



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020024363-2 A2



(22) Data do Depósito: 29/11/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 07/06/2022

(54) **Título:** SENSOR ELETROQUÍMICO COM FORMATO ALONGADO E CILÍNDRICO PARA DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES E USO DO SENSOR

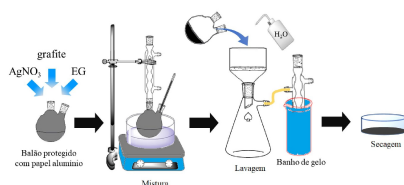
(51) **Int. Cl.:** G01N 27/30; G01N 27/414.

(52) **CPC:** G01N 27/30; G01N 27/302; G01N 27/414.

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

(72) **Inventor(es):** PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA; ÉDER TADEU GOMES CAVALHEIRO; MARIANI ARMAGNI CICALIATI; MARINA BACCARIN; OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR.

(57) **Resumo:** SENSOR ELETROQUÍMICO COM FORMATO ALONGADO E CILÍNDRICO PARA DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES E USO DO SENSOR. A presente invenção se refere a um dispositivo sensor eletroquímico com formato cilíndrico alongado, com design em forma de caneta (Pen Sensor) e o uso do sensor para a determinação de poluentes emergentes, sem empregar técnicas sofisticadas e de alto custo. O dispositivo foi testado com a detecção de bisfenol-A. Os eletrodos dos dispositivos sensores são fabricados de grafite e poliuretana, e grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana. São altamente sensíveis e robustos ao bisfenol-A, o que foi confirmado em medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Como os métodos envolvidos na fabricação e uso dos sensores são potencialmente de baixo custo, pode-se esperar implementar o dispositivo em qualquer laboratório de análise química e/ou laboratório de controle de qualidade e até mesmo estação de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE).



**SENSOR ELETROQUÍMICO COM FORMATO ALONGADO E CILÍNDRICO PARA  
DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES E USO DO SENSOR**

**Campo de Invenção**

[001] A presente invenção se refere a um sensor eletroquímico em formato alongado e cilíndrico, semelhante a uma caneta (*pen sensor*), para detecção de poluentes emergentes e outros analitos de interesse ambiental. A invenção se enquadra no campo ambiental, da saúde e necessidades humanas, mais especificamente na área de dispositivos de detecção e monitoramento de analitos. O dispositivo e metodologia de detecção podem ser aplicados em estações de tratamento de água e esgoto, empresas de certificação e controle de qualidade e por qualquer operador não especializado.

**Fundamentos da Invenção**

[002] Como consequência do crescimento populacional e do avanço da tecnologia farmacêutica observou-se um grande aumento na produção de poluentes químicos sintéticos, que podem ser, pelo menos parcialmente, descartados no meio ambiente. O impacto ambiental com substâncias artificiais tem despertado interesse da comunidade científica devido à crescente possibilidade de contaminação da água consumida pela população, causada por esses poluentes químicos. Para garantir a manutenção da saúde do consumidor é necessário um rígido controle de qualidade no fornecimento de água, principalmente para que esta seja livre de contaminantes químicos.

[003] Dentre os poluentes químicos eliminados no meio ambiente podem-se destacar os denominados interferentes endócrinos (desreguladores ou disruptores

endócrinos). Essas são substâncias capazes de afetar ou interferir no sistema endócrino dos organismos, mesmo em baixas concentrações, causando sérios prejuízos à saúde. Tais compostos podem causar desequilíbrio hormonal, contribuir para a infertilidade de seres vivos e causar câncer em órgãos reprodutores.

[004] O bisfenol-A é um composto químico comumente classificado como interferente endócrino, sendo utilizado na produção de polycarbonato e em vernizes epóxi. Os desreguladores endócrinos são uma classe de substâncias químicas capazes de interferir diretamente no sistema endócrino, que compreende um conjunto de glândulas responsáveis pela síntese de hormônios. A desregulação pode trazer diversos problemas no desenvolvimento das espécies animais, principalmente os humanos [1, 2]. Esse problema está relacionado à capacidade dos desreguladores endócrinos em interferir na produção dos hormônios naturais, inclusive substituindo-os em processos metabólicos, alterando assim suas funções. Mesmo em baixas concentrações, essas substâncias podem causar câncer em vários órgãos do homem. Podem afetar o sistema reprodutivo, podendo levar à infertilidade de espécies [3].

[005] Este cenário pode ser alterado com o monitoramento constante da qualidade da água. Hoje, a determinação de poluentes emergentes pode, em princípio, ser realizada com ensaios envolvendo coleta da amostra de água, condicionamento das amostras com longas etapas de limpeza e fortificação. Métodos baseados no monitoramento usando sensores, por outro lado, podem fornecer detecção

ainda nas estações de tratamento, dispensando a coleta e tratamento da amostra.

[006] O bisfenol-A é um marcador molecular cuja presença pode indicar poluentes emergentes. A determinação do bisfenol-A é normalmente realizada por diferentes técnicas analíticas, como cromatografia [4], espectroscopia UV-Vis e técnicas eletroanalíticas [5-7] usando diferentes tipos de eletrodos modificados [8-10]. Os métodos convencionais de monitoramento de poluentes emergentes, incluindo análises quantitativas de cromatografia líquida de alta eficiência, são caros e demorados.

[007] Em todos esses exemplos, não há um procedimento simples para a detecção de poluentes emergentes e, talvez, essa seja a principal razão pela qual os testes com o bisfenol-A ou outros poluentes emergentes ainda não estão disponíveis para todas as empresas de saneamento, agências de controle ambiental ou pelo menos não nos serviços públicos dos países em desenvolvimento. Esse cenário pode mudar se os poluentes emergentes puderem ser detectados a partir de sensores sensíveis e robustos com um dispositivo convencional baseado em métodos eletroanalíticos.

[008] Um exemplo de técnica utilizada para a detecção dos analitos é a cromatografia líquida de alto desempenho (CLAD), que é um tipo de cromatografia líquida em que o analito dissolvido na amostra é forçado através de uma coluna por um líquido em alta pressão. A CLAD se tornou uma ferramenta de rotina para a separação de misturas complexas. No entanto, as informações estruturais sobre as substâncias separadas usando CLAD são limitadas pelo



sistema de detector empregado. Os detectores de CLAD mais comuns são índice de refração, UV, radioquímico, fluorescente ou eletroquímico, porém fornecem pouca ou nenhuma informação estrutural. Como resultado, a elucidação da estrutura exige o isolamento do analito da amostra, seguido de caracterização espectroscópica [11]. O método de interpretação inclui a possibilidade de variabilidade interobservadores [12]. Alguns achados da literatura estabelecem a necessidade de diferentes valores de corte [13].

[009] Nestes relatos, existem desvantagens no próprio método padrão de análise. Além disso, estes métodos de análise são dispendiosos, necessitam de equipe técnica especializada, os equipamentos são caros e consequentemente não são encontrados facilmente em laboratórios de análises clínicas. Os métodos convencionais de monitoramento de poluentes emergentes, incluindo análises quantitativas de cromatografia líquida de alta eficiência, são caros e demorados.

[0010] A consequência mais relevante do ponto de vista econômico-social é que os custos para o sistema de saneamento básico aumentam além de diminuir a aderência de empresas de saneamento aos testes de triagem de amostras de água e consequente tratamento. Uma alternativa ao uso dos métodos padrões de análise são os sensores eletroquímicos. De acordo com a literatura, não há metodologia bem estabelecida com procedimento simples, de baixo custo, rápido e de fácil manuseio para se detectar o bisfenol-A. Além disso, não há relatos na literatura reportando o uso de sensores projetados em formato de uma caneta para

detecção do poluente emergente bisfenol-A. Esses fatores talvez sejam a principal razão pela qual testes com o poluente emergente bisfenol-A ainda não estejam disponíveis para os laboratórios de análises químicas e empresas de saneamento ou pelo menos não nos serviços públicos no Brasil.

[0011] Diante do exposto, a presente invenção busca solucionar as referidas limitações no campo técnico em questão e descreve um dispositivo sensor eletroquímico com diversas vantagens em relação aos já compreendidos no estado da técnica, principalmente vantagens que podem levar à produção em larga escala para públicos variados.

[0012] Dentre as vantagens da presente invenção, é possível destacar que são sensores de simples manuseio e podem ser facilmente operados incluindo profissionais da área de saneamento e público em geral; o resultado da análise detecção pode ser obtido rapidamente, em minutos; os sensores possuem custo reduzido e, portanto, podem ser disponibilizados nas unidades de Estação de Tratamento de Água (ETA) e/ou Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), ou em laboratórios de análise química, laboratórios e empresas de controle de qualidade, e em empresas em geral; possibilitam análise qualitativa e quantitativa de poluentes emergentes; podem ser utilizados também como marcador de monitoramento para as amostras contaminadas com poluentes emergentes; são fabricados por meio de 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, carbono

Printex, negro de fumo, nanopartículas metálicas de ouro, platina, paládio, rutênio, níquel, cobre, ferro, vanádio e európio, podem ser usados para modificar a superfície sensorial.

### **Estado da Técnica**

[0013] Alguns documentos do estado da técnica descrevem dispositivos sensores para detecção de poluentes emergentes, no entanto, ainda perduram falhas no que tange à sensibilidade, confiabilidade, robustez e custo dos dispositivos sensores disponíveis.

[0014] No documento PI0200409-7 é descrito um sistema sensor formado por diferentes unidades sensoriais, não apresentando similaridade com a presente invenção, uma vez que propõe um sensor com dois eletrodos interdigitados de ouro ou platina, ou cobre ou alumínio fabricados sobre uma placa de vidro recoberto ou não por algum polímero. Já na presente invenção, o dispositivo compreende três eletrodos com composição diferente e independentes fixados em um mesmo suporte, os eletrodos são envolvidos com fio termocontrátil para que não haja contato entre os eletrodos.

[0015] No documento Caetano (2016) intitulado "Desenvolvimento de (bio)sensores eletroquímicos utilizando nanopartículas de ouro produzidas pelo método bifásico" é descrito um biossensor que também difere da presente invenção, por compreender nanotubos de carbono e nanopartículas de ouro e a utilização do nanocompósito resultante para a construção do biossensor, além da técnica de síntese do material ser diferente. O documento Caetano (2016) também difere no *design* do eletrodo, sendo proposto um eletrodo impresso descartável aplicado com um sistema

microfluídico de análise contendo placas e reservatórios de vidro. As formas de realizar as medidas voltamétricas do método também diferem entre o documento e a presente invenção; no documento utilizou-se um sistema de microfluídica constituídos de fios de algodão como microcanais de fluxo de solução. Já na presente invenção foram empregadas duas formas de realizar as medidas voltamétricas: com os eletrodos imersos em uma cela eletroquímica convencional para simular o uso no ponto de análise como rio, lagos, córregos e reservatórios, e usando uma gota de solução contendo um volume de 20  $\mu$ L sobre a superfície do sensor.

[0016] No documento US10274451B2 é protegido um sensor eletroquímico para detecção de contaminantes ambientais, e que também difere da presente invenção no *design*, por compreender um eletrodo impresso descartável, além de utilizar materiais para fabricação do eletrodo diferentes como carbono, prata, uma mistura de prata e cloreto de prata, carbono folheado a ouro e cobre.

