

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPIRROL E
NANOTUBOS DE CARBONO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
VISANDO APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS**

LUIZA DE MATTOS MANICA

Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos

Orientadora

Prof. Dr. Anderson Thesing

Coorientador

Porto Alegre

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUIZA DE MATTOS MANICA

**FILMES DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPIRROL E
NANOTUBOS DE CARBONO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
VISANDO APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos
Orientadora

Prof. Dr. Anderson Thesing
Coorientador

Porto Alegre
2023

CIP - Catalogação na Publicação

Manica, Luiza

Filmes de nanocompósitos de polipirrol e nanotubos de carbono: Síntese e caracterização visando aplicação em sensores eletroquímicos / Luiza Manica. -- 2023. 83 f.

Orientadora: Jacqueline Santos.

Coorientador: Anderson Thesing.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Polipirrol. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanocompósito. 4. Sensor eletroquímico. 5. Ácido ascórbico. I. Santos, Jacqueline, orient. II. Thesing, Anderson, coorient. III. Título.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre fevereiro de 2021 e dezembro de 2023, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Jacqueline Ferreira Leite Santos e Coorientação do Professor Doutor Anderson Thesing. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Alexandre B. Schneider




Profa. Dra. Eliana W. Menezes



Profa. Dra. Roberta A. Medeiros



Prof. Dra. Jacqueline F. L. Santos
(Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 ANDERSON THESING
Data: 16/02/2024 15:52:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Anderson Thesing
(Coorientador)



Luiza de Mattos Manica
(Aluna)

Dedico este trabalho à minha mãe, Eliane, pela dedicação, cuidado, afeto, e incentivo incondicional aos estudos. Todas as minhas conquistas são e sempre serão fruto do teu esforço.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais, Eliane e Laércio; às minhas irmãs, Raquel e Fabiana; à minha sobrinha Beatriz; e à minha avó Adiles; pelo amor, incentivo, e todos os bons momentos compartilhados. Se consegui chegar até essa etapa do mestrado, com certeza todos vocês contribuíram para isso.

Ao meu companheiro, Guilherme, por toda dedicação, amor, cuidado, paciência, e ajuda nos momentos difíceis e de desespero. Obrigada por nunca me deixar desistir, e ser meu alicerce em todos os momentos. Essa conquista é nossa, meu amor, meu parceiro.

À minha orientadora, Jacqueline, por toda ajuda e paciência ao longo desses muitos anos. Orientadores tão dedicados, pacientes, e acima de tudo tão humanos, não são fáceis de se encontrar, e sou imensamente grata pela sorte que tive em tê-la como minha orientadora.

Ao meu coorientador, Anderson, por toda a ajuda.

À todos os meus colegas do laboratório K123 e do Lamoca, em especial à Lara e ao Rodrigo, por nunca hesitarem em ajudar ou explicar algo.

As minhas amigas de longa data, Ana Clara, Rafaela, Kauana, Ana Luísa, Natália e Pâmela, pelos momentos de descontração que com certeza ajudaram muito no processo.

À todos os laboratórios e universidades parceiras para a realização das análises deste trabalho, como o LAMAS, o CNANO, o LAPMA, ao IFSC-USP e ao CAMTEC-UVIC.

À UFRGS e ao PPGQ pela estrutura e assistência, e ao CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar filmes de nanocompósito de polipirrol e nanotubos de carbono, para posteriormente testar sua aplicação como sensor eletroquímico utilizando ácido ascórbico (AA) como molécula eletroativa modelo. Os filmes foram sintetizados pela técnica de voltametria cíclica, variando-se a composição reacional através da presença dos dopantes índigo carmim (IC) e dodecil sulfato (DS), e dos nanotubos de carbono não funcionalizados (NTC) e funcionalizados com tratamento ácido (NTCf), sendo obtidos quatro filmes diferentes: Polipirrol dopado com índigo carmim e dodecil sulfato (PPI-IC-DS), polipirrol dopado com índigo carmim e dodecil sulfato, contendo nanotubos de carbono não funcionalizados (PPI-IC-DS-NTC), polipirrol dopado com índigo carmim, dodecil sulfato e nanotubos de carbono funcionalizados (PPI-IC-DS-NTCf), e polipirrol dopado apenas com nanotubos de carbono funcionalizados (PPI-NTCf). Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia ultravioleta-visível e espectroscopia Raman. A funcionalização dos nanotubos de carbono foi evidenciada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, adicionalmente, verificou-se o efeito da funcionalização na eficiência destes como dopantes do PPI. Os filmes apresentaram morfologia e características eletroquímicas distintas, sendo que a presença dos dopantes IC e DS favorecem a formação de uma morfologia globular, enquanto os NTCf, na ausência de IC e DS favorecem a formação de estruturas alongadas. Adicionalmente, de acordo com a caracterização por espectroscopia Raman, o filme contendo apenas NTCf apresentou uma elevada densidade de polarons em sua estrutura, tornando estes materiais interessantes para imobilização de enzimas em ambiente com pH acima do seu ponto isoelétrico; sendo o filme que também apresentou o menor comportamento capacitivo nas VCs. Por fim, o filme PPI-NTCf se destacou como sensor eletroquímico para detecção de AA devido seu efeito catalítico no potencial de oxidação do AA, apresentando limite de detecção de $14,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$, para um intervalo de concentrações de 50 à $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Palavras-chave: Polipirrol, nanotubos de carbono, nanocompósito, sensor eletroquímico, ácido ascórbico.

Abstract

This work aimed to synthesize and characterize films of polypyrrole and carbon nanotubes nanocomposite, to later test their application as an electrochemical sensor using ascorbic acid (AA) as the electroactive molecule model. The films were synthesized using the cyclic voltammetry technique, varying the reaction composition by introducing the dopants indigo carmine (IC) and dodecyl sulfate (DS), as well as non-functionalized carbon nanotubes (NTC) and functionalized carbon nanotubes (NTCf). Four different films were obtained: Polypyrrole doped with indigo carmine and dodecyl sulfate (PPI-IC-DS), polypyrrole doped with indigo carmine and dodecyl sulfate with non-functionalized carbon nanotubes (PPI-IC-DS-NTC), polypyrrole doped with indigo carmine, dodecyl sulfate, and acid-treated functionalized carbon nanotubes (PPI-IC-DS-NTCf), and polypyrrole doped with functionalized carbon nanotubes (PPI-NTCf). The films were characterized using cyclic voltammetry, scanning electron microscopy, UV-Visible spectroscopy, and Raman spectroscopy techniques. The functionalization of carbon nanotubes was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy, and the effect of functionalization on their efficiency as dopants for PPI. The films exhibited distinct morphologies and electrochemical characteristics, with the presence of IC and DS favoring the formation of a globular morphology, while NTCf, in the absence of IC and DS favoring the formation of elongated structures. Additionally, according to Raman spectroscopy characterization, the film containing only NTCf showed a high density of polarons in its structure, making these materials interesting for enzyme immobilization in environments with pH above their isoelectric point. This film also exhibited the lowest capacitive behavior in CVs. Finally, the PPI-NTCf film stood out as an electrochemical sensor for AA detection due to its catalytic effect on the oxidation potential of AA, with a detection limit of $14.6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for a concentration range from 50 to $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Keywords: Polypyrrole, carbon nanotubes, nanocomposite, electrochemical sensor, ascorbic acid.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura dos principais polímeros condutores estudados.	20
Figura 2. Teoria de Bandas em materiais isolantes, semicondutores e metais.	21
Figura 3. Mecanismo de reação de eletropolimerização do polipirrol.	23
Figura 4. Evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.....	24
Figura 5. Estruturas moleculares dos dopantes: a) Índigo carmim e b) Dodecil sulfato.	25
Figura 6. Estrutura de nanotubos de carbono de parede: a) Simples, b) Múltipla. ..	26
Figura 7. Plano de grafeno mostrando as diferentes possibilidades de vetor e ângulo quiral.....	27
Figura 8. Rota química usada para inserir grupos carboxila em nanotubos de carbono e transformar em outros radicais desejados.....	29
Figura 9. Forma de interação proposta entre os nanotubos de carbono e a polianilina.	30
Figura 10. Representação esquemática de um sensor eletroquímico.	31
Figura 11. Reação de oxidação do ácido ascórbico.	35
Figura 12. Cella eletroquímica de três eletrodos, onde foram realizadas as sínteses dos filmes.	40
Figura 13. Filmes de nanocompósito PPI-IC-DS-NTC obtidos.	41
Figura 14. Espectro XPS (a) <i>Survey</i> e (b-c) C 1s para as amostras de NTC e NTCf.	45
Figura 15. Imagens de MEV dos filmes: PPI-NTCf com aumento de (a1) 15.000x, (a2) 25.000x; PPI-IC-DS-NTC com aumento de (b1) 15.000x, (b2) 25.000x; PPI-IC-DS-NTCf com aumento de (c1) 15.000x, (c2) 25.000x; PPI-IC-DS com aumento de (d1) 15.000x, (d2) 25.000x.....	47
Figura 16. Interação entre os nanotubos de carbono e as moléculas de dodecil sulfato.	48
Figura 17. Imagens de MEV com emissão de campo da seção transversal dos filmes: PPI-NTCf com aumento de (a1) 20.000x, (a2) 90.000x; PPI-IC-DS-NTC com aumento de (b1) 20.000x, (b2) 50.000x; PPI-IC-DS-NTCf com aumento de (c1 – c2) 20.000x; PPI-IC-DS com aumento de (d1) 20.000x, (d2) 60.000x.	50
Figura 18. Imagens de MEV dos nanotubos de carbono com aumento de (a) 13.000x, (b) 30.000x.	51

Figura 19. Evolução do espectro de absorção do polipirrol em diferentes níveis de dopagem.....	52
Figura 20. Espectros de absorção UV-Vis dos diferentes filmes sintetizados.	53
Figura 21. Espectros Raman dos diferentes filmes sintetizados.....	55
Figura 22. Voltamograma dos filmes em solução KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ . Plotado o 3 ^o ciclo. <i>Inset</i> : Ampliação do voltamograma do filme PPI-NTCf.	58
Figura 23. Voltamograma dos filmes em solução contendo 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl e 5 mmol.L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ , velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹	60
Figura 24. Voltamogramas em solução contendo 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl e 5 mmol.L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ , a diferentes velocidades de varredura (a, b, c, d). Gráfico de I _p vs v ^{1/2} (a ₁ , b ₁ , c ₁ , d ₁). (a – a ₁) PPI-IC-DS; (b – b ₁) PPI-IC-DS-NTC; (c – c ₁) PPI-IC-DS-NTCf; (d – d ₁) PPI-NTCf.....	63
Figura 25. (a) Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em tampão fosfato pH 3,0; (b) Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em tampão fosfato pH 3,0 contendo 1 mmol.L ⁻¹ de ácido ascórbico. Velocidade de varredura: 10 mV.s ⁻¹	65
Figura 26. (a) Voltamograma do filme de nanocompósito PPI-NTCf em tampão fosfato pH 3,0, contendo diferentes concentrações de ácido ascórbico. Velocidade de varredura: 20 mV.s ⁻¹ . (b) Curva de calibração para duas faixas de concentração. ...	67

Lista de Tabelas

Tabela 1. Percentuais de carbono e oxigênio presentes nos nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados.	45
Tabela 2. Relação entre as áreas das bandas dos espectros Raman.	56
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do voltamograma da Figura 22.	59
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 23.	60
Tabela 5. Área eletroativa para os diferentes filmes sintetizados.	63
Tabela 6. Resultados encontrados para detecção de ácido ascórbico.	65
Tabela 7. Comparação dos resultados encontrados na literatura para outros sensores eletroquímicos de ácido ascórbico baseados em polímeros condutores, nanotubos de carbono e materiais a base de carbono.	68

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AA	Ácido ascórbico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C ₆ H ₈ O ₆	Ácido ascórbico
DS	Dodecil sulfato
E	Potencial aplicado
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
E _{gap}	Energia de <i>band gap</i>
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
FTO-vidro	Filme de óxido de estanho dopado com flúor depositado sobre vidro
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia, do inglês: <i>Highest occupied molecular orbital</i>
IC	Índigo carmim
I _{pa}	Corrente de pico anódico
I _{pc}	Corrente de pico catódico
IES	Eletrodo de íon seletivo, do inglês: <i>ion-selective electrode</i>
j	Densidade de corrente
KCl	Cloreto de potássio
K ₃ Fe(CN) ₆	Ferrocianeto de potássio III
LD	Limite de detecção
LUMO	Orbital molecular desocupado de mais baixa energia, do inglês: <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês: <i>Multi-walled carbon nanotubes</i>
NaH ₂ PO ₄	Fosfato de sódio monobásico
Na ₂ HPO ₄	Fosfato de sódio dibásico
NTC	Nanotubos de carbono
NTCf	Nanotubos de carbono funcionalizados
PBS	Tampão fosfato de sódio
PI	Pirrol
PICe	Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos
PPI	Polipirrol
PPI-IC-DS	Polipirrol, índigo carmim, dodecil sulfato
PPI-IC-DS-NTC	Polipirrol, índigo carmim, dodecil sulfato, nanotubos de carbono
PPI-IC-DS-NTCf	Polipirrol, índigo carmim, dodecil sulfato, nanotubos de carbono funcionalizados
PPI-NTCf	Polipirrol, nanotubos de carbono funcionalizados
SWCNT	Nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês: <i>Single-walled carbon nanotubes</i>
UV-Vis	Ultravioleta visível
VC	Voltametria cíclica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, do inglês: <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
ΔE	Diferença de potencial

Sumário

1.	Introdução.....	16
2.	Revisão Bibliográfica	19
2.1.	Polímeros Condutores	19
2.1.1.	Polipirrol	22
2.2.	Nanotubos de Carbono.....	25
2.3.	Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono	29
2.4.	Sensores Eletroquímicos	30
2.4.1.	Sensores eletroquímicos baseados em nanocompósitos de polipirrol e nanotubos de carbono	32
2.5.	Ácido Ascórbico	32
3.	Objetivos.....	36
3.1.	Objetivo geral.....	36
3.2.	Objetivos específicos	36
4.	Parte Experimental	37
4.1.	Reagentes	37
4.2.	Equipamentos e materiais	37
4.3.	Limpeza dos eletrodos de trabalho	38
4.4.	Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	38
4.5.	Caracterização dos nanotubos de carbono	39
4.6.	Síntese dos filmes de polipirrol	39
4.7.	Caracterização dos filmes.....	41
4.7.1.	Caracterização óptica	41
4.7.2.	Caracterização estrutural	41
4.7.3.	Caracterização morfológica	41
4.7.4.	Caracterização eletroquímica.....	42
4.8.	Aplicação dos filmes como sensor eletroquímico de ácido ascórbico.....	43

5. Resultados e Discussão	44
5.1. Caracterização da Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	44
5.2. Caracterização Morfológica	45
5.3. Caracterização Óptica	51
5.4. Caracterização Estrutural	54
5.5. Caracterização Eletroquímica	57
5.6. Aplicação dos filmes como potencial sensor eletroquímico de ácido ascórbico	64
6. Conclusão	71
7. Referências	71

1. Introdução

Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICE), são polímeros que apresentam um sistema de elétrons π conjugados (uma cadeia com ligações simples e duplas alternadas), e que podem passar de isolantes a condutores através de processos de oxidação e redução em suas cadeias. Dentre eles destaca-se o polipirrol (PPI), que através da oxidação de sua cadeia, torna-se condutor. Dentre suas propriedades podemos citar sua alta condutividade elétrica, boa estabilidade térmica e ambiental, facilidade de síntese, baixo custo, e possibilidade de obtenção de materiais flexíveis.¹ Suas propriedades estão fortemente conectadas com as condições experimentais de síntese, como a escolha dos dopantes, temperatura, meio eletrolítico, entre outras.² Corantes aniônicos como o índigo carmim (IC), quando utilizados como dopantes no processo de síntese, proporcionam um maior ordenamento da cadeia do polímero, facilitando o transporte de elétrons entre as cadeias de polipirrol, e dessa forma aumentando a condutividade e melhorando as propriedades eletroquímicas do polímero.³ Moléculas aniônicas anfífilicas como o dodecil sulfato (DS) também são muito utilizadas como dopantes, devido sua capacidade de manter-se aprisionado a matriz do polipirrol mesmo após sucessivas aplicações de potencial, tornando o polímero mais estável, eletroativo e condutor.⁴

Os nanotubos de carbono (NTC) são também materiais que se destacam na área de sensores. Suas propriedades únicas como seu diâmetro na escala nanométrica, elevada área superficial, alta estabilidade química e térmica, excelentes propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica, além de serem ultraleves tornando-os bastante interessantes para construção de eletrodos modificados.⁵

Apesar de separadamente possuírem excelentes propriedades, a junção dos nanotubos de carbono com o polipirrol em um único nanocompósito pode ser explorada, visando a obtenção de um material com propriedades sinérgicas resultantes da interação eletrônica entre eles e a modificação de suas morfologias. Esses nanocompósitos podem alcançar propriedades catalíticas melhoradas, através da diminuição do potencial de oxidação da espécie; aumento na sensibilidade do sensor eletroquímico, já que atuam como um

mediador redox, auxiliando na transferência de elétrons; melhora na seletividade, já que é possível obter superfícies seletivas para a detecção de moléculas; sendo possível ainda a obtenção de biossensores bastante eficazes, já que é possível obter a matriz ideal para o aprisionamento de uma biomolécula.⁶

O ácido ascórbico (AA), popularmente conhecido como vitamina C, trata-se de um micronutriente de extrema importância para a saúde humana. Este micronutriente pode ser encontrado em uma ampla variedade de frutas, vegetais, suplementos, produtos farmacêuticos, fluídos biológicos, alimentos e bebidas. Dentre suas funções no organismo humano destacam-se seu auxílio no sistema imunológico;⁷ sua atuação como antioxidante, e seu papel na síntese do colágeno e no auxílio na absorção de ferro pelo organismo.^{8,9} Devido suas excelentes propriedades antioxidantes é ainda amplamente utilizado na indústria alimentícia para prolongamento da vida útil de diversas bebidas e alimentos.¹⁰ Como não pode ser sintetizado pelo corpo humano, deve ser obtido através da dieta pela ingestão de frutas e vegetais frescos ou com um mínimo de processamento, ou ainda através de suplementação, quando necessário. Recomenda-se que a dose diária de ingestão de vitamina C para um adulto saudável fique em torno de 65 a 90 mg, podendo aumentar em certas situações como doenças, gravidez ou amamentação. Vale ressaltar que o consumo excessivo de vitamina C não é benéfico, já que seu excesso é eliminado pelo organismo através da urina, e pode causar formação de pedras nos rins, diarreia e desconforto gastrointestinal.¹¹

Métodos para determinação da concentração de AA têm sido cada vez mais demandados e investigados para aplicação em diagnósticos clínicos, análises farmacêuticas e em indústrias de alimentos. Para essa finalidade, várias técnicas vêm sendo utilizadas, como a espectrofotometria em fase sólida, a colorimetria, a cromatografia líquida, métodos fluorimétricos, método de iodo, e métodos eletroquímicos.¹¹ Os métodos eletroquímicos se destacam devido a sua simplicidade, baixo custo, tempo de análise e versatilidade de materiais sensores que podem ser usados na sua construção. Esse método é viável para determinação de ácido ascórbico, já que a molécula é eletroativa e pode ser facilmente oxidada na superfície do eletrodo. Uma variedade de materiais pode ser utilizada para construção do sensor eletroquímico, na busca por melhores

propriedades catalíticas, de sensibilidade e de seletividade. Dentre eles, destaca-se o uso de eletrodos modificados com polímeros condutores e nanotubos de carbono. Sua união em nanocompósitos pode alcançar resultados ainda melhores.

Com base no exposto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de filmes de nanocompósito de polipirrol e nanotubos de carbono, através de síntese eletroquímica. A presença dos dopantes IC e DS na matriz do nanocompósito foi estudada, bem como a influência do processo de funcionalização ácida dos NTC nas propriedades dos nanocompósitos obtidos. Todos os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados para estudo de suas propriedades eletroquímicas, ópticas, morfológicas e estruturais. Posteriormente, o nanocompósito escolhido como o mais promissor foi testado como sensor eletroquímico utilizando como analito o AA por ser uma molécula eletroativa relacionada com a conservação de alimentos e doenças como escorbuto. Utilizou-se como estratégia a detecção direta, sem a utilização de enzimas buscando simplicidade, redução de custo e seletividade promovida por redução do potencial de oxidação da molécula alvo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Polímeros Condutores

Até a década de 70 polímeros eram conhecidos e aplicados como isolantes elétricos, até que em 1977 Shirakawa e colaboradores observaram um drástico aumento na condutividade do poliacetileno quando tratado com ácido ou base de Lewis,¹² surgindo então a área de estudo dos polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICE), também conhecidos como “polímeros conjugados” ou “metais sintéticos”, devido sua capacidade de combinar propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais com as propriedades mecânicas (como melhor flexibilidade e processabilidade) características dos polímeros. Essas características possibilitam o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos portáteis e miniaturizados, de mais fácil manuseio e baixo custo.¹³ Dentre os PICE mais utilizados e estudados, podemos citar o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, cujas estruturas podem ser visualizadas na Figura 1.

