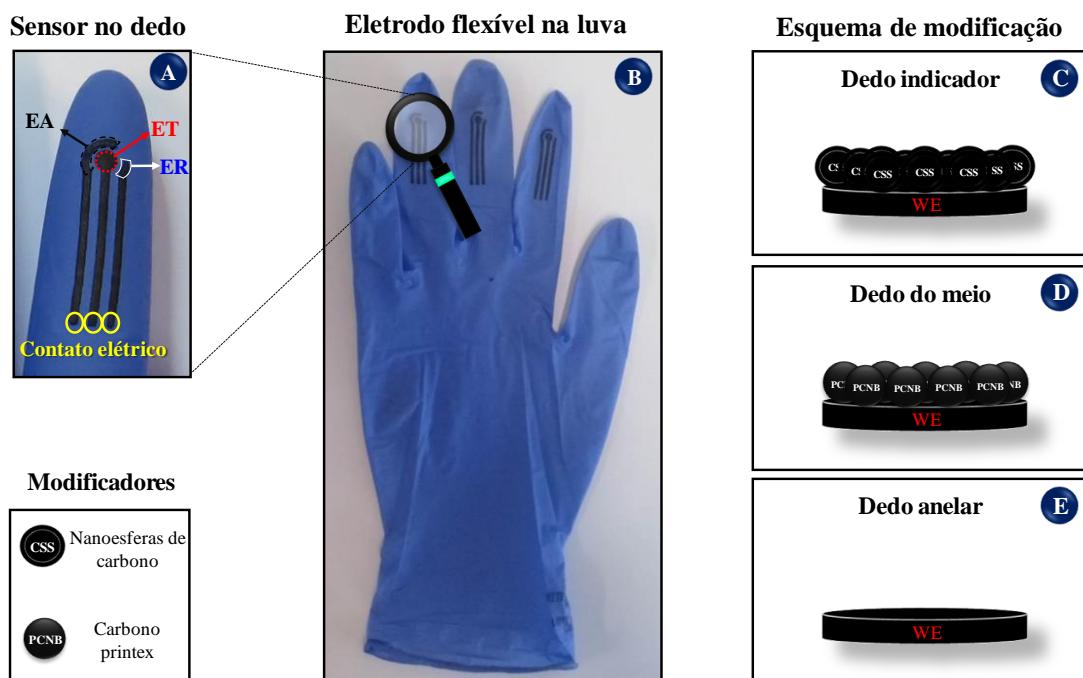


Figura 1

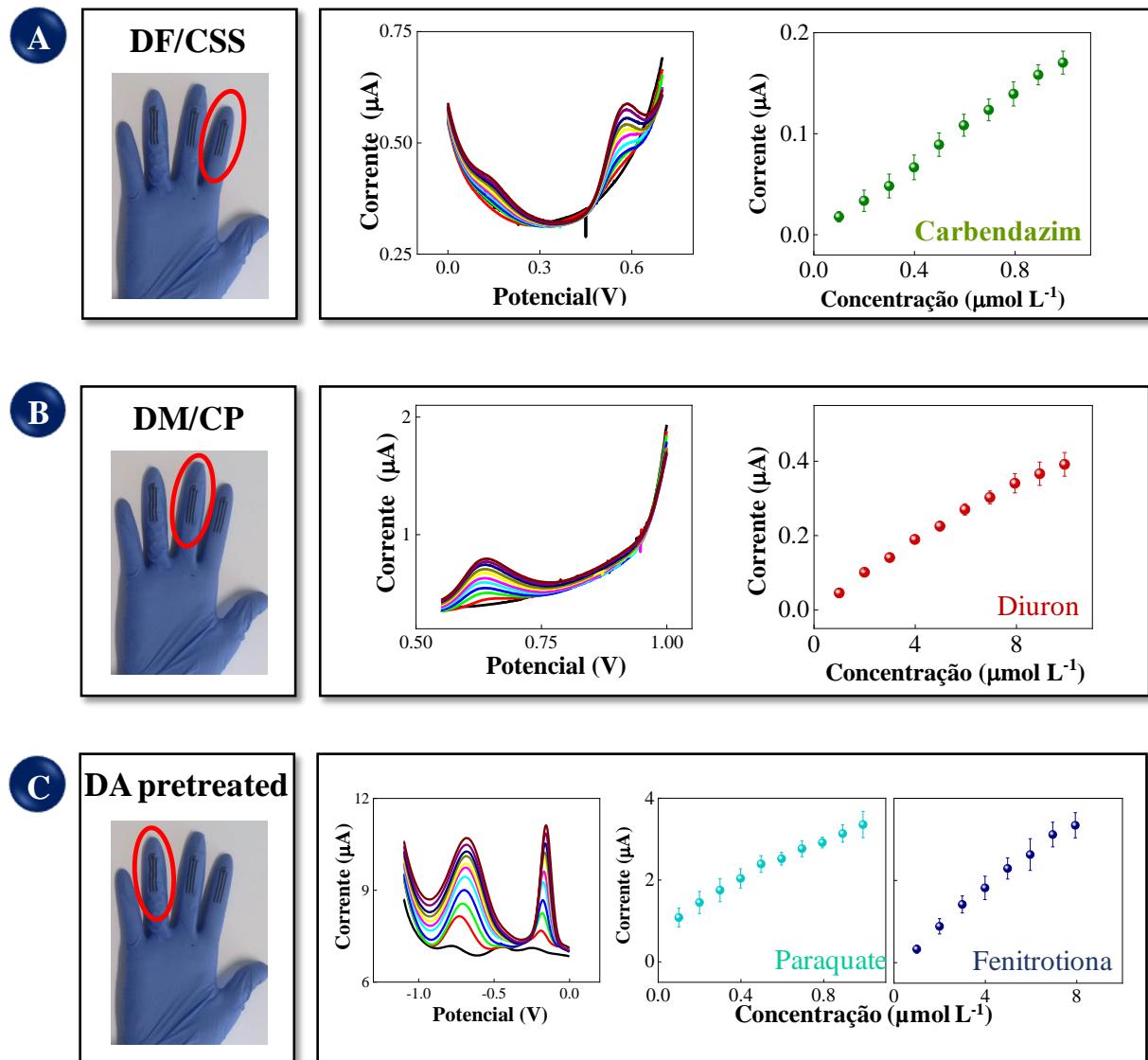


Figura 2

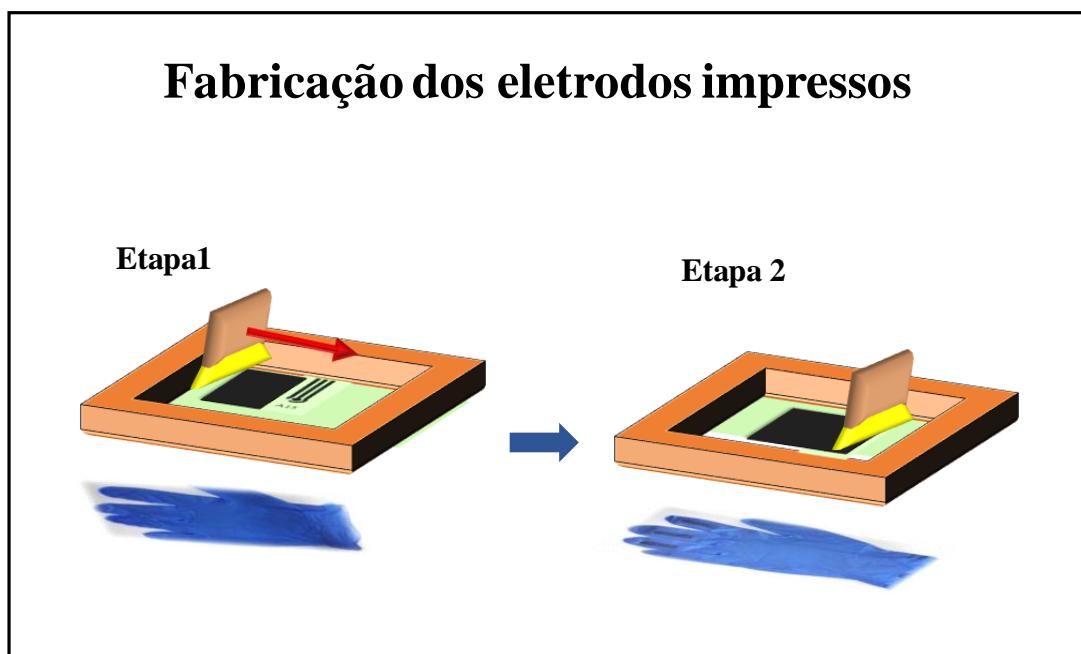


Figura 3

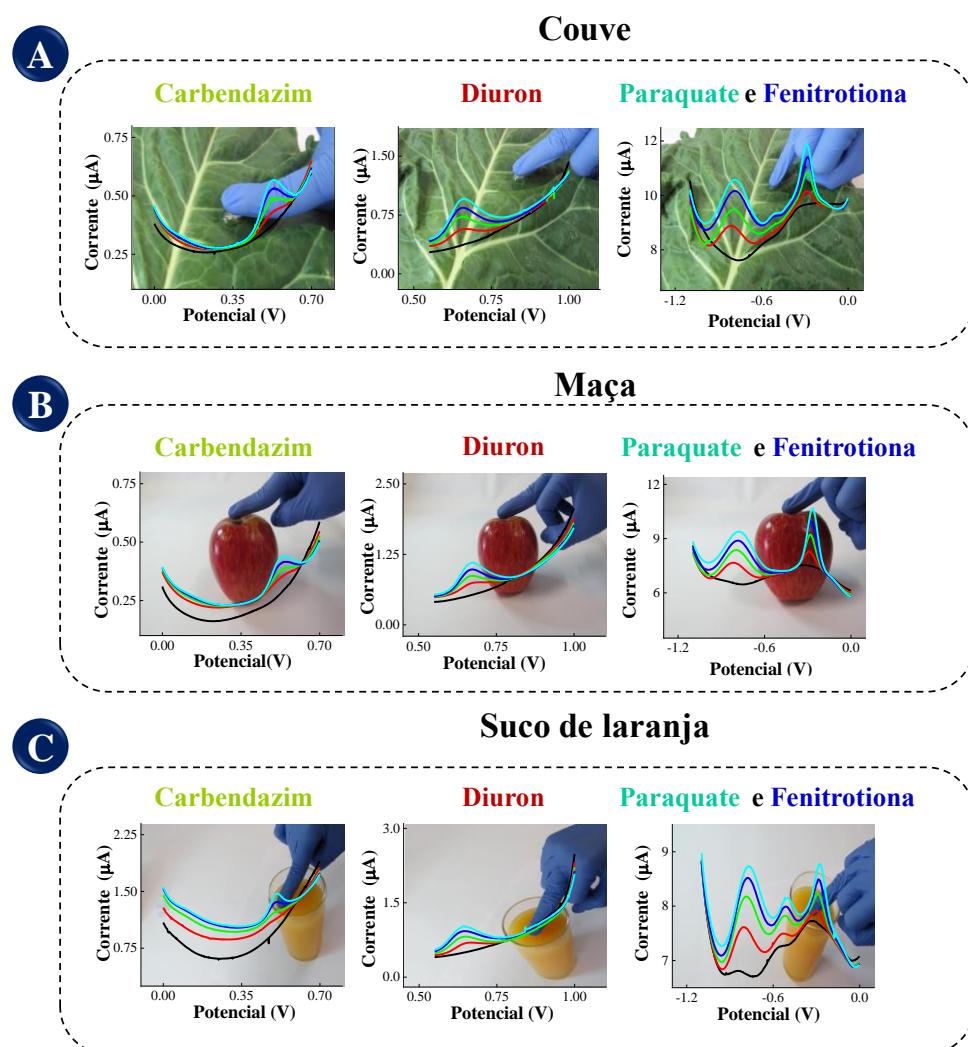


Figura 4

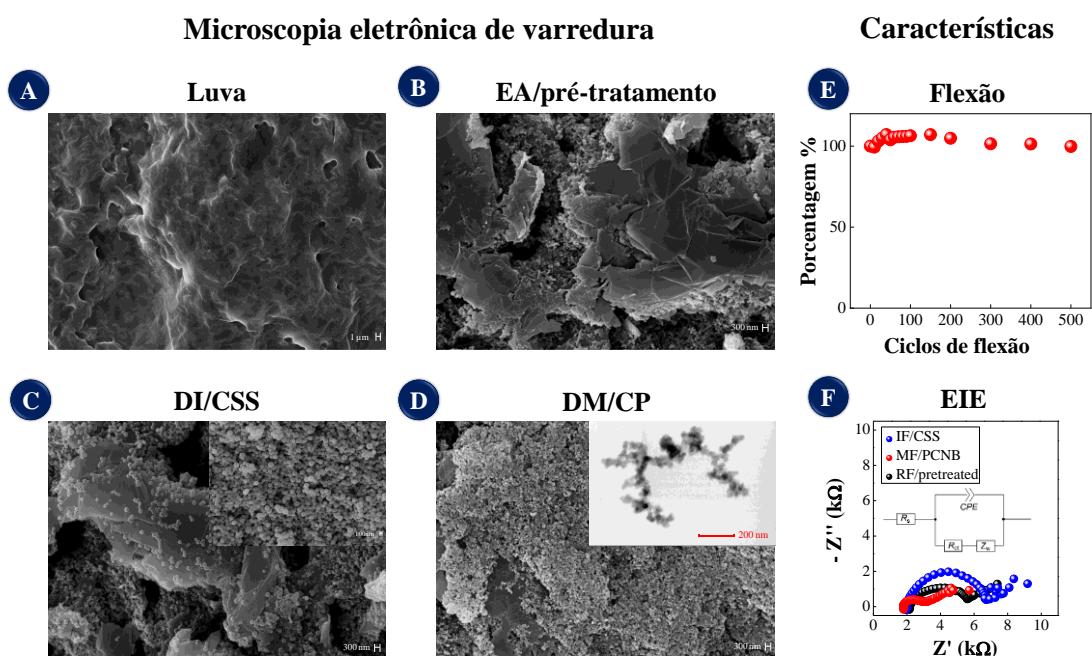


Figura 5