[0017] No documento PI0306836 é abordado um sensor para detecção e quantificação de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em líquidos, que difere da presente invenção nos materiais utilizados para preparação do eletrodo de trabalho, que é composto por grafite, óleo mineral (aglutinante) e polímeros, mais especificamente polianilina, por não ser usado em solventes orgânicos, e ainda pelo fato de a pasta de carbono ser empacotada em suporte plástico ou vidro com os devidos contatos elétricos, enquanto na presente invenção o material de eletrodo já é

inserido no dispositivo, não havendo necessidade de nova montagem.

[0018] No documento US10684249B2 é protegido um dispositivo e método de detecção de contaminantes, configurado para ser um dispositivo portátil, sendo que as diferenças em relação a presente invenção, se resumem ao fato dele ser descartável, os materiais utilizados para preparação do eletrodo de trabalho, que é composto por um nanocompósito baseado em cisteína, grafeno e polipirrol. A diferença mais significativa está contida no princípio de detecção utilizado no documento, que compreende membrana sensível para medição de pH associadas a detecção de poluentes.

[0019] E por fim, no documento Silva (2019), intitulado "Desenvolvimento de sensor eletroquímico para bisfenol-A utilizando nanoesferas de sílica carregadas com nanopartículas de ouro" é descrito um sensor eletroquímico para bisfenol-A e também o método de confecção do sensor, o sensor consiste em nanoesferas de sílica que compreendem nanopartículas de ouro como camada de sensoramento depositada sobre platina. As principais diferenças percebidas neste documento estão relacionadas aos materiais utilizados para preparação do eletrodo, o eletrodo de trabalho ter sido modificado, e o fato do sensor não ter sido aplicado em amostras reais. Em conclusão, o documento possui material de eletrodo, *design*, conformação e composição diferentes daqueles utilizados na presente invenção.

#### **Breve descrição da invenção**

[0020] A presente invenção se refere a um dispositivo sensor eletroquímico com formato cilíndrico alongado, com design em forma de caneta (Pen Sensor) para a determinação de poluentes emergentes, sem empregar técnicas sofisticadas e de alto custo. O dispositivo foi testado com a detecção de bisfenol-A. Os eletrodos dos dispositivos sensores são fabricados de grafite e poliuretano, e grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretano. São altamente sensíveis e robustos ao bisfenol-A, o que foi confirmado em medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Como os métodos envolvidos na fabricação e uso dos sensores são potencialmente de baixo custo, pode-se esperar implementar o dispositivo em qualquer laboratório de análise química e/ou laboratório de controle de qualidade e até mesmo estação de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE).

#### **Breve descrição das figuras**

[0021] Na FIGURA 1 é mostrado um esquema da preparação das AgNPs suportadas sob o grafite pelo método do poliol.

[0022] Na FIGURA 2 é mostrada uma fotografia do *Pen Sensor* (A).

[0023] Na FIGURA 3 é mostrado as curvas TG e DTG do EGPU, do AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, do AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e do AgNP<sub>10%</sub>-EGPU em atmosferas dinâmicas de N<sub>2</sub> e ar (50 mL min<sup>-1</sup>), com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, massa de amostra de 10 ± 0,1 mg e suporte amostra de  $\alpha$ -alumina.

[0024] Na FIGURA 4 são mostradas imagens de SEM (MEV) referentes à fratura dos compósitos (A) AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, (B)

AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e (C) AgNP<sub>10%</sub>-EGPU, com magnificação de 2000x, e em (D) referentes ao EGPU, com magnificação de 500x.

[0025] Na FIGURA 5 é mostrado o espectro de EDX obtido do pó de grafite com AgNPs, a partir da análise pontual da imagem da FIGURA 4A.

[0026] Na FIGURA 6 é mostrado imagens de MEV-FEG do pó de AgNPs-grafite obtido da preparação C com magnificação de 5000X (A) e 50000X (B).

[0027] Na FIGURA 7 é mostrado os espectros de XRD do pó AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU.

[0028] Na FIGURA 8 é mostrado voltamogramas cíclicos obtidos utilizando (A) *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU, *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU e (B) *Pen Sensor* EGPU não modificado em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4), a v de 20 mV s<sup>-1</sup>.

[0029] Na FIGURA 9 é mostrado voltamogramas cíclicos obtidos utilizando (A) *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, (B) *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e (C) *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4),  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserido nos gráficos  $I_a$  vs. número de ciclos.

[0030] Na FIGURA 10 é mostrado os voltamogramas de voltametria cíclica obtidos em diferentes velocidades de varredura de potencial ( $v$ , 5 até 200 mV s<sup>-1</sup>) da resposta eletroquímica do *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU (A), *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU (B) e *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU (C) em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4). Nos enxertos estão os respectivos gráficos de  $\log I_{pa}$  vs.  $\log v$ .

[0031] Na FIGURA 11 são mostrados voltamogramas de pulso diferencial obtidos para bisfenol-A 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4) usando *Pen Sensor*

AgNP<sub>2%</sub>-EGPU para diferentes valores de amplitude de pulso (10, 25 e 50 mV) (A) e diferentes valores de velocidade de varredura de potenciais (5, 10 e 15 mV s<sup>-1</sup>) (B), com tempo de pulso de 0,5 s e tempo de modulação de 0,05 s.

[0032] Na FIGURA 12 são mostrados voltamogramas de pulso diferencial obtidos para diferentes concentrações de bisfenol-A entre 2,5 a 15 µmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4) utilizando o *Pen Sensor* EGPU (A), *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU (B), *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU (C) e *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU (D); Parâmetros: amplitude = 50 mV, velocidade de varredura = 10 mV s<sup>-1</sup>, tempo de intervalo = 0,5 s e tempo de modulação = 0,05 s. (E) Gráfico de *I* vs. C<sub>bisfenol-A</sub> (n = 3).

[0033] Na FIGURA 13 é mostrado um esquema proposto para processo da oxidação do bisfenol-A, na presença do eletrodo contendo AgNPs.

[0034] Na FIGURA 14 é mostrado voltamogramas de DPV obtidos para uma concentração de bisfenol-A 9,0 µmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4) usando *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU para (A) para 10 medidas consecutivas no mesmo dia sem renovação de superfície entre as medidas e (B-D) 5 medidas consecutivas para cada dia, com renovação de superfície entre cada dia. Parâmetros: velocidade de varredura = 10 mV s<sup>-1</sup>, amplitude = 50 mV, tempo de intervalo de 0,5 s e tempo de modulação de 0,05 s.

[0035] Na FIGURA 15 é mostrado voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma concentração de bisfenol-A 9,0 × 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4) usando *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU para 5 medidas consecutivas no mesmo dia. Parâmetros: velocidade de varredura = 10 mV s<sup>-1</sup>,



amplitude = 50 mV, tempo de intervalo de 0,5 s e tempo de modulação de 0,05 s.

### **Descrição detalhada da invenção**

[0036] A presente invenção descreve um dispositivo sensor eletroquímico e uma nova metodologia para detectar bisfenol-A, referente aos poluentes emergentes, utilizando os dispositivos denominados de sensores eletroquímicos.

[0037] Na presente invenção, um sensor em formato de uma caneta foi feito contendo grafite e poliuretana, e grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana para a detecção de bisfenol-A. De maneira similar a outros sensores, a redução das nanopartículas de prata é feita de maneira eficiente utilizando o método poliol de síntese química contendo etilenoglicol e uma matriz apropriada, o grafite.

[0038] A plataforma de sensoriamento é genérica e pode ser adaptada para incluir outros nanomateriais. O grafite pode ser substituído por outros compostos de carbono, como o negro de fumo, nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas, grafeno e seus derivados e outras nanopartículas que forneçam aumento de área superficial e de condutividade para a detecção de bisfenol-A.

[0039] Os eletrodos dos sensores foram fabricados com grafite e poliuretana, e grafite decorado com nanopartículas de prata (AgNPs), 200 nm de diâmetro, e poliuretana (PU) usando o processo de extrusão. Primeiramente, as AgNPs foram sintetizadas utilizando o método poliol [14], diretamente sobre pó de grafite em meio reacional de etilenoglicol (EG). Para isso, quantidades

apropriadas de grafite e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), em diferentes proporções, totalizando 900 mg foram pesadas e colocadas em um balão de vidro de fundo redondo protegido com papel alumínio e suspenso em 30,0 mL de EG, conforme mostrado na FIGURA 1.

[0040] Três preparações de grafite contendo AgNPs foram feitas com quantidades crescentes de  $\text{AgNO}_3$  e retirando-se quantidades equivalentes de grafite, de forma a obter uma massa total de 900 mg: 1°) Preparação  $\text{AgNP}_{2\%}$ -EGPU: 800 mg de pó de grafite mais 100 mg de  $\text{AgNO}_3$ ; 2°) Preparação  $\text{AgNP}_{5\%}$ -EGPU: 700 mg de pó de grafite mais 200 mg de  $\text{AgNO}_3$ ; 3°) Preparação  $\text{AgNP}_{10\%}$ -EGPU: 600 mg de pó de grafite mais 300 mg de  $\text{AgNO}_3$ .

[0041] De acordo com a FIGURA 1, o balão de vidro contendo a mistura grafite/ $\text{AgNO}_3$ /EG foi imerso em um banho de glicerina a 150 °C e conectado a um condensador, e o sistema foi mantido sob agitação por 1h. A esta temperatura o EG atua como agente redutor e tem a função de controlar o tamanho das AgNPs formadas. Ao final desse período, a suspensão obtida foi filtrada em papel qualitativo sob vácuo e lavada com água. O produto foi seco em estufa a 80°C por 12h e estocado em frasco âmbar.

[0042] Como ponto de partida, foi mantida a proporção (AgNPs/grafite):PU (60:40%,  $m\ m^{-1}$ ) e fabricaram-se eletrodos à base de grafite-PU e AgNPs-grafite-PU com as três preparações:  $\text{AgNP}_{2\%}$ -EGPU,  $\text{AgNP}_{5\%}$ -EGPU e  $\text{AgNP}_{10\%}$ -EGPU que contém diferentes quantidades de AgNPs no pó de grafite.

[0043] A síntese do grafite decorado com nanopartículas de prata foi confirmada por termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura (MEV)

e difração de raios X (DRX). A termogravimetria foi utilizada para quantificar a quantidade de AgNPs presentes nos eletrodos. As curvas termogravimétricas (TGA/DTG) foram obtidas em um módulo Q-600 (TA Instruments), utilizando cerca de  $10,0 \pm 0,1$  mg de amostra, em atmosfera dinâmica de  $N_2$  até 600 °C e de ar seco de 600-1000 °C, vazão de 50 mL  $min^{-1}$  com razão de aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$  em suporte de amostra de  $\alpha$ -alumina. As micrografias MEV e os espectros de dispersão de energia por raios X (EDX, do inglês "*energy-dispersive X-ray spectroscopy*") foram registradas usando um microscópio LEO 440 (Zeiss-Leica, modelo 7060) operado a 20 kV. As amostras foram analisadas sem metalização. Para observar a morfologia e o tamanho do AgNPs foi utilizado o microscópio SEM-FEG ZEISS (modelo SIGMA). Os espectros de difração são obtidos em um difratômetro Rigaku Rotaflex (modelo RU200B) a 50 kV e 100 mA, com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ).