Estruturalmente, estes polímeros apresentam cadeias com ligações simples e duplas alternadas, denominado de sistema π conjugado. Sua capacidade de conduzir corrente surge por meio de processos de oxidação ou redução da cadeia polimérica e inserção de contra-íons, processo conhecido como dopagem. Apesar de algumas semelhanças com a dopagem de semicondutores inorgânicos, já que o processo de dopagem de polímeros também ocorre de maneira aleatória e não altera a estrutura do material, ambos os processos possuem algumas diferenças. Na dopagem de semicondutores inorgânicos, os dopantes são considerados apenas impurezas, já que entram em quantidades muito pequenas, enquanto os PICE chegam a possuir 50% de sua massa em dopantes. Além disso, na dopagem dos PICE o dopante não é introduzido na cadeia do polímero, mas sim em suas vizinhanças, ocasionando uma deformação na cadeia polimérica que resulta na formação de bandas eletrônicas desocupadas entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do polímero, possibilitando o aumento da condutividade.¹⁴

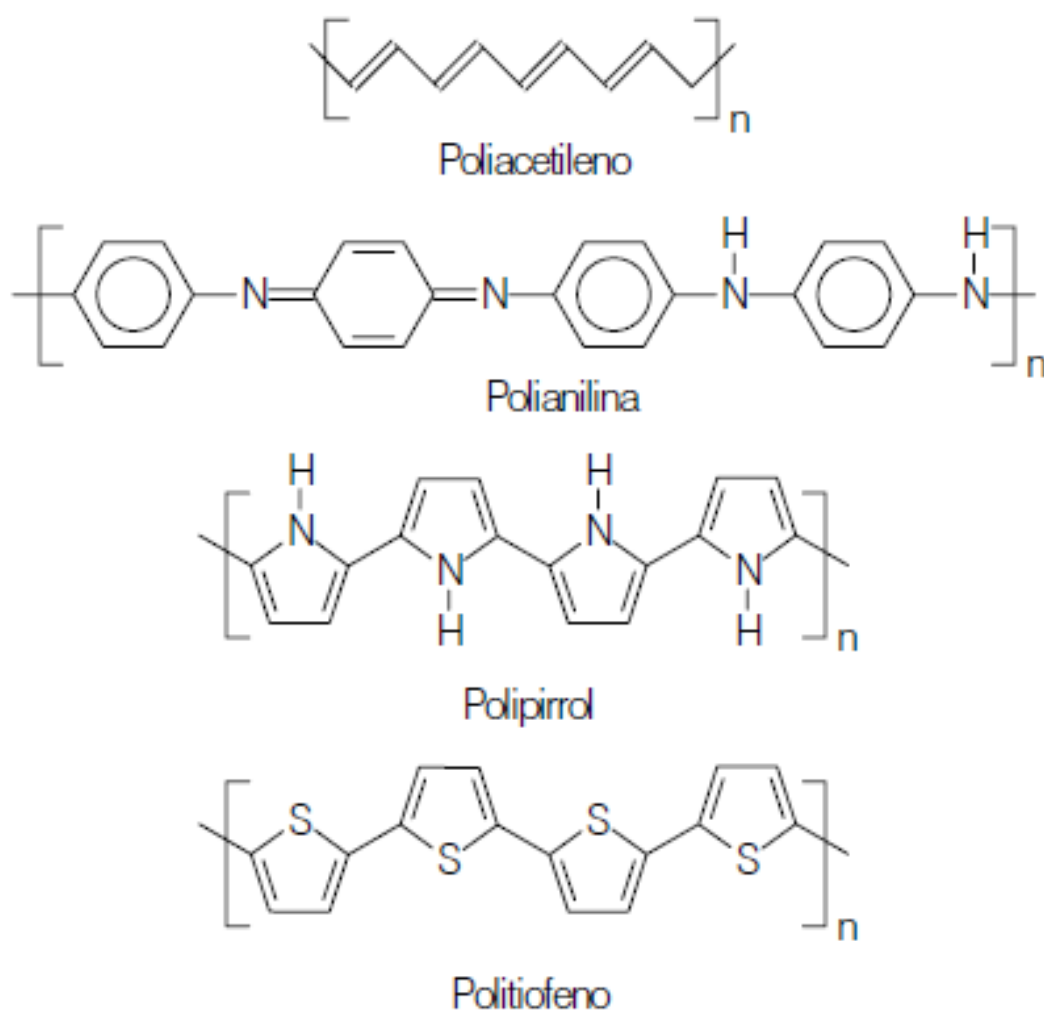


Figura 1. Estrutura dos principais polímeros condutores estudados.¹⁵

A condutividade dos PICE pode ser explicada pelo modelo *polaron/bipolaron*, que é uma extensão do *Modelo de Bandas*. No *Modelo de Bandas*, materiais no estado sólido formam bandas de energia contínuas devido a grande quantidade de orbitais moleculares no mesmo espaço. A banda de valência compreende os níveis eletrônicos ocupados, sendo seu estado de maior energia conhecido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*); enquanto a banda de condução compreende os níveis eletrônicos não ocupados, sendo seu estado de mais baixa energia conhecido como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).¹⁶ A diferença de energia entre a BV e a BC é denominada energia de *band gap* (E_{gap}), e é ela que determina as propriedades elétricas e ópticas intrínsecas do material, conforme pode ser visto na Figura 2.

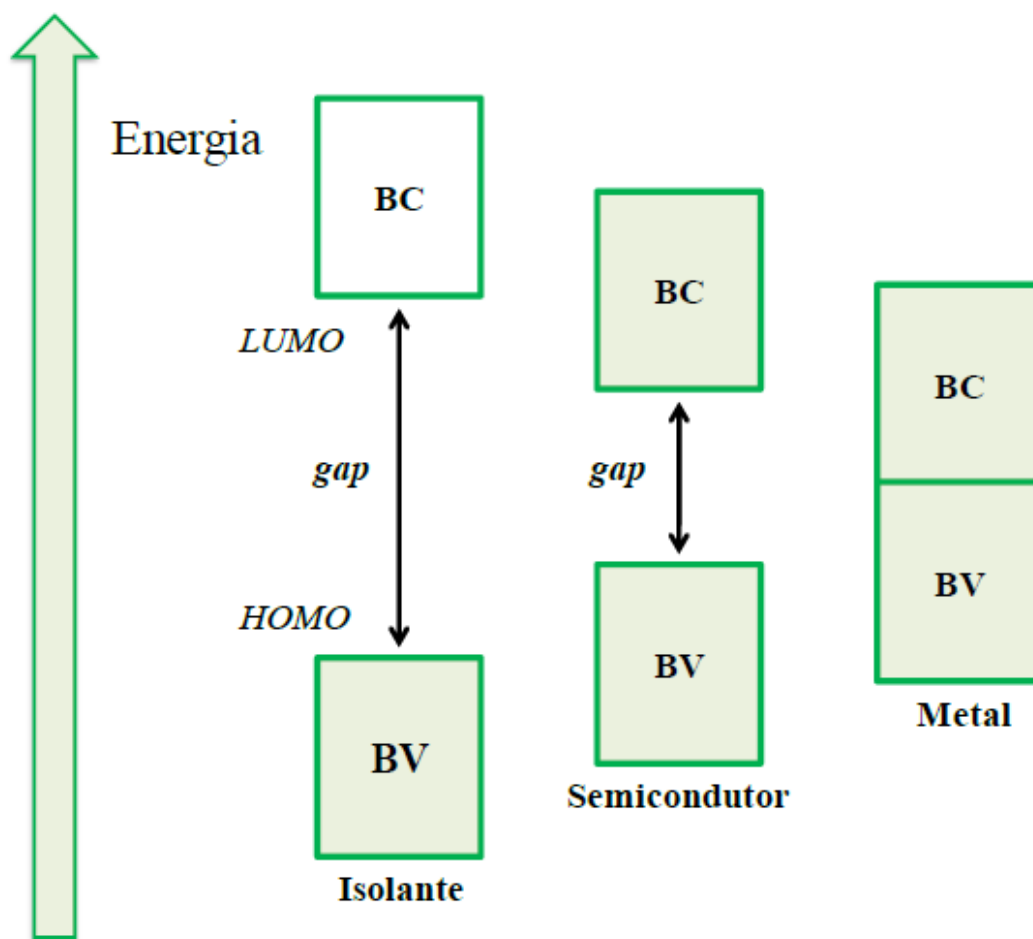


Figura 2. Teoria de Bandas em materiais isolantes, semicondutores e metais.¹⁷

Considerando-se a dopagem do tipo p, ou seja, oxidação da cadeia polimérica, quando um primeiro elétron é removido da cadeia há a formação de um cátion radical com carga unitária e spin $\frac{1}{2}$ (chamado de *polaron*), associado a uma distorção da cadeia da forma aromática para forma quinoide, levando a formação de um estado eletrônico localizado na região de *gap*. Quando um segundo elétron é removido da cadeia, este pode ser removido de outro segmento da cadeia, formando outro *polaron*, ou removido do nível polarônico já existente, formando um *bipolaron* (dicátion radical com spin igual a zero). A formação do bipolaron é energeticamente favorecida e está associada a uma forte distorção geométrica da cadeia.¹⁵ Ambos *polarens* e *bipolarens* podem mover-se ao longo da cadeia polimérica quando expostos a um campo elétrico através do rearranjo das ligações duplas conjugadas, possibilitando o aumento da condutividade.

Os PICe podem ser sintetizados por via química ou eletroquímica, sendo a via eletroquímica majoritariamente usada em função de vantagens como a

possibilidade de obtenção de filmes finos sobre substrato condutor, a facilidade de síntese, a possibilidade do aprisionamento de moléculas no filme, e a dopagem simultânea a síntese.¹⁸ Devido suas excelentes propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e mecânicas, os PICE têm sido muito estudados e utilizados em aplicações como capacitores, sensores, diodos, transistores, baterias, dispositivos eletrocromicos, entre outras.¹⁹

2.1.1. Polipirrol

Dentre os PICE, o polipirrol é um dos mais estudados devido suas propriedades como alta condutividade elétrica, boa estabilidade térmica e ambiental, e síntese simples (podendo ser feita tanto em meio aquoso quanto em solventes orgânicos), gerando uma ampla gama de aplicações como em (bio)sensores, capacitores, baterias poliméricas, dispositivos eletrocromicos, células solares, membranas funcionais, entre outros.

A síntese do PPI pode ser realizada por via química, onde são utilizados agentes oxidantes fortes o suficiente para oxidação do monômero, sendo os mais utilizados o FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , e sais contendo metais de transição (como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} e Mn^{7+}); ou por via eletroquímica, onde o monômero em solução junto do dopante é oxidado na superfície de um eletrodo pela aplicação de um potencial anódico, podendo ser usado o método potencioestático (aplicação de potencial constante), galvanostático (aplicação de corrente constante) ou potenciodinâmico (aplicação de varredura de potenciais).^{20,21} De maneira geral, a principal vantagem da síntese química é a grande quantidade de produto final obtido, sendo o método mais utilizado em escala industrial; enquanto a síntese eletroquímica apresenta uma série de vantagens como a obtenção de filmes sobre eletrodos, maior rapidez, cadeias poliméricas com menor número de defeitos, e possibilidade de controle das propriedades do filme obtido (como massa e espessura) através do controle dos parâmetros de síntese. As propriedades dos filmes obtidos dependerão de diversas condições de síntese, como concentração do monômero, natureza e concentração do dopante, solvente, temperatura, pH e potencial aplicado.²⁰

O mecanismo proposto para reação de síntese eletroquímica do PPI está ilustrado na Figura 3. Primeiramente, ocorre a oxidação de um monômero de

pirrol formando um cátion radical, que irá se acoplar com outro cátion radical, eliminando dois prótons e formando um dímero neutro. A reação prossegue com o acoplamento de mais cátions radicais e oligômeros radicais, prosseguindo na interface eletrodo/solução até que seja alcançado o limite de solubilidade dos oligômeros em solução, que precipitam na superfície do eletrodo e continuam reagindo até a formação das cadeias poliméricas.²²

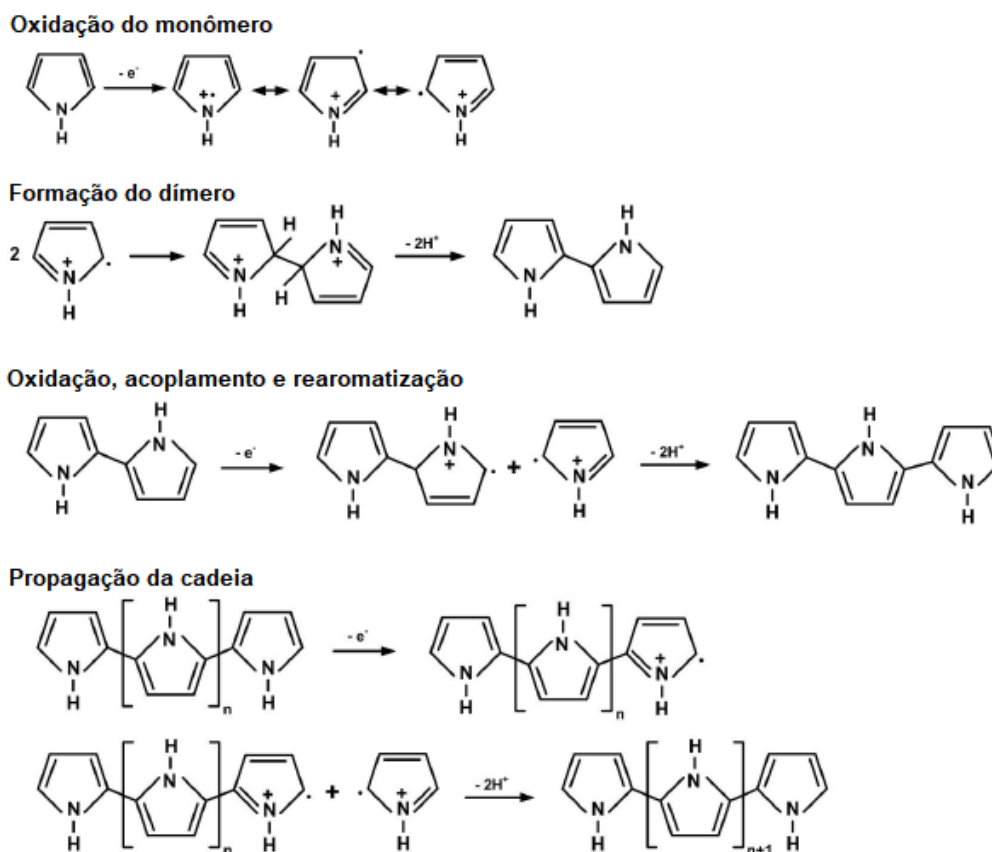


Figura 3. Mecanismo de reação de eletropolimerização do polipirrol.²²

A evolução da estrutura de bandas do polipirrol com o aumento do grau de dopagem pode ser visualizada na Figura 4. Em seu estado reduzido a E_{gap} do PPI apresenta um valor de 3,16 eV (400 nm), associada com a transição $\pi - \pi^*$, e a partir de baixos níveis de dopagem ocorre a formação do estado *polaron*, e são então observadas mais 3 bandas de absorção: uma em 0,7 eV (1771 nm) associada a transição da BV para o estado *polaron* ligante; outra em 1,4 eV (886 nm) associada a transição do estado *polaron* ligante para o estado *polaron* antiligante; e outra em 2,1 eV (590 nm) associada a transição da BV para o estado *polaron* antiligante. Com o aumento do grau de dopagem, os estados

bipolaron passam a tomar lugar dos estados *polaron*, diminuindo mais ainda a E_{gap} do polímero e assim aumentando sua condutividade. Em altos níveis de dopagem ocorre a formação de duas bandas *bipolaron* na região de E_{gap} , aparecendo então duas bandas de absorção intensas em 1,0 eV (1240 nm) e 2,7 eV (459 nm).²³

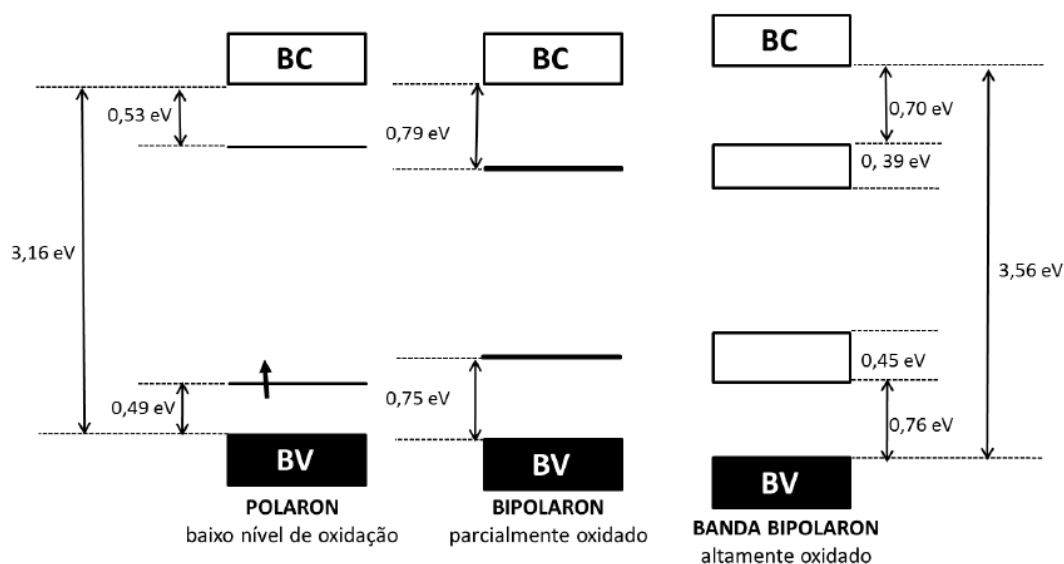


Figura 4. Evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.²⁴

A escolha adequada do dopante é peça fundamental na obtenção de um polímero com propriedades melhoradas. Nesse sentido, corantes orgânicos como o índigo carmim são amplamente utilizados, devido seu caráter dianiônico e seu grande sistema conjugado que pode promover interações eletrônicas com o sistema π conjugado do PPI, podendo atuar também como uma ponte entre cadeias paralelas do polímero, permitindo assim uma maior mobilidade dos elétrons entre cadeias.^{25,26} Moléculas aniônicas anfífilas (ou seja, que apresentam uma extremidade polar e outra apolar em sua estrutura) como o dodecil sulfato também são muito utilizadas devido sua capacidade de permanecer aprisionada na matriz do PPI mesmo após sucessivas aplicações eletroquímicas de oxidação e redução, melhorando as propriedades mecânicas e eletroquímicas do polímero.¹⁷ A combinação de diferentes dopantes como IC e DS pode proporcionar efeitos sinérgicos. A estrutura molecular dos dopantes citados encontra-se na Figura 5.

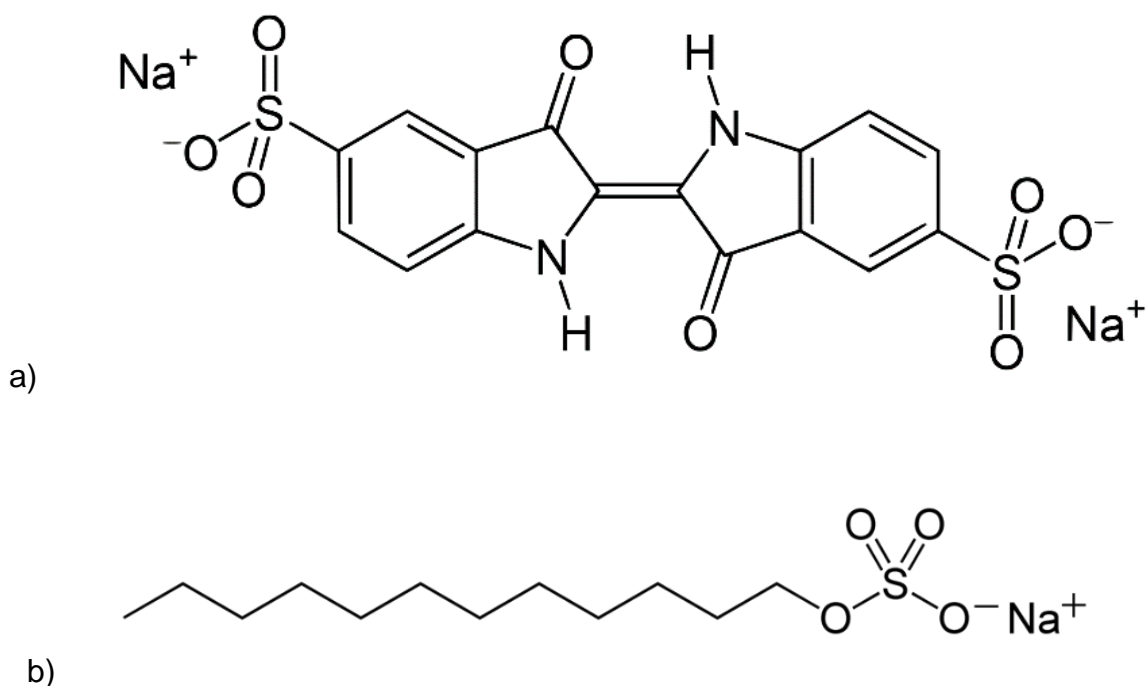


Figura 5. Estruturas moleculares dos dopantes: a) Índigo carmim e b) Dodecil sulfato.

2.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono são materiais que vêm sendo cada vez mais estudados e aplicados em novas tecnologias, devido suas propriedades únicas como seu diâmetro na escala nanométrica, elevada área superficial, são ultraleves, possuem alta estabilidade química e térmica, excelentes propriedades mecânicas e alta condutividade elétrica, proporcionando diversas aplicações como na área de (bio)sensores, conversão e armazenamento de energia, atuadores eletromecânicos, diodos, supercapacitores, transistores, baterias de íons lítio, células a combustível, dispositivos para medicina, entre outras.²⁷

Sua descoberta se deu em 1991 por Iijima e cols.,²⁸ que demonstraram a existência de arranjos hexagonais de átomos de carbono em hibridização sp^2 dispostos em folhas formando um cilindro com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento na ordem de micrômetros, como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo. Eles são divididos em nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), que são formados por uma única folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica, com

diâmetro variando de 0,4 à 3 nm, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), que apresentam várias camadas de folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica concêntrica, com diâmetros variando de 1,4 à 100 nm e distância entre as camadas de 0,34 nm.⁵ Estas estruturas podem ser visualizadas na Figura 6.