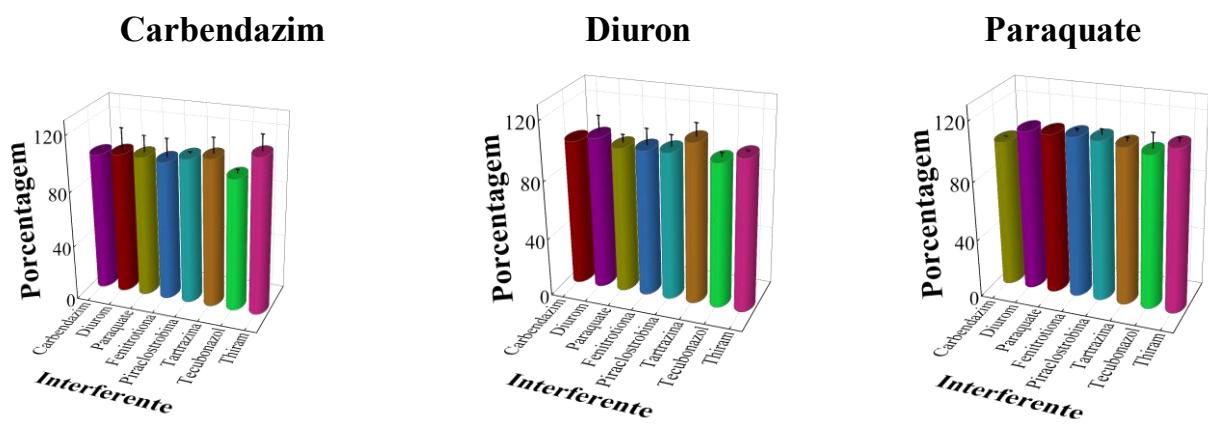


Figura 6

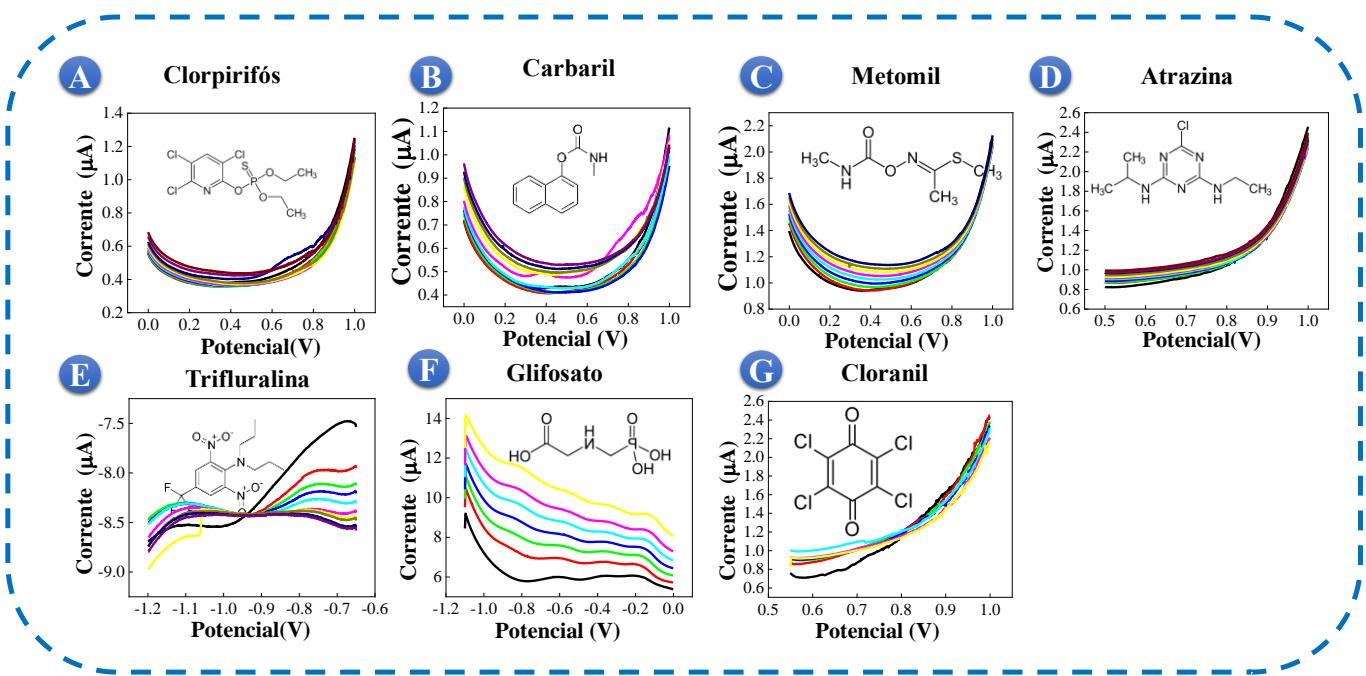


Figura 7

RESUMO

**DISPOSITIVO SENSOR VESTÍVEL E FLEXÍVEL FEITO EM LUVA PARA A
DETECÇÃO DE PESTICIDAS E OUTROS ANALITOS DE INTERESSE
AMBIENTAL E NA SAÚDE**

A presente invenção se refere a um dispositivo sensor vestível e flexível feito em luva para a detecção de pesticidas e outros analitos de interesse ambiental, que compreende um conjunto de três eletrodos impressos em três dedos (indicador, médio e anelar) de uma luva descartável. A composição dos eletrodos nos sensores consiste em um eletrodo de trabalho de carbono pré-tratado no dedo anelar e os outros dois dedos com eletrodos de trabalho modificados com nanoesferas de carbono (dedo indicador) e carbono printex (dedo médio). A preparação do sensor em luva descartável foi feita a partir da técnica de serigrafia utilizando uma tinta condutora de carbono. Os sensores foram empregados para detectar carbendazim, diuron, paraquate e fenitrotiona em amostras de maçã, couve e suco de laranja utilizando técnicas eletroquímicas.