[0044] Na FIGURA 3 são apresentadas as comparações das curvas TG/DTG para o compósito GPU sem modificação e os compósitos GPU modificados com as diferentes quantidades de AgNPs (AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU). Observa-se, a partir desses resultados, que as amostras apresentaram perdas de massa com intervalos de temperaturas semelhantes, indicando que as NPs presentes no meio praticamente não alteraram a estabilidade térmica do compósito. A primeira perda de massa em ambos os casos ocorreu entre  $T_{ambiente}$ -200 °C e pode ser atribuída provavelmente à água adsorvida ou solventes residuais. A segunda e terceira etapas de perda de massa, que variaram entre 200-600 °C foram atribuídas à decomposição da PU, e a terceira perda de massa, que variou

entre 600-780 °C, foi relacionado à combustão do grafite, após troca de atmosfera do forno de N<sub>2</sub> para ar seco. Os resíduos calculados ao fim da análise foram de 0,475 para o EGPU e 1,55; 5,60 e 9,53 para os compósitos de AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU, respectivamente. Assim, foi confirmado a composição em massa dos eletrodos modificados com AgNPs como sendo: AgNP<sub>2%</sub>:G:PU (2:58:40%,  $m\ m^{-1}$ ), AgNP<sub>5%</sub>:G:PU (5:55:40%,  $m\ m^{-1}$ ) e AgNP<sub>10%</sub>:G:PU (10:50:40%,  $m\ m^{-1}$ ). De acordo com a temperatura e as perdas de massa observadas nas curvas, supõe-se que a 1000 °C já não haja mais matéria orgânica presente, portanto, o resíduo é composto unicamente por prata metálica, já que o óxido de prata é instável. Sendo assim, verifica-se que os valores dos resíduos determinados a partir das curvas TG refletem a quantidade de prata presente em cada um dos eletrodos propostos.

[0045] Para avaliar a distribuição das AgNPs suportadas na estrutura do grafite, foram obtidas imagens de SEM dos compósitos à base de AgNPs-EGPU. A partir das imagens nas FIGURAS 4 A-C, referentes à fratura dos compósitos AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU, respectivamente, nota-se certa homogeneidade nas formas e na distribuição das AgNPs em todo o compósito grafite-PU. Também foi perceptível a presença de alguns aglomerados destas NPs, provavelmente originadas da forma como o compósito é preparado. Já na FIGURA 4D é mostrado uma imagem da fratura do compósito EGPU, evidenciando a rugosidade da matriz de compósito em todos os casos.

[0046] Análises pontuais de EDX das partículas (AgNPs) das imagens de SEM para os compósitos AgNP<sub>2%</sub>-EGPU,

AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU foram feitas, as quais indicaram uma composição de aproximadamente 80 % prata e 20 % carbono. Na FIGURA 5 é apresentado o espectro de EDX obtido a partir da análise do compósito AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, como exemplo representativo.

[0047] Nas FIGURAS 6A e 6B são mostradas as imagens de SEM-FEG, em diferentes magnitudes, do pó de AgNPs-grafite obtidas a partir da preparação C (descrita anteriormente), referente ao material que foi utilizado para a confecção do compósito AgNP<sub>10%</sub>-EGPU. Com base nessas imagens, foi possível confirmar a escala nanométrica das AgNPs, principalmente na FIGURA 6A, demonstrando a eficiência do método do poliol empregada neste trabalho. Para os outros materiais de pó de AgNPs-grafite obtidos a partir das preparações A e B, utilizados para a fabricação dos compostos AgNP<sub>2%</sub>-EGPU e AgNP<sub>5%</sub>-EGPU, respectivamente, imagens similares (não apresentadas) foram observadas.

[0048] Na FIGURA 7 são apresentados os espectros de XRD para os três produtos obtidos (AgNPs<sub>2%</sub>-grafite, AgNPs<sub>5%</sub>-grafite e AgNPs<sub>10%</sub>-grafite), na qual se observam os picos de difração em  $2\theta = 26,27^\circ$ ,  $54,52^\circ$  e  $77,29^\circ$  correspondentes às refrações de grafite e em  $38,04^\circ$ ,  $44,31^\circ$  e  $64,50^\circ$  correspondentes às refrações (111), (200) e (220) da estrutura de cúbica de face centrada da prata metálica. Além disso, as intensidades de picos bem definida indicam cristalinidade das AgNPs.

[0049] A resposta eletroquímica dos três sensores *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU foram avaliados em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4), por voltametria cíclica, para observar o perfil

voltamétrico dos eletrodos de trabalho modificados com AgNPs, em comparação com o eletrodo não modificado. Os voltamogramas obtidos, a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , em um intervalo de varredura de potenciais entre  $-0,2$  a  $0,6 \text{ V}$  (vs. EGPU), utilizando os três sensores são apresentadas na FIGURA 8A e o voltamograma obtido para o *Pen Sensor* EGPU na FIGURA 8B. Na FIGURA 8A foram observados picos de oxidação em aproximadamente  $0,33 \text{ V}$  (vs. EGPU) atribuídos à oxidação de  $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$  e picos de redução em torno de  $0,10 \text{ V}$  (vs. EGPU) indicando a redução de  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ . Picos confirmam presença de AgNPs na superfície do grafite corroborando com os dados observados nas análises espectroscópicas, microscópicas e termoanalíticas. Também é possível verificar que o aumento das quantidades de AgNPs nos diferentes eletrodos compósitos leva ao aumento das correntes de pico de oxidação-redução referente ao par redox  $\text{Ag}^{0/+}$ .

[0050] Conforme mostrado na FIGURA 9A-C, vinte e cinco voltamogramas foram registrados com cada eletrodo modificado, e os resultados são apresentados na FIGURA 9A-C. Com os dados obtidos foram construídos gráficos de corrente de pico anódica ( $I_a$ ) vs. número de varredura de potenciais (número de ciclos), os quais foram inseridos nas Figuras 9A-C, para cada eletrodo proposto. Esse número de ciclos foi selecionado para ser realizado antes das medidas voltamétricas, uma vez que demonstrou ser suficiente para oferecer a estabilidade das correntes de pico anódico referentes à oxidação da  $\text{Ag}^0$  a  $\text{Ag}^+$  para todos os eletrodos proposto, observado a partir dos gráficos inseridos nas FIGURAS 9A-C.

[0051] Na FIGURA 10A-C estão apresentados os voltamogramas obtidos para os três sensores, nos quais é possível observar aumento tanto das correntes de pico anódico, quanto catódico conforme se aumenta a velocidade de varredura de potenciais. Uma vez que se observa um deslocamento de potencial dos picos de redução para valores menos positivos, sugerindo menor velocidade de transferência de carga, neste caso, conforme a velocidade de varredura é aumentada. A partir desses resultados, foram construídos os gráficos de  $\log$  da corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) vs.  $\log$  da velocidade de varredura de potenciais ( $v$ ) nos quais é possível observar uma relação linear. Os gráficos estão inseridos nas FIGURAS 10A-C, para os respectivos sensores.

[0052] O grafite com as AgNPs suportadas em sua estrutura e a PU foram misturados em um almofariz de vidro, colocados em um copo de metal (com orifício de extrusão de 1,2 mm de diâmetro) com o auxílio de uma espátula. Posteriormente, o material foi extrudado com uma prensa manual, resultando em tarugos com comprimento entre 4 e 7 cm. É importante destacar que todo o processo deve ser feito em menos de 10 minutos, já que acima deste tempo a resina começa a curar. Após a cura feita à temperatura ambiente por 24h, cortaram-se os tarugos em pedaços com 1,0 cm de comprimento. Estes tarugos foram chamados de compósitos EGPU, AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e AgNP<sub>10%</sub>-EGPU.

[0053] Os compósitos à base de AgNPs-EGPU e o compósito EGPU (feito somente com grafite, sem prata) foram conectados a fios de cobre (9 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro), usando cola de prata para garantir o contato

elétrico e deixados para curar a 25°C por mais 24h. Para auxiliar nesta etapa foi utilizado um gabarito para alinhamento dos fios de cobre com os compósitos. Os conjuntos compósitos/fio de cobre foram envolvidos por fios termocontráteis, conforme mostrado na FIGURA 2, e fixados, ficando expostos apenas os compósitos e as extremidades dos fios de cobre.

[0054] Quatro dispositivos foram montados contendo três eletrodos cada, conforme representado na FIGURA 2. Os novos *designs* de dispositivos semelhantes a uma caneta foram chamados de *Pen Sensor* com as seguintes composições: Dispositivo I) três eletrodos feitos com grafite e poliuretana sendo usados como eletrodo de trabalho, de *pseudo*-referência e de auxiliar; Dispositivo II) um eletrodo feito com grafite decorado com nanopartículas de prata (AgNP<sub>2%</sub>-EGPU) e poliuretana sendo usado como eletrodo de trabalho, e dois eletrodos feitos com grafite e poliuretana sendo usados como eletrodo de *pseudo*-referência e de auxiliar; Dispositivo III) um eletrodo feito com grafite decorado com nanopartículas de prata (AgNP<sub>5%</sub>-EGPU) e poliuretana sendo usado como eletrodo de trabalho, e dois eletrodos feitos com grafite e poliuretana sendo usados como eletrodo de *pseudo*-referência e de auxiliar; Dispositivo IV) um eletrodo feito com grafite decorado com nanopartículas de prata (AgNP<sub>10%</sub>-EGPU) e poliuretana sendo usado como eletrodo de trabalho, e dois eletrodos feitos com grafite e poliuretana sendo usados como eletrodo de *pseudo*-referência e de auxiliar.

[0055] Cada conjunto contendo três eletrodos/fio de cobre foi colocado em um tubo de vidro (6 mm de diâmetro



interno e 9 cm de comprimento), preenchido com resina epóxi. Os quatro dispositivos resultantes foram curados a 25°C durante 24h. Os novos *designs* de dispositivos foram chamados de *Pen Sensor* EGPU (dispositivo I), *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU (dispositivo II), *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU (dispositivo III) e *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU (dispositivo IV). Os dispositivos podem ser utilizados de diversas maneiras, sendo duas maneiras usuais de uso dos dispositivos do tipo *Pen Sensor*: i) imersos em uma cela eletroquímica convencional e, ii) usando uma gota contendo um pequeno volume de solução sobre a superfície do *Pen Sensor*.

[0056] O material transparente pode ser plástico e o material condutor pode ser de nanotubos de carbono de paredes simples ou multiparedes, grafeno, negro de fumo (em inglês *Carbon black*) e carbono Printex. As nanopartículas metálicas podem ser de ouro ou outros metais como platina, níquel, cobre, vanádio, cobalto, rutênio etc.

[0057] A escolha dos materiais para fabricação dos eletrodos partiu do pressuposto de que o grafite é um alótropo de carbono, material não metálico com alta condutividade elétrica e estável sob condições normais. O grafite sintético pode ser preparado aquecendo-se um precursor carbonáceo a altas temperaturas em uma atmosfera inerte. A poliuretana (PU) é um polímero termofixo composto por elos de uretano. Forma uma classe de copolímeros em bloco sintetizados a partir de três reagentes: um poliol, um di- ou multiisocianato e um extensor de cadeia. Fortes e moldáveis, os PUs possuem propriedades versáteis, como dureza, durabilidade, biocompatibilidade e taxas de degradação que podem ser ajustadas dependendo da aplicação.