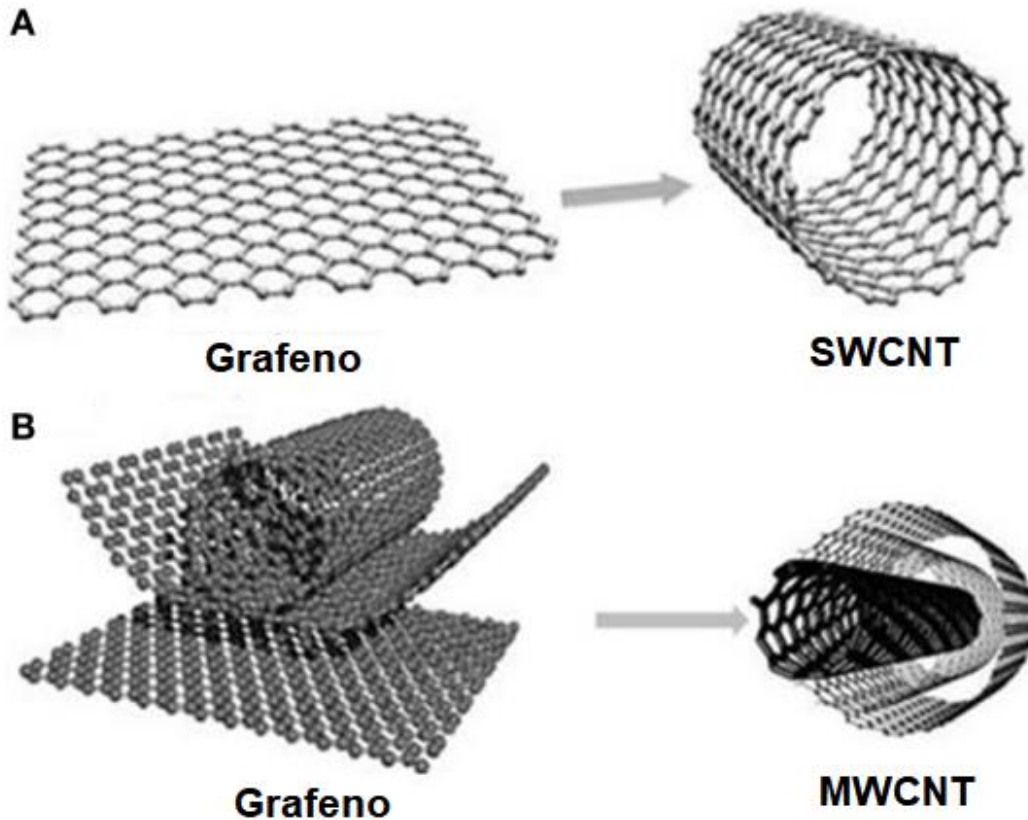


Figura 6. Estrutura de nanotubos de carbono de parede: a) Simples, b) Múltipla.²⁹

No caso dos SWCNT, a maneira como a folha de grafeno é enrolada é chamada de quiralidade dos NTC, e dependendo dela e do diâmetro do nanotubo, este pode apresentar caráter metálico ou semicondutor. O vetor quiral (definido pelos índices n e m , como ilustrado na Figura 7) e o ângulo quiral irá determinar esse comportamento. Quando $n = m$, o NTC não tem qualquer *band gap* e o caráter é sempre metálico, estrutura conhecida pelo nome de *armchair*. Quando $m = 0$, temos a estrutura *zig zag*, e com $n > m > 0$ temos a estrutura *quiral*, podendo ambas apresentar caráter metálico ou semicondutor, a depender se $n - m = 3q$ (caráter metálico) ou $n - m = 3q \pm 1$ (caráter semicondutor), sendo q um número inteiro.³⁰

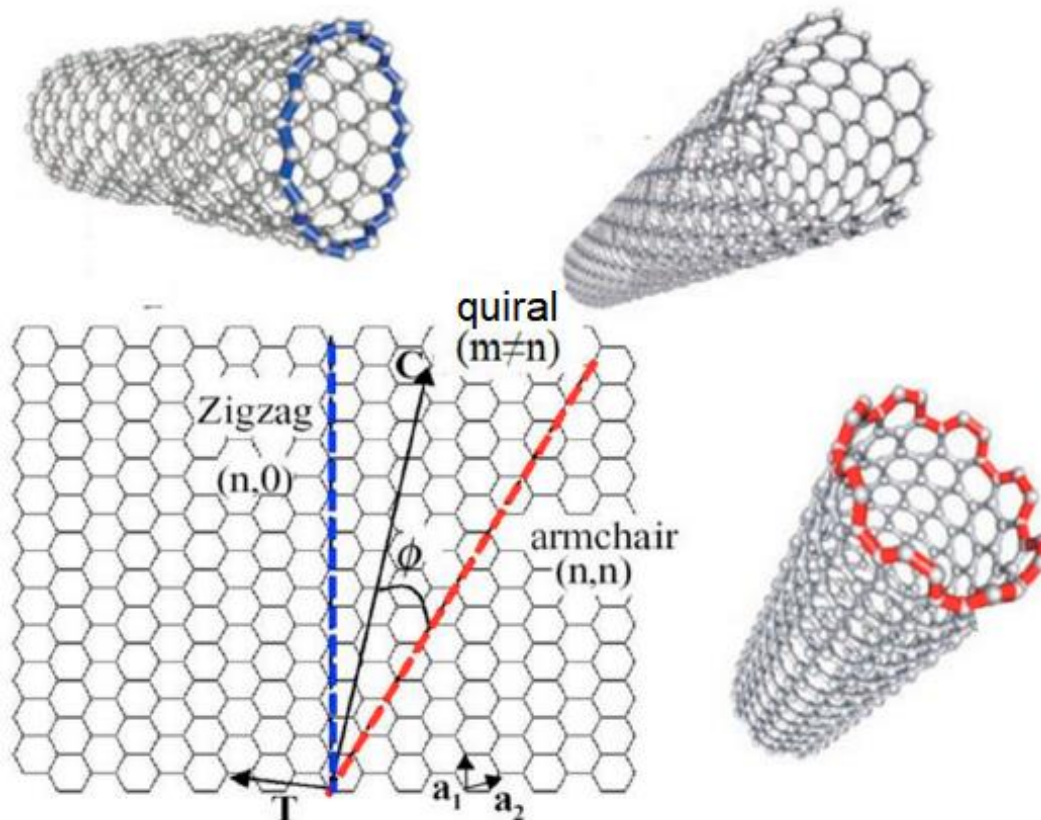


Figura 7. Plano de grafeno mostrando as diferentes possibilidades de vetor e ângulo quiral.³⁰

Os NTC podem ser sintetizados por diferentes métodos, dentre os quais se destacam:

i) *Descarga por arco elétrico:* Uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite gera temperaturas acima de 3000 °C, causando a sublimação do carbono que então se condensa na forma de uma fuligem contendo NTC, fulerenos e carbono amorfo. O processo é feito numa atmosfera inerte (hélio ou argônio) e utilizando catalizadores metálicos (Fe, Ni, Co, Mo etc.).^{31,32}

ii) *Ablação por laser:* Um laser focalizado numa temperatura de 1200 °C é usado para vaporizar o carbono em um disco de grafite. As espécies de carbono geradas, incluindo os NTC, são arrastadas por um gás inerte e condensadas em uma superfície refrigerada de cobre.^{33,34}

iii) *Deposição Química de Vapor:* Baseia-se na decomposição térmica de gases contendo carbono (hidrocarbonetos leves como metano, acetileno e etileno), utilizando catalizadores metálicos (Fe, Ni, Mo, Co etc.) sob pressão atmosférica e atmosfera inerte. É o método mais utilizado pois requer

temperaturas inferiores (entre 600 e 1000 °C), e é capaz de produzir NTC com maior pureza e em larga escala.³⁵

O processo de síntese deixa impurezas nas estruturas dos NTC, como a presença de carbono amorfo e átomos metálicos, que podem afetar a estabilidade dos NTC e até mesmo controlar suas propriedades eletroquímicas, afetando a repetitividade de experimentos.³⁶ Com isso, tornam-se necessários processos posteriores de purificação dos NTC. O tratamento com ácidos concentrados como HNO₃, H₂SO₄ e HCl, mostra-se um método eficiente não só para remoção de impurezas dos NTC,³⁷ como também para funcionalização deles,³⁸ processo este que modifica algumas de suas propriedades como sua inércia química e insolubilidade em meios aquosos, aumentando sua gama de aplicações. Os processos de funcionalização se dividem em covalentes e não covalentes.

A funcionalização não covalente se baseia na neutralização das interações de Van der Waals entre os nanotubos, aumentando sua solubilidade em meio aquoso e permitindo sua interação com outros materiais como compostos aromáticos, polímeros e biomoléculas. A principal vantagem dessa forma de funcionalização é que ela não altera a estrutura sp² dos NTC e assim não são alteradas suas propriedades intrínsecas, porém tem como desvantagem a baixa dispersão e interação dos NTC com as moléculas de interesse.³⁰

Na funcionalização covalente ocorre o ataque direto de grupos funcionais às paredes dos NTC, dessa forma aumentando sua solubilidade em meio aquoso, reatividade e interação com outras moléculas, bem como modificando a hibridização de seus átomos de carbono para sp³ e assim modificando suas propriedades eletrônicas.^{39,40} A forma mais usada de funcionalização covalente é o tratamento com ácidos fortes como ácido nítrico e ácido sulfúrico, que introduz grupos funcionais carboxila (COOH) na superfície dos nanotubos, que ainda podem ser modificados para inserção de outros radicais como grupos amida (CONH₂), conforme pode ser visualizado na Figura 8.^{41,42}

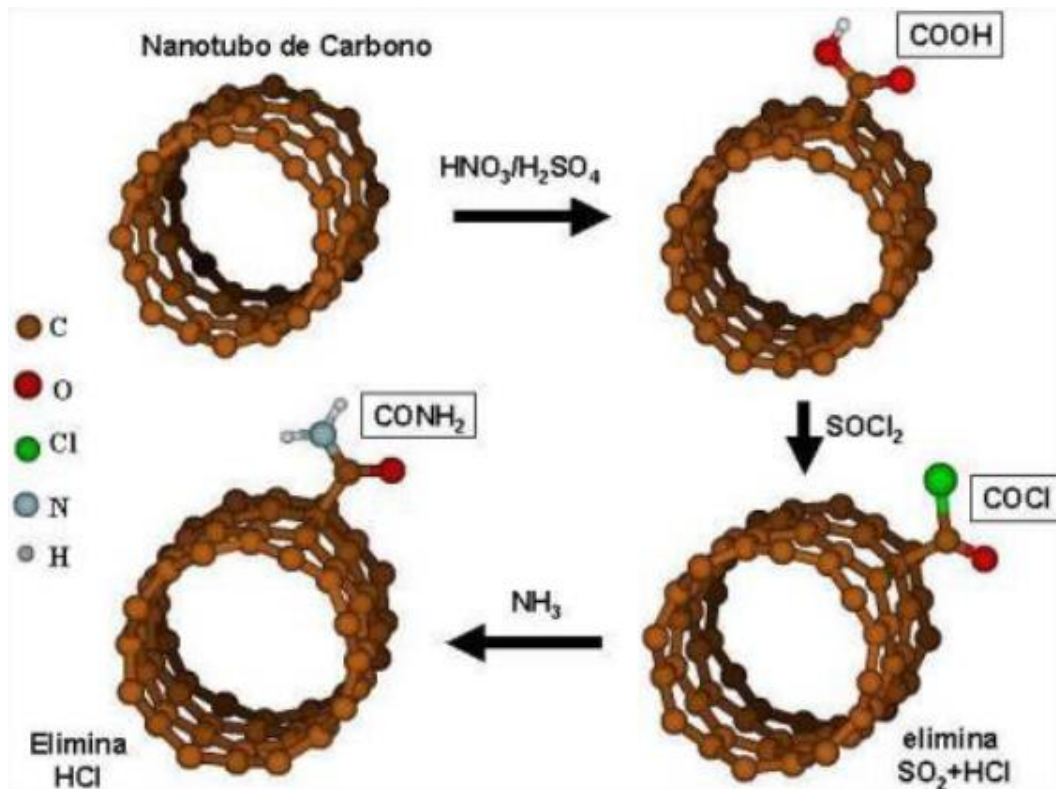


Figura 8. Rota química usada para inserir grupos carboxila em nanotubos de carbono e transformar em outros radicais desejados.⁴²

2.3. Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono

Apesar de separadamente possuírem excelentes propriedades e alto potencial de aplicações, a união entre nanotubos de carbono e polímeros condutores resulta na formação de nanocompósitos com características sinérgicas, melhorando suas propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e químicas, resultantes da interação eletrônica entre eles e modificações em suas morfologias. A aplicação desses nanocompósitos se dá em diversas áreas como (bio)sensores eletroquímicos, células fotovoltaicas, dispositivos ópticos, células solares, transistores, entre outras.^{43,44}

Esses nanocompósitos podem ser sintetizados através de síntese química, com a polimerização do monômero correspondente na presença dos NTC, ou por síntese eletroquímica, por meio da eletropolimerização do monômero correspondente sobre um eletrodo previamente modificado com os NTC, ou eletropolimerização e deposição dos NTC *in situ* em um eletrodo não modificado.⁴⁴ O último método citado apresenta a vantagem de poder ser realizado em uma única etapa, obtendo nanocompósitos mais homogêneos e sobre um substrato condutor. Apesar do mecanismo de interação entre os NTC

e os PICE ainda não ser totalmente compreendido, estudos sugerem que os NTC podem agir de maneira análoga aos dopantes dos PICE, estabilizando as cargas formadas nos processos de oxidação e redução de suas cadeias (Figura 9),^{45,46} bem como os PICE podem funcionalizar covalentemente os NTC.⁴⁷

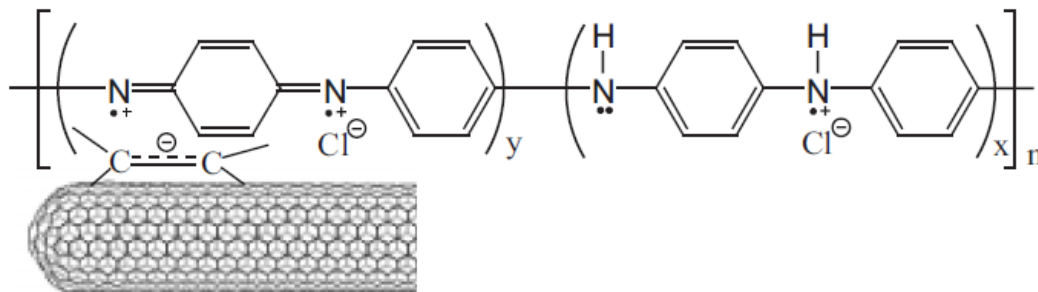


Figura 9. Forma de interação proposta entre os nanotubos de carbono e a polianilina.⁴⁶

2.4. Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos amperométricos e voltamétricos convertem sinais químicos das reações que ocorrem na superfície do eletrodo com as moléculas do analito em sinais elétricos mensuráveis, como corrente, potencial e condutividade. Esta técnica de detecção possui as vantagens de oferecer baixos limites de detecção, alta seletividade, requerem pouca quantidade de amostra e pouco ou nenhum pré-tratamento dela, rapidez na obtenção da resposta, baixo custo, e possibilidade de portabilidade e miniaturização do sistema.⁴⁸ Os sensores eletroquímicos podem ser classificados de acordo com a natureza do sinal elétrico convertido em:^{6,49}

i) *Potenciométricos:* Um potencial constante é mantido no eletrodo de referência, enquanto o eletrodo indicador interage com o analito resultando em uma diferença de potencial que é mensurada e relacionada com a concentração do analito. O principal tipo de sensor potenciométrico é o eletrodo íon seletivo (IES, do inglês *ion-selective electrode*), que é um eletrodo capaz de medir a atividade de espécies iônicas específicas. O sensor potenciométrico mais conhecido e utilizado é o sensor de pH.

ii) *Amperométricos:* Um potencial constante é aplicado no eletrodo de trabalho, sendo medida a variação de corrente elétrica gerada em função do tempo. O potencial a ser aplicado é característica do potencial de oxidação ou

redução do analito de interesse. A corrente medida é diretamente proporcional a concentração do analito.

iii) *Voltamétricos*: Uma varredura de potenciais é aplicada no eletrodo de trabalho, sendo estes potenciais então relacionados com a variação da corrente elétrica gerada. Um pico de corrente ocorrerá no potencial de oxirredução característico da espécie de interesse, podendo ser essa corrente diretamente relacionada com a concentração do analito em solução. Os métodos voltamétricos incluem a voltametria de varredura linear, voltametria cíclica, voltametria hidrodinâmica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada e polarografia.

iv) *Condutimétricos*: Baseia-se na mudança da condutividade elétrica quando o sensor é exposto ao analito. Apesar de simples por não requerer eletrodo de referência, este método de detecção tem baixíssima seletividade.

Todos os sensores eletroquímicos consistem em (i) uma camada sensoativa, que interage seletivamente com o analito gerando uma reação de troca de elétrons; (ii) o transdutor, que converte o sinal eletroquímico gerado em um sinal analiticamente mensurável, que no caso desse tipo de dispositivo será a corrente elétrica, potencial ou condutividade. A camada sensoativa pode ser constituída de diferentes materiais, como polímeros condutores, materiais a base de carbono, óxidos metálicos, metais ou biomoléculas.⁴³ O arranjo de um sensor eletroquímico está esquematizado na Figura 10.

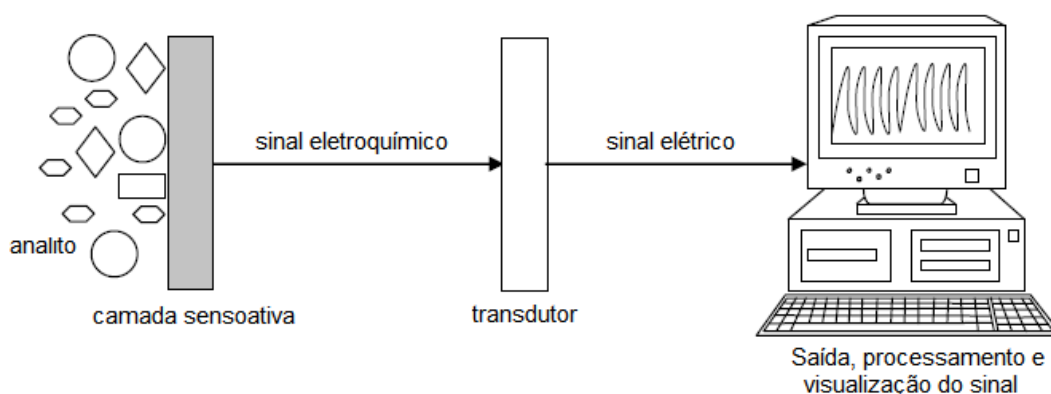


Figura 10. Representação esquemática de um sensor eletroquímico.⁵⁰

Quando a camada sensoativa é composta por uma biomolécula aprisionada em uma matriz, temos o que é chamado de biossensor. A biomolécula, que pode ser uma enzima, anticorpo, microrganismo, tecido ou

fragmento de DNA, reagirá de forma específica com o analito, gerando o sinal eletroquímico. Por possuírem reações bastante específicas, as biomoléculas possibilitam o desenvolvimento de sensores com maior especificidade e sensibilidade.⁵⁰

2.4.1. Sensores eletroquímicos baseados em nanocompósitos de polipirrol e nanotubos de carbono

A modificação de eletrodos de trabalho em sensores eletroquímicos, seja com os PICE, NTC ou seus nanocompósitos tem sido utilizada com diversas finalidades, tais como: uma forma de reduzir o potencial de oxirredução da espécie ativa (atuando como um catalisador); atuação como um mediador redox, auxiliando na transferência de elétrons e aumentando a sensibilidade do sensor; a possibilidade de obtenção de superfícies seletivas a detecção de moléculas específicas, aumentando a seletividade do sensor; a obtenção de uma matriz ideal para o aprisionamento de biomoléculas, tornando possível a fabricação de biossensores.⁶

Nanocompósitos de PPI e NTC vêm sendo amplamente utilizados como modificadores da superfície de eletrodos utilizados para detecção eletroquímica de pesticidas,⁵¹⁻⁵³ neurotransmissores,^{54,55} glicose,^{45,56} vitamina C,⁵⁷ fármacos,⁵⁸ moléculas potencialmente cancerígenas,⁵⁹ pH,⁶⁰ entre outras moléculas, devido não só a suas excelentes propriedades eletrônicas como também a sua morfologia e estrutura que permitem o aprisionamento de diversas biomoléculas, possibilitando assim seu uso não só em sensores como também em biossensores eletroquímicos.

2.5. Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico, popularmente conhecido como vitamina C, é um micronutriente essencial para o funcionamento do organismo humano, estando presente em uma variedade de frutas, vegetais, legumes, fluídos biológicos, produtos farmacêuticos, bebidas, entre outros. Por se tratar de uma molécula doadora de elétrons, possui excelentes propriedades antioxidantes, sendo adicionado em bebidas e alimentos para estabilização de cor e aroma, bem como prolongamento de sua vida útil.¹⁰ Suas propriedades antioxidantes ainda podem

auxiliar na função cognitiva e prevenção de certas condições neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer e de Parkinson.^{61,62} Está também associado como um auxiliar na defesa do sistema imunológico, ajudando na prevenção e tratamento de infecções respiratórias,⁷ além de desempenhar um importante papel na síntese do colágeno e cicatrização de feridas.^{8,63} Desempenha ainda, função na absorção de ferro no organismo.⁹ A deficiência de ácido ascórbico no organismo humano causa o escorbuto, doença caracterizada pelos sintomas de fadiga, sangramento nas gengivas, má cicatrização de feridas, anemia, e dores musculares e articulares.

Por se tratar de um micronutriente essencial e que não pode ser sintetizado pelo organismo humano, o ácido ascórbico deve ser obtido através da dieta pela ingestão de frutas e vegetais frescos ou com um mínimo de processamento, ou ainda pela suplementação, quando necessário. Por conta disso, a detecção e quantificação de ácido ascórbico em alimentos, bebidas, suplementos e fluidos biológicos é de extrema importância. Em fluidos biológicos, sua concentração varia de 6 à 20 mg.L⁻¹ (34 à 113 µmol.L⁻¹); enquanto em sucos de fruta está presente na faixa de concentração de 50 à 500 mg.L⁻¹ (0,28 à 2,84 mmol.L⁻¹).^{64,65} Para fins de sua determinação, diversas técnicas vêm sendo aplicadas, como a espectrofotometria em fase sólida, a colorimetria, a cromatografia líquida, métodos fluorimétricos, método de iodo, e métodos eletroquímicos.¹¹ Dentre esses, se destaca o método eletroquímico por se tratar de um método rápido, de baixo custo, sem necessidade de pré-tratamento da amostra e com um baixo limite de detecção. Por se tratar de uma molécula instável já que é facilmente oxidada, podendo ser destruída pelo oxigênio, meio alcalino e alta temperatura,⁶⁶ o tempo de análise torna-se um importante fator para a determinação de ácido ascórbico, fator que volta a atenção para o uso de sensores eletroquímicos.

Os sensores eletroquímicos para detecção de ácido ascórbico podem ser classificados em dois tipos: enzimáticos e não-enzimáticos. Os enzimáticos atuam com base na eficiência da enzima ascorbato oxidase, que catalisa a reação de oxidação do ácido ascórbico, gerando produtos oxidados que podem ser detectados pela técnica eletroquímica. Apesar dos sensores enzimáticos serem altamente sensíveis e seletivos na detecção, apresentam alguns inconvenientes como alto custo de produção e dificuldades na imobilização da

enzima. Por outro lado, os não-enzimáticos atuam com base nas propriedades eletroquímicas intrínsecas do ácido ascórbico, possibilitando o uso de eletrodos modificados para melhora na detecção, através da diminuição do potencial de oxidação do AA, melhora na sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade.⁶⁴

Para uso como eletrodo na detecção não enzimática de AA, vários materiais vêm sendo investigados, como metais nobres e suas nanopartículas (platina, ouro, prata, chumbo);^{67,68} óxidos metálicos (óxido férrico, óxido de zinco, óxido de magnésio etc.);⁶⁹ materiais condutores a base de carbono (nanotubos de carbono, grafeno, fibras de carbono);^{70,71} polímeros condutores (polipirrol e polianilina);⁷² e mais comumente nanocompósitos combinando dois ou mais dos materiais citados.

A reação de oxidação do ácido ascórbico é dependente do pH, conforme pode ser visualizada na Figura 11. Quando em valores de pH menores que o primeiro pKa do AA (ca. 4,17), ocorre com a doação de dois elétrons através da transferência do átomo de hidrogênio; dando origem após a perda do primeiro hidrogênio ao íon do radical ascorbato (também denominado ácido semideidroascórbico), e após a perda do segundo hidrogênio, ao ácido deidroascórbico. Quando em pHs maiores, o processo de oxidação ocorrerá com a perda de um único átomo de hidrogênio já que o AA já estará na forma de ácido semideidroascórbico.^{64,73}

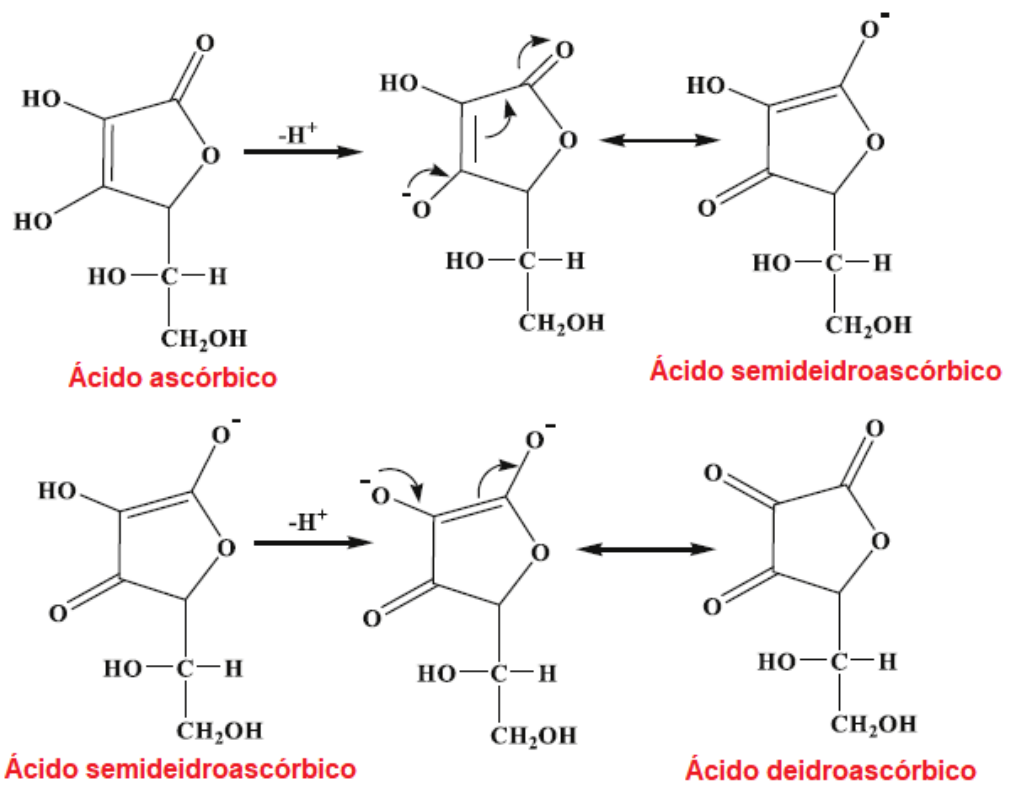


Figura 11. Reação de oxidação do ácido ascórbico.⁶⁴

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Sintetizar filmes de nanocompósito de polipirrol e nanotubos de carbono, para estudo de suas propriedades e de seu potencial como sensor eletroquímico de ácido ascórbico.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar filmes de nanocompósito de polipirrol e nanotubos de carbono;
- Estudar a presença dos dopantes índigo carmim e dodecil sulfato na matriz do nanocompósito;
- Estudar a influência do processo de funcionalização ácida dos nanotubos de carbono;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos para o estudo de suas propriedades eletroquímicas, ópticas, morfológicas e estruturais;
- Testá-lo para determinação eletroquímica de ácido ascórbico.