Os reagentes precursores utilizados para obter a resina poliuretana foram o pré-polímero (A-249) e o poliol (B-471).

[0058] O grafite foi escolhido devido à alta capacidade de condutividade elétrica, enquanto a PU foi escolhida devido às propriedades versáteis como dureza, durabilidade, robustez, além de ser moldável. Outros produtos usados foram nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e etilenoglicol. As AgNPs foram sintetizadas pelo método poliol usando o etilenoglicol como agente redutor. As nanopartículas foram escolhidas para aumentar a condutividade e a área superficial dos dispositivos. Apesar de este trabalho apresentar a arquitetura como descrita, é possível fazer uso de outras combinações de materiais para confecção do eletrodo nanoestruturado. Podem, por exemplo, ser usados materiais à base de carbono (grafeno, nanotubos, nanodiamante, negro de fumo, carbono Printex), 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. Os dispositivos do tipo *Pen Sensor* foram usados nas medidas eletroquímicas.

[0059] A superfície do dispositivo pode ser polida com auxílio de lixas com granulometria de 400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh. Após o polimento, a superfície da plataforma sensorial estará apta para ser usada para detecção.

[0060] O dispositivo poderá ser conectado a um equipamento que faz as medidas eletroquímicas monitorando a interação entre as moléculas de bisfenol-A e a superfície, podendo ser um potenciostato/galvanostato. As medidas mostrarão variação na corrente ou impedância ou resistência de transferência de carga, ocorridas devido à oxidação ou redução ou adsorção de bisfenol-A na superfície dos sensores.

[0061] A detecção dos poluentes emergentes 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, abrangendo 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.

[0062] 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 nanoestruturado, 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 ( $E_f$ ), regressando ao potencial inicial, obtendo-se assim 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 ( $E_i$ ) até um potencial final ( $E_f$ ).

[0063] 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 [15].

[0064] Na voltametria de onda quadrada, a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da polarização

eletroquímica, entre dois valores de potenciais,  $E_i$  e  $E_f$ , 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 ( $\Delta I$ ) de forma diferencial [15].

[0065] As medidas são realizadas em uma célula de vidro de 25 mL a 25°C, com configuração para entrada do *Pen Sensor*.

#### **Exemplo de concretização 1**

[0066] Conforme comentado anteriormente, o dispositivo sensor eletroquímico desenvolvido anteriormente foi aplicado na detecção do poluente bisfenol-A.

[0067] A detecção do poluente emergente bisfenol-A é realizada a partir de soluções de bisfenol-A preparadas com diferentes concentrações, por exemplo entre  $2,5 \times 10^{-6}$  e  $15 \times 10^{-6}$  mol/L, em solução contendo tampão fosfato. O mesmo protocolo foi feito para as análises de amostras de água.

[0068] A voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (VPD) são as técnicas utilizadas com o potenciostato/galvanostato equipado com módulo *FRA*, gerenciado por software.

[0069] As medidas de voltametria cíclica foram feitas em um intervalo de varredura de potenciais entre -0,2 e 0,6 V, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s<sup>-1</sup> em solução contendo tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup>

(pH 7,4). As medidas de voltametria de pulso diferencial foram feitas em um intervalo de varredura de potenciais entre -0,2 e 0,6 V, com tempo de pulso de 0,5 s, tempo de modulação de 0,05 s, amplitude de 50 mV e velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em uma gota contendo 20 µL de volume e em um compartimento do tipo cela de vidro de 25 mL a 25°C configurada para três eletrodos: o sensor contendo grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana serviu como eletrodo de trabalho (área geométrica de 0,011 cm<sup>2</sup>), o eletrodo de referência foi feito de grafite e poliuretana e o eletrodo auxiliar feito de grafite e poliuretana também.

[0070] A solução na cela foi mantida sem agitação e sem borbulhamento de gases antes ou durante a realização das medidas. Os resultados da detecção são mostrados na FIGURAS 11, 12, 13, 14 e 15.

[0071] Para avaliar a influência da amplitude de pulso e velocidade de varredura de potencial na resposta do *Pen Sensor*, realizaram-se voltamogramas de DPV em solução de bisfenol-A contendo 15,0 µmol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4). Os dados são apresentados na FIGURA 11A, para amplitudes de pulso de 10, 25 e 50 mV e na FIGURA 11B, para velocidades de varredura de 5, 10 e 15 mV s<sup>-1</sup>. Os valores dos parâmetros de tempo de pulso e tempo de modulação foram fixados em 0,5 s e 0,05 s, respectivamente. O pico de oxidação da molécula de bisfenol-A foi observado em 0,42 V (vs. EGPU), após a oxidação da Ag<sup>0</sup> à Ag<sup>+</sup> em aproximadamente 0,30 V (vs. EGPU), a partir dos voltamogramas apresentados na FIGURA 11A e 11B. Levando-se em consideração o maior valor de corrente de pico de

oxidação obtida para o bisfenol-A, os seguintes valores foram escolhidos para a DPV: amplitude = 50 mV e velocidade de varredura = 10 mV s<sup>-1</sup>.

[0072] Sob condições otimizadas, voltamogramas de DPV para várias concentrações de bisfenol (2,5 a 15 µmol L<sup>-1</sup>) em tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4) usando *Pen Sensor* EGPU, *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU, *Pen Sensor* AgNP<sub>5%</sub>-EGPU e *Pen Sensor* AgNP<sub>10%</sub>-EGPU são apresentados nas FIGURAS 12A-E, respectivamente. Os gráficos da variação das correntes de pico de oxidação em função das concentrações de bisfenol-A são apresentados na FIGURA 12E.

[0073] Para ilustrar o mecanismo de detecção proposto foi apresentado um esquema na FIGURA 13. Após a formação de um composto entre o bisfenol-A e a Ag<sup>+</sup> na superfície do eletrodo, que provoca acúmulo/atração de maior quantidade de analito para a camada de difusão, ocorre a oxidação dessa espécie representada pelo pico observado em 0,42V (vs. EPGU) referente à retirada de 2 elétrons da molécula pelo eletrodo. Como produto, é obtido a molécula 2,2-bis(4-benzoquinona)propano.

[0074] A FIGURA 14 mostra o estudo da repetibilidade das medidas do *Pen Sensor* para a detecção de bisfenol-A. Assim, medidas sucessivas da corrente de pico de oxidação do bisfenol-A (9,0 µmol L<sup>-1</sup>) foram realizadas no mesmo dia, sem a renovação de superfície entre elas. Na FIGURA 14A são apresentados os voltamogramas de DPV obtidos de 10 medidas consecutivas, sendo o desvio padrão relativo calculado de 4,2%. Também foram feitas cinco medidas consecutivas para mesma concentração, em três dias diferentes, renovando-se a superfície para cada dia. Os resultados alcançados estão

reportados nas FIGURAS 14B-D, a partir das quais foram calculadas as médias de corrente de pico de oxidação para cada dia, o desvio padrão para cada dia de 6,0; 6,2 e 5,2%, respectivamente, e o desvio padrão relativo calculado para as três médias foi de 5,4%. Estes resultados confirmaram a repetibilidade da resposta do eletrodo proposto para o método de determinação do bisfenol-A, mesmo após a renovação de superfície.

[0075] A reprodutibilidade entre eletrodos foi verificada confeccionando um novo *Pen Sensor* AgNP<sub>2%</sub>-EGPU e cinco medidas consecutivas da concentração  $9,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> de bisfenol-A foram realizadas, sem renovação de superfície entre as medidas, como mostrado na FIGURA 15. O desvio padrão relativo calculado para as cinco medidas foi de 1,7%.

### **Exemplo de concretização 2**

[0076] Mais uma vez, o dispositivo sensor eletroquímico desenvolvido anteriormente foi aplicado na detecção do poluente bisfenol-A em um segundo experimento utilizado como exemplo de concretização da presente invenção.

[0077] A detecção do poluente emergente bisfenol-A é realizada a partir de soluções de bisfenol-A em PBS preparadas com diferentes concentrações. Cada concentração foi analisada com uma unidade de sensor (*Pen Sensor*). Após a adição do poluente emergente bisfenol-A, o sensor realiza a análise através da oxidação das moléculas do poluente emergente bisfenol-A. Um valor de corrente é produzido sendo proporcional a concentração do poluente emergente bisfenol-A.



[0078] A voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (VPD) foram empregadas com um potenciostato/galvanostato Autolab PG STAT, 204 (Eco Chimie, Holanda) controlado pelo software NOVA. As medidas foram feitas em uma cela de vidro de 25 mL a 25°C, com configuração de três eletrodos: o sensor contendo grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana serviu como eletrodo de trabalho (área geométrica de 0,011 cm<sup>2</sup>), o eletrodo de referência foi feito de grafite e poliuretana e o eletrodo auxiliar feito de grafite e poliuretana também.

[0079] A solução na cela não foi agitada nem arejada durante as medidas. Os dados de voltametria cíclica foram obtidos em um intervalo de varredura de potenciais entre -0,2 e 0,6 V, a uma velocidade de varredura de potenciais de 50 mV s<sup>-1</sup> em solução contendo tampão fosfato 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,4). Os dados de voltametria de pulso diferencial foram obtidos em um intervalo de varredura de potenciais entre -0,2 e 0,6 V, com tempo de pulso de 0,5 s, tempo de modulação de 0,05 s, amplitude de 50 mV e velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. As medidas foram realizadas em uma gota contendo 20 µL de volume e em um compartimento do tipo cela de vidro de 25 mL a 25°C configurada para três eletrodos: o sensor contendo grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana serviu como eletrodo de trabalho (área geométrica de 0,011 cm<sup>2</sup>), o eletrodo de referência foi feito de grafite e poliuretana e o eletrodo auxiliar feito de grafite e poliuretana também. Os resultados da detecção são mostrados nas FIGURAS 12, 13, 14, 15, e 16 ao final da seção.

[0080] Os experimentos apresentaram reprodutibilidade para os eletrodos que constituem os sensores produzidos com a técnica de extrusão, bem como com a técnica de detecção.

[0081] Foi relatado um sensor feito com grafite e poliuretano, e grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretano, que mostrou ser sensível para detectar bisfenol-A em solução tampão fosfato e em amostras de água da torneira e do rio. É significativo que o uso de nanopartículas metálicas torne a fabricação do sensor mais simples do que se uma enzima ou um anticorpo fosse empregado, devido à maior estabilidade das nanopartículas em comparação às biomoléculas (enzima ou anticorpo). A detecção foi possível com voltametria de pulso diferencial com limite de detecção de  $0,24 \times 10^{-6}$  mol/L. Este é o primeiro trabalho que demonstra que tecnologias de baixo custo com sensores eletroquímicos ou baseados em formato de caneta podem ser usados como procedimento de rotina na detecção de contaminantes ou poluentes emergentes com o bisfenol-A.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Knez, Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health, *Reprod Biomed Online* 26(5) (2013) 440-448.
- [2] D.G. Mita, A. Attanasio, F. Arduini, N. Diano, V. Grano, U. Bencivenga, S. Rossi, A. Amine, D. Moscone, Enzymatic determination of BPA by means of tyrosinase immobilized on different carbon carriers, *Biosens Bioelectron* 23(1) (2007) 60-65.