4. Parte Experimental

Filmes de PPI-IC-DS, PPI-IC-DS-NTC, PPI-IC-DS-NTCf e PPI-NTCf foram sintetizados eletroquimicamente pelo método de voltametria cíclica, utilizando-se como referência métodos previamente reportados pelo nosso grupo de pesquisa.^{17,74,75} Foram investigadas a presença de NTC funcionalizados e não funcionalizados para fins de comparação. Para isso, caracterizou-se as propriedades eletroquímica, óptica, estrutural e morfológica dos filmes. Por fim, os filmes obtidos foram aplicados como sensor eletroquímico para detecção de ácido ascórbico. Detalhes das metodologias empregadas serão descritos nas próximas seções.

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados na realização deste trabalho seguem descritos abaixo:

- Pirrol (PI) (Sigma Aldrich p.a.)
- Índigo carmim (IC) (Sigma Aldrich p.a.)
- Dodecil sulfato de sódio (DS) (Synth p.a.)
- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) Baytubes C150P (Bayer, Germany)
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Vetec, p.a.)
- Ácido nítrico (HNO₃) (Fmaia, p.a.)
- Cloreto de potássio (KCl) (Sigma Aldrich, p.a.)
- Ferrocianeto de potássio III (K₃Fe(CN)₆) (Sigma Aldrich, p.a.)
- Fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄) (Sigma Aldrich, p.a.)
- Fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄) (Sigma Aldrich, p.a.)
- Ácido fosfórico (H₃PO₄) (Química Moderna, p.a.)
- Ácido ascórbico (C₆H₈O₆) (Synth, p.a.)
- Água ultrapura (18,2 MΩ.cm, Milli-Q), para o preparo das soluções

4.2. Equipamentos e materiais

Os equipamentos e materiais utilizados na realização deste trabalho seguem descritos abaixo:

- Centrífuga Excelsa II, modelo 206-BL;

- Potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302 N;
- Espectrômetro de fotoelétrons de raios-X Omicron Sphera;
- Espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC;
- Microscópio Olympus conectado a um espectrofotômetro Jobyn Ivon e a um detector CCD (*Charge-Couple Device*);
- Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM 7200F;
- MEV-FEG Hitachi S-4800;
- Eletrodo de trabalho FTO-vidro (Solaronix);
- Contra eletrodo um fio de platina (Degussa S.A.) soldado a uma placa de platina (Platilab Ltda), com 99,9% de pureza;
- Eletrodo de referência (Ag| AgCl| Cl⁻) (sat) (ALS).

4.3. Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho, FTO-vidro (filme de óxido de estanho dopado com flúor depositado sobre vidro), foram previamente limpos, sendo primeiramente imersos em solução aquosa com detergente comercial e deixados em banho de ultrassom por cerca de 30 minutos. Posteriormente, foram colocados em banho de acetona e deixados por aproximadamente 30 minutos. Após cada uma das etapas, os eletrodos foram enxaguados com água ultrapura, e por fim, secos em estufa a 60 °C por 12 horas.

4.4. Funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram funcionalizados a partir de procedimentos reportados na literatura.^{38,76} Inicialmente foram pesados 0,5 g de NTC, aos quais foram adicionados 100 mL de uma mistura 3:1 de H₂SO₄:HNO₃, e deixados no banho de ultrassom por 4 horas. Após, foram retirados e deixados em descanso por cerca de 20 horas, para precipitação dos NTC no fundo do béquer. O sobrenadante foi retirado, e foram adicionados 400 mL de água ultrapura aos NTC, que foram transferidos para tubos para serem colocados em uma centrífuga Excelsa II, modelo 206-BL, usando uma velocidade de rotação de 3600 rpm. Na centrífuga, a cada 30 minutos era feita a retirada do sobrenadante e colocação de água ultrapura, procedimento repetido até que o

sobrenadante tivesse pH 6. Por fim, foram deixados em uma estufa, a 60 °C, durante 24 horas.

4.5. Caracterização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados foram caracterizados pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), usando um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X Omicron Sphera com radiação Al K α (1486,6 eV). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS – UFRGS).

4.6. Síntese dos filmes de polipirrol

Todas as sínteses foram realizadas eletroquimicamente, utilizando cela eletroquímica de três eletrodos conectada a um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302 N; sendo o eletrodo de referência (Ag| AgCl| Cl⁻) (sat) (ALS) com diâmetro de 0,4 cm, o contra eletrodo um fio de platina com 99,9% de pureza (Degussa S.A.) soldado a uma placa de platina 0,9 x 1,3 cm², com 99,9% de pureza (Platilab Ltda), e o eletrodo de trabalho FTO-vidro (Solaronix), com resistência de 15 Ω .cm⁻², cortado nas dimensões 2 x 1 cm, espessura de 2 mm e área delimitada com fita adesiva para deposição dos filmes de 1 cm². A cela eletroquímica onde foram realizadas as sínteses pode ser observada na Figura 12.



Figura 12. Cella eletroquímica de três eletrodos, onde foram realizadas as sínteses dos filmes.

As soluções para síntese foram preparadas utilizando-se água ultrapura, e os reagentes nas seguintes concentrações: PI $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, IC $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, DS $0,004 \text{ mol.L}^{-1}$ e NTC 1 mg.mL^{-1} ,^{17,45} sendo o pirrol previamente destilado e armazenado à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio. Todas as soluções preparadas foram deixadas em ultrassom por cerca de 45 minutos, para melhor dispersão dos reagentes, em especial os NTC.

Utilizou-se o método de voltametria cíclica na faixa de potencial de $-0,3$ a $1,3 \text{ V}$, velocidade de varredura de 30 mV.s^{-1} , com a aplicação de 3 ciclos. Todas as sínteses foram realizadas a temperatura ambiente. Imediatamente após a síntese, todos os filmes obtidos foram lavados com uma pequena quantidade de água ultrapura e secos a temperatura ambiente. Os diferentes filmes de nanocompósitos obtidos assemelham-se bastante em aparência, podendo ser visualizado um exemplo na Figura 13 abaixo. Adicionalmente, os quatro diferentes filmes também são semelhantes a olho nu, sendo formados por um filme escuro, mas variam visualmente em relação à espessura, principalmente o PPI-NTCf, visualmente mais fino.



Figura 13. Filmes de nanocompósito PPI-IC-DS-NTC obtidos.

4.7. Caracterização dos filmes

4.7.1. Caracterização óptica

A caracterização óptica dos filmes foi realizada através de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC, na faixa de varredura entre 350 e 800 nm, sendo realizadas no Laboratório de Catálise Molecular (LAMOCA – UFRGS).

4.7.2. Caracterização estrutural

Os filmes foram caracterizados estruturalmente pela técnica de espectroscopia Raman, sendo as medidas realizadas diretamente nos filmes depositados sob FTO-vidro. Os espectros foram obtidos usando laser He-Ne, com comprimento de onda de 632,8 nm, através de um microscópio Olympus conectado a um espectrofotômetro Jobyn Ivon e a um detector CCD (*Charge-Couple Device*) refrigerado a nitrogênio líquido. As medidas referem-se a um diâmetro de aproximadamente 3 μm da superfície da amostra, e foram realizadas em triplicata para garantia de que se tratava de uma superfície homogênea. As medidas de Raman foram realizadas na sala M102 no Instituto de Física da UFRGS.

4.7.3. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos filmes sintetizados foi realizada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um

microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM 7200F, equipado com um sistema de microanálise por EDS da BRUKER (XFLASH 6-60) com uma janela de 60 mm², com tensão de aceleração de 0,80 kV. As imagens foram adquiridas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Imagens da seção transversal dos filmes foram obtidas utilizando um MEV-FEG Hitachi S-4800, alocado no AMF-CAMTEC (*Advanced Microscopy Facility – Centre for Advanced Materials and Related Technologies*) da Universidade de Victoria (UVIC), Canadá. Para estas análises, as amostras foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido.

4.7.4. Caracterização eletroquímica

Todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo 302N, localizado na sala D109 do Instituto de Química da UFRGS. Utilizou-se a mesma cela eletroquímica de três eletrodos descrita na síntese, substituindo o eletrodo de trabalho pelo FTO-vidro modificado com os filmes sintetizados, em uma área delimitada de 1 cm². Os filmes foram caracterizados eletroquimicamente através de dois métodos: i) VC utilizando-se como eletrólito uma solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹, com potencial de -1,0 à +1,0 V, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, durante 5 ciclos; ii) VC utilizando-se como eletrólito uma solução de 5 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ contendo 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, com potencial de -0,2 à 0,8 V, e velocidades de varredura variadas entre 10 à 100 mV.s⁻¹. A Equação de Randles-Sevcik foi utilizada para estimar a área eletroativa dos filmes, conforme descrita abaixo:⁷⁷

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica ($n = 1$ para o sistema redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-}), A é a área eletroativa (cm²), D é o coeficiente de difusão para [Fe(CN)₆]³⁻ (sendo $D_{ox} = 7,6 \times 10^{-6}$ cm².s⁻¹), C é a concentração de [Fe(CN)₆]³⁻ utilizada ($C = 5 \times 10^{-6}$ mol.cm⁻³), e para a razão I_p/v (corrente de pico anódico pela velocidade de varredura) foi utilizado o coeficiente angular da reta gerada nos gráficos de I_p vs \sqrt{v} .

4.8. Aplicação dos filmes como sensor eletroquímico de ácido ascórbico

A aplicação dos filmes para utilização como sensor eletroquímico foi testada utilizando como molécula de prova o ácido ascórbico durante medidas de voltametria cíclica. Para isso, os filmes sintetizados consistiram no eletrodo de trabalho imerso em solução tampão fosfato de sódio (PBS) 0,1 mol.L⁻¹ com pH 3,0 como eletrólito.⁷⁵ Um teste inicial para comparação de resposta foi realizado com todos os filmes, utilizando-se concentração de AA de 1 mmol.L⁻¹, através da técnica de VC, num potencial variado de -0,2 à 0,8 V, e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹; sendo aplicados inicialmente 3 ciclos apenas na solução tampão pura para estabilização da corrente, e depois mais 3 ciclos na solução tampão contendo AA 1 mmol.L⁻¹ para teste da resposta. Após, o filme escolhido como o mais promissor para a aplicação foi testado pela mesma técnica para variadas concentrações de AA (0,00; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 mmol.L⁻¹) para avaliação da resposta e construção de curva de calibração. O potencial foi varrido na mesma janela (-0,2 a 0,8 V), porém com velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, sendo a medida de cada concentração feita em 3 ciclos.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Para avaliar a eficiência do processo de funcionalização ácida dos NTC, foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nos nanotubos de carbono não funcionalizados (NTC) e nos nanotubos de carbono funcionalizados (NTCf). Através da intensidade dos picos C 1s e O 1s é possível obter informações sobre a quantidade relativa de cada espécie química presente na superfície da amostra, e assim avaliar a eficiência do processo de funcionalização. Na Figura 14a é possível observar o espectro *Survey*, onde o pico ~285 eV é atribuído às espécies de C 1s, e o pico ~533 eV é atribuído às espécies de O 1s.⁷⁸ A razão C/O foi de 12 e 8,25 para as amostras de NTC e NTCf, respectivamente (dados em percentuais apresentados na Tabela 1). O aumento na intensidade do pico de O 1s em relação ao C 1s indica o aumento de grupos funcionais de oxigênio na superfície da amostra após o processo de funcionalização.

A Figura 14b e c apresenta os espectros para a região do C 1s para NTC e NTCf, respectivamente. Para as duas amostras é possível observar os picos em 284,9, 286,3, 287,7 e 289,5 eV, atribuídos às ligações C-C/C-H, C-OH/C-O-C, C=O e O-C=O, respectivamente.⁷⁹ Após a funcionalização, houve um aumento na quantidade de grupamentos C=O e O-C=O na amostra. Isso corrobora com a tendência da razão C/O obtida.

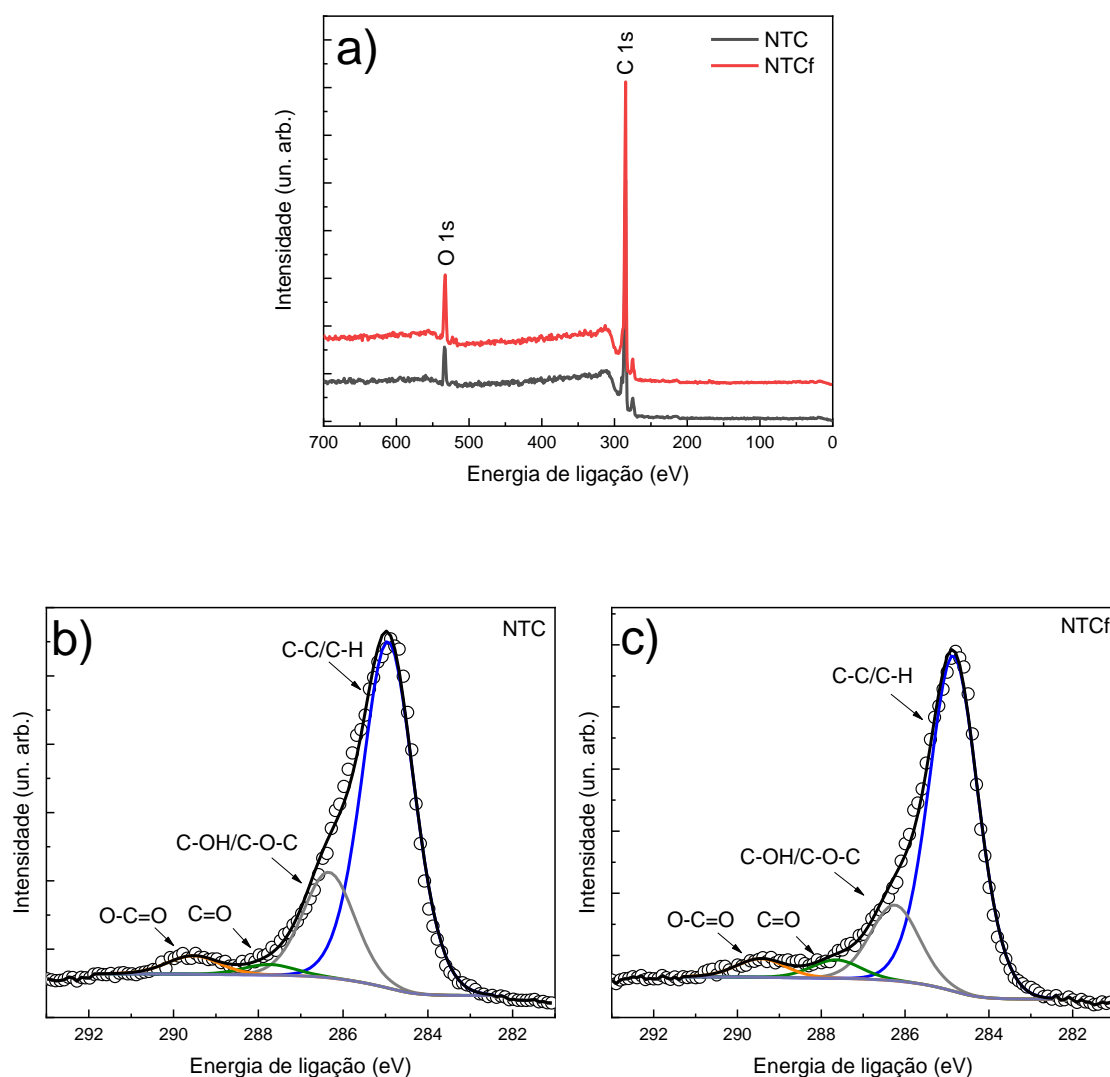


Figura 14. Espectro XPS (a) *Survey* e (b-c) C 1s para as amostras de NTC e NTCf.

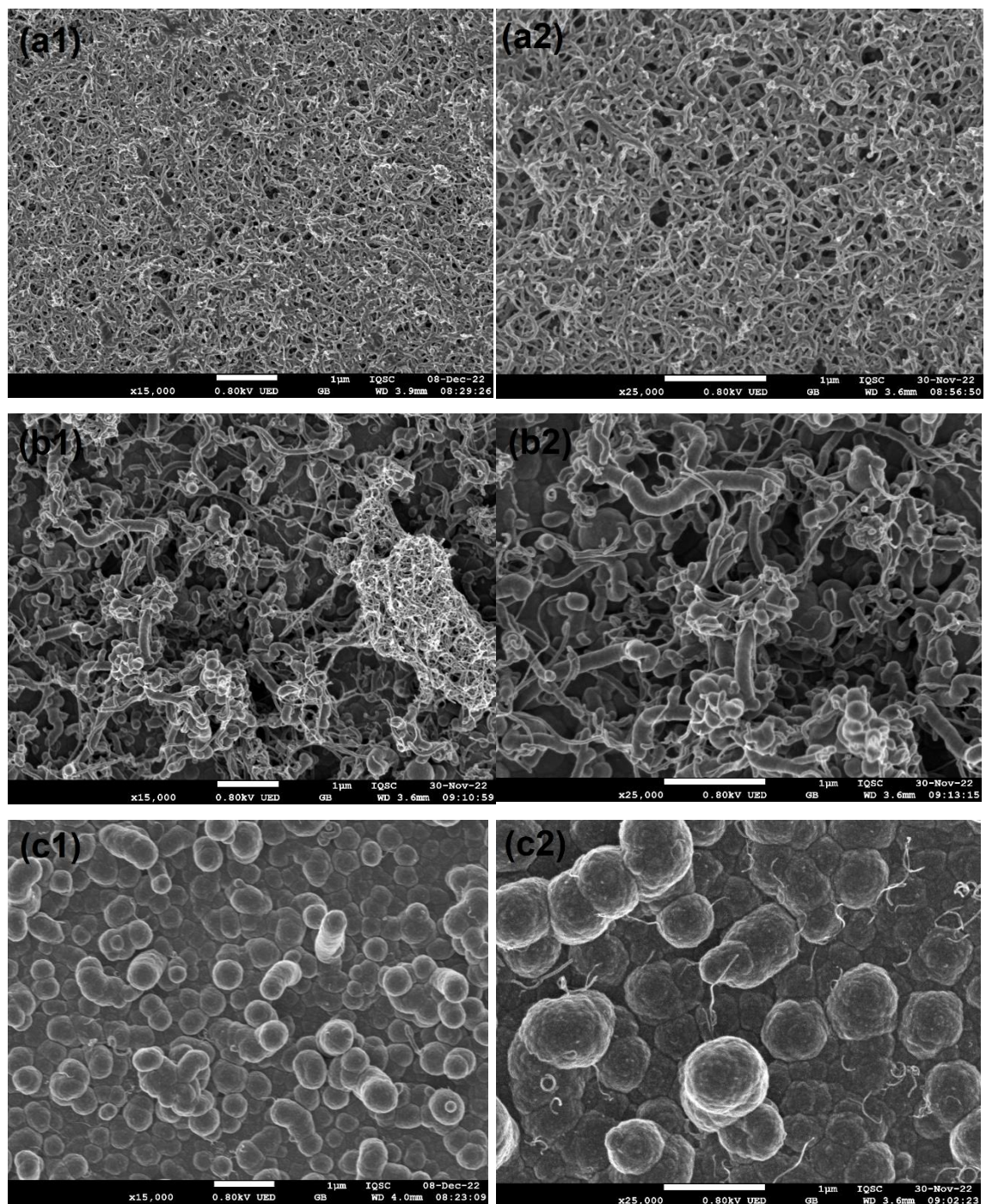
Tabela 1. Percentuais de carbono e oxigênio presentes nos nanotubos de carbono funcionalizados e não funcionalizados.

Amostra	C (%)	O (%)
NTC	94,59	5,41
NTCf	92,62	7,38

5.2. Caracterização Morfológica

A morfologia da superfície dos filmes sintetizados foi investigada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas para os

filmes PPI-NTCf (a1 e a2), PPI-IC-DS-NTC (b1 e b2), PPI-IC-DS-NTCf (c1 e c2) e PPI-IC-DS (d1 e d2) podem ser visualizadas na Figura 15 abaixo.



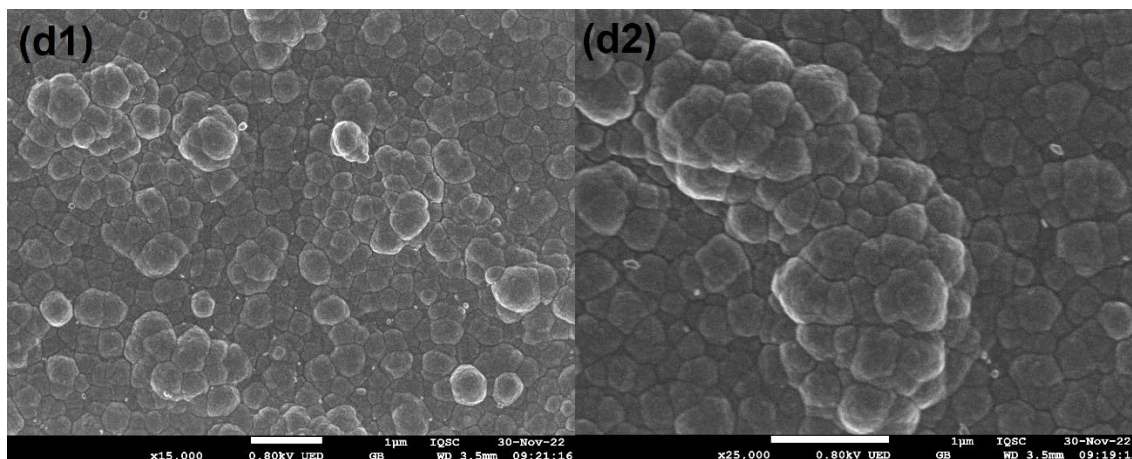


Figura 15. Imagens de MEV dos filmes: PPI-NTCf com aumento de (a1) 15.000x, (a2) 25.000x; PPI-IC-DS-NTC com aumento de (b1) 15.000x, (b2) 25.000x; PPI-IC-DS-NTCf com aumento de (c1) 15.000x, (c2) 25.000x; PPI-IC-DS com aumento de (d1) 15.000x, (d2) 25.000x.

Através das imagens da Figura 15, é possível observar com clareza que há uma forte dependência da morfologia com a composição reacional. Para os nanocompósitos PPI-NTCf (Figura 15a) e PPI-IC-DS-NTC (Figura 15b) verificamos uma evidente tendência na formação de estruturas alongadas sugerida pela interação dos NTC com o polímero durante seu crescimento. No entanto, comparando os filmes de PPI-NTCf e PPI-IC-DS-NTC, verifica-se uma maior uniformidade e homogeneidade na morfologia quando se utiliza apenas NTCf como dopante, sendo mantida a estrutura cilíndrica dos NTC, com diâmetro de poucos nanômetros, podendo contribuir para uma elevada área superficial.

Nas Figura 15c estão as imagens obtidas para outros filmes de PPI contendo os dopantes IC e DS, mas com nanotubos de carbono funcionalizados. Verificamos que as morfologias são bem diferentes, levando a formação de estruturas com maiores dimensões, se aproximando mais da morfologia do filme sem NTC (Figura 15d). No entanto, o filme PPI-IC-DS-NTCf parece apresentar esferas (de ca. 800 nm de diâmetro) empilhadas, saindo em direção à superfície e alguns NTC fora da matriz polimérica. Uma morfologia semelhante foi obtida para eletrodos de carbono vítreo modificados com polipirrol e nanotubos de carbono de parede múltipla eletrodepositados.⁸⁰ Para o nanocompósito PPI-IC-DS (Figura 15d), diferentemente do PPI-IC-DS-NTCf, há a formação de uma superfície compacta, com a presença predominante de glóbulos. Por se tratar de um surfactante, o DS possui uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica,

podendo acarretar a formação de micelas quando em solução aquosa. No processo de eletropolimerização, os monômeros oxidados podem ser adsorvidos ao redor dessas micelas, dando sequência a formação do polímero, que cresce adquirindo uma morfologia globular.¹⁷

A diferença de morfologia entre as amostras sugere que durante a eletropolimerização, o PPI cresce revestindo a superfície dos NTC. Esta observação corrobora com resultados encontrados na literatura, que demonstram que na síntese destes nanocompósitos, independentemente da superfície do eletrodo, os NTC podem atuar como “molde” para o crescimento da cadeia polimérica.^{57,81} Quando há a presença de NTC não funcionalizados em solução, as moléculas de DS interagirão com a superfície deles através de forças de Van der Waals e dessa forma ajudar na sua dispersão em água. Estudos sugerem que as moléculas de DS estabilizam os NTC em meio aquoso formando hemimicelas que revestem a superfície.⁸² Hemimicelas são espécies de “meia-micela” formadas na interface sólido-líquido, onde a parte hidrofílica fica voltada para o líquido (solução de síntese) e a parte hidrofóbica fica voltada para a superfície sólida (superfície dos NTC), conforme mostrado na Figura 16. Dessa forma a parte polar, carregada negativamente, fica “para fora” e disponível para estabilizar a carga positiva formada durante a eletropolimerização do PPI. Assim, a cadeia polimérica cresce ao redor dos nanotubos estabilizados pelas hemimicelas, adquirindo a morfologia visualizada nas análises de MEV (morfologia de cilindros com grandes diâmetros).

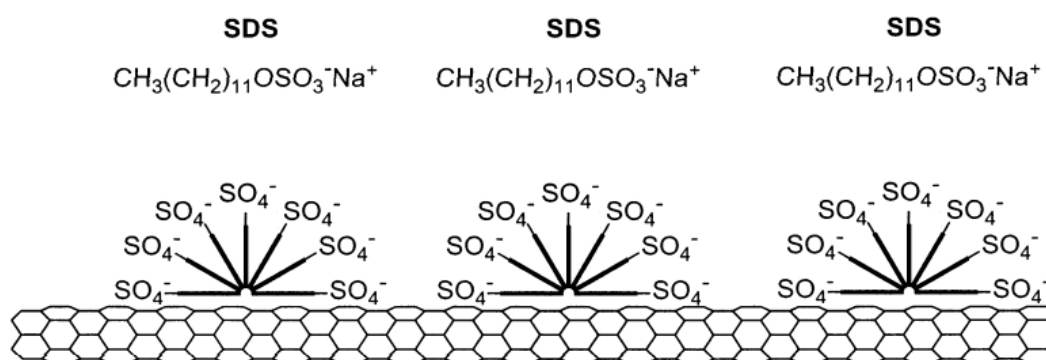
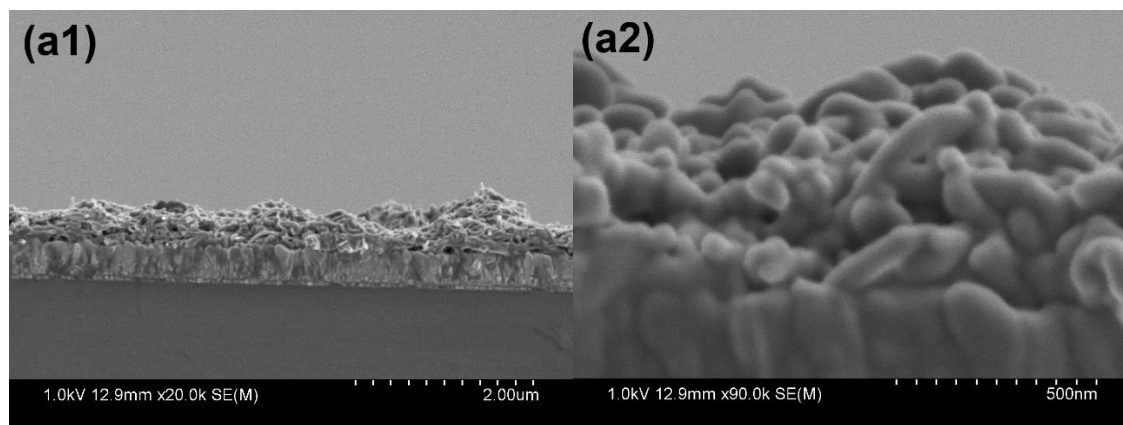


Figura 16. Interação entre os nanotubos de carbono e as moléculas de dodecil sulfato.⁸²

Para o nanocompósito PPI-IC-DS-NTCf, como os nanotubos de carbono sofreram processo de funcionalização, em sua superfície estão presentes grupos

funcionais polares como a carbonila, que ajudam na dispersão dos NTC em água, não havendo a necessidade de o DS atuar como surfactante para sua dispersão. Dessa forma, o DS pode formar micelas em solução, e a eletropolimerização do PPI ocorre ao redor dessas micelas, dando origem a morfologia globular mais semelhante à do filme PPI-IC-DS. Apesar disso, há diferenças na morfologia dos filmes de nanocompósito PPI-IC-DS-NTCf em comparação à PPI-IC-DS, sugerindo que há interação entre os dois materiais (PPI e NTCf) durante a eletropolimerização. Os NTCf podem atuar juntamente ao DS, orientando a formação da cadeia polimérica, dando origem a morfologia de glóbulos mais cilíndricos.

Na Figura 17 estão imagens da seção transversal dos filmes. Destaca-se a morfologia bidimensional ao longo de toda a espessura do filme PPI-NTCf (Figura 17a). De forma oposta, o filme sem NTC apresenta uma morfologia bem compacta (Figura 17d), corroborando com as imagens da superfície (Figura 15). O filme PPI-IC-DS-NTC apresentou heterogeneidade em sua morfologia, com espessuras bem variadas ao longo da seção transversal (Figura 17b). Finalmente, o filme PPI-IC-DS-NTCf apresenta em sua morfologia esferas empilhadas saindo da superfície, conforme sugerido pelas observações nas imagens topográficas da Figura 15c.



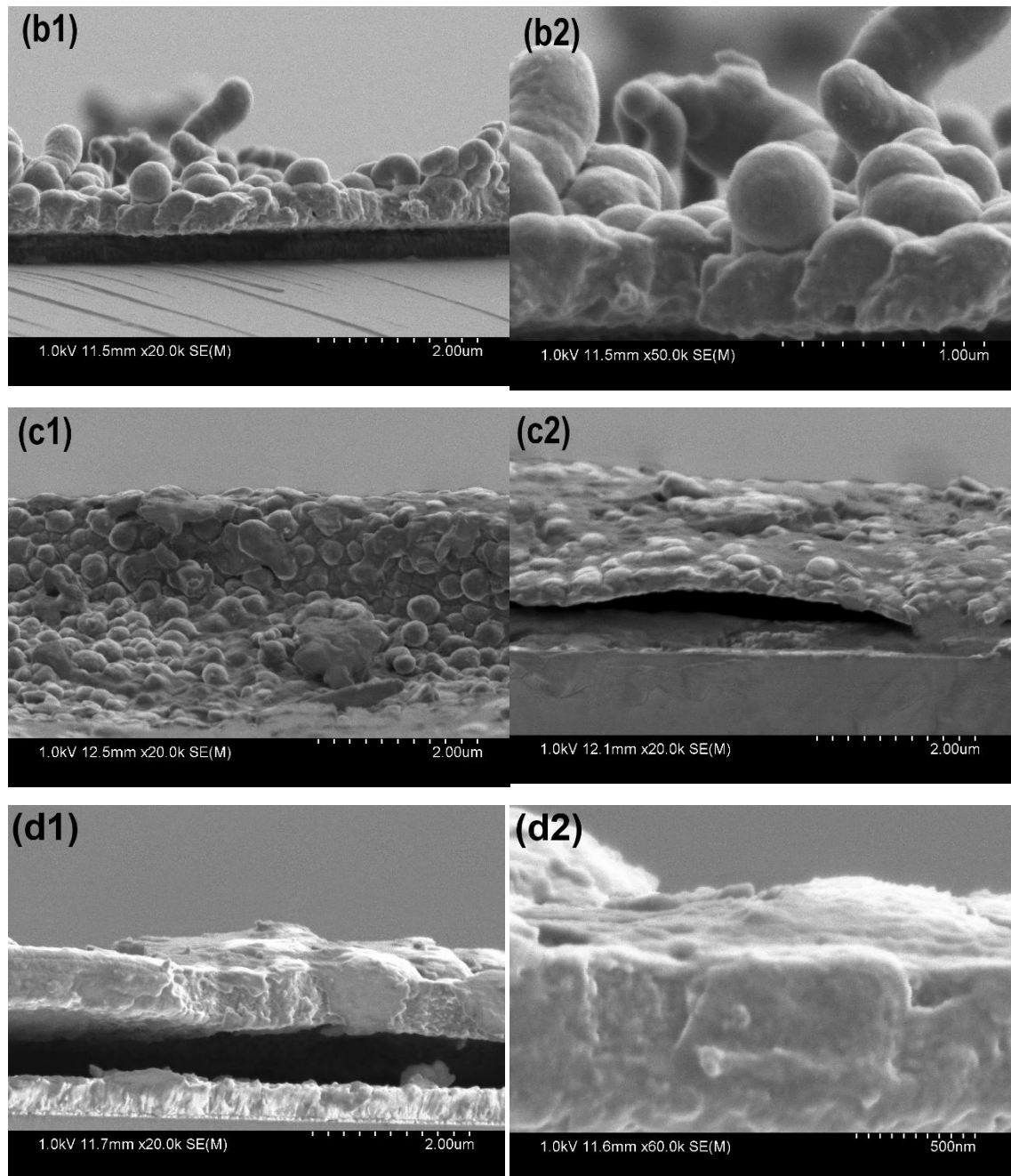


Figura 17. Imagens de MEV com emissão de campo da seção transversal dos filmes: PPI-NTCf com aumento de (a1) 20.000x, (a2) 90.000x; PPI-IC-DS-NTC com aumento de (b1) 20.000x, (b2) 50.000x; PPI-IC-DS-NTCf com aumento de (c1 – c2) 20.000x; PPI-IC-DS com aumento de (d1) 20.000x, (d2) 60.000x.

Na Figura 18 estão as imagens de FEG-MEV dos nanotubos de carbono. Analisando-se seu tamanho e formato, fica evidente que os pequenos “fios” presentes nas imagens do filme PPI-IC-DS-NTCf (Figura 15c), trata-se de nanotubos de carbono.

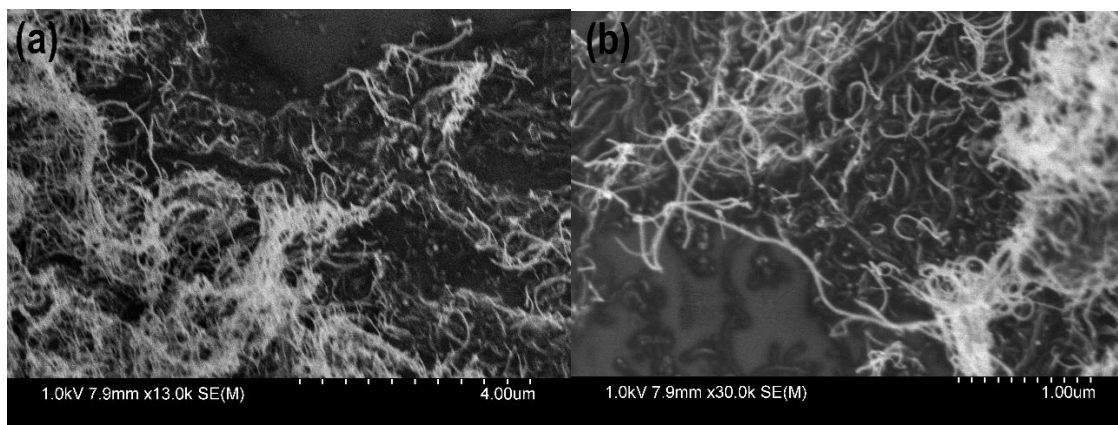


Figura 18. Imagens de MEV dos nanotubos de carbono com aumento de (a) 13.000x, (b) 30.000x.

5.3. Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos filmes foi realizada por espectroscopia ultravioleta-visível, que se trata de uma importante técnica capaz de identificar diferentes compostos e suas interações, sendo necessário que a molécula possua bandas de absorção no espectro UV-Vis. Moléculas possíveis de identificação através dessa técnica são moléculas que possuem grupos cromóforos, que quando irradiadas com luz de frequência apropriada, podem ter seus elétrons π promovidos de seu estado fundamental para estados de energia mais elevados (estado excitado), levando à absorção de fótons. Grupos cromóforos são grupos funcionais específicos que possuem elétrons π livres, como grupos carbonila (C=O), grupos nitro (NO₂), grupos azo (-N=N-), ou ligações duplas ou triplas conjugadas. A região do espectro eletromagnético correspondente à faixa do ultravioleta fica entre 200 e 380 nm, e a região correspondente à faixa do visível está entre 380 e 780 nm. A posição de uma banda de absorção no espectro UV-Vis corresponde a quantidade de energia necessária para promover a excitação do elétron, sendo característica de cada molécula. Dessa forma, através dessa técnica podemos caracterizar moléculas presentes em materiais.

O polipirrol, devido a sua estrutura π conjugada, possui bandas bem definidas de absorção no espectro UV-Vis, que podem mudar de intensidade e posição de acordo com seu nível de dopagem. Em seu estado reduzido e de baixa dopagem, o PPI apresenta 4 bandas de absorção, que vão evoluindo conforme o nível de dopagem do polímero aumenta. Algumas bandas deixam de

existir enquanto outras deslocam-se para maiores níveis de energia, sendo observadas em altos níveis de dopagem duas bandas intensas em 1,0 eV e 2,7 eV. Essa evolução das bandas de absorção do PPI de acordo com o nível de dopagem pode ser visualizada na Figura 19 abaixo.

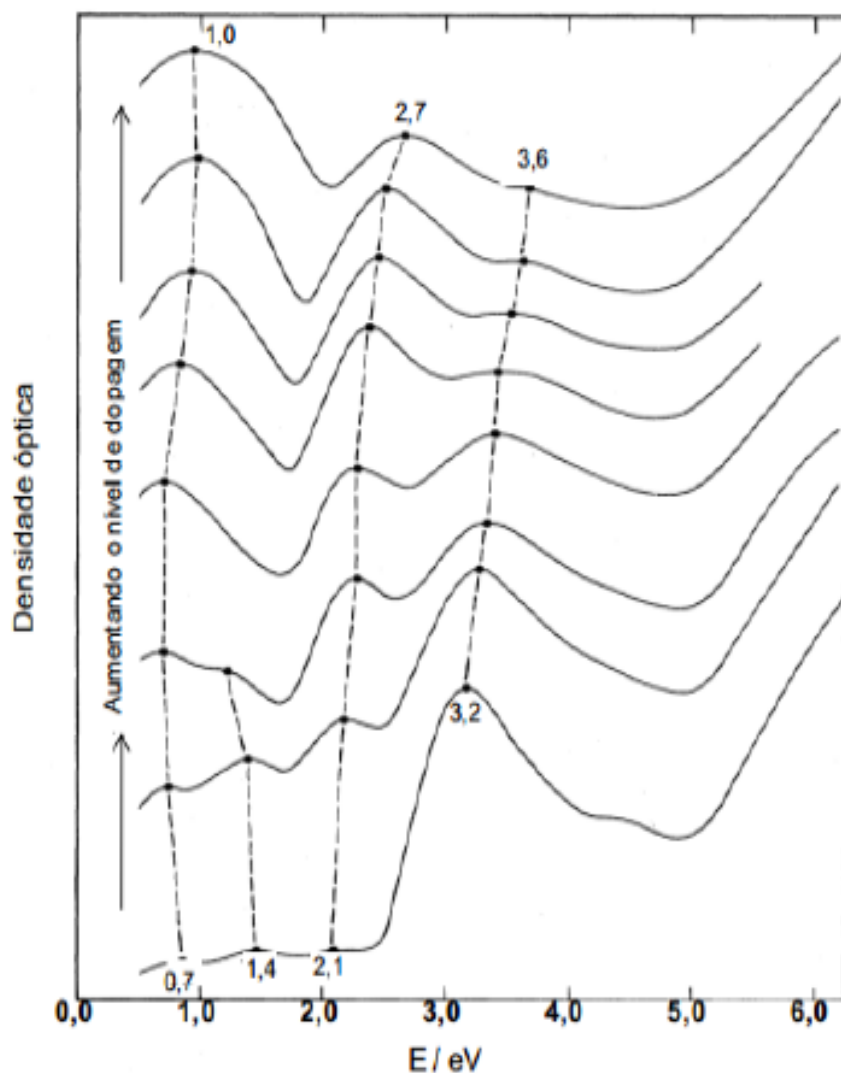


Figura 19. Evolução do espectro de absorção do polipirrol em diferentes níveis de dopagem.²³

Os espectros de absorção UV-Vis obtidos para os diferentes filmes sintetizados podem ser visualizados na Figura 20. A partir dos espectros, podemos ver a presença de uma banda em aproximadamente 2,70 eV para os filmes PPI-IC-DS, PPI-IC-DS-NTCf e PPI-IC-DS-NTC, atribuída a transição eletrônica da banda de valência para o estado *bipolaron* antiligante, característica do PPI em altos níveis de dopagem. Essa banda aparece levemente deslocada para maiores níveis de energia para o filme PPI-IC-DS-

NTCf, indicando maior dopagem desse filme em relação aos demais. É possível ainda, para estes três filmes, observar a presença de uma banda menos intensa em 3,28 eV, atribuída a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução, característica do PPI em menores níveis de dopagem, e que vai diminuindo sua intensidade conforme aumenta o grau de dopagem do PPI. Essa banda aparece de maneira menos intensa para o filme PPI-IC-DS-NTCf, corroborando com a evidência de maior grau de dopagem para este filme em relação aos demais.

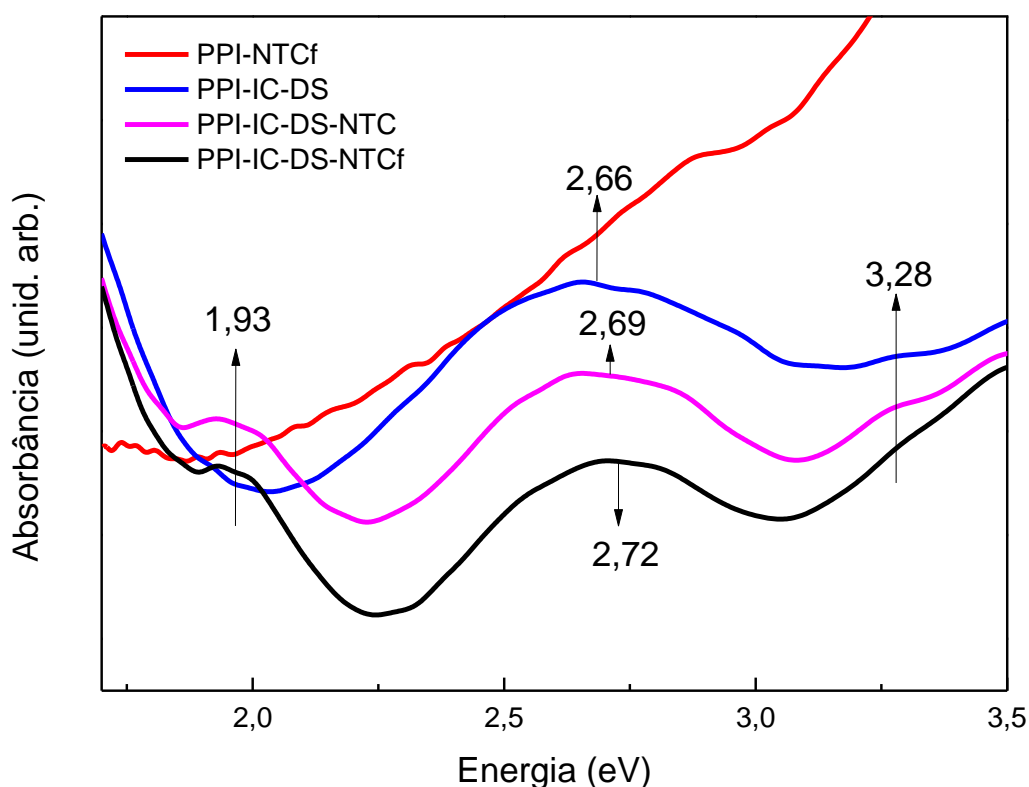


Figura 20. Espectros de absorção UV-Vis dos diferentes filmes sintetizados.

A banda em 1,93 eV está presente apenas nos espectros dos filmes PPI-IC-DS-NTC e PPI-IC-DS-NTCf. Esta banda está associada com a transição dos elétrons não ligantes do nitrogênio com o grupo antiligante das duplas ligações presentes nas moléculas de IC.⁸³ A ausência dessa banda no espectro do filme PPI-IC-DS, conforme já evidenciada em outros trabalhos,^{17,74} acontece provavelmente devido a uma competição dos dopantes durante a síntese, em que o DS tem sua entrada favorecida na cadeia em relação ao IC, resultando em um nanocompósito com menor concentração de IC e portanto ausência de sua banda característica no espectro de absorção UV-Vis. Porém, para os filmes

contendo NTC, essa banda volta a ser evidente, sugerindo que durante a síntese, quando na presença de NTC, a entrada do IC na cadeia polimérica é favorecida. Isto pode ser decorrente da interação do DS com os NTC, que acaba por diminuir a competição entre IC e DS, deixando o IC mais disponível para a dopagem comparado com os filmes sem NTC. No entanto, possíveis interações podem ocorrer entre IC e NTC através do anel benzênico de sua estrutura e sua característica dianiônica favorece o crescimento do polipirrol nesta superfície,⁸² corroborando com as estruturas bidimensionais das Figura 15 c e d.