- [3] T.T. Schug, A. Janesick, B. Blumberg, J.J. Heindel, Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility, *J Steroid Biochem* 127(3-5) (2011) 204-215.
- [4] J. Piwowarska, S. Radowicki, J. Pachecka, Simultaneous determination of eight estrogens and their metabolites in serum using liquid chromatography with electrochemical detection, *Talanta* 81(1-2) (2010) 275-280.
- [5] T. Gan, Z.X. Shi, K.L. Wang, Y.Y. Chen, J.Y. Sun, Y.M. Liu, Size-controlled core-shell-structured Ag@carbon spheres for electrochemical sensing of bisphenol A, *J Solid State Electr* 19(8) (2015) 2299-2309.
- [6] H.S. Yin, Y.L. Zhou, L. Cui, X.G. Liu, S.Y. Ai, L.S. Zhu, Electrochemical oxidation behavior of bisphenol A at surfactant/layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination, *J Solid State Electr* 15(1) (2011) 167-173.
- [7] J. Zhao, Y.H. Ma, X.D. Hou, L.Q. Li, P.F. Zheng, C.Y. Li, A novel ionic liquid synthesis, electrochemical polymerization, and sensing performance toward bisphenol A, *J Solid State Electr* 19(6) (2015) 1571-1578.
- [8] L.Q. Luo, F. Li, L.M. Zhu, Y.P. Ding, D.M. Deng, Electrochemical sensing platform of natural estrogens based on the poly(L-proline)-ordered mesoporous carbon composite modified glassy carbon electrode, *Sensor Actuat B-Chem* 187 (2013) 78-83.
- [9] K.D. Santos, O.C. Braga, I.C. Vieira, A. Spinelli, Electroanalytical determination of estriol hormone using a boron-doped diamond electrode, *Talanta* 80(5) (2010) 1999-2006.

- [10] S.H. Wang, S.L. Lin, L.Y. Du, H.S. Zhuang, Electrochemical enzyme-linked immunoassay for the determination of estriol using methyl red as substrate, *Anal Lett* 39(5) (2006) 947-956.
- [11] S.E. Skrabalak, B.J. Wiley, M. Kim, E.V. Formo, Y. Xia, On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent, *Nano Letters* 8(7) (2008) 2077-2081.
- [12] T. Wink, S.J. vanZuilen, A. Bult, W.P. vanBennekom, Self-assembled monolayers for biosensors, *Analyst* 122(4) (1997) R43-R50.
- [13] D.d. Souza, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos, *Química Nova* 26 (2003) 81-89.
- [14] C.G.A.d. Silva, C.H. Collins, Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes, *Química Nova* 34 (2011) 665-676.
- [15] J.P. Shockcor, HPLC-NMR, Pharmaceutical Applications☆, in: J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Third Edition), Academic Press, Oxford, 2017, pp. 141-151. [16] WHO/FAO, Toxicological and health aspects of bisphenol A, World Health Organization (2014) 60.

### **REIVINDICAÇÕES**

- 1) Sensor eletroquímico para detecção de poluentes emergentes, **caracterizado** pelo fato de possuir um formato alongado cilíndrico e compreender:

três eletrodos, de preferencialmente 1 cm de comprimento, em que podem ser fabricados preferencialmente com uma mistura de grafite e poliuretana (PU), e/ou uma mistura de grafite decorado com nanopartículas de prata (AgNPs) e poliuretana (PU);

em que a proporção de (AgNPs/grafite):PU é de preferencialmente (60:40 m/m);

em que o diâmetro das nanopartículas de prata (AgNPs) é de preferencialmente 200 nm;

tubo de vidro, como proteção ao conjunto eletrodo/fios de cobre;

plástico termo retrátil, em que envolve e isola os eletrodos;

resina epóxi, contida no interior do tubo de vidro;

fio de material metálico, com preferencialmente 9 cm de comprimento, preferencialmente fabricado de cobre, como contato elétrico dos eletrodos.

- 2) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção utilizar diversas técnicas sendo preferencialmente voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada, voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e/ou dispositivos microfluídicos.

- 3) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato possibilitar a detecção de poluentes em diversos tipos de amostra, sendo preferencialmente amostras reais.
- 4) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de opcionalmente serem usados como marcador de monitoramento para amostras contaminadas com poluentes emergentes.
- 5) Sensor, de acordo com as reivindicações 1 ou 5, **caracterizado** pelo fato de os poluentes emergentes serem os interferentes endócrinos, sendo preferencialmente o bisfenol-A.
- 6) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser curado a temperatura entre 22 a 27°C durante 24 horas.
- 7) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a superfície ser polida com auxílio de lixas.
- 8) Sensor, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser conectado a equipamentos que fazem as medidas eletroquímicas, sendo preferencialmente um potenciostato e/ou galvanostato.
- 9) Uso do sensor, conforme definido nas reivindicações anteriores 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de ser na detecção de poluentes pela imersão do sensor em uma cela eletroquímica convencional ou, pelo uso de uma gota contendo a solução sobre a superfície do sensor.