O espectro de absorção do filme PPI-NTCf apresenta um ombro próximo a 3,0 eV que pode estar associado ao baixo nível de dopagem neste material, uma vez que o único dopante presente no meio reacional é o NTCf. A ausência de bandas bem definidas pode estar relacionada à limitação de contraíons que resultou na formação de um fino recobrimento dos NTCf com a matriz de PPI.⁸⁴ Esse resultado é condizente com a análise de MEV, que mostra para o filme PPI-NTCf uma morfologia predominante dos nanotubos, sugerindo que no processo de eletropolimerização, os NTC atuaram como “molde” para o crescimento da cadeia polimérica.

5.4. Caracterização Estrutural

Os filmes foram caracterizados estruturalmente pela técnica de Espectroscopia Raman. O efeito Raman ocorre quando fótons da radiação incidente colidem com as moléculas da amostra, e enquanto a maioria deles mantém a frequência da radiação incidente, uma pequena porção deles adquire ou perde energia, resultando em deslocamentos nas frequências e na geração de um espectro Raman. É, portanto, uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais, fornecendo importantes informações sobre a estrutura molecular e composição. O espectro Raman obtido para os diferentes filmes sintetizados encontra-se na Figura 21.

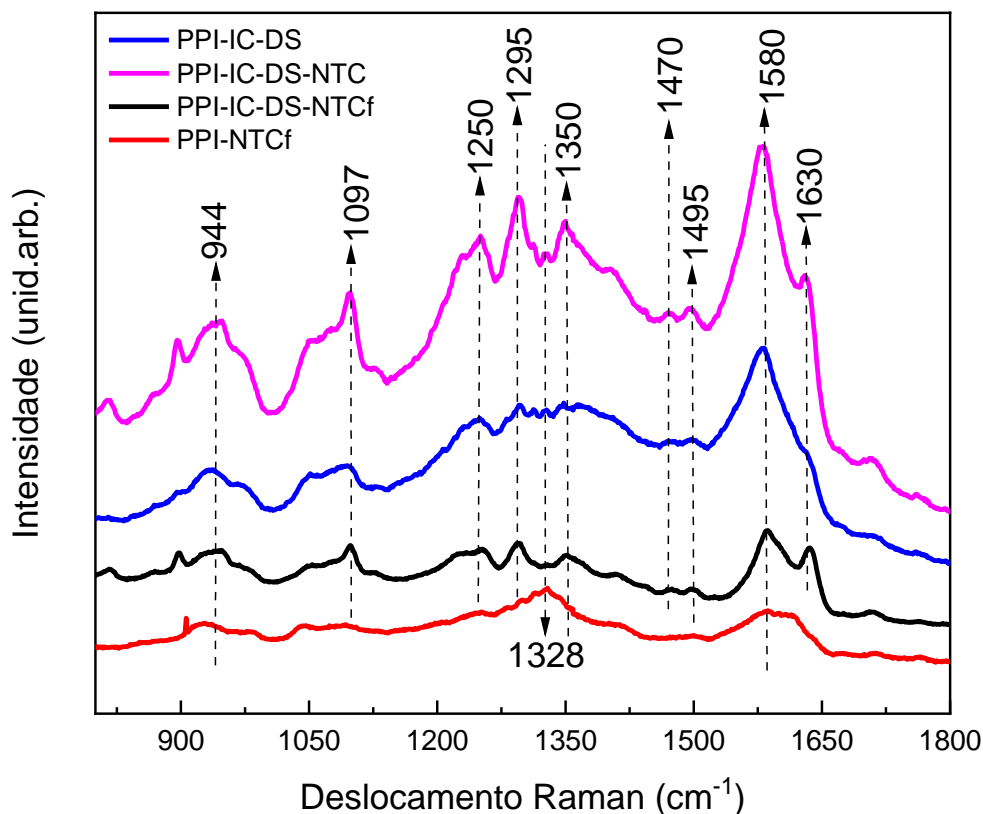


Figura 21. Espectros Raman dos diferentes filmes sintetizados.

Através do espectro, é possível observar a banda G em 1579 cm^{-1} associada à vibração de hexágonos formados por carbonos trigonais da estrutura do nanotubo e banda D 1328 cm^{-1} , comumente relacionada a estruturas desordenadas próprias de nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, que está presente com bastante intensidade no espectro do filme PPI-NTCf.⁸⁴ A banda em 1350 cm^{-1} é relacionada aos defeitos decorrentes de átomos de carbono tetraédricos na estrutura dos NTC (também associada com vibrações de estiramento C-C do anel pirrólico.^{85,86} Esta banda é menos evidente para os filmes de PPI-IC-DS e PPI-NTCf. Foi previamente demonstrado na literatura a contribuição da molécula IC no ordenamento de filmes de PPI-IC-DS, uma vez que podem atuar como pontes entre as cadeias de polipirrol,⁸⁷ no entanto, a presença deste corante não foi evidenciada no espectro UV-Vis (Figura 20) deste filme.

As bandas em 1470 e 1630 cm^{-1} são atribuídas a deformações e vibrações do anel aromático da molécula de IC.⁸⁷ É possível observar que ambas as bandas aparecem de maneira bem mais intensa nos filmes que contêm NTC, corroborando com as análises de UV-Vis que mostram bandas de absorção

referentes a molécula de IC apenas nos espectros dos filmes que contém NTC, indicando que no processo de síntese a presença dos NTC favorece a entrada do dopante IC na cadeia do polímero.

As bandas características do polipirrol estão bem evidentes na Figura 21, como em 1250 cm^{-1} , associada a deformações C-H no plano do anel aromático,⁸⁸ 1295 cm^{-1} , associada a deformações C-H e C-N no plano do anel aromático;⁸⁹ e 1495 cm^{-1} , banda referente ao esqueleto (cadeia) do PPI.⁹⁰ Também é possível observar uma banda bem intensa próxima a 944 cm^{-1} , estando presente no espectro de todos os filmes, sendo associada a uma deformação no anel pirrólico (estado oxidado *polaron-bipolaron*, forma quinóide).⁹¹ A banda em 1590 cm^{-1} relacionada ao modo vibracional de estiramento C=C do anel pirrólico (estado oxidado/cátion) também está presente no espectro de todos os filmes de maneira bastante intensa e também é resultante da banda G atribuída à vibração dos hexágonos formados pelos carbonos trigonais da estrutura dos nanotubos.⁹² A banda próxima a 1100 cm^{-1} é associada às deformações C-H no plano do anel aromático do pirrol (estado oxidado/dicátion, *bipolaron*). A razão entre estas bandas em relação à 986 cm^{-1} (deformação do anel - estado reduzido - neutro), 1500 cm^{-1} (referente ao esqueleto (cadeia) do PPI) e 1052 cm^{-1} (deformações de C-H no plano - estado oxidado/cátion, *polaron*) nos fornecem informações para comparar os graus de oxidação dos filmes.^{93,94,95,17}

Conforme descrito na legenda da Tabela 2, as razões A_{944}/A_{986} e A_{1590}/A_{1500} estão associadas à densidade de carga em relação ao polímero neutro, enquanto A_{1097}/A_{1052} nos fornece informações sobre o estado da oxidação através da relação bipolaron/polaron.^{91,92}

Tabela 2. Relação entre as áreas das bandas dos espectros Raman.

Filmes	A_{944}/A_{986} ⁱ	A_{1097}/A_{1052} ⁱⁱ	A_{1590}/A_{1500} ⁱⁱⁱ	A_{1328}/A_{1579} ^{iv}
PPI-IC-DS	1,08	1,06	1,35	0,79
PPI-IC-DS-NTC	1,11	1,16	1,39	0,78
PPI-IC-DS-NTCf	1,21	1,28	2,18	0,67
PPI-NTCf	1,70	1,00	11,45	1,85

i: (cátion/neutro); ii: (bipolaron/cátion); iii: (oxidado/conjugação da cadeia); iv (D/G).

Analisando os dados da Tabela 2 verificamos que, conforme o esperado, o aumento da concentração de dopante eleva o grau de oxidação do polímero.¹⁷ Para os filmes PPI-IC-DS-NTC e PPI-IC-DS-NTCf, embora as concentrações de precursores sejam as mesmas, este resultado evidencia o sucesso na funcionalização dos nanotubos e sua ação como dopante do polipirrol. Por outro lado, observa-se uma exceção a esta tendência para o PPI-NTCf, pois este filme possui menor concentração média de dopantes no meio reacional, no entanto, apresentou um elevado grau de oxidação e, portanto, elevada densidade de cargas positivas (observe os valores de i e iii). Para o valor de ii, não se observou a mesma tendência, sugerindo que há uma maior dificuldade na formação de bipolarons comparado ao meio mais concentrado com dopantes.

A última coluna da Tabela 2 nos traz informações a respeito da razão entre as intensidades das bandas D e G associadas aos domínios gráfiticos de materiais a base de carbono. Ao avaliar os valores obtidos para os filmes PPI-IC-DS e PPI-IC-DS-NTC verificamos que apresentam valores muito próximos, sugerindo que a interação entre o polipirrol e nanotubos de carbono não é favorecida sem a funcionalização prévia dos NTC com grupamentos ácidos, conforme evidenciado anteriormente. Para o filme similar, mas utilizando os NTCf (PPI-IC-DS-NTCf) verificou-se uma leve diminuição relativa da intensidade da banda D. Por outro lado, para o filme PPI-NTCf observa-se uma alteração significativa desta banda que pode estar associada com a funcionalização através da interação com a cadeia polimérica do polipirrol que crescem sob sua superfície, conforme sugerem as imagens na Figura 17a.⁹⁶

5.5. Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos filmes foi realizada por voltametria cíclica, que consiste na varredura cíclica de potencial aplicada a um eletrodo de trabalho, registrando-se a resposta da corrente. Essa técnica permite a obtenção de informações referentes à cinética das reações de transferência de elétrons que ocorrem na interface eletrodo-solução, sendo amplamente utilizada em estudos eletroanalíticos.

Os voltamogramas dos filmes em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ encontram-se na Figura 22. Neles, pode-se obter informações referentes à oxidação e redução dos filmes em solução de KCl, sendo observados picos redox bem

definidos (indicados com asteriscos), atribuídos a oxidação e redução do polipirrol em solução de KCl. Os valores encontrados foram semelhantes àqueles descritos na literatura para o pico de potencial anódico e catódico do polipirrol em solução de KCl, onde é observado os valores de -0,31 e -0,47, respectivamente.⁹⁷ Os picos de corrente anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) foram obtidas descontando-se a corrente residual, através de linhas de base traçadas manualmente. Maiores valores de pico de corrente anódica e catódica foram alcançados pelos filmes contendo a presença dos dopantes IC e DS, já que uma maior concentração de dopantes acarreta um aumento da espessura do PPI. Adicionalmente, há uma presença mais evidente de corrente capacitiva nestes filmes, de forma oposta ao PPI-NTCf.

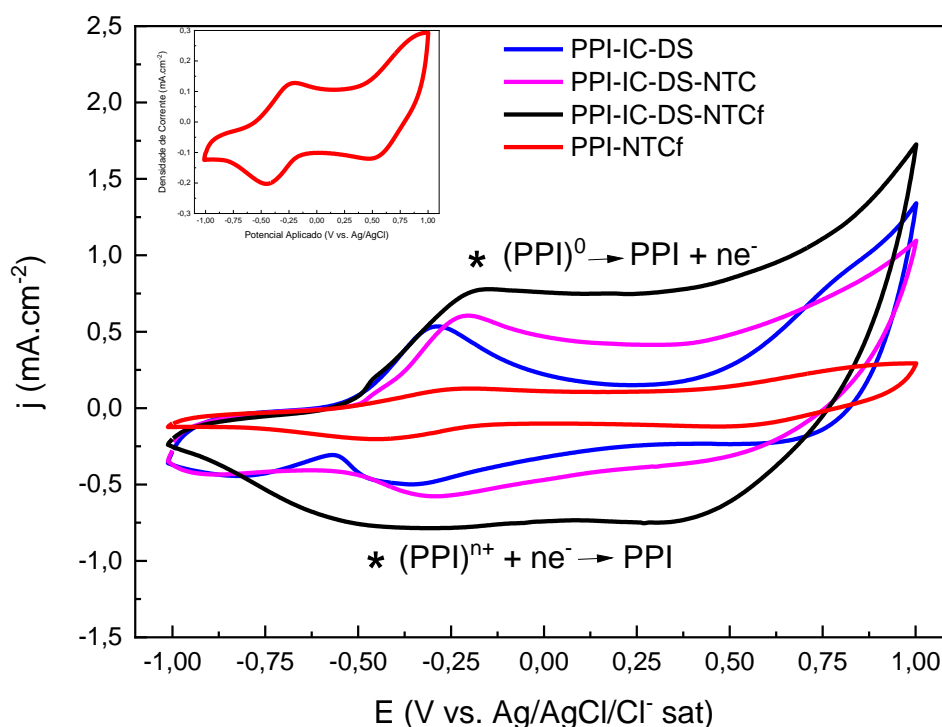


Figura 22. Voltamograma dos filmes em solução KCl 0,1 mol.L⁻¹, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Plotado o 3º ciclo. *Inset:* Ampliação do voltamograma do filme PPI-NTCf.

Na Tabela 3 estão os parâmetros eletroquímicos obtidos através da VC dos filmes. Ao comparar os dados para os diferentes filmes, é possível observar menores valores do potencial de oxidação (E_{pa}) do filme PPI-IC-DS (deslocado para valores mais negativos) em relação aos demais filmes, isso porque devido à ausência dos NTC nesse filme, o papel do DS como surfactante fica mais

evidente, estabilizando mais facilmente a forma oxidada do PPI.^{98,99} Por outro lado, o filme PPI-NTCf possui o maior valor de E_{pa} devido ao seu alto grau de oxidação. Nestes filmes já está presente uma densidade de carga positiva elevada, dificultando a estabilização de processos de oxidação adicionais. Este alto grau de oxidação favorece o processo de redução se refletindo em menores valores de E_{pc} para este filme. Esta observação corrobora com as informações obtidas do espectro Raman (Tabela 2).

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do voltamograma da Figura 22.

Parâmetros	PPI-IC-DS	PPI-IC-DS- NTC	PPI-IC-DS- NTCf	PPI- NTCf
E_{pa} (V)	-0,29	-0,20	-0,15	-0,19
I_{pa} (mA.cm⁻²)	0,53	0,59	0,70	0,12
E_{pc} (V)	-0,36	-0,29	-0,31	-0,45
I_{pc} (mA.cm⁻²)	-0,19	-0,17	-0,54	-0,08
ΔE (V)	0,07	0,09	0,16	0,26
Densidade de carga (mC.cm⁻²)	22,8	27,7	43,5	8,2

Os maiores valores de correntes alcançados pelo filme PPI-IC-DS-NTCf, podem ser explicados pelo fato de que os NTCf são mais facilmente dispersos em solução aquosa, bem como interagem com mais facilidade com o polímero no processo de síntese comparado ao material não funcionalizado, aumentando assim sua presença no filme sintetizado e conseqüentemente o grau de dopagem do polímero, conforme também sugerido pela análise do espectro Raman (Figura 21).^{42,45} É possível ainda observar uma baixa resistência a transferência de cargas (ΔE mais próximo de $0,059/n$, sendo n o número de elétrons envolvidos na reação).

Ainda é possível observar que o filme PPI-IC-DS-NTCf apresentou valor de densidade de cargas muito superior aos demais filmes (o que pode ser observado pela maior área entre as curvas da voltametria), o que pode estar associado à um aumento da corrente faradaica e capacitiva do PPI. Este fato pode ser explicado devido à maior concentração de dopantes nesse filme, o que

leva a formação de filmes mais espessos e com maior quantidade de material polarizável, resultando em um maior acúmulo de cargas do eletrólito na interface com o eletrodo, contribuindo dessa forma para um aumento do comportamento pseudo-capacitivo do polímero.¹⁰⁰

Através da voltametria cíclica contendo ferricianeto de potássio, é possível, através da oxidação do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (Fe^{+2} para Fe^{+3}) no sentido direto, e de sua redução no sentido inverso, investigar propriedades como a cinética, reversibilidade, resistência a transferência de cargas e eficiência dos eletrodos modificados para promover processos eletroquímicos na interface eletrodo-solução. O voltamograma obtido está apresentado na Figura 23, onde fica novamente evidente o comportamento menos capacitivo do filme PPI-NTCf em relação aos demais. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas estão resumidos na Tabela 4.

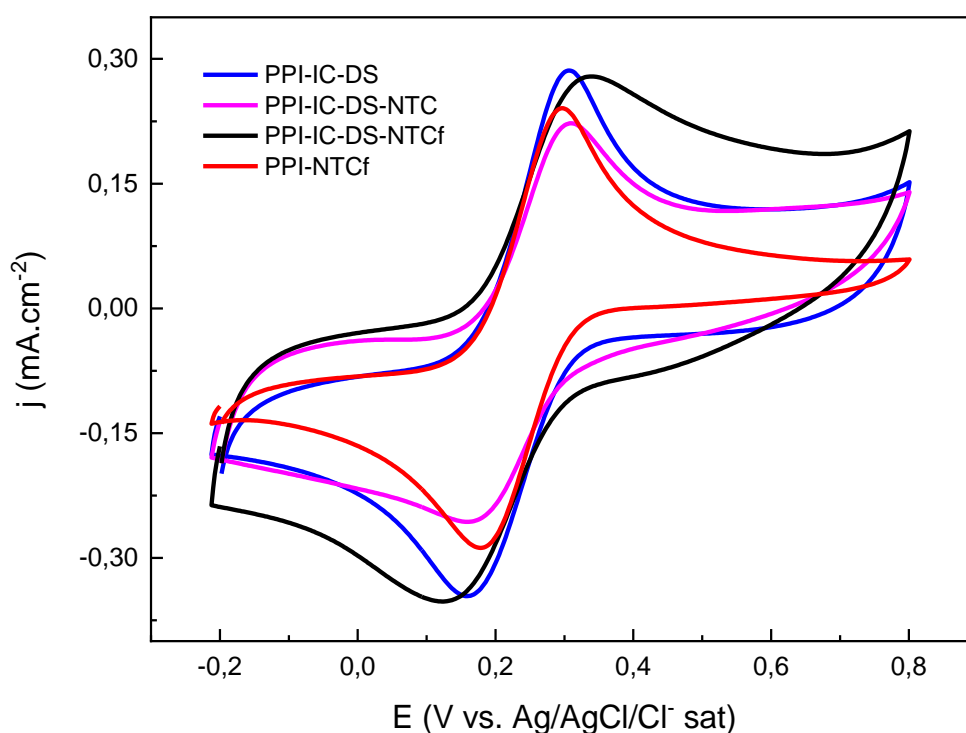


Figura 23. Voltamograma dos filmes em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e 5 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 23.

Parâmetros	PPI-IC-DS	PPI-IC-DS-NTC	PPI-IC-DS-NTCf	PPI-NTCf
E_{pa} (V)	0,30	0,31	0,34	0,30

I_{pa} (mA.cm ⁻²)	0,31	0,22	0,27	0,24
E_{pc} (V)	0,16	0,16	0,12	0,18
I_{pc} (mA.cm ⁻²)	-0,26	-0,17	-0,23	-0,22
ΔE (V)	0,14	0,15	0,22	0,12
$ I_{pa} / I_{pc} $	1,19	1,29	1,17	1,09

As correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) foram obtidas descontando-se a corrente residual, através de linhas de base traçadas manualmente. Pela tabela, pode-se observar que os valores de corrente de pico anódica e catódica foram semelhantes para os eletrodos modificados com os diferentes filmes de nanocompósito, bem como os valores de potencial do pico anódico e catódico.

Em sistemas reversíveis a cinética de transferência de elétrons é rápida, e a diferença de potencial entre o pico anódico e catódico (ΔE) deve ser de aproximadamente $0,059 \text{ V/n}$ (sendo n o número de elétrons envolvidos na reação) e a razão entre as correntes de pico anódica e catódica ($|I_{pa}|/|I_{pc}|$) deve ser igual a 1. Os filmes sintetizados, por possuírem $\Delta E > 0,059$, e $|I_{pa}|/|I_{pc}| > 1$, apresentam características de um sistema quase-reversível, em que a resposta da corrente ocorre de maneira mais lenta por ser controlada por etapas de transferência de massa e de transferência de carga.^{101,102}

De forma geral, o eletrodo que apresentou maior reversibilidade e menor resistência a transferência de cargas foi o PPI-NTCf, provavelmente por se tratar do filme com menor quantidade de dopantes e, portanto, menos espesso, dessa forma aumentando a velocidade das reações de transferência de elétrons como resultado da diminuição de efeitos de formação de dupla camada.

Ao analisar a variação da corrente de pico com a velocidade de varredura é possível obter informações sobre o mecanismo controlador da reação eletroquímica. A cinética da transferência de elétrons pode ser controlada pela velocidade na qual ocorre a difusão das espécies (transferência de massa) ou pela transferência eletrônica do analito adsorvido na superfície do eletrodo.¹⁰³ Quando a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura e o coeficiente linear é próximo de zero, conforme pode ser observado na Figura 24, o mecanismo controlador da cinética de transferência de elétrons é o processo difusional, que é quando a transferência de elétrons é

limitada pela difusão das espécies eletroativas na solução em direção a interface eletrodo-solução.¹⁰⁴

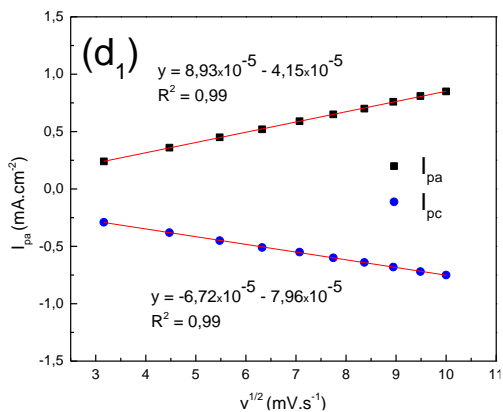
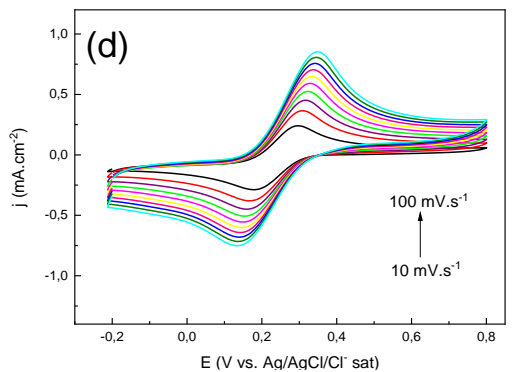
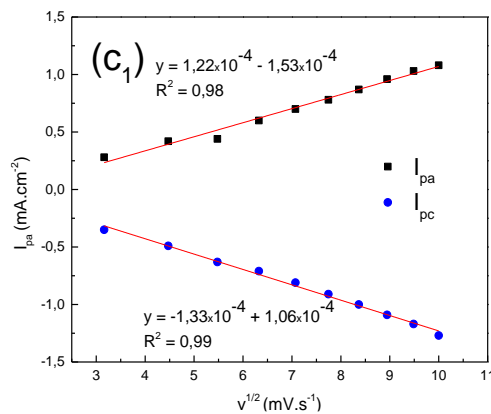
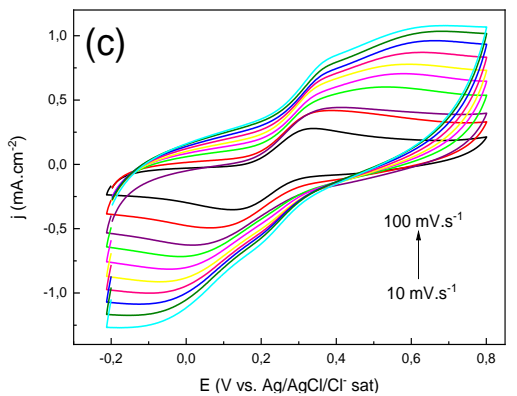
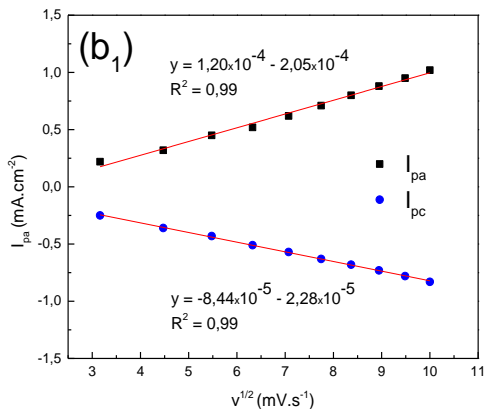
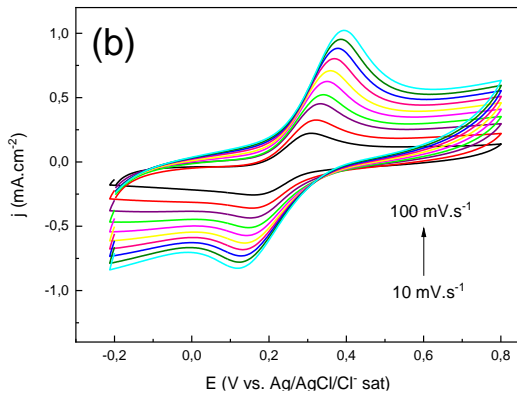
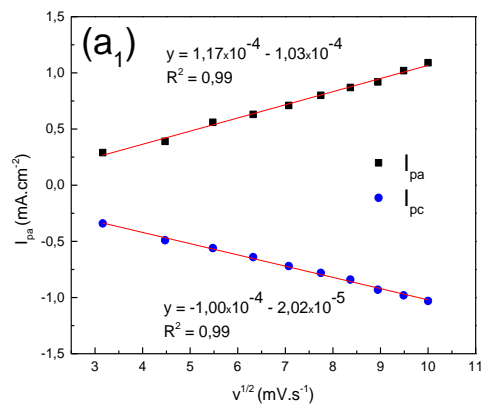
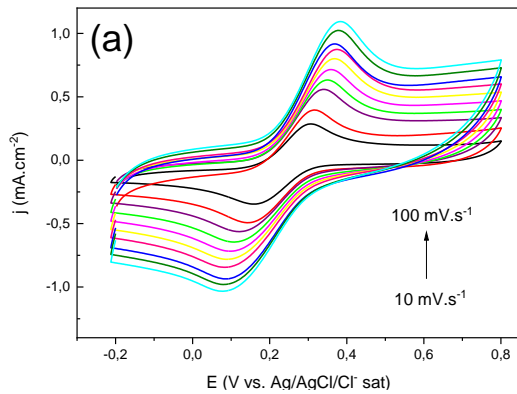


Figura 24. Voltamogramas em solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e 5 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, a diferentes velocidades de varredura (a, b, c, d). Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ (a_1, b_1, c_1, d_1). (a – a_1) PPI-IC-DS; (b – b_1) PPI-IC-DS-NTC; (c – c_1) PPI-IC-DS-NTCf; (d – d_1) PPI-NTCf.

Através da equação de Randles-Sevcik (Equação 1), para processos quase-reversíveis controlados por difusão, é possível calcular a área eletroativa dos eletrodos, que em geral é diferente de sua área geométrica, já que na maioria das vezes nem toda superfície do eletrodo é eletroativa, ou ainda a modificação de sua superfície com nanocompósitos pode acarretar um aumento de sua área eletroativa. Os resultados destes cálculos encontram-se explícitos na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5. Área eletroativa para os diferentes filmes sintetizados.

Filme	Área eletroativa (cm^2)
PPI-IC-DS	1,02
PPI-IC-DS-NTC	1,05
PPI-IC-DS-NTCf	1,07
PPI-NTCf	0,78

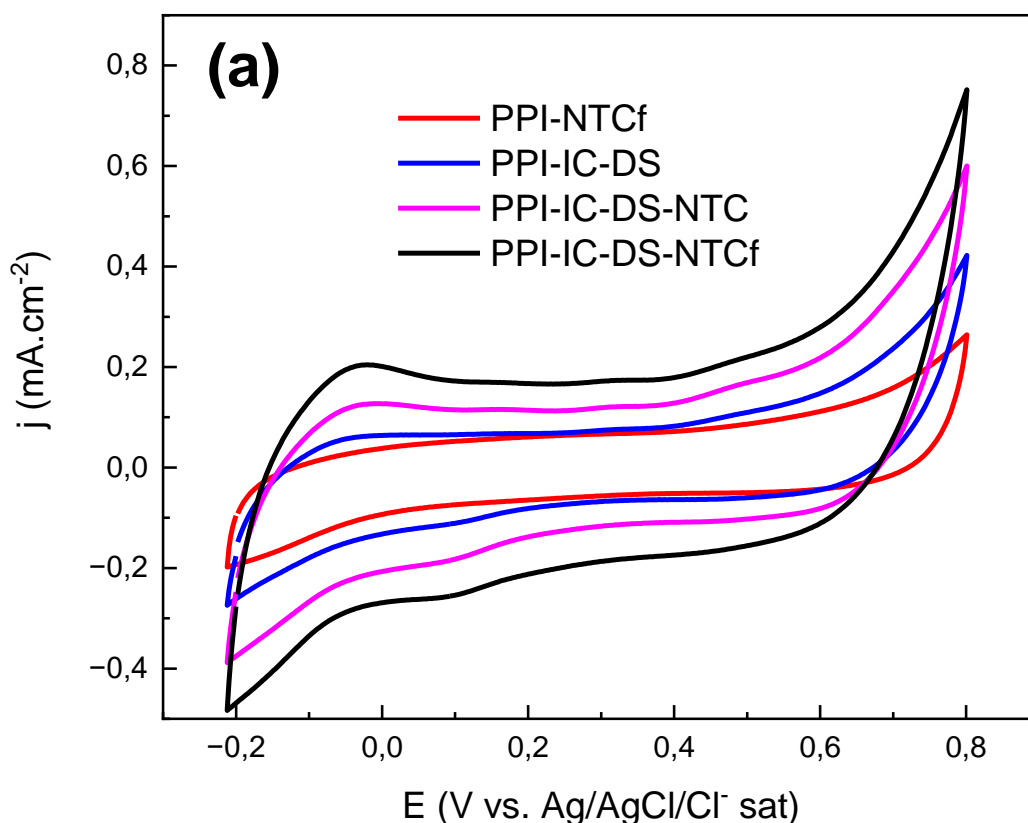
Avaliando os dados absolutos, verificamos que foram obtidos ótimos valores de área eletroativa comparado a filmes semelhantes, previamente reportados na literatura.¹⁷ A presença dos dopantes IC e DS contribui para um aumento da área eletroativa do filme, já que proporcionam um aumento da condutividade do PPI e facilitam a difusão das espécies do analito em direção à matriz do polímero. Adicionalmente, dados da literatura sugerem que os NTC são responsáveis por aumento da área eletroativa em nanocompósitos com PPI.^{54,81}

A diferença de rugosidade entre os filmes, conforme pode ser claramente observado nas imagens de MEV, impossibilita a comparação entre a área eletroativa dos diferentes filmes utilizando o método adotado neste estudo. Caso haja interesse nesta comparação, o método mais adequado envolve a carga da dessorção de monocamada de hidrogênio obtida de experimentos com voltametria cíclica em meio ácido (como em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$).¹⁰⁵

5.6. Aplicação dos filmes como potencial sensor eletroquímico de ácido ascórbico

A aplicação dos filmes como potencial sensor eletroquímico para detecção de ácido ascórbico foi testada pelo método da voltametria cíclica. Como eletrólito suporte usou-se tampão fosfato (PBS) pH 3,0, já determinado em trabalhos anteriores como o melhor eletrólito para determinação de AA.⁷⁵ O melhor desempenho neste pH pode ser explicado pelo fato do polipirrol estar na forma protonada em pH ácido, e a medida em que o pH aumenta, o polímero sofre um processo de desprotonação e desdopagem, já que os íons OH⁻ podem se ligar covalentemente à cadeia polimérica.¹⁰⁶ Dessa forma, em pH mais baixo a estrutura do polímero estaria em um maior grau de dopagem e por consequência mais condutor, levando a maiores correntes alcançadas no processo de oxidação. Além disso, artigos na literatura demonstram uma melhor resposta de corrente para determinação de AA em pH ácido.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Para o teste inicial foi utilizada concentração de AA de 1 mmol.L⁻¹. Os voltamogramas obtidos encontram-se explícitos na

Figura 25, e os resultados deles extraídos estão sintetizados na Tabela 6.



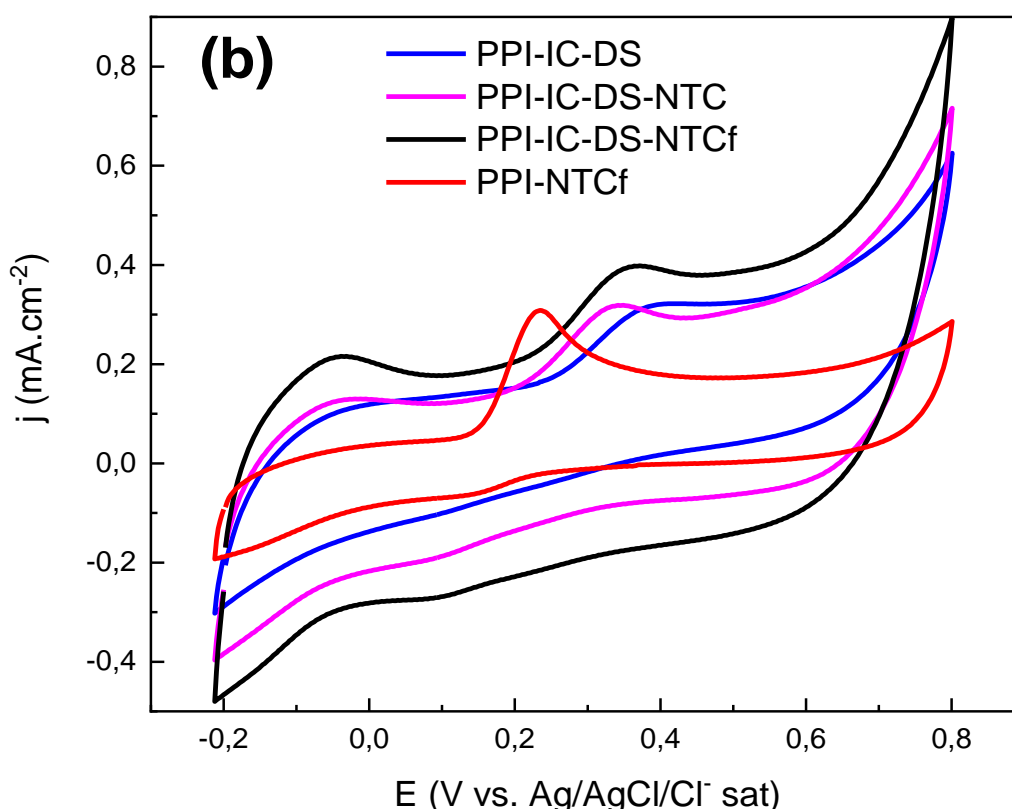


Figura 25. (a) Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em tampão fosfato pH 3,0; (b) Voltamograma dos diferentes filmes sintetizados em tampão fosfato pH 3,0 contendo 1 mmol.L⁻¹ de ácido ascórbico. Velocidade de varredura: 10 mV.s⁻¹.

Tabela 6. Resultados encontrados para detecção de ácido ascórbico.

Filme	Densidade de corrente de pico anódico (mA.cm ⁻²)	Potencial de pico anódico (V)
PPI-IC-DS	0,13	0,41
PPI-IC-DS-NTC	0,13	0,34
PPI-IC-DS-NTCf	0,16	0,37
PPI-NTCf	0,25	0,23

Os voltamogramas da Figura 25a tornam evidente a ausência do pico de oxidação na ausência de AA. De acordo com os resultados encontrados nos voltamogramas da Figura 25b, podemos observar que o filme que apresentou a maior densidade de corrente de pico anódico para detecção de AA, tratou-se do

filme PPI-NTCf, bem como um potencial anódico bastante reduzido em relação aos demais, ficando em torno de 0,23 V, sugerindo que o nanocompósito formado possui um efeito catalítico na oxidação do AA. Este efeito catalítico pode ser associado com a interação entre as estruturas e morfologia dos filmes formados, onde a morfologia cilíndrica “para fora” do eletrodo das nanoestruturas formadas com a incorporação dos NTC na cadeia polimérica e a interação eletrostática, podem de forma conjunta promover uma transferência de elétrons mais rápida.⁸⁰ Este efeito catalítico é bastante desejado na construção de sensores, já que a diminuição do potencial necessário para oxidar a espécie de interesse, diminui consideravelmente a chance de outras moléculas que possam existir no meio se oxidarem simultaneamente, dessa forma minimizando potenciais interferências na análise. Adicionalmente, a facilidade do nanocompósito PPI-NTCf em ser reduzido, torna-o um excelente material oxidante, contribuindo para viabilizar a oxidação do AA.

Ainda, podemos ver para este nanocompósito uma grande diminuição da corrente capacitiva em relação aos demais, evidenciada pela menor área entre as curvas, decorrente de um menor acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. Quando se trata de sensores, a corrente capacitiva pode trazer alguns problemas, como um atraso na resposta e medições menos estáveis ao longo do tempo, sendo assim, indesejada. Além disso, o nanocompósito PPI-NTCf foi o filme com menor espessura formado, não apresentando o problema de se desprender da superfície do eletrodo como os demais filmes, mais espessos, apresentaram por vezes. Por essas razões, este nanocompósito foi o escolhido para dar seguimento nos testes de quantificação de AA, sendo feita uma curva de calibração com concentrações de AA variando de 0,05 à 2 mmol.L⁻¹, usando como eletrólito tampão PBS pH 3,0. A faixa de concentração escolhida é justificada pela concentração típica do AA em sucos de fruta, que varia de 50 à 500 mg.L⁻¹ (0,28 à 2,84 mmol.L⁻¹).⁶⁵ Os voltamogramas e curva de calibração obtidos podem ser visualizados na Figura 26 abaixo.

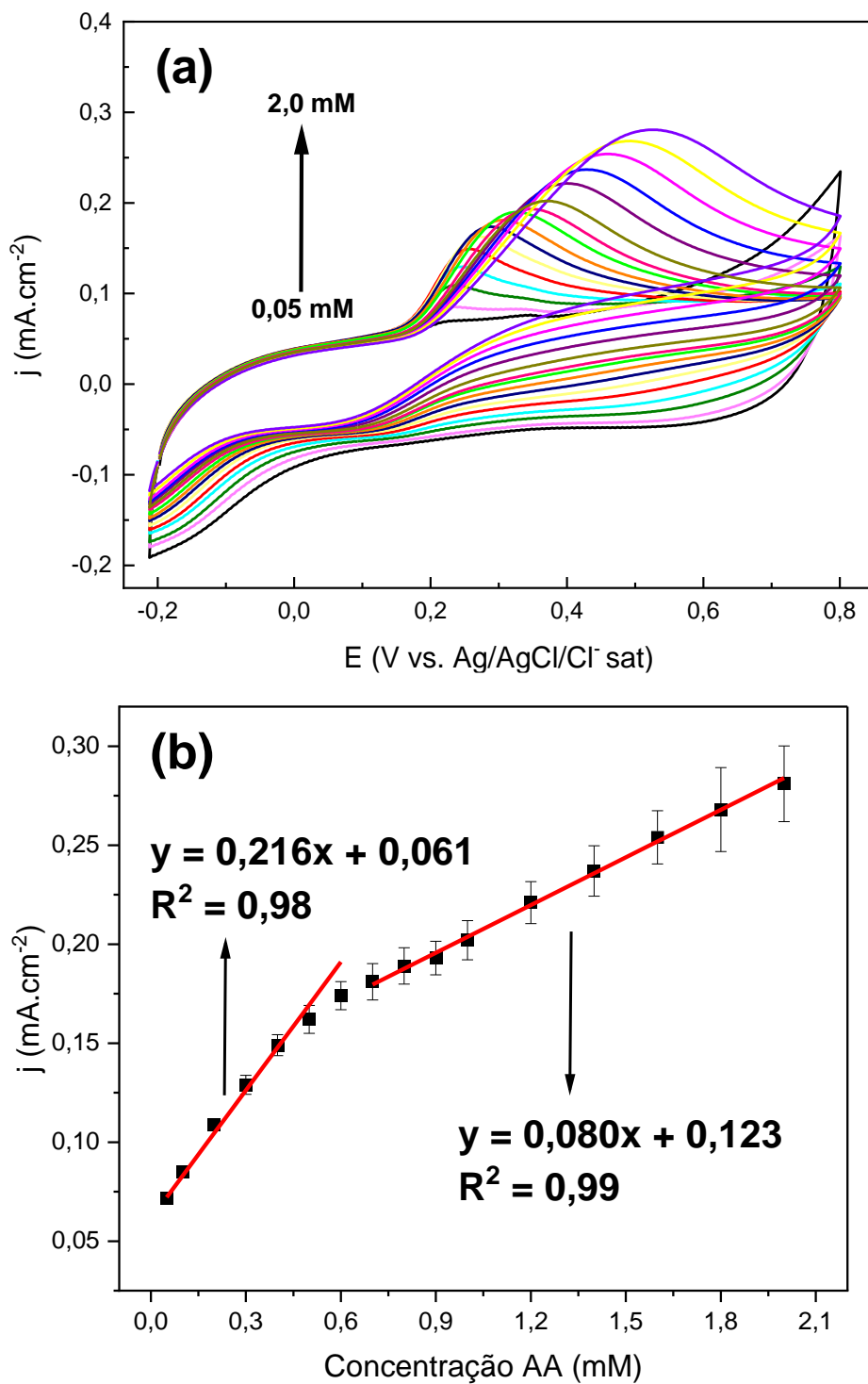


Figura 26. (a) Voltamograma do filme de nanocompósito PPI-NTCf em tampão fosfato pH 3,0, contendo diferentes concentrações de ácido ascórbico. Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹. (b) Curva de calibração para duas faixas de concentração.

As curvas de calibração foram obtidas para duas faixas de concentração: De 0,05 a 0,6 mmol.L⁻¹ e de 0,7 a 2 mmol.L⁻¹. Para a faixa de concentrações

mais baixas (de 0,05 a 0,6 mmol.L⁻¹), foi calculado o limite de detecção (LD) através da extrapolação da curva de calibração para a menor corrente que pode ser detectada, calculada através da equação:¹¹⁰

$$I_L = I_B + k \cdot \sigma_B \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo I_L a menor corrente que pode ser detectada, I_B a média das medidas de corrente do branco, σ_B o desvio padrão das medidas de corrente do branco e k um fator numérico escolhido de acordo com o nível de confiança desejado (95%). O limite de detecção encontrado foi de 14,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, valor comparável ou mesmo inferior a outros trabalhos reportados na literatura para sensores eletroquímicos de AA baseados em eletrodos modificados com polímeros condutores, nanotubos de carbono ou materiais a base de carbono, conforme resumido na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação dos resultados encontrados na literatura para outros sensores eletroquímicos de ácido ascórbico baseados em polímeros condutores, nanotubos de carbono e materiais a base de carbono.

Eletrodo	Linearidade ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Potencial de detecção (V)	Sensibilidade ($\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$)
ZnO-Cu_xO- PPy/GCE ¹¹¹	200 – 1.000	25	+ 0,33	-
PANI/Pt ¹¹²	0 - 600	50	+ 0,2	185
PPy- FCN/GCE ¹¹³	500 – 16.000	500	+ 0,24	-
hCNTs/Au- IDA ¹¹⁴	0 - 600	20	+ 0,015	1,3/cm ²
SWCNT- ZnO/GCE ¹¹⁵	200 – 1.000	85	+ 0,24	190
GCE-EG- MIP ¹¹⁶	100 – 8.000	100	+ 0,04	5,87
PPy- hidrogel/GCE ¹¹⁷	2,5 – 1.500	1.283	- 0,039	18

g- C₃N₄/PEDOT/ GCE¹¹⁸	10 – 1.500	9,3	- 0,04	450,70
Grafeno- PtNP/GCE¹¹⁹	420 – 2.926	300	0,0	-
CuO/rGO¹²⁰	500 – 2.000	189,05	+ 0,02	-
N/IL/G/SPCE¹²¹	250 – 2.000	164	+ 0,3	0,016
PPI- NTCf/FTO*	50 - 600	14,6	+ 0,23	188

(ZnO = óxido de zinco; Cu_xO = óxido de cobre (CuO e Cu₂O); GCE = eletrodo de carbono vítreo; PANI = polianilina; Pt = eletrodo de platina; PPy = polipirrol; FCN = ferrocianeto (Fe(CN)₆³⁻); hCNTs = nanotubos de carbono “espinha de peixe”; Au-IDA = microeletrodos interdigitados de ouro; SWCNT = nanotubos de carbono de paredes simples; GE = grafeno esfoliado; MIP = polipirrol com impressão molecular; g-C₃N₄ = nitreto de carbono em fase grafítica; PEDOT = 3,4-etilenodioxitiofeno; PtNP = nanopartículas de platina; rGO = óxido de grafeno reduzido; N = nafion; IL = líquido iônico; G = grafeno; SPCE = eletrodo de carbono impresso)

* Este trabalho.

6. Conclusão

Através do método proposto foi possível obter nanocompósitos de polipirrol e nanotubos de carbono de maneira simples, rápida e economicamente viável. Através das caracterizações pode-se verificar a dependência das características estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos filmes. Verificou-se que a funcionalização dos NTC permitiu que eles atuassem como dopante da cadeia de PPI, resultando em materiais com baixa contribuição capacitiva e alta densidade catiônica em sua estrutura. Essas características fazem com que o filme PPI-NTCf seja promissor para biossensores enzimáticos utilizando enzima imobilizadas em pH acima do seu ponto isoelétrico. Finalmente, foi possível demonstrar seu potencial catalítico na oxidação do AA, reduzindo consideravelmente o potencial de oxidação desta molécula comparado aos demais filmes sintetizados. Este comportamento pode minimizar efeitos de interferentes em matrizes complexas. A curva de calibração obtida para este filme alcançou um LD de $14,6 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para faixa de concentração de 50 a $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de AA, valor comparável ou mesmo inferior ao de muitos trabalhos reportados na literatura. O filme de nanocompósito PPI-NTCf se mostrou bastante promissor para detecção eletroquímica de AA, devido sua simplicidade de operação para detecção, rapidez na resposta, e não necessidade de pré-tratamento da amostra. Ainda se fazem necessários testes de interferência, estabilidade, reprodutibilidade e amostra real para que se possa afirmar que sua aplicação é totalmente viável. Estas etapas poderão ser testadas futuramente.

7. Referências

1. Wang, L. X.; Li, X. G.; Yang, Y. L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *Reactive and Functional Polymers*, **2001**, *47*(2), 125–139.
2. Patois, T.; Lakard, B.; Martin, N.; Fievet, P. Effect of various parameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films. *Synthetic Metals*, **2010**, *160*(19–20), 2180–2185.
3. Giroto, E. M.; de Paoli, M. A. Polypyrrole color modulation and electrochromic contrast enhancement by doping with a dye. *Advanced Materials*, **1998**, *10*(10), 790–793.
4. Mahmoodian, M.; Pourabbas, B.; Mohajerzadeh, S. Effect of anionic dopants on thickness, morphology and electrical properties of polypyrrole ultra-thin films prepared by in situ chemical polymerization. *Thin Solid Films*, **2015**, *583*(1), 255–263.
5. Gong, K.; Yan, Y.; Zhang, M.; Su, L.; Xiong, S.; Mao, L. Electrochemistry and electroanalytical applications of carbon nanotubes: A review. *Analytical Sciences*, **2005**, *21*(12), 1383–1393.
6. Medeiros, E.; Oliveira, J.; Consolin-Filho, N.; Paterno, L. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **2012**, *7*(3), 144–158.
7. Carr, A. C.; Maggini, S. Vitamin C and Immune Function. *Nutrients*, **2017**, *12*(1), 1–25.
8. Dephillipo, N. N.; Aman, Z. S., Kennedy; M. I., Begley; J. P.; Moatshe, G.; Laprade, R. F. Efficacy of Vitamin C Supplementation on Collagen Synthesis and Oxidative Stress After Musculoskeletal Injuries: A Systematic Review. *The Orthopaedic Journal Os Sports Medicine*, **2018**, 1–9.
9. Deved, V.; Poyah, P.; James, M. T.; Tonelli, M.; Manns, B. J.; Walsh, M.; Hemmelgarn, B. R. Ascorbic Acid for Anemia Management in Hemodialysis Patients: A Systematic Review and Meta-analysis. *American Journal Of Kidney Diseases*, **2009**, *54*(6), 1089–1097.

-
10. Varvara, M.; Bozzo, G.; Celano, G.; Disanto, C.; Pagliarone, C. N.; Celano, G. V. The use of ascorbic acid as a food additive : technical-legal issues. *Italian Journal of Food Safety*, **2016**, 5, 7-10.
11. Liu, J., Yuan, L.; Dong, X. Study on detection methods for ascorbic acid in medicine and food. *International Journal of Chemical Studies*, **2015**, 3(4), 1–5.
12. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, **1977**, 39(17), 1098–1101.
13. Nezakati, T.; Seifalian, A.; Tan, A.; Seifalian, A. M. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, **2018**, 118(14), 6766–6843.
14. Maia, D. J.; de Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; das Neves, S. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. *Quimica Nova*, **2000**, 23(2), 204–215.
15. Faez, R.; Reis, C.; Scandiucci, F.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; de Paoli, M.-A. Polímeros condutores. *Química Nova Na Escola*, **2000**, 11, 13–18.
16. Kanatzidis, M. G. Conductive polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1990**, 3, 36–54.
17. Loguercio, L. F. Biossensor enzimático eletroquímico para detecção do pesticida carbaril utilizando filme funcional de polipirrol. *Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul*, **2019**, Tese de Doutorado, 1-120.
18. Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32(8–9), 876–921.
19. Awuzie, C. I. Conducting Polymers. *Materials Today: Proceedings*, **2017**, 4(4), 5721–5726.
20. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, **2000**, 29(5), 283–293.

-
21. Vernitskaya, T. V.; Efimov, O. N. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties, and applications. *Russian Chemical Reviews*, **1997**, *66*(5), 443–457.
22. Gvozdrenović, M. M.; Jugović, B. Z.; Stevanović, J. S.; Grgur, B. N. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. *Hemijska Industrija*, **2014**, *68*(6), 673–684.
23. Bredas, J. L.; Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, **1985**, *18*(10), 309–315.
24. Ferreira, J. Sensor de pH baseado em filmes de polímero conjugado e Sensor biológico baseado em filmes de ouro nanoestruturado. *Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul*, **2009**, Tese de Doutorado, 1–152.
25. Li, Y.; Dong, S. Indigo-carmin-modified polypyrrole film electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1993**, *348*(1–2), 181–188.
26. Loguercio, L. F.; Demingos, P.; Manica, L. M.; Griep, J. B.; Santos, M. J. L.; Ferreira, J. Simple One-step method to synthesize polypyrrole-indigo carmine-silver nanocomposite. *Journal of Chemistry*, **2016**, 1–8.
27. Zarbin, A. J. G. Química de (Nano)Materiais. *Quimica Nova*, **2007**, *30*(6), 1469–1479.
28. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **1991**, *354*(7), 56–58.
29. Vidu, R.; Rahman, M.; Mahmoudi, M.; Enachescu, M.; Poteca, T. D.; Opris, I. Nanostructures: A platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience*, **2014**, *8*(91), 1–24.
30. Zhou, Y.; Fang, Y.; Ramasamy, R. P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. *Sensors*, **2019**, *19*(2), 1–29.
31. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature*, **1990**, *347*(6291), 354–358.

-
32. Liu, Y.; Xiaolong, S.; Tingkai, Z.; Jiewu, Z.; Hirscher, M.; Philipp, F. Amorphous carbon nanotubes produced by a temperature controlled DC arc discharge. *Carbon*, **2004**, *42*(8–9), 1852–1855.
33. Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomdnok, D.; Colbert, D. T.; Smalley, E. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, *99*, 10694–10697.
34. Wang, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis*, **2005**, *17*(1), 7–14.
35. Cassell, A. M.; Raymakers, J. A.; Kong, J.; Dai, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, *103*(31), 6484–6492.
36. Wang, L.; Chua, C. K.; Khezri, B.; Webster, R. D.; Pumera, M. Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities. *Electrochemistry Communications*, **2016**, *62*, 17–20.
37. Dumitrescu, I.; Unwin, P. R.; MacPherson, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: Perspective and issues. *Chemical Communications*, **2009**, *7345*(45), 6886–6901.
38. Moraes, F. C.; Cabral, M. F.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S. The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development. *Surface Science*, **2011**, *605*(3–4), 435–440.
39. Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, **2005**, *17*(1), 17–29.
40. Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, **2010**, *35*(7), 837–867.
41. Goyanes, S.; Rubiolo, G. R.; Salazar, A.; Jimeno, A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond and Related Materials*, **2007**, *16*(2), 412–417.

-
42. Souza Filho, A. G.; Fagan, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. *Química Nova*, **2007**, *30*(7), 1695–1703.
43. Kaur, G.; Kaur, A.; Kaur, H. Review on nanomaterials/conducting polymer based nanocomposites for the development of biosensors and electrochemical sensors. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **2021**, *60*(5), 502–519.
44. Baibarac, M.; Gómez-Romero, P. Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**, *6*, 1–14.
45. Wang, J.; Musameh, M. Carbon-nanotubes doped polypyrrole glucose biosensor. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, *539*, 209–213.
46. Zengin, H.; Zhou W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith, D. W.; Echegoyen, L.; Carroll, D. L.; Foulger, S. H.; Ballato, J. Carbon nanotube doped polyaniline. *Advanced Materials*, **2002**, *14*(20), 1480–1483.
47. Baibarac, M.; Baltog, I.; Godon, C.; Lefrant, S.; Chauvet, O. Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aniline electrochemical polymerization. *Carbon*, **2004**, *42*(15), 3143–3152.
48. Naveen, M. H.; Gurudatt, N. G.; Shim, Y. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, **2017**, *9*, 419–433.
49. Stradiotto, N. R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M. V. B. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2003**, *14*(2), 159–173.
50. Oliveira, J. E.; Consolin-Filho, N.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Medeiros, E. S. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 3: Biossensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **2013**, *8*, 1–11.
51. de Araújo, G. M.; Simões, F. R. Self-assembled films based on polypyrrole and carbon nanotubes composites for the determination of Diuron pesticide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2018**, *22*(5), 1439–1448.
52. de Araújo, G. M.; Polacci, L. A.; Mazo, T.; Codognoto, L.; Simões, F. R. Development of modified electrodes based on self assembled films of polypyrrole

and carbon nanotubes composites for pesticides monitoring. *MRS Advances*, **2016**, 1(21), 1561–1569.

53. Du, D.; Ye, X.; Cai, J.; Liu, J.; Zhang, A. Acetylcholinesterase biosensor design based on carbon nanotube-encapsulated polypyrrole and polyaniline copolymer for amperometric detection of organophosphates. *Biosensors and Bioelectronics*, **2010**, 25(11), 2503–2508.

54. Eom, G.; Oh, C.; Moon, J.; Kim, H.; Kim, M. K.; Kim, K.; Seo, J. W.; Kang, T.; Lee, H. J. Highly sensitive and selective detection of dopamine using overoxidized polypyrrole/sodium dodecyl sulfate-modified carbon nanotube electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 848, 1–8.

55. Qian, T.; Yu, C.; Zhou, X.; Ma, P.; Wu, S.; Xu, L.; Shen, J. Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, **2014**, 58, 237–241.

56. Shrestha, B. K.; Ahmad, R.; Shrestha, S.; Park, C. H.; Kim, C. S. Globular Shaped Polypyrrole Doped Well-Dispersed Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes/Nafion Composite for Enzymatic Glucose Biosensor Application. *Scientific Reports*, **2017**, 7(1), 1–13.

57. Li, D.; Wen, Y.; He, H.; Xu, J.; Liu, M.; Yue, R. Polypyrrole–Multiwalled Carbon Nanotubes Composites as Immobilizing Matrices of Ascorbate Oxidase for the Facile Fabrication of an Amperometric Vitamin C Biosensor. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 126, 882–893.

58. Karimi-Maleh, H.; Tahernejad-Javazmi, F.; Atar, N.; Yola, M. L.; Gupta, V. K.; Ensafi, A. A. A Novel DNA biosensor based on a pencil graphite electrode modified with polypyrrole/functionalized multiwalled carbon nanotubes for determination of 6-mercaptopurine anticancer drug. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2015**, 54(14), 3634–3639.

59. Wu, Y.; Li, G.; Tian, Y.; Feng, J.; Xiao, J.; Liu, J.; Liu, X.; He, Q. Electropolymerization of molecularly imprinted polypyrrole film on multiwalled carbon nanotube surface for highly selective and stable determination of carcinogenic amaranth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2021**, 895, 1–11.

-
60. Ferrer-Anglada, N.; Kaempgen, M.; Roth, S. Transparent and flexible carbon nanotube/polypyrrole and carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, **2006**, 243(13), 3519–3523.
61. Bowman, G. L. Ascorbic acid, cognitive function, and Alzheimer's disease : A current review and future direction. *BioFactors*, **2012**, 38(2), 114–122.
62. Nagayama, H.; Hamamoto, M.; Ueda, M.; Nito, C. The Effect of Ascorbic Acid on the Pharmacokinetics of Levodopa in Elderly Patients with Parkinson Disease. *Clin Neuropharmacol*, **2004**, 27(6), 270–273
63. Bechara, N.; Flood, V. M. A Systematic Review on the Role of Vitamin C in Tissue Healing. *Antioxidants*, **2022**, 1605, 1–12.
64. Dhara, K.; Debiprosad, R. M. Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection. *Analytical Biochemistry*, **2019**, 586, 1–17.
65. Devolli, A.; Stafasani, M.; Shahinasi, E.; Dara, F.; Hamiti, H. Determination of vitamin C content in commercial fruit juices by volumetric and spectrophotometric methods. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, **2021**, 81, 124-131.
66. Iqbal, K.; Khan, A.; Khattak, M. A. K. Biological significance of ascorbic acid. *Pakistan Journal of Nutrition*, **2004**, 3, 5–13.
67. Oko, D. N.; Garbarino, S.; Zhang, J.; Xu, Z.; Chaker, M.; Ma, D.; Guay, D.; Tavares, A. C. Dopamine and ascorbic acid electro-oxidation on Au , AuPt and Pt nanoparticles prepared by pulse laser ablation in water. *Electrochimica Acta*, **2015**, 159, 174–183.
68. Harraz, F. A.; Faisal, M.; Al-salami, A. E.; El-toni, A. M.; Almadiy, A. A.; Al-sayari, S. A.; Al-assiri, M. S. Silver nanoparticles decorated stain-etched mesoporous silicon for sensitive , selective detection of ascorbic acid. *Materials Letters*, **2019**, 234, 96–100.
69. Yin, Y.; Zhao, J.; Qin, L.; Yang, Y.; He, L. Synthesis of an ordered nanoporous Fe₂O₃/Au film for application in ascorbic acid detection. *RSC Advances*, **2016**, 6, 63358–63364.

-
70. Duarte, E. H.; Kubota, T.; Teixeira, R. Carbon Nanotube Based Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid Exploiting Multiple Response Optimization and Measures in the Presence of Surfactant. *Electroanalysis*, **2012**, *24*(12), 2291–2301.
71. Yang, L.; Liu, D.; Huang, J.; You, T. Chemical Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, **2014**, *193*, 166–172.
72. Gao, Z.; Chen, B.; Zi, M. Electrochemistry of ascorbic acid at polypyrrole/dodecyl sulphate film- coated electrodes and its application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**, *365*, 197–205.
73. Lyons, M. E. G.; Breen, W.; Cassidy, J. Ascorbic Acid Oxidation at Polypyrrole-coated Electrodes. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*(1), 115–123.
74. Griep, J. B. Síntese e caracterização de filmes de nanocompósitos de polipirrol e nanopartículas de ouro para aplicação em biossensores de pesticida metil paration. *Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul*, **2018**, Dissertação de Mestrado, 1–90.
75. Manica, L. M. Síntese e caracterização de filmes de polipirrol para aplicação como sensor eletroquímico de ácido ascórbico. *Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul*, **2019**, Trabalho de conclusão de curso, 1–48.
76. Cha, S. I.; Kim, K. T.; Lee, K. H.; Mo, C. B.; Jeong, Y. J.; Hong, S. H. Mechanical and electrical properties of cross-linked carbon nanotubes. *Carbon*, **2008**, *46*(3), 482–488.
77. Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, **2013**, *5*(4), 516–537.
78. Xia, W.; Wang, Y.; Bergsträßer, R.; Kundu, S.; Muhler, M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Surface Science*, **2007**, *254*, 247–250.

-
79. Gomes, R. de S.; Thesing, A.; Santos, J. F. L.; Fernandes, A. N. Self-supported 3D reduced graphene oxide for solid-phase extraction: An efficient and low-cost sorbent for environmental contaminants in aqueous solution. *Talanta*, **2021**, 235.
80. Li, Y.; Wang, P.; Wang, L.; Lin, X. Overoxidized polypyrrole film directed single-walled carbon nanotubes immobilization on glassy carbon electrode and its sensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, **2007**, 22(12), 3120–3125.
81. Choi, D.; Zhu, C.; Fu, S.; Du, D.; Engelhard, M. H.; Lin, Y. Electrochemically Controlled Ion-exchange Property of Carbon Nanotubes/Polypyrrole Nanocomposite in Various Electrolyte Solutions. *Electroanalysis*, **2017**, 29(3), 929–936.
82. Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey D. M.; Johnson A. T.; Yodh A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters*, **2003**, 3(2), 269–273.
83. Pramodini, S.; Poornesh, P. Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications. *Optics and Laser Technology*, **2014**, 63, 114–119.
84. Inoue, F.; Ando, R. A.; Izumi, C. M. S.; Corio, P. Spectroscopic characterization of carbon nanotube-polypyrrole composites. *Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, 118(31), 18240–18248.
85. Arjomandi, J.; Shah, A. U. H. A.; Bilal, S.; van Hoang, H.; Holze, R. In situ Raman and UV-vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin). *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, 78(1), 1–6.
86. Caetano, K. dos S.; da Rosa, D. S.; Pizzolato, T. M.; dos Santos, P. A. M.; Hinrichs, R.; Benvenuti, E. V.; Dias, S. L. P.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H. MWCNT/zirconia porous composite applied as electrochemical sensor for determination of methyl parathion. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 309.

-
87. Girotto, E. M.; Gazotti, W. A.; Tormena, C. F.; de Paoli, M. A. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye. *Electrochimica Acta*, **2002**, 47(9), 1351–1357.
88. Liu, Y. C. Characteristics of vibration modes of polypyrrole on surface-enhanced Raman scattering spectra. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 571(2), 255–264.
89. Han, G.; Liu, Y.; Kan, E.; Tang, J.; Zhang, L.; Wang, H.; Tang, W. Sandwich-structured MnO₂/polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid composites for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, **2014**, 4(20), 9898–9904.
90. Duchet, J.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S. Chemical synthesis of polypyrrole: Structure-properties relationship. *Synthetic Metals*, **1998**, 98(2), 113–122.
91. Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, **2007**, 52(20), 6141–6145.
92. Crowley, K.; Cassidy, J. In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, 547(1), 75–82.
93. Brownson, D.A.C.; Banks, C. E. The Handbook of Graphene Electrochemistry, **2014**, 201, 126.
94. Montes, R.; Céspedes, F.; Gabriel, D.; Baeza, M.; Electrochemical Biosensor Based on Optimized Biocomposite for Organophosphorus and Carbamates Pesticides Detection. *J. Nanomater.* **2018**, 2018, 1.
95. Varga, M.; Kopecky, D.; Kopecka, J.; Krivka, I.; Hanus, J.; Zhingunov, A.; Trchova, M.; Vrnata, M.; Prokes, J. The ageing of polypyrrole nanotubes synthesized with methyl orange. *Eur. Pol. J.* **2017**, 96, 176.
96. Rebelo, S. L. H.; Guedes, A.; Szeftczyk, M. E.; Pereira, A. M.; Araújo, J. P.; Freire, C. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized

multiwalled carbon nanotubes: Unraveling disorder in graphitic materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2016**, 18(18), 12784–12796.

97. Kuwabata, S.; Yoneyama, H.; Tamura, H. Redox Behaviour and Electrochromic Properties of Polypyrrole Films in Aqueous Solutions. *The Chemical Society of Japan*, **1984**, 57, 2247–2253.

98. Qingji, X.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H. EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1997**, 420(1–2), 219–225.

99. Delabouglise, D. Control of the interface properties of conducting polypyrrole. *Synthetic Metals*, **1992**, 51, 321–327.

100. Noh, K. A.; Kim, D. W.; Jin, C. S.; Shin, K. H.; Kim, J. H.; Ko, J. M. Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder. *Journal of Power Sources*, **2003**, 124(2), 593–595.

101. Dong, S.; Ding, J. Electrochemical behaviour of potassium ferricyanide, hydroquinone, catechol and p-aminophenol at polypyrrole film electrodes. *Synthetic Metals*, **1988**, 24(4), 273–281.

102. Perenlei, G.; Tee, T. W.; Yusof, N. A.; Kheng, G. J. Voltammetric detection of potassium ferricyanide mediated by multi-walled carbon nanotube/titanium dioxide composite modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, **2011**, 6(2), 520–531.

103. Keeley, G. P.; Lyons, M. E. G. The effects of thin layer diffusion at glassy carbon electrodes modified with porous films of single-walled carbon nanotubes. *International Journal of Electrochemical Science*, **2009**, 4(6), 794–809.

104. Paiola, I. F.; Faria, A. C. A.; Araújo, D. A. G.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. Miniaturização de uma Célula Eletroquímica em um Experimento Didático de Voltametria Cíclica: Economizando Reagentes e Minimizando a Geração de Resíduos. *Revista Virtual de Química*, **2017**, 9(3), 953–973.

105. Coelho, D.; Luiz, G. M.; Machado, S. A. S. Estimating the Electrochemically Active Area: Revisiting a Basic Concept in Electrochemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2021**, 32(10), 1912–1917.

-
106. Pei, Q., & Qian, R. Protonation and deprotonation of polypyrrole chain in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, **1991**, *45*, 35–48.
107. Liu, S.; Jiang, X.; Yang, M. Electrochemical sensing of L-ascorbic acid by using a glassy carbon electrode modified with a molybdophosphate film. *Microchimica Acta*, **2019**, *186*(7), 1-7.
108. Yilmaz, S.; Sadikoglu, M.; Saglikoglu, G.; Askin, G. Determination of Ascorbic Acid in Tablet Dosage Forms and Some Fruit Juices by DPV. *International Journal of Electrochemical Science*, **2008**, *3*, 1534-1542.
109. Wang, J.; Wang, J.; Wang, Z.; Wang, S. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole nanowire modified electrode. *Synthetic Metals*, **2006**, *156*(7–8), 610–613.
110. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Gold Book. *Compendium of Chemical Terminology*, 2006, 3^a ed. Acesso online em: <https://doi.org/10.1351/goldbook.L03540>.
111. Ghanbari, K.; Hajheidari, N. ZnO-CuxO/polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Analytical Biochemistry*, **2015**, *473*, 53–62.
112. Jurevičiute, I.; Brazdžiuvienė, K.; Bernotaite, L.; Šalkus, B.; Malinauskas, A. Polyaniline-modified electrode as an amperometric ascorbate sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **2005**, *107*(2), 716–721.
113. Pournaghi-Azar, M. H.; Ojani, R. Electrochemistry and electrocatalytic activity of polypyrrole/ferrocyanide films on a glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2000**, *4*(2), 75–79.
114. Abellán-Llobregat, A.; Vidal, L.; Rodríguez-Amaro, R.; Canals, A.; Morallón, E. Evaluation of herringbone carbon nanotubes-modified electrodes for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid. *Electrochimica Acta*, **2018**, *285*, 284–291.
115. Ngai, K. S.; Wee Tan, T.; Zainal, Z.; Zawawi, R. M.; Zidan, M. Voltammetry detection of ascorbic acid at glassy carbon electrode modified by single-walled

carbon nanotube/zinc oxide. *International Journal of Electrochemical Science*, **2013**, 8(8), 10557–10567.

116. Oliveira, S. M.; Luzardo, J. M.; Silva, L. A.; Aguiar, D. C.; Senna, C. A.; Verdan, R.; Kuznetsov, A.; Vasconcelos, T. L.; Archanjo, B. S.; Achete, C. A.; D'Elia, E.; Araujo, J. R. High-performance electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-graphene modified glassy carbon electrode. *Thin Solid Films*, **2020**, 699, 1–7.

117. Wang, M.; Cui, M.; Liu, W.; Liu, X. Highly dispersed conductive polypyrrole hydrogels as sensitive sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 832, 174–181.

118. Wu, Y.; Yang, Y.; Lei, W.; Li, C.; Hao, Q.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Su, J. A Facile Construction of Porous g-C₃N₄/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite Modified Electrode for Ascorbic Acid Determination. *Journal of The Electrochemical Society*, **2018**, 165(3), 118–126.

119. Kumar, M. A.; Lakshminarayanan, V.; Ramamurthy, S. S. Platinum nanoparticles-decorated graphene-modified glassy carbon electrode toward the electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and paracetamol. *Comptes Rendus Chimie*, **2019**, 22, 58–72.

120. Singh, A.; Sharma, A.; Ahmed, A.; Arya, S. Highly selective and efficient electrochemical sensing of ascorbic acid via CuO/rGO nanocomposites deposited on conductive fabric. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **2022**, 128(4), 1-12.

121. Manurung, R. V.; Marakka, M.; Pide, A.; Kurniawan, E. D. Screen Printed Electrochemical Sensor for Ascorbic Acid Detection Based on Nafion/Ionic Liquids/Graphene Composite on Carbon Electrodes. *International Conference on Radar, Antenna, Microwave, Electronics, and Telecommunications*, **2020**, 291-295.