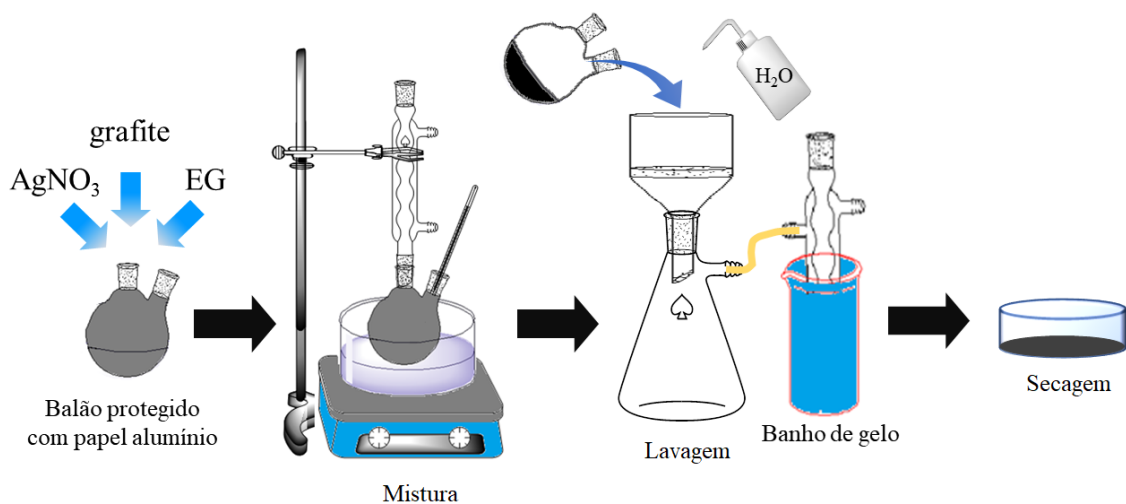


FIGURA 1

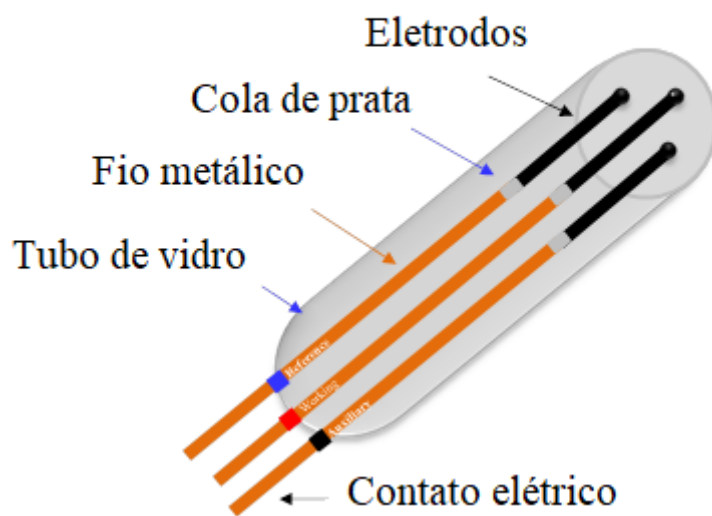


FIGURA 2

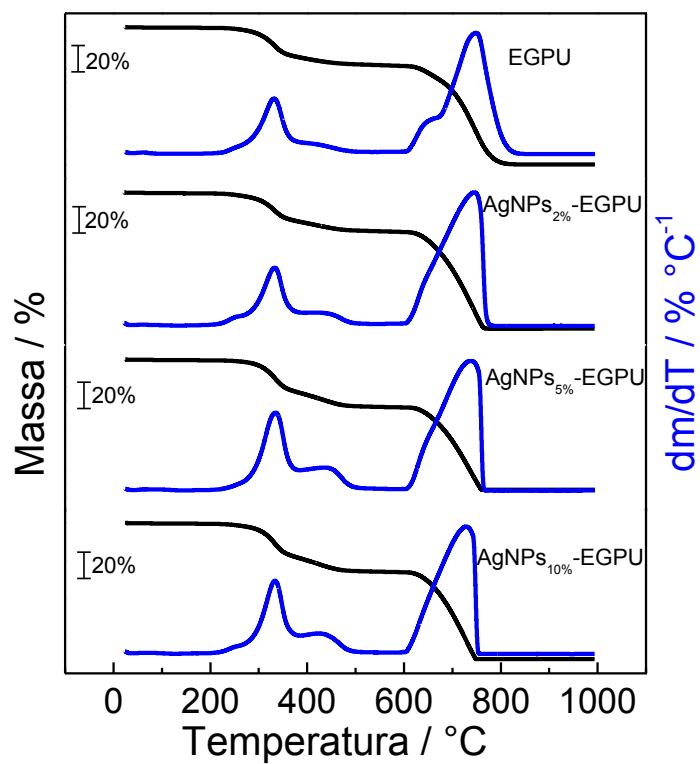


FIGURA 3



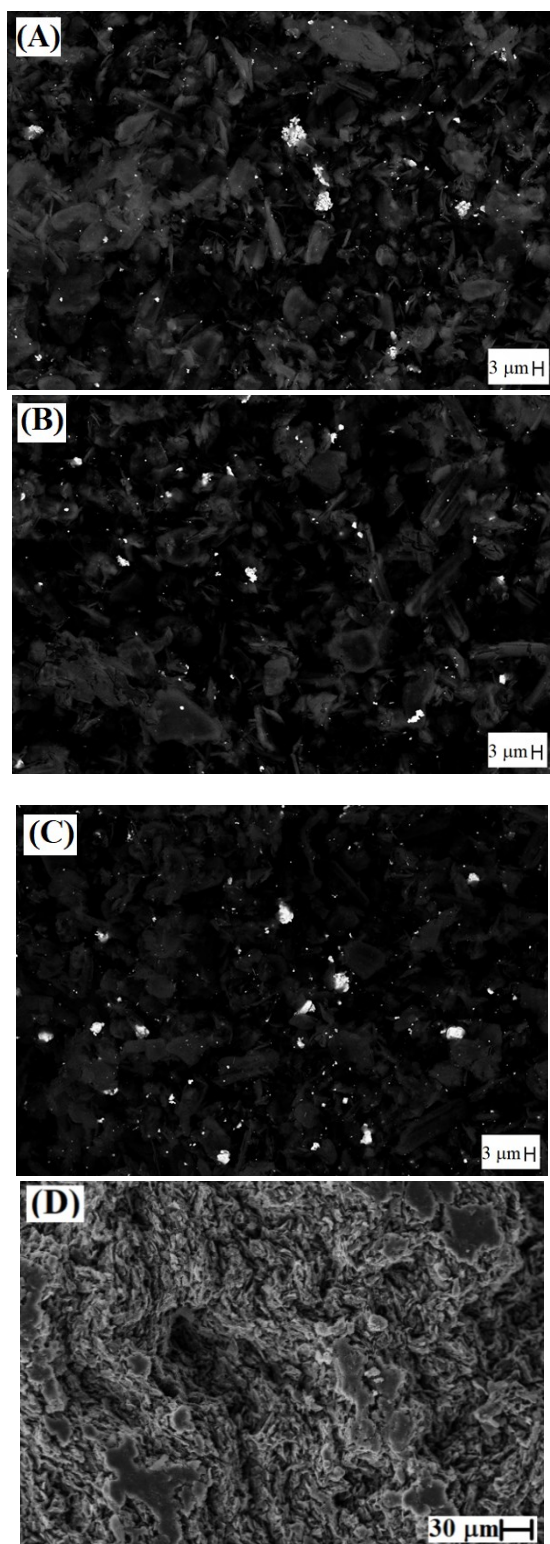


FIGURA 4

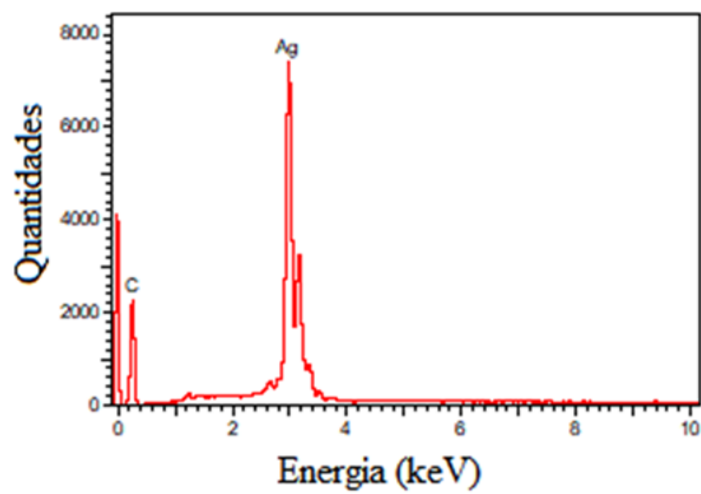


FIGURA 5

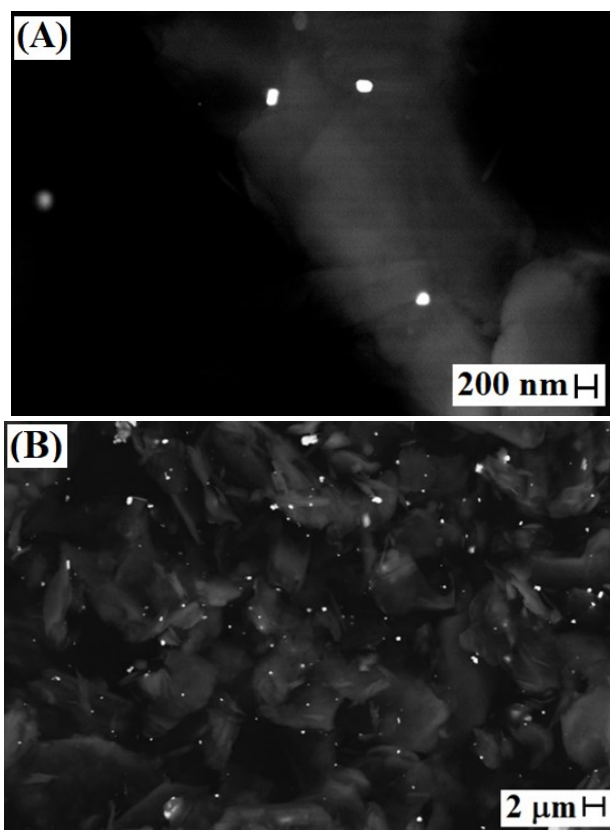


FIGURA 6

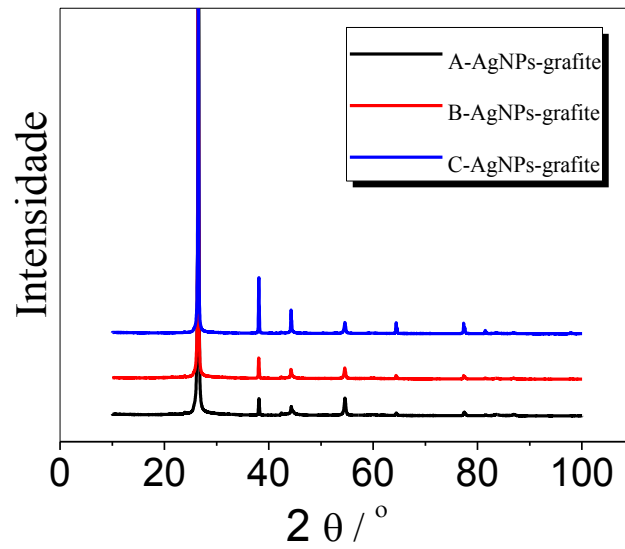


FIGURA 7

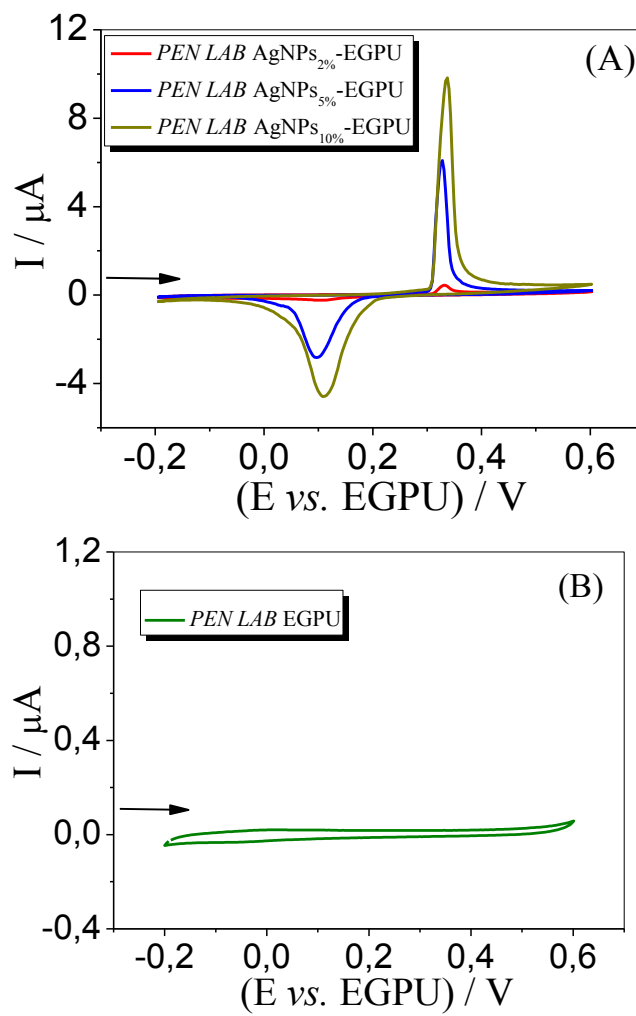


FIGURA 8

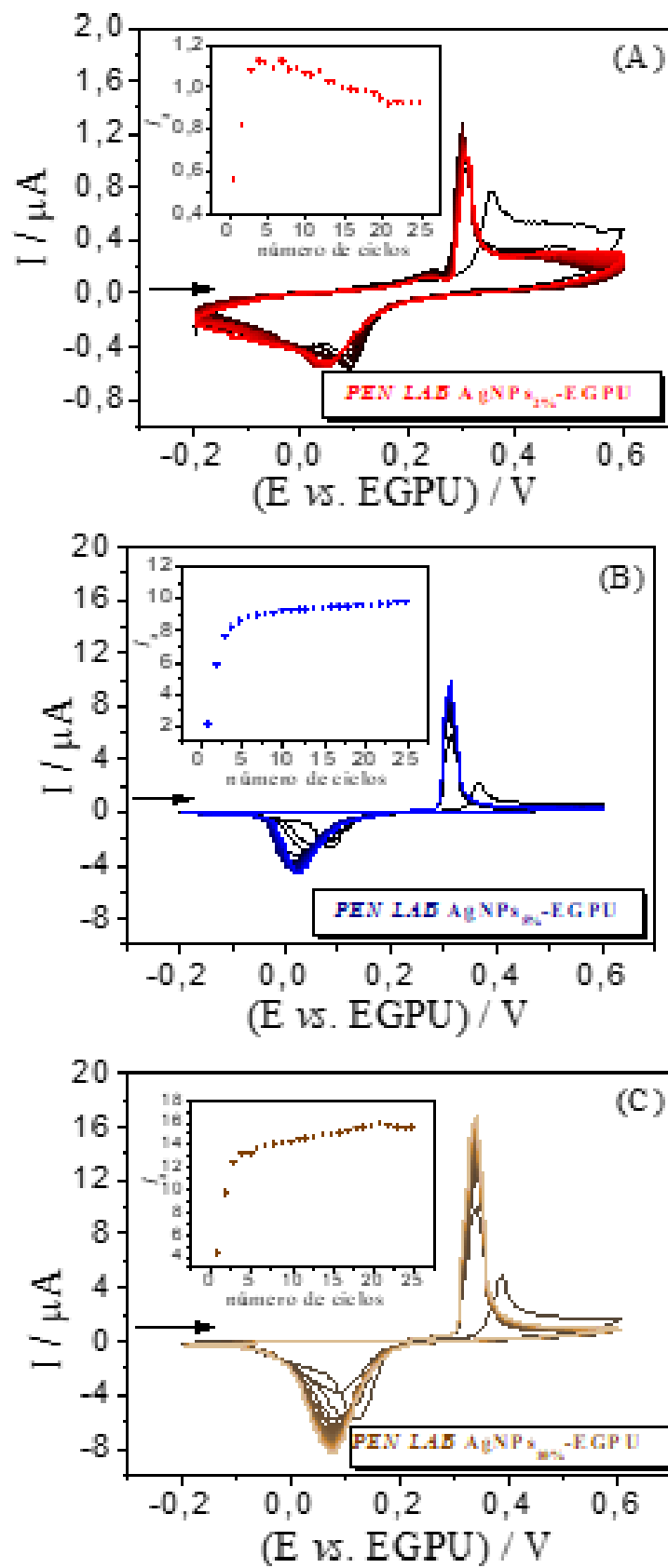


FIGURA 9

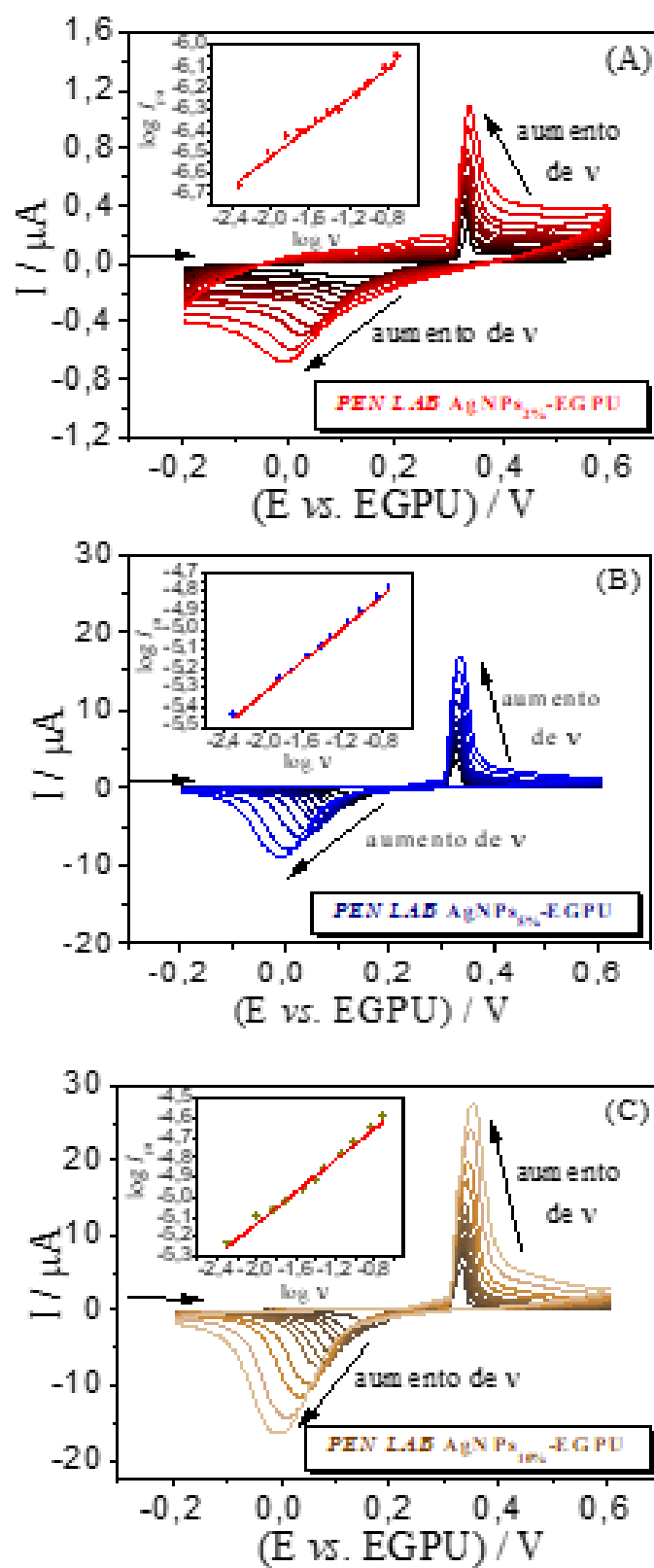


FIGURA 10

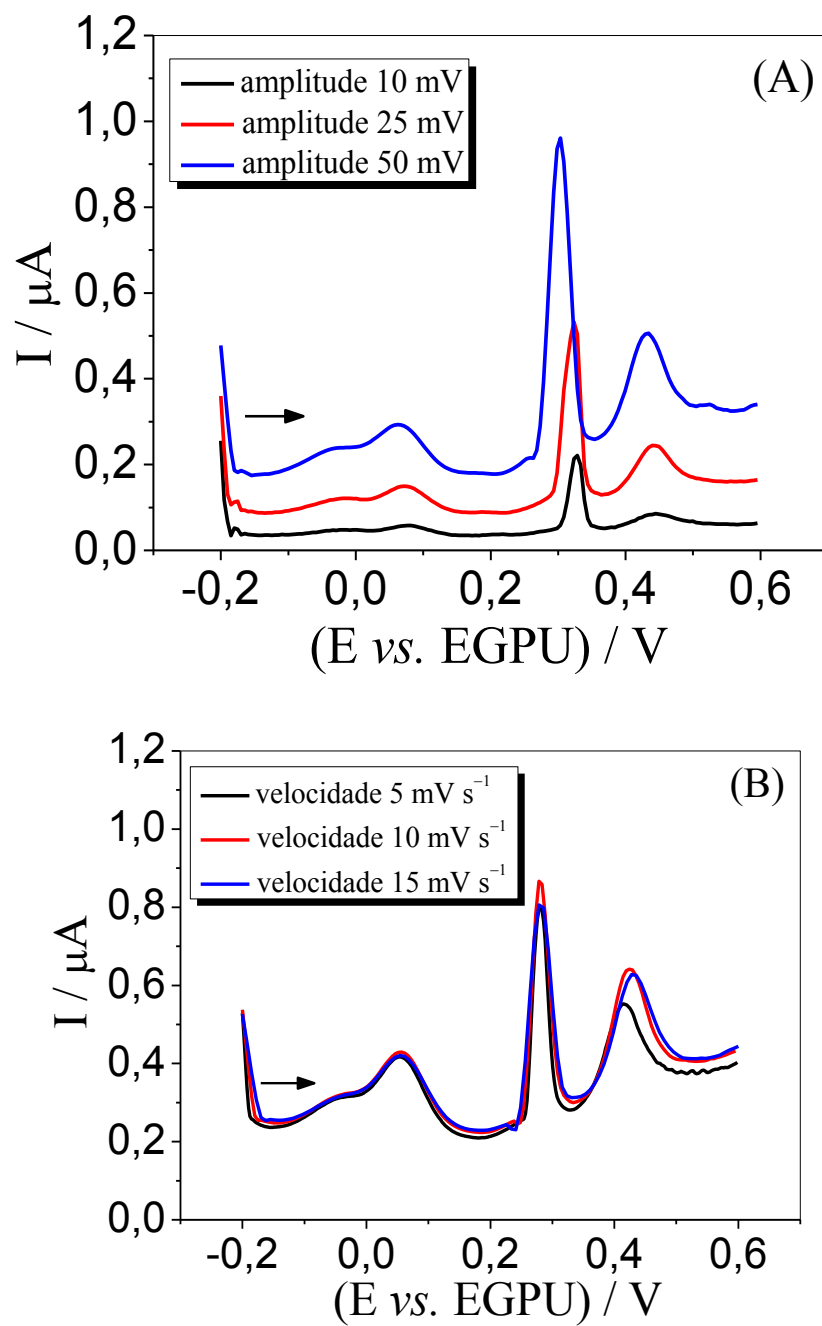
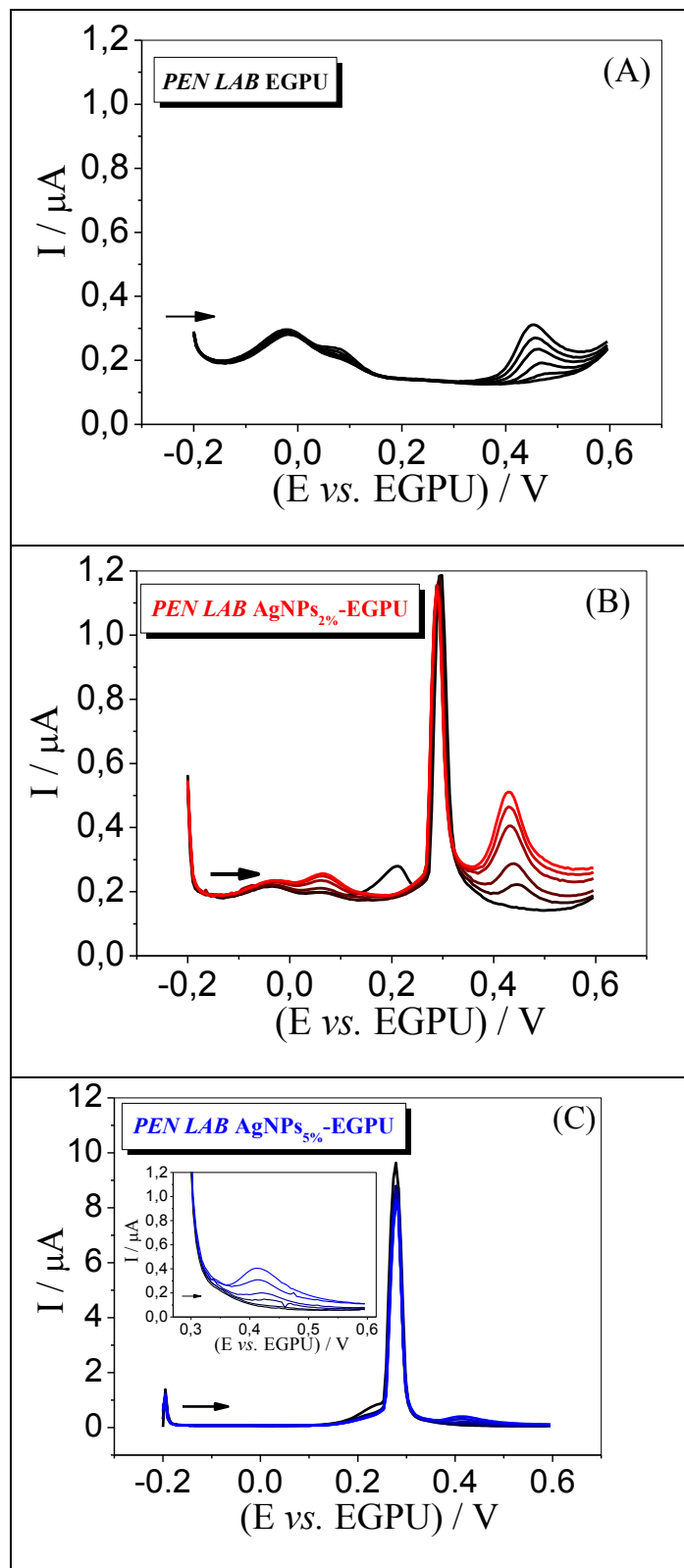


FIGURA 11



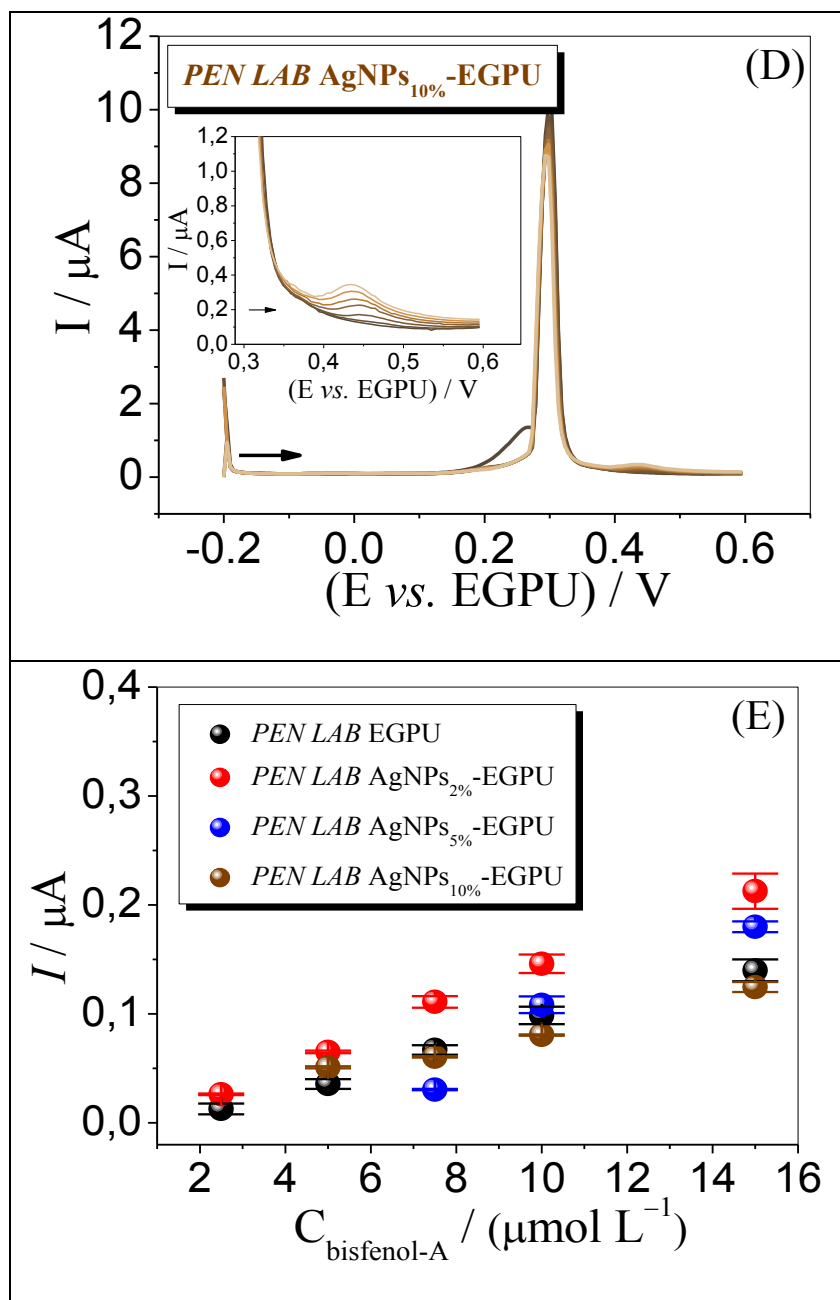


FIGURA 12



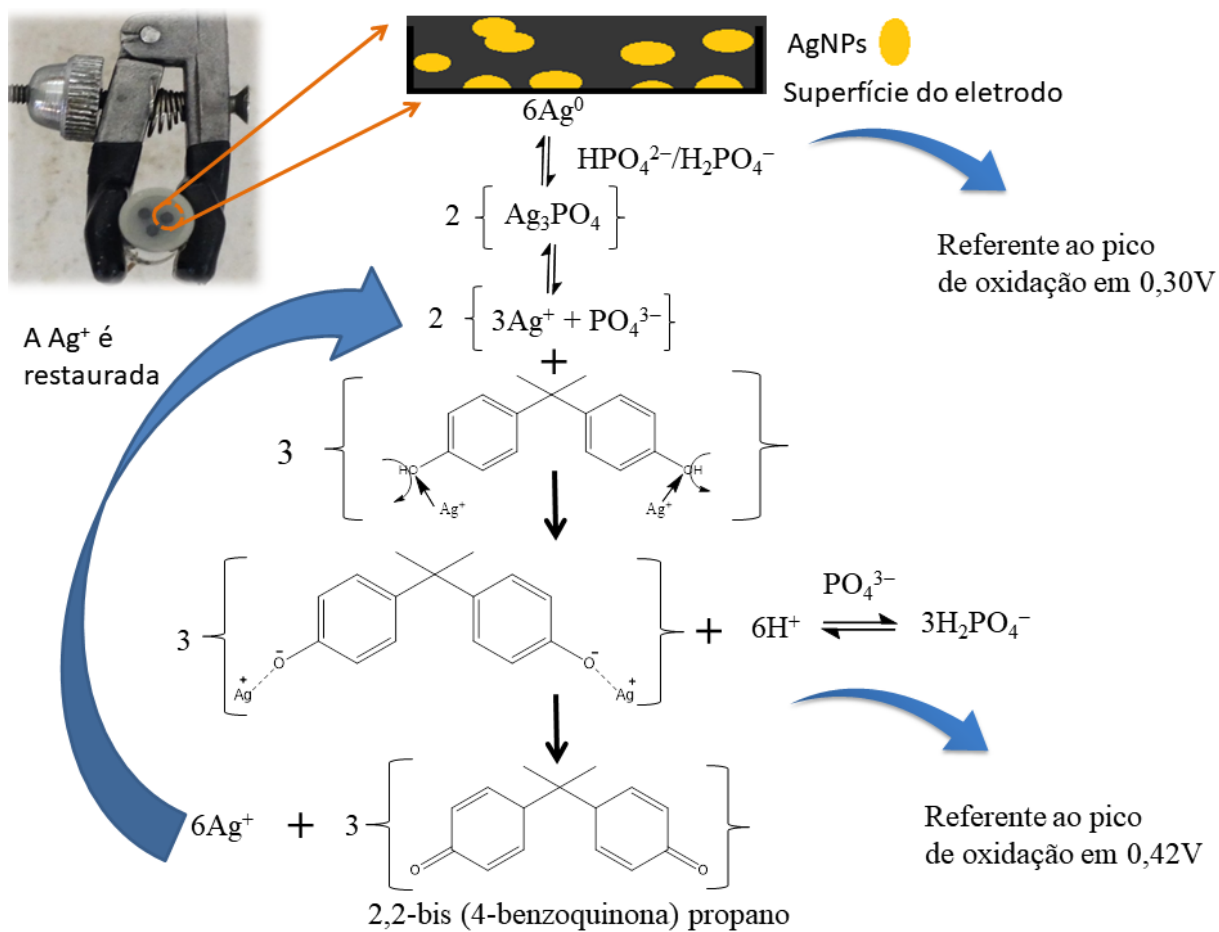


FIGURA 13

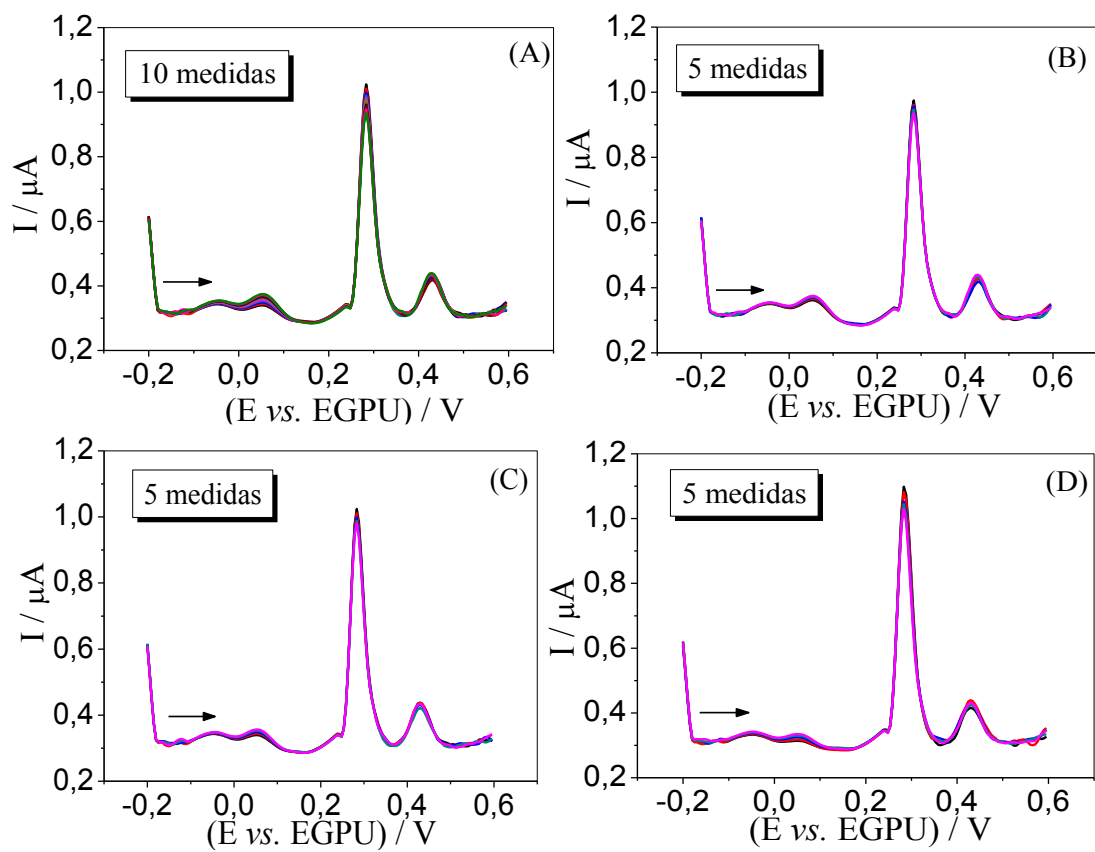


FIGURA 14

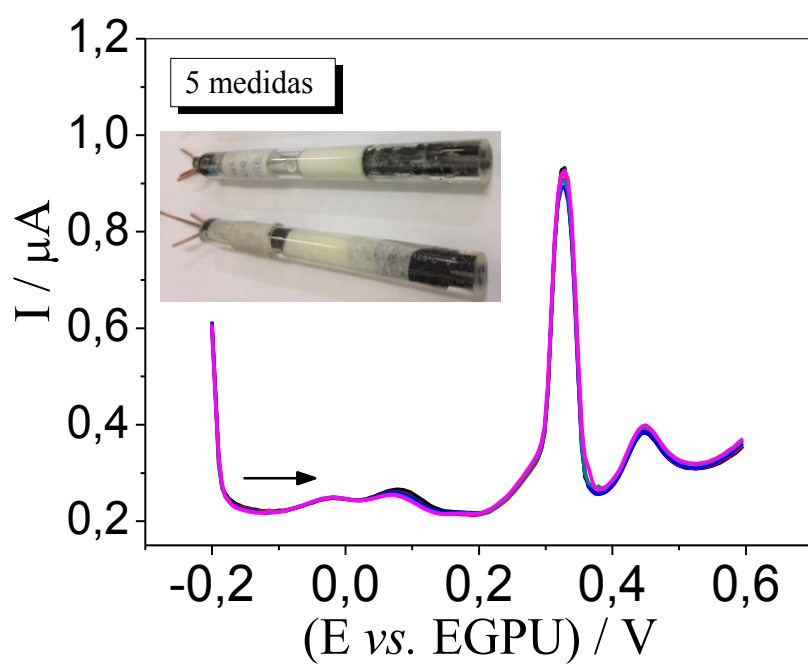


FIGURA 15

## RESUMO

**SENSOR ELETROQUÍMICO COM FORMATO ALONGADO E CILÍNDRICO PARA DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES E USO DO SENSOR**

A presente invenção se refere a um dispositivo sensor eletroquímico com formato cilíndrico alongado, com *design* em forma de caneta (*Pen Sensor*) e o uso do sensor para a determinação de poluentes emergentes, sem empregar técnicas sofisticadas e de alto custo. O dispositivo foi testado com a detecção de bisfenol-A. Os eletrodos dos dispositivos sensores são fabricados de grafite e poliuretana, e grafite decorado com nanopartículas de prata e poliuretana. São altamente sensíveis e robustos ao bisfenol-A, o que foi confirmado em medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Como os métodos envolvidos na fabricação e uso dos sensores são potencialmente de baixo custo, pode-se esperar implementar o dispositivo em qualquer laboratório de análise química e/ou laboratório de controle de qualidade e até mesmo estação de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE).