



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SENSOR
ELETROQUÍMICO OBTIDO POR ELETROFIAÇÃO DE
POLÍMEROS E NANOTUBOS DE CARBONO**

Ana Paula Gusmão

Toledo – Paraná – Brasil
2019



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE SENSOR
ELETROQUÍMICO OBTIDO POR ELETROFIAÇÃO DE
POLÍMEROS E NANOTUBOS DE CARBONO**

Ana Paula Gusmão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador (a): Prof^a. Dra. Josiane Caetano Dragunski

MARÇO/ 2019
Toledo – PR

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Gusmão, Ana Paula

Desenvolvimento e aplicação de sensor eletroquímico obtido por eletrofiação de polímeros e nanotubos de carbono / Ana Paula Gusmão; orientador(a), Josiane Caetano Dragunski, 2019.

61 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2019.

1. Eletroquímica. 2. Sensores. 3. Eletrodos. 4. Detecção ambiental. I. Dragunski, Josiane Caetano. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ana Paula Gusmão

“Desenvolvimento e aplicação de sensor eletroquímico obtido por eletrofiação de polímeros e nanotubos de carbono”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

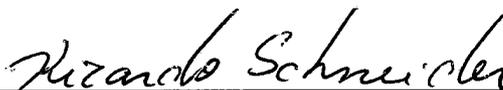
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof^a Dr^a. Josiane Caetano Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Ricardo Schneider
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aprovada em: 13 de março de 2019.

Local de defesa: Auditório do Gerpel – Unioeste Toledo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Josiane por aceitar o desafio de me orientar. Sou grata por todo tempo dedicado a me ensinar e me auxiliar na condução deste trabalho. Também agradeço ao professor Douglas por sua colaboração, atenção e toda disponibilidade em me ajudar.

Estendo meus agradecimentos aos demais professores do Programa de Mestrado em Ciências Ambientais, aos colegas e as amigas do grupo GIPEFEA, em especial: Andressa, Alessandra, Janice, Jéssica, Luana e Gabriela por terem me acolhido no laboratório e passado todas as instruções que eu precisei para executar e concluir este trabalho. Eu não teria conseguido sem a ajuda de vocês, obrigada pela paciência.

A colaboração da Ariane e Ana Carolina para realização de análises externas e pela parceria das universidades: UEM, UTFPR-MD e UEL.

Foi fundamental também todo o apoio e compreensão dos meus amigos e familiares. Pai, mãe, Bruna, Laércio e Denys, muito obrigada por todo amparo dedicado a mim, pelo estímulo e incentivo em nunca desistir. Jacqueline, a ti também agradeço por isso.

Aos meus amigos e amigas que torceram por mim, compreenderam os momentos de ausência e que estavam sempre à disposição para me ouvir. Meu muito obrigada à Heloísa, que além de tudo me ajudou com as traduções, Jéssica, Paula, Barbara, Andressa, Tatiane.

Aos meus supervisores da residência técnica por me liberarem para as aulas e assim cumprir todos os créditos, pela compreensão e apoio aos dias em que não pude comparecer ao trabalho.

Aos funcionários da Unioeste, técnicos de laboratórios e seguranças.

Enfim, aqueles que embora não citados nominalmente, me ajudaram em todos momentos necessários, se não com ações, com exemplos e ensinamentos.

Ao Divino Criador, por permitir que eu chegasse até aqui me amparando e me sustentando espiritualmente com toda sua luz e amor.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	VIII
RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
INTRODUÇÃO GERAL	11
OBJETIVO GERAL	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
ESTRUTURA DO TRABALHO.....	14
ARTIGO I.....	15
RESUMO.....	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	17
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS.....	18
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO	19
2.2.1 Caracterização morfológica.....	19
2.2.2 Ângulo de contato	20
2.2.3 Análise Mecânica	20
2.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	21
2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	21
2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	21
2.2.7 Difração de Raios-X (DRX)	22
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	22
2.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	23
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO	24
3.1.1 Caracterização morfológica.....	24
3.1.2 Ângulo de contato	26
3.1.3 Análise Mecânica	27
3.1.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	31

3.1.7 Difração de Raios-X (DRX)	33
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	34
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	37
4 CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS.....	39
ARTIGO II.....	42
RESUMO.....	42
ABSTRACT	43
1 INTRODUÇÃO	44
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	46
2.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	47
I) Curva analítica	48
II) Estabilidade do sensor.....	49
III) Recuperação.....	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	50
3.1.1 Desenvolvimento da metodologia	52
I) Curva analítica	53
II) Estabilidade do sensor.....	54
III) Recuperação.....	55
4 CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS.....	57
CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
REFERÊNCIAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

- Figura 1.** Representação das unidades estruturais dos polímeros a) PLA e b) PBAT. . 19
- Figura 2.** Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de Ecovio® sem (a e b) e com MWCNT's (c e d) em diferentes ampliações nas escalas de 10 μm (a e c) e 2 μm (b e d). 24
- Figura 3.** Microscopia Eletrônica de Transmissão para filmes de Ecovio® com MWCNT's nas ampliações de (a) 5000x e (b) 25000x. 25
- Figura 4.** Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada (10 μL) e a superfície dos filmes poliméricos (a) sem e (b) com MWCNT's. 26
- Figura 5.** Curvas do comportamento de tensão *versus* deformação das fibras de Ecovio® com e sem MWCNT's. Célula de carga: 5 kg; distância entre os grampos: 1 polegada (25,4 mm) e a razão de tração: 1 mm/min. 27
- Figura 6.** (a) Espectros vibracionais (FTIR (ATR)) das fibras de Ecovio® com (—) e sem (---) MWCNT's após eletrofiação. (b) Espectro vibracional do MWCNT's *in natura*. 28
- Figura 7.** Curva termogravimétrica (TGA) e derivada da curva de decomposição (DTGA) do filme polimérico sem (a) e com (b) a incorporação de MWCNT's. 30
- Figura 8.** Termogramas referentes às fibras poliméricas de Ecovio® com e sem MWCNT's. 32
- Figura 9.** Difratoogramas de Raios-X para a blenda polimérica Ecovio® com e sem MWCNT's, obtidos na faixa de valores de 2θ entre 10° e 80° , com incremento de $0,01^\circ$ 34
- Figura 10.** Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de MWCNT's *in natura* (a), *in natura* e tratado termicamente a 550°C (b) e MWCNT's eletrofiados e tratados termicamente a 550°C (c) nas ampliações de 10000x. 35
- Figura 11.** Espectros vibracionais de MWCNT's (a) *in natura* (b) *in natura*, eletrofiados e tratados termicamente e (c) funcionalizados quimicamente. 36
- Figura 12.** Voltamogramas cíclicos para eletrodo de carbono vítreo modificado com amostras de (—) MWCNT's funcionalizado (---) MWCNT's *in natura* tratados termicamente (550°C) e (---) MWCNT's eletrofiados e tratados termicamente (550°C);

em meio de tampão Na_2HPO_4 , pH 7,0 para a concentração final de $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MTZ.
..... 37

ARTIGO II

Figura 1. Voltamogramas cíclicos em tampão BR, pH 7,0, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$. (—) varredura sem adição de 2,4,6 TCF e (---) varredura após adição de 2,4,6 TCF $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. .50

Figura 2. (A) Voltamogramas cíclicos de variação da velocidade de varredura (0,01 a $0,4 \text{ V s}^{-1}$.) em tampão BR, pH 7,0, para o 2,4,6 TCF $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Raiz quadrada da velocidade de varredura vs a intensidade de pico de oxidação do 2,4,6 TCF.51

Figura 3. Log (v) vs log (I_p) para o pico de oxidação do 2,4,6 TCF na concentração de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 52

Figura 4. Curva analítica para o 2,4,6 TCF nas concentrações de $1,00 \times 10^{-6}$ a $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão BR pH 7,0 ($f = 150 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 7 \text{ mV}$).53

Figura 5. Curva de recuperação para o 2,4,6 TCF nas concentrações de 0 a $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em amostra de água pH 7,0 ($f = 150 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 7 \text{ mV}$).55

LISTA DE TABELAS**ARTIGO I**

Tabela 1. Módulo de elasticidade, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio eletrofiadas com e sem MWCNT's.....	28
Tabela 2. Bandas no infravermelho das fibras eletrofiadas com e sem MWCNT's e do MWCNT <i>in natura</i>	29
Tabela 3. Pontos de fusão, cristalização, calores envolvidos e percentual de cristalinidade.	32

ARTIGO II

Tabela 1. Parâmetros experimentais otimizados para a determinação de 2,4,6 TCF por voltametria de onda quadrada.....	53
Tabela 2. Valores de corrente observados no teste intra dia.....	54

RESUMO

GUSMÃO, Ana Paula. Desenvolvimento e aplicação de sensor eletroquímico obtido por eletrofiação de polímeros e nanotubos de carbono. 13 de Março de 2019. 61 folhas. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Oeste do Paraná – UNIOESTE. Toledo, 13 de Março de 2019.

A contaminação e a poluição ambiental por substâncias químicas têm se tornado cada vez mais frequente. A detecção dessas substâncias no meio ambiente, que podem apresentar alto risco para a sociedade, tem sido possível devido ao avanço científico que busca por soluções para esta problemática. Assim, este trabalho destaca-se por buscar o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de analitos de interesse ambiental. O sensor eletroquímico foi desenvolvido a partir de fibras poliméricas com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's). Essas fibras foram obtidas por eletrofiação, usando para isso o polímero PBAT/PLA em solução de clorofórmio e dimetilformamida. Os parâmetros utilizados foram: vazão 1,80 mL h⁻¹, distância entre a agulha e o alvo coletor: 16 cm, e tensão: 18 kV. A caracterização morfológica do filme formado mostrou possível interação entre os polímeros e os MWCNT's, e conforme análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de ângulo de contato, os mesmos encontram-se no interior das fibras formadas. A interação também pode ser notada devido as alterações nas temperaturas de degradação do filme (TGA), pelo aumento da cristalinidade (DSC e DRX) e alteração das propriedades mecânicas. Embora possa ter ocorrido interação, a adição dos MWCNT's não provocou alteração no diâmetro médio das fibras (2,24 µm sem e 2,23 µm com MWCNT's). Após a obtenção do filme, o mesmo foi tratado termicamente por 5 horas a 550 °C e o material obtido utilizado no preparo de uma suspensão de quitosana que foi adicionada sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo. Para avaliar a funcionalidade do sensor, o mesmo foi testado para o metronidazol (MTZ) usando a voltametria cíclica (VC), onde notou-se que o eletrodo construído por eletrofiação apresentou maior intensidade de corrente quando comparado com o método convencional de obter sensores usando MWCNT's. Além disso, este sensor foi usado para desenvolvimento de uma metodologia para o 2,4,6 Triclorofenol (2,4,6 TCF) que é considerado um poluente ambiental de caráter carcinogênico e de reduzida biodegradabilidade. Inicialmente realizou-se estudos com a voltametria cíclica, mostrando que o analito apresentou um pico de oxidação irreversível em 0,710 V com o processo controlado pela difusão da espécie. O desenvolvimento da metodologia foi realizado usando voltametria de onda quadrada (VOQ), e as melhores respostas eletroquímicas para os parâmetros otimizados foram: frequência 150 Hz; amplitude 50 mV e incremento 7 mV. Após a otimização, construiu-se a curva analítica em duplicata no intervalo de concentração de 1,00x10⁻⁶ a 2,00x10⁻⁵ mol L⁻¹. O limite de detecção obtido foi 1,09x10⁻⁶ mol L⁻¹ (0,21 mg L⁻¹) valor este próximo ao permitido pelo Ministério da Saúde em água potável (0,20 mg L⁻¹), indicando que a metodologia é promissora para a determinação de 2,4,6 TCF em água para o consumo humano.

PALAVRAS-CHAVE: contaminação; detecção; fármacos; eletroquímica.

ABSTRACT

Contamination and environmental pollution by chemical substances have become increasingly frequent. The detection of these substances in the environment, which may present high risk to society, has been possible due to the scientific advancement that seeks solutions for this problem. Thus, this work stands out for seeking the development of an electrochemical sensor for the determination of analytes of environmental interest. The electrochemical sensor was developed from polymeric fibers with multiple-walled carbon nanotubes (MWCNT's). These fibers were obtained by electrospinning using the PBAT/ PLA polymer in chloroform and dimethylformamide solution. The parameters used were: flow 1,80 mL h⁻¹, distance between the needle and the target collector: 16 cm, and voltage: 18 kV. The morphological characterization of the formed film showed possible interaction between the polymers and the MWCNT's, and according to transmission electron microscopy (TEM) and contact angle analyzes, they are inside the formed fibers. The interaction can also be noticed due to changes in film degradation temperatures (TGA), increased crystallinity (DSC and XRD) and changes in mechanical properties. Although interaction may have occurred, the addition of MWCNTs did not cause a change in the mean diameter of the fibers (2,24 μm without and 2,23 μm with MWCNT's). After the film was obtained, it was heat treated for 5 hours at 550 °C and the material obtained was used to prepare a suspension of chitosan that was added on the surface of a glassy carbon electrode. To evaluate the functionality of the sensor, it was tested for metronidazole (MTZ) using cyclic voltammetry (CV), where it was noted that the electrode built by electrospinning showed higher current intensity when compared to the conventional method of obtaining sensors using MWCNT's. In addition, this sensor was used to develop a methodology for 2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6 TCP) which is considered an environmental pollutant of a carcinogenic character and of low biodegradability. Initially, studies were carried out with cyclic voltammetry, showing that the analyte presented an irreversible oxidation peak at 0,710 V with the process controlled by the diffusion of the species. The development of the methodology was performed using square wave voltammetry (SWV), and the best electrochemical responses for the optimized parameters were: frequency 150 Hz; amplitude 50 mV and increase 7 mV. After optimization, the analytical curve was constructed in duplicate in the concentration range of 1,00x10⁻⁶ to 2,00x10⁻⁵ mol L⁻¹. The detection limit was 1,09x10⁻⁶ mol L⁻¹ (0,21 mg L⁻¹), a value close to that allowed by the Ministry of Health in drinking water (0,20 mg L⁻¹), indicating that the methodology is promising for the determination of 2,4,6 TCP in water for human consumption.

KEYWORDS: contamination; detection; drugs; electrochemistry.

INTRODUÇÃO GERAL

O monitoramento de matrizes ambientais é uma ação fundamental para a proteção do ambiente e da saúde pública, uma vez que há relação direta entre os mesmos. A necessidade de monitoramento é devido à ocorrência de contaminantes e poluentes no meio ambiente provenientes de diversas fontes geradoras da atualidade global (RASSAEI et al., 2011).

O monitoramento pode ser realizado para aferir e controlar a qualidade das águas residuais, para evitar a liberação de substâncias contaminantes nos corpos d'água, aferir e controlar a qualidade das águas subterrâneas e superficiais utilizadas para abastecimento público e ainda a própria água de abastecimento após seu tratamento convencional e distribuição para a população. Portanto, o monitoramento faz parte de um programa que atua na busca por limitar a toxicidade e acumulação das substâncias com esse potencial, tanto no ambiente como em organismos vivos (RASSAEI et al., 2011).

Dessa forma, há uma real necessidade de se buscar o desenvolvimento de novos métodos para promover a detecção e o monitoramento dessas substâncias no ambiente, principalmente métodos simples e com limite de detecção suficiente para determinar tais analitos de interesse, de forma a confrontá-lo com os padrões estabelecidos na legislação. Nesse sentido, os métodos eletroanalíticos, a partir do desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos por meio de técnicas voltamétricas, vêm ganhando destaque por se tratar de um método capaz de fornecer baixos limites de detecção a partir de sistemas com instrumentação relativamente barata, uso menor em quantidade de reagentes e de manuseio fácil (SILVA et al., 2015).

A técnica voltamétrica é um dos métodos analíticos mais conhecidos tendo sido a voltametria de onda quadrada utilizada com sucesso para determinações analíticas, por possibilitar varreduras mais rápidas do que outras técnicas tradicionais e sensibilidade reconhecida (CABRAL et al., 2003; ALAMEIN; HENDAWY; ELABD, 2018).

Assim, com o intuito de gerar melhorias nas propriedades dos sensores eletroquímicos é possível promover a modificação da superfície dos mesmos. Para isso,

os eletrodos de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono (CNT) têm sido cada vez mais empregados no campo da eletroanalítica para determinação de substâncias de interesse ambiental. O uso de eletrodos modificados com CNT tem resultado em maior sensibilidade e seletividade que outros modificantes, apresentando aumento na corrente de pico (DUMITRESCU; UNWIN; MACPHERSON, 2009).

Um nanotubo de carbono é conceitualmente construído a partir de uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica com uma espessura muito pequena (FILHO; FAGAN, 2007). Suas propriedades que chamam a atenção são a grande relação superfície-volume, boa condutividade e forte capacidade de adsorção (MARCH; DUNG; PIRO, 2015) excelentes propriedades mecânicas, elétrica, magnética e térmica, diâmetro em escala nanométrica (SILVA; BARRETO; BELLETTINI, 2013).

No entanto, para que apresentem essas propriedades é importante que os CNT estejam dispersos, e para isso, faz-se necessário à funcionalização dos mesmos. Essa funcionalização pode ocorrer de forma física ou química, sendo a mais comumente usada a que ocorre com a inserção de um grupo COOH por meio da funcionalização ácida (BARSAN; GHICA; BRETT, 2015; SILVA; BARRETO; BELLETTINI, 2013).

Visando a busca da utilização dos CNT sem a necessidade de funcionalização química propõe-se a utilização da técnica da eletrofiação que é o processo físico no qual ocorre a formação de fibras poliméricas a partir do estiramento da solução polimérica devido ao campo elétrico gerado no processo (COSTA et al. 2012).

O sistema de eletrofiação consiste em quatro componentes principais, sendo uma fonte de alimentação de alta voltagem, um fiador (agulha metálica), uma bomba de injeção e um coletor metálico. Durante a eletrofiação, a solução polimérica é colocada numa seringa com agulha metálica e uma alta voltagem é aplicada através da agulha. Um coletor eletricamente aterrado é colocado a uma certa distância e quando o campo eletrostático atinge um valor crítico, a força elétrica supera a tensão superficial e a força viscoelástica, e então um jato é ejetado até o coletor (DING et al, 2016). No entanto, as características das fibras obtidas por esse processo, dependem de diversos fatores e de suas interações, como os parâmetros da solução (concentração, viscosidade), do processo (tensão, fluxo, distância do alvo coletor) e ambientais (temperatura e umidade) (RAMAKRISHNA et al. 2005; COSTA et al. 2012).

Nesse sentido, este trabalho consistiu no uso da eletrofiliação para formação de uma membrana polimérica com CNT não funcionalizado quimicamente, para posterior uso na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo objetivando avaliar a resposta eletroquímica do mesmo na determinação de analitos de interesse ambiental e ainda, avaliar a possibilidade do uso de CNT sem a necessidade da funcionalização química.

OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar membranas poliméricas eletrofiadas, a serem usadas na construção de sensor eletroquímico a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) para determinação de contaminantes ambientais.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter, por eletrofiliação, filme polimérico com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's);
- b) Caracterizar o filme obtido por eletrofiliação por meio de análises morfológicas (MEV e MET), ângulo de contato, análise mecânica, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de Raios-X (DRX);
- c) Caracterizar o material obtido após tratamento térmico, por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- d) Aplicar o sensor eletroquímico desenvolvido na determinação de 2,4,6-Triclorofenol em água.

ESTRUTURA DO TRABALHO

A dissertação está estruturada conforme descrito abaixo:

- a) Introdução geral, objetivos e estrutura do trabalho;
- b) Artigo I - Intitulado “CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO PARA USO EM SENSOR ELETROQUÍMICO”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusão e referências;
- c) Artigo II - Intitulado “APLICAÇÃO DE SENSOR ELETROQUÍMICO DESENVOLVIDO POR ELETROFIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS”, contendo introdução, materiais e métodos, resultados e discussão, conclusão e referências;
- d) Considerações Finais.

ARTIGO I

CARACTERIZAÇÃO DE MICROFIBRAS DE NANOTUBOS DE CARBONO OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO PARA USO EM SENSOR ELETROQUÍMICO

RESUMO

Diante do desenvolvimento de novos produtos pela indústria farmacêutica, a qual os resíduos gerados são denominados poluentes emergentes, é de extrema importância estudos de novas metodologias capazes de detectar tais substâncias, pois as mesmas são consideradas uma ameaça ao ambiente e a saúde da população. Assim, este trabalho visa o desenvolvimento de um sensor eletroquímico de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT's), utilizando a eletrofiação. Para a produção das fibras, os parâmetros da técnica foram: 15% de Ecovio® (m/v) e 0,60% de MWCNT's (m/v); fluxo de 1,80 mL h⁻¹; distância de 16 cm e tensão de 18 kV. A avaliação da morfologia e diâmetro das fibras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtendo-se diâmetros médios de 2,24±0,39 µm para a fibra de Ecovio® e 2,23±1,19 µm para a fibra com MWCNT's percebendo ainda, um aumento no número de beads com a adição dos MWCNT's. Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou que os MWCNT's encontram-se no interior das fibras, corroborando com os resultados da análise de ângulo de contato, que não mostraram aumento na hidrofobicidade das mesmas após a adição de MWCNT's e com as análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que não apresentaram mudanças nas bandas. Entretanto as interações entre os MWCNT's e o polímero podem ser observadas na análise mecânica, devido à diminuição da resistência e tensão de ruptura dos filmes com a adição dos MWCNT's. Além disso, essa interação também pode ser notada nas análises termogravimétricas (TGA), devido à diminuição de 13,89 °C e 8,21 °C nas temperaturas de início da degradação no primeiro e segundo evento térmico e que inclusive, houve aumento da cristalinidade do material após a adição de MWCNT's, resultado este comprovado pela calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de Raios-X (DRX). As fibras obtidas foram ainda submetidas a tratamento térmico devido ao caráter não condutor do polímero. Para o material obtido após a queima foi feita análise de FTIR, na qual notou-se bandas características do polímero, indicando a presença do mesmo ainda após o tratamento térmico. No entanto, este resultado não prejudicou a resposta eletroquímica do material, como indicado nos resultados adquiridos nos testes eletroquímicos, realizado por voltametria cíclica (VC) contendo o fármaco metronidazol. Assim, os resultados de caracterização sustentam os resultados alcançados nos testes eletroquímicos, confirmando a viabilidade da utilização de MWCNT's eletrofiados em sensor eletroquímico.

PALAVRAS-CHAVE: electrospinning; fibras; caracterização; fármacos.

ABSTRACT

On the development of new products for the pharmaceutical industry, which the waste generated are called emerging pollutants, it is extremely important to study new methodologies capable of detecting such substances, because they are considered a threat to the environment and the health of the population. Therefore, this paper aims the development of an electrochemical sensor of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT's), using electrospinning. To produce the fibers, the parameters of the technique were: 15% of Ecovio® (m/v) and 0,60% of MWCNT's (m/v); flow of 1,80 mL h⁻¹; distance of 16 cm and voltage of 18 kV. The evaluation of the morphology and diameter was conducted by scanning electron microscopy (SEM), obtaining average diameters of 2,24±0,39 μm for Ecovio® fiber and 2,23±1,19 μm for fiber with MWCNT's, moreover, an increase in the number of beads with addition of MWCNT's. In addition, transmission electron microscopy (TEM) showed that MWCNT's are on the inside of the fibers, confirming with the results of the analysis of contact angle, which evidenced no increase in hydrophilicity in the fibers after the addition of MWCNT's and with the analysis of Fourier transform infrared (FTIR), which did not demonstrate changes in the bands. However, interactions between MWCNT's and polymer can be observed in the mechanical analysis, due to the decrease of the resistance and rupture tension of the films with the addition of MWCNT's. Moreover, this interaction can also be noticed in thermogravimetric analysis (TGA), due to the decrease of 13,89 °C and 8,21 °C in the temperatures of the beginning of the degradation in the first and second thermal event and including that was increase of the crystallinity of the material after the addition of MWCNT's, a result proven by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (DRX). The obtained fibers were also subjected to thermal treatment due to the non conductive character of the polymer. For the material obtained after the firing FTIR analysis was performed, in which characteristic bands of the polymer were observed, indicating the presence of the polymer even after thermal treatment. Although, this result not adversely affected the electrochemical response of the material, as indicated in the results obtained in the electrochemical tests, performed by cyclic voltammetry (CV) containing the drug metronidazole. Thus, the characterization results sustain the conclusions achieved in the electrochemical tests, confirming the feasibility of use of electrospun MWCNT's in electrochemical sensor.

KEYWORDS: electrospinning; fibers; characterization; drugs.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo a nanotecnologia têm obtido grandes avanços tornando-se alvo de significativo interesse no meio científico. Dentre os materiais difundidos encontram-se as nanofibras, as quais possuem como possibilidade de aplicação em métodos analíticos, a construção de sensores eletroquímicos, devido ao seu pequeno tamanho (normalmente na faixa de 1 - 100 nm) e suas propriedades químicas, físicas e eletrônicas diferenciadas (LUO et al, 2006).

Para melhorar as propriedades destas fibras na utilização em sensor eletroquímico, materiais como nanotubos de carbono, por apresentarem alta condutividade, são incorporados às fibras de modo a reforçar suas propriedades elétricas (MADURAIVEERAN; JIN, 2017; RAMAKRISHNA et al., 2005). Tais propriedades são alcançadas devido ao alinhamento do nanotubo na matriz polimérica, sendo a eletrofiação uma técnica possível de ser empregada para promover esse efeito (COSTA et al, 2012).

Essa técnica, que foi criada e patenteada por Formhals em 1934, consiste em criar nanofibras por meio de um jato elétrico carregado de solução polimérica, sendo o campo elétrico gerado responsável pelo alinhamento das fibras (RAMAKRISHNA et al., 2005).

O sistema de eletrofiação envolve quatro componentes principais, sendo uma fonte de alimentação de alta voltagem, um fiador (agulha metálica), uma bomba de injeção e um coletor metálico. O processo e as características das fibras obtidas dependem de diversos fatores e de suas interações, como os parâmetros da solução (concentração, viscosidade), do processo (tensão, fluxo, distância do alvo coletor) e ambientais (temperatura e umidade) (COSTA et al. 2012; RAMAKRISHNA et al. 2005).

Devido às características dos nanotubos e os efeitos que a eletrofiação podem promover aos mesmos, sugere-se a utilização da técnica como substituição a funcionalização química, comumente utilizada para possibilitar a dispersão e solubilização dos nanotubos para seu uso e aplicação efetivos (BARSAN; GHICA; BRETT, 2015).

Uma das formas de uso e aplicação é, como dito anteriormente, em sensores eletroquímicos. Esses sensores têm sido estudados para a determinação de poluentes ambientais, como metais pesados, pesticidas, toxinas, patógenos e outras moléculas orgânicas, como os fármacos (VILLARREAL, 2017), muitas delas conhecidas atualmente como “poluentes emergentes”. São assim chamadas por se tratarem de um grupo especial, com características peculiares e alto potencial de contaminação, sendo consideradas problemáticas não só na atualidade, mas também com riscos para o futuro. Além disso, não são todas as substâncias que possuem enquadramento na legislação com limites e padrões estabelecidos, não havendo nesses casos obrigatoriedade de realização de monitoramento (MOREIRA; GONÇALVES, 2013; NASCIMENTO, ARAÚJO; ALVAREZ, 2015).

Direta ou indiretamente, estas substâncias acabam tendo como destinação final alguma fonte de recursos hídricos, contribuindo assim para a sua contaminação ou poluição. Tendo isto em vista e o atual cenário em que vivemos, torna-se necessário um monitoramento ambiental mais efetivo. Desta forma, este trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de nanofibras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) por meio da eletrofiação para servir como agente modificante de sensores eletroquímicos a serem desenvolvidos para determinação de substâncias poluidoras do ambiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DAS FIBRAS POLIMÉRICAS

O Ecovio® utilizado consiste na blenda de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e poli (ácido láctico) (PLA), comercializado pela BASF (Figura 1) e os MWCNT's com 90% de pureza são comercializado pela Sigma-Aldrich.

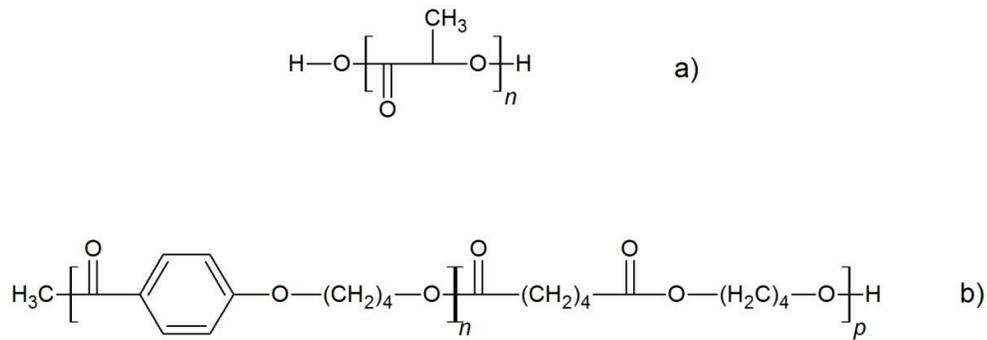


Figura 1. Representação das unidades estruturais dos polímeros a) PLA e b) PBAT.

As fibras poliméricas foram obtidas pelo processo de eletrofiação. Para isso, foi preparada uma solução precursora (15% m/v), do polímero Ecovio® em clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15% (v/v) sob agitação magnética por 01 hora (GOES et al. 2012). Em seguida, adicionou-se 0,60% m/v de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT's). Essa suspensão foi levada ao banho ultrassônico por duas horas e mantida sobre agitação por 24 horas antes do processo de eletrofiação.

Esta mistura foi colocada em uma seringa de vidro de 10 mL, com agulha do tipo Hamilton de diâmetro de 0,7 mm para ser eletrofiada. O fluxo aplicado no controlador de vazão (SP100I Syringe Pump) foi de 1,80 mL h⁻¹, a distância entre a agulha e o alvo coletor foi de 16 cm e a diferença de potencial aplicada na fonte de alta tensão (marca Bertan e modelo 30-R) foi mantida em 18 kV. Foram eletrofiados filmes com e sem a adição de MWCNT's para procedimentos de caracterização. As fibras poliméricas foram produzidas com temperatura média de 25 °C e umidade relativa do ar entre 50% e 60%.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO

2.2.1 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das fibras formadas com e sem a incorporação de MWCNT's foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (equipamentos Tescan® (Vega 3) e Quanta 250), avaliando a estrutura geométrica, bem como a uniformidade das mesmas. Em um suporte contendo fita dupla face foram

afixados os filmes poliméricos e em seguida os mesmos foram metalizados com ouro até a espessura de aproximadamente 5 nm (metalizadores Denton e Baltec).

Para a determinação do diâmetro médio das fibras foi utilizado o software Quantikov Image Analyzer 10.1. Foram medidos 10 diâmetros escolhidos de forma aleatória a partir das imagens de MEV com ampliação de 2000x em cada tratamento. Para verificar se houve variação dos diâmetros entre as fibras com e sem a incorporação de MWCNT's, foi feita a Análise de Variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%. A diferença entre as médias foi avaliada utilizando o teste t de Student bilateral, presumindo variâncias equivalentes a 5% de significância.

Foram realizadas também análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para verificar a disposição das partículas inseridas nas fibras. Estas medidas foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JEM-1400, com voltagem de aceleração de 120 kV sobre as amostras. As amostras contendo os MWCNT's foram eletrofiadas diretamente sobre os "grids" (porta amostra de cobre) por aproximadamente 15 segundos.

2.2.2 Ângulo de contato

Realizou-se também o ensaio de molhabilidade por ângulo de contato sobre os filmes poliméricos com e sem MWCNT's, para identificar possíveis alterações na superfície dos mesmos quanto ao grau de molhabilidade. As amostras foram colocadas sobre um apoio plano e fixo durante as medidas. Uma gota de 10 μ L de água destilada foi depositada sobre as amostras com o auxílio de uma micropipeta apoiada em um suporte vertical. As imagens foram obtidas utilizando uma câmera USB conectada a um computador com o software AmScope 3.7. O ângulo de contato foi medido com o auxílio do software Drop Analysis (STALDER et al., 2006).

2.2.3 Análise Mecânica

As propriedades mecânicas dos filmes poliméricos com e sem MWCNT's foram determinadas de acordo com o método ASTM D882-12 para filmes finos. Foi utilizado

um texturômetro modelo TA HD Plus (Stable Micro Systems) com célula de carga de 5 kg. A distância entre os grampos foi de 1 polegada (25,4 mm) e a razão de tração utilizada nos corpos de prova foi de 1 mm min⁻¹. A partir da curva de tensão versus deformação, obteve-se o módulo de Young e a tensão de estiramento.

2.2.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar a composição e a presença de MWCNT's nas fibras poliméricas, realizou-se a análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas em um Espectrômetro Perkin-Elmer FTIR na região de 400 a 4000 cm⁻¹ (8 varreduras, 8 acumulações e resolução de 1 cm⁻¹).

2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os filmes poliméricos com e sem a incorporação de MWCNT's foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA) para avaliação da estabilidade térmica. Foi utilizado um analisador térmico Perkin Elmer STA 6000 com célula cerâmica, em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹; razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ intervalo de temperatura de 25 a 545°C; cadinho de porcelana e massa de amostra entre 5 e 10 mg.

2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliação das propriedades de degradação, fusão e cristalização os filmes poliméricos com e sem a incorporação de MWCNT's foram submetidos à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A mesma foi realizada em analisador térmico Shimadzu DSC-60 em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹; razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 190°C; cadinho de alumínio e massa de amostra entre 5 e 10 mg.

Após a obtenção das curvas DSC, por meio do software TA-60WS extraiu-se os valores dos pontos de fusão, cristalização e os calores envolvidos nos processos. A porcentagem de cristalinidade foi calculada pela Equação 01 (BANNACH; PERPÉTUO, 2011).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100 \quad (01)$$

Sendo ΔH_m a entalpia de fusão da amostra e ΔH_m^o a entalpia de fusão teórica da amostra 100% cristalina, no caso do PBAT $\Delta H_m^o = 114 \text{ J.g}^{-1}$ (GOES, 2012), e para o PLA $\Delta H_m^o = 93,7 \text{ J.g}^{-1}$ (PEREIRA, 2014).

2.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização da estrutura cristalina dos filmes poliméricos com e sem a incorporação de MWCNT's, submeteu-se os mesmos à técnica de difração de Raios-X. Utilizou-se um difratômetro Bruker®, com difração em ângulo 2θ , variando de 7° a 80° , usando radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, como monocromador de grafite. A porcentagem de cristalinidade foi obtida mediante o cálculo das integrais.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi realizado devido ao Ecovio® apresentar caráter não condutor, o qual prejudicaria o trabalho eletroquímico do sensor a ser construído. Utilizou-se para isso, forno tubular EDG10P-S a 550°C em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, por um período de 5 horas. Para efeito de comparação caracterizou-se também os MWCNT's *in natura* (sem nenhum tratamento), MWCNT's funcionalizados quimicamente e MWCNT's tratados termicamente. A caracterização foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em pastilha de KBr (Brometo de Potássio).

2.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Como eletrodo de trabalho utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo ($0,096 \text{ mm}^2$) modificado com a suspensão do nanomaterial obtido nos tratamentos térmicos, ou seja, três eletrodos de trabalho foram testados: eletrodo de carbono vítreo modificado com suspensão de MWCNT's funcionalizado quimicamente, MWCNT's tratado termicamente e MWCNT's eletrofiado/tratado termicamente.

Para a funcionalização química dos MWCNT's realizou-se tratamento misturando 1,0 g do mesmo com 500 mL de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) sob agitação durante 12 horas (KIM; SIGMUND, 2004; LI et al. 2007). Em seguida, os MWCNT's foram filtrados e lavados continuamente com água destilada até pH neutro, e, posteriormente, secos em um forno de vácuo a 120°C .

As suspensões foram preparadas seguindo a metodologia proposta por Pauliukaite et al., (2010), onde previamente preparou-se a solução de quitosana (0,80% m/m) em ácido acético (0,50% v/v) e posteriormente adicionou-se 1 mg dos MWCNT's formando a suspensão a ser utilizada (1% m/v). Com o auxílio de uma micropipeta, foi adicionado $5 \mu\text{L}$ da suspensão sobre o eletrodo de carbono vítreo e deixado secar ao ambiente.

O eletrodo de referência utilizado foi o $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e como eletrodo auxiliar foi utilizada uma placa de platina ($0,24 \text{ mm}^2$). A célula eletroquímica utilizada é convencional de compartimento único com orifícios para encaixe dos eletrodos.

As análises para avaliar a resposta dos eletrodos foram realizadas por voltametria cíclica, obtidas a partir do potenciostato Autolab PGSTAT 101 (Metrohm Autolab, The Netherlands) conectado a um microcomputador com o software Autolab Nova 2.0. Os testes foram realizados em uma solução de fosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) contendo o fármaco metronidazol (MTZ). A solução estoque do fármaco metronidazol (grau HPLC da Sigma-Aldrich) foi preparada na concentração de $1,016 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em 25% de etanol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações das membranas foram realizadas para avaliar possíveis interações entre o polímero e os MWCNT's, que acarretariam mudanças nos MWCNT's após a eletrofição. As técnicas usadas foram: Microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, análise mecânica, ângulo de contato, infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e difração de Raios-X.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO

3.1.1 Caracterização morfológica

A morfologia das fibras formadas com e sem a incorporação dos MWCNT's obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ser observada na Figura 2.

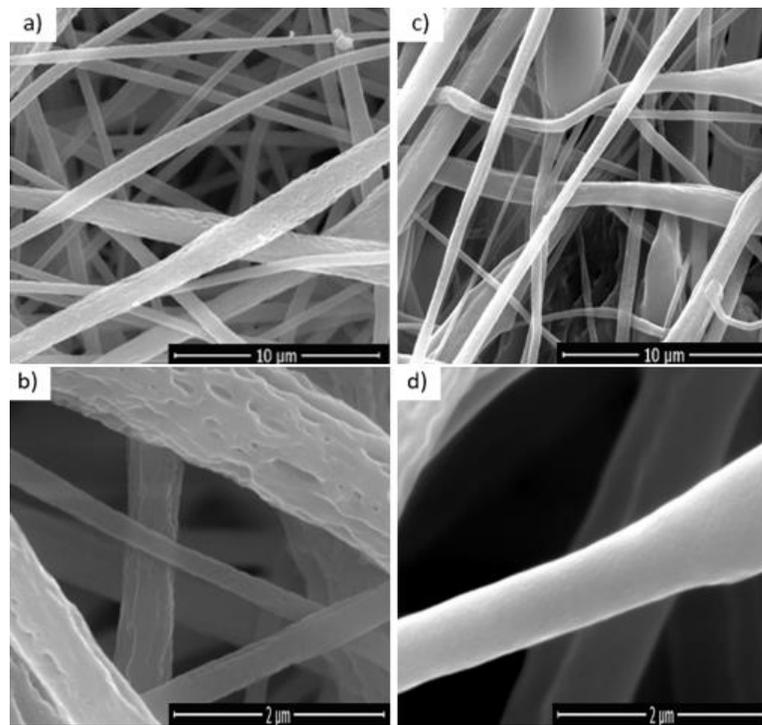


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura para filmes de Ecovio® sem (a e b) e com MWCNT's (c e d) em diferentes ampliações nas escalas de 10 μm (a e c) e 2 μm (b e d).

As imagens mostram a presença de irregularidades (beads) no filme contendo MWCNT's, bem como diminuição da rugosidade nas mesmas. Isto se deve, possivelmente, ao aumento da viscosidade da solução polimérica promovida pela adição dos MWCNT's, uma vez que o aumento da viscosidade proporciona um maior emaranhamento entre as cadeias poliméricas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2015). Além disso, o aumento na viscosidade promove aumento da tensão superficial que pode influenciar a formação de beads se a tensão aplicada não for suficiente (RODRIGUES et al., 2016).

Analisando as microscopias, foi possível avaliar também os diâmetros das fibras, obtendo um valor médio de $2,24 \pm 0,39 \mu\text{m}$ para a fibra de Ecovio® e $2,23 \pm 1,19 \mu\text{m}$ para a fibra com MWCNT's. Comprovou-se pela ANOVA ($F = 0,0011$ e F crítico = $4,4139$) e pelo teste t ($t = 0,033 < t$ crítico = $2,10$) que não houve variação nem diferença significativa entre os mesmos. Assim, a adição de nanotubos à solução não alterou o diâmetro das fibras formadas, apesar de aumentar a viscosidade da solução, que promoveria o aumento do diâmetro, os MWCNT's propiciam um aumento da condutividade, o que promoveu um maior estiramento das fibras, assim, possivelmente um efeito anulou o outro (RODRIGUES et al., 2016).

Para avaliar se os MWCNT's se encontram no interior das fibras realizaram-se medidas de MET (Figura 3).

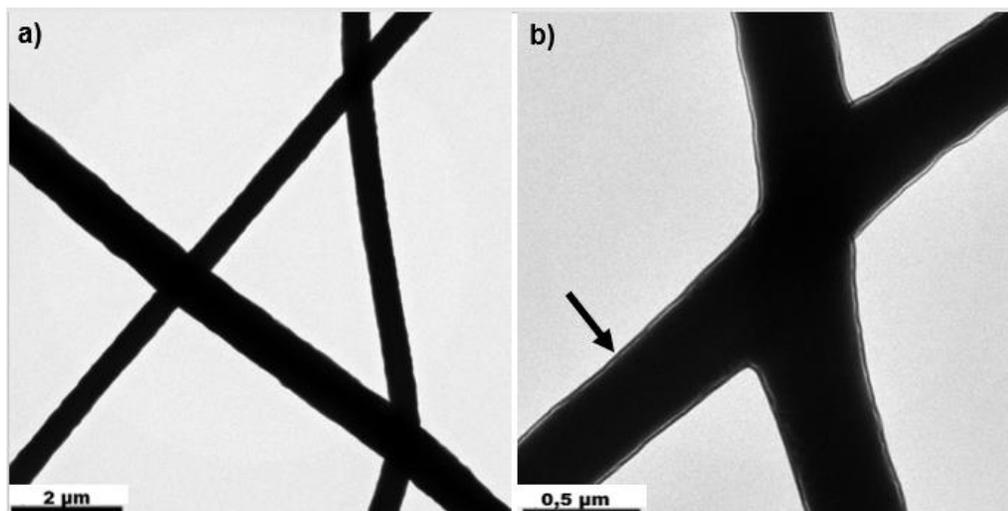


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Transmissão para filmes de Ecovio® com MWCNT's nas ampliações de (a) 5000x e (b) 25000x.

Na Figura 3 (a), pode-se afirmar que a presença dos MWCNT's ocorreu em toda extensão das fibras formadas de forma homogênea, além disso, a Figura 3 (b) mostra que os mesmos encontram-se no interior das fibras.

3.1.2 Ângulo de contato

Essa análise mostra o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da membrana. De acordo com a literatura, considera-se hidrofílica a superfície na qual o ângulo de contato medido compreenda o intervalo de $0^\circ < \theta < 90^\circ$ e hidrofóbica o intervalo de $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (DRELICH et al, 2011; SATO, 2015). Desse modo, as medidas realizadas nos filmes de Ecovio® com e sem adição de MWCNT's (Figura 4), resultaram em ângulos de contato médios de $128,77 \pm 2,28^\circ$ e $125,44 \pm 3,99^\circ$, respectivamente.

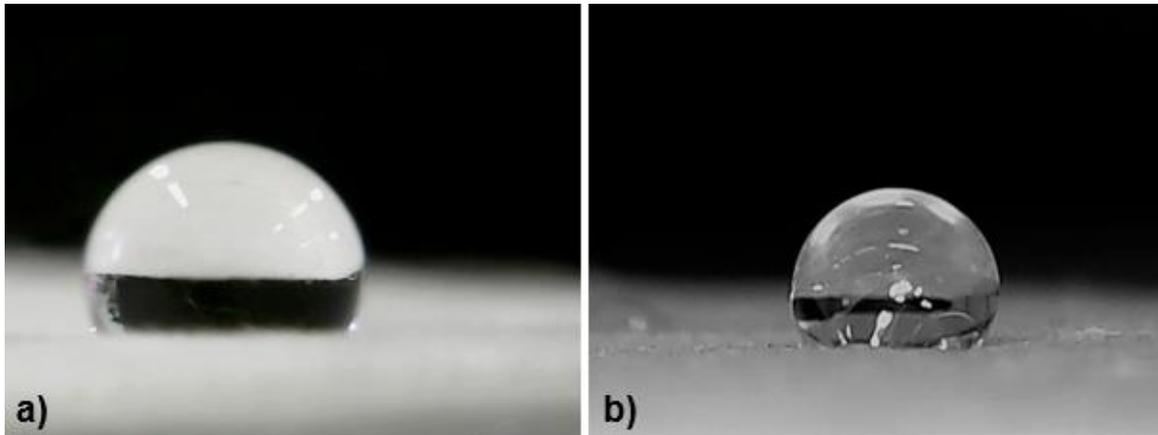


Figura 4. Ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada (10 μ L) e a superfície dos filmes poliméricos (a) sem e (b) com MWCNT's.

Usando a ANOVA ($F= 1,68$ e F crítico= $5,99$) e o teste t ($t= 1,30 < t$ crítico= $2,45$ – intervalo de confiança de 95%) foi possível dizer que não houve diferença significativa entre os filmes estudados, indicando que a adição de MWCNT's não alterou o caráter hidrofóbico dos mesmos, corroborando com as medidas de MET, que mostra que os MWCNT's encontram-se no interior da fibra.

3.1.3 Análise Mecânica

Para avaliar o filme quanto a sua resistência mecânica, na presença e ausência de MWCNT's, foram realizadas medidas de tensão aplicada pela deformação sofrida pelo filme (Figura 5).

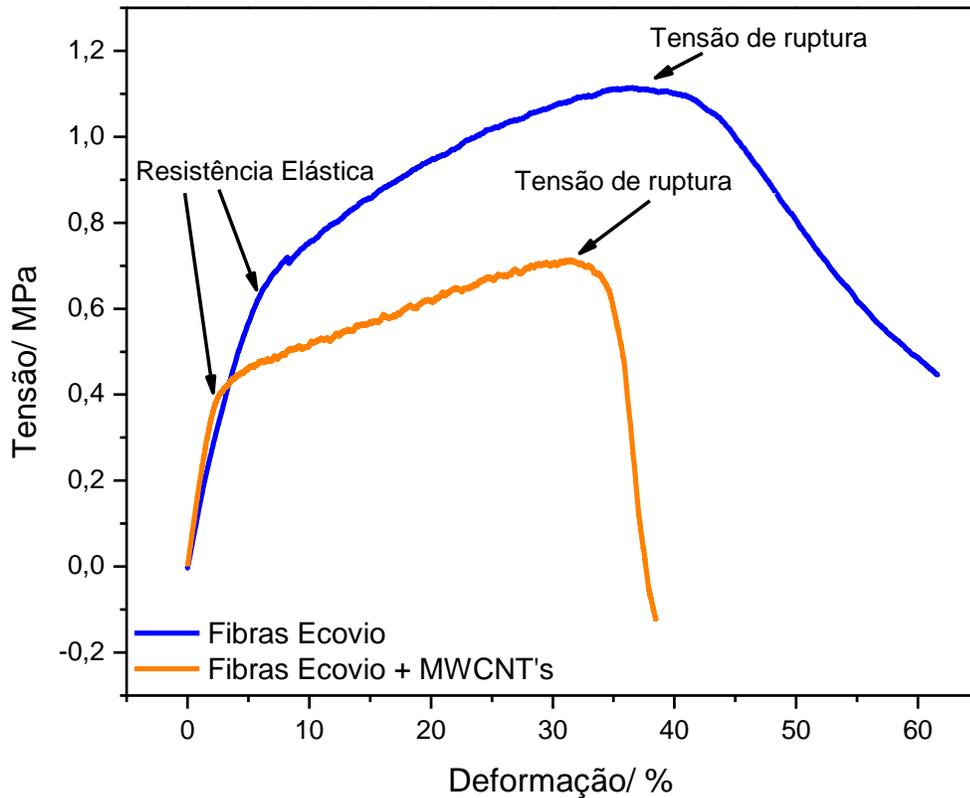


Figura 5. Curvas do comportamento de tensão *versus* deformação das fibras de Ecovio® com e sem MWCNT's. Célula de carga: 5 kg; distância entre os grampos: 1 polegada (25,4 mm) e a razão de tração: 1 mm/min.

Como pode ser observado, o filme eletrofiado apenas com Ecovio® apresentou melhor desempenho quanto às propriedades mecânicas do que o filme com incorporação dos MWCNT's. Os valores de módulo de elasticidade, limite de resistência e tensão de ruptura, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Módulo de elasticidade, limite de resistência elástica e tensão de ruptura das fibras de Ecovio eletrofiadas com e sem MWCNT's.

Amostras	Módulo de Elasticidade - E (Pa)	Limite de Resistência Elástica (MPa)	Tensão de Ruptura - σ (MPa)
Fibras de Ecovio®	$1,47 \times 10^5$	0,6105	1,1146
Fibras de Ecovio® + MWCNT's não func.	$2,01 \times 10^5$	0,3764	0,7131

A diminuição da resistência e tensão de ruptura dos filmes na presença de MWCNT's pode ter ocorrido devido à interação entre os MWCNT's e o polímero, com o aumento da cristalinidade do filme, acarretando em maior fragilidade dos mesmos.

3.1.4 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para verificar possíveis alterações nos grupamentos, realizaram-se espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes com e sem MWCNT's (Figura 6).

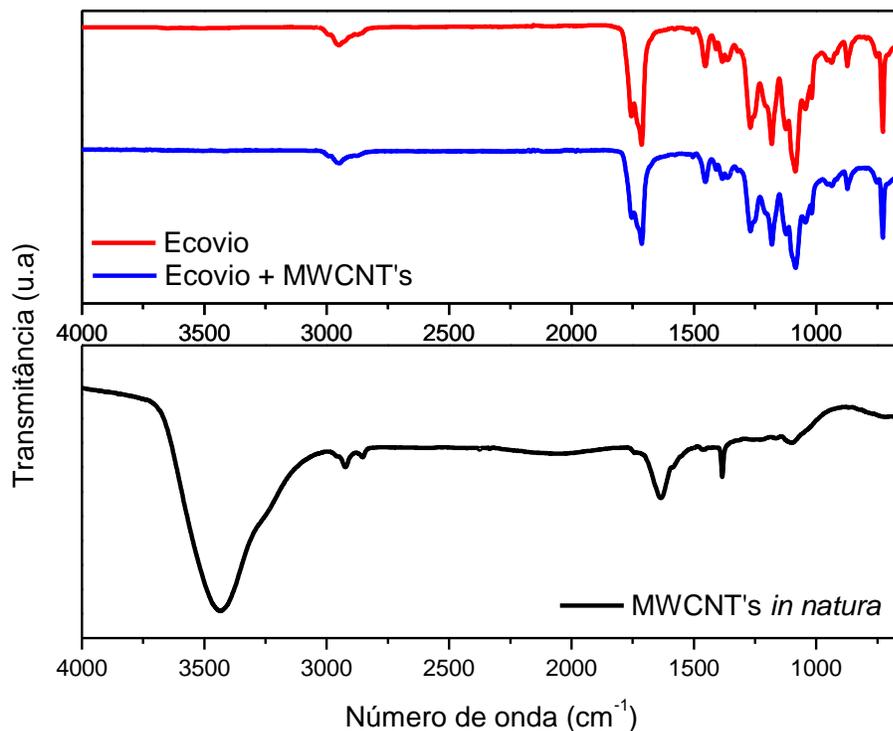


Figura 6. (a) Espectros vibracionais (FTIR (ATR)) das fibras de Ecovio® com (—) e sem (—) MWCNT's após eletrofição. (b) Espectro vibracional do MWCNT's *in natura*.

Na Figura 6 (a), não foi possível notar diferença entre os espectros, sendo observado apenas bandas referentes às estruturas dos polímeros PLA e PBAT. Para o espectro do MWCNT *in natura* (Figura 6 (b)), foi possível observar as bandas características de materiais carbonáceos. Entretanto, as bandas das regiões de 1640 cm^{-1} e 3446 cm^{-1} presentes no espectro da Figura 6(b) referente aos MWCNT's desaparecem após a formação das fibras com Ecovio®, indicando que os MWCNT's encontram-se no interior das fibras.

A Tabela 2 mostra as bandas obtidas neste trabalho para as fibras com e sem MWCNT's e ainda para o MWCNT's não funcionalizado, assim como o tipo de vibração que ocorrem, além de valores obtidos por outros autores.

Tabela 2. Bandas no infravermelho das fibras eletrofiadas com e sem MWCNT's e do MWCNT *in natura*.

	Número de onda (cm^{-1}) Amostras	Número de onda (cm^{-1}) Literatura	Vibração	Referência
Fibras de Ecovio e Fibras de Ecovio + MWCNT's	729	731	Angular do grupo CH no plano	Im et al. (2015)
	1087	1083	Estiramento C-O-C	Weng et al. (2013)
	1183	1186		
	1266	1271	Estiramento da C-O	Weng et al. (2013)
	1457	1457	Angular CH_3 (assimétrico)	Weng et al. (2013)
	1713	1710 - 1740	Estiramento da ligação éster	Im et al. (2015)
	2952	2957	Estiramento de grupo CH	Weng et al. (2013)
MWCNT's <i>in natura</i>	1388	1395	Angular CH	Weng et al. (2013)
	1640	1650; 1633	Deformações dos grupos carboxílicos (-COOH); Presença de um grupo carbonila C=O	Moraes (2010); Abo-Hamad (2017)
	2926	2800 - 3000	Estiramento de grupos CH	Al Itry (2012)
	3446	3200 - 3600	Estiramentos de grupos O-H	Al Itry (2012)

Além das bandas não apresentarem características diferentes após a inserção dos MWCNT's, ainda pode-se observar que os valores foram semelhantes aos obtidos na literatura. Dessa forma, esses resultados corroboram com as análises de ângulo de contato e MET, as quais indicam que os MWCNT's encontram-se no interior das fibras.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (Figura 7) foi realizada com o objetivo de acompanhar a estabilidade térmica dos filmes com e sem a incorporação de MWCNT's.

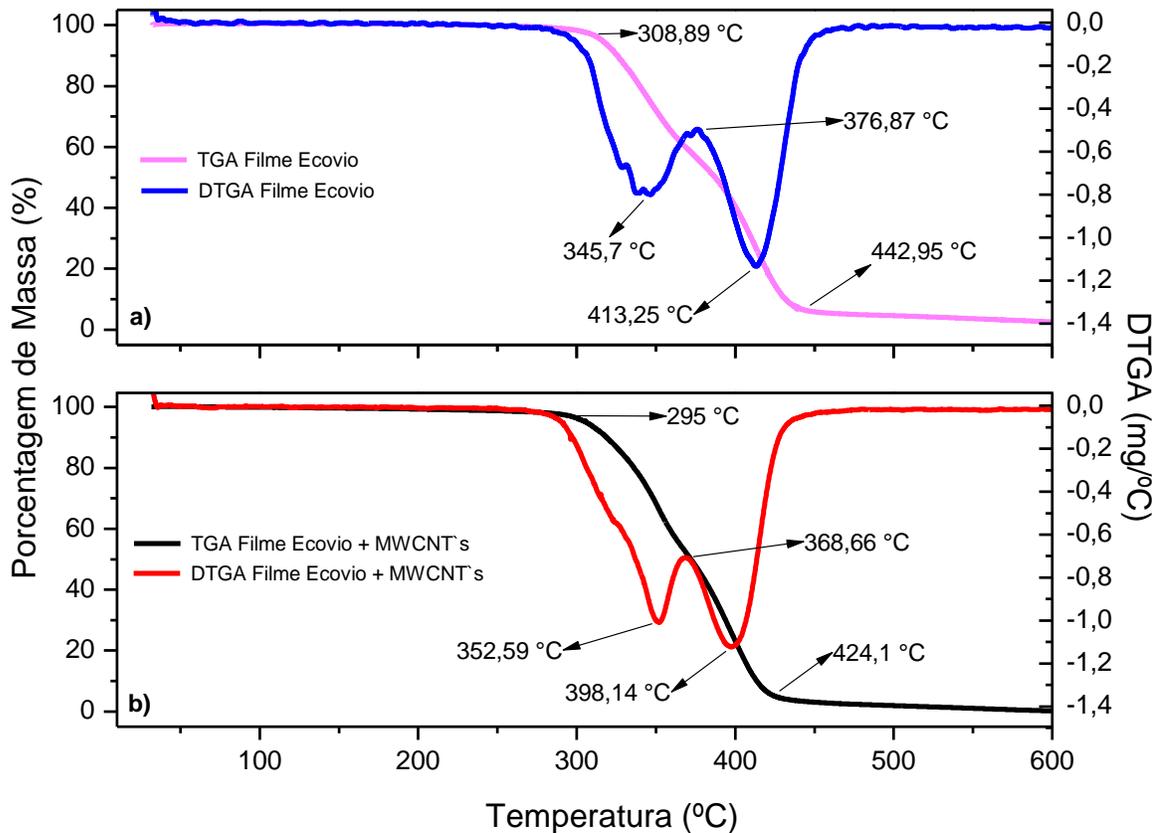


Figura 7. Curva termogravimétrica (TGA) e derivada da curva de decomposição (DTGA) do filme polimérico sem (a) e com (b) a incorporação de MWCNT's.

As curvas de TGA e DTGA mostram a ocorrência de dois eventos térmicos principais, sendo o primeiro correspondente a degradação do PLA em 345,7°C (MINA et al., 2013) e o segundo a degradação do PBAT em 413,25°C (MUTHURAJ, 2015). No filme contendo MWCNT's, a degradação térmica ocorreu em temperaturas inferiores

quando comparada ao filme de Ecovio®. Isto pode ser afirmado devido à diminuição de 13,89°C e 8,21°C nas temperaturas de início da degradação no primeiro e segundo evento térmico, respectivamente. Além disso, pode-se notar alterações no perfil de degradação referente ao primeiro evento térmico e aumento na temperatura de degradação em relação ao filme de Ecovio®, indicando interação entre os MWCNT's e o polímero PLA. Entretanto, a diminuição na temperatura de degradação do polímero PBAT sugere uma possível interação com este polímero, indicando porém, este ser menos estável que o PLA.

Quanto à perda de massa, o filme de Ecovio® teve 93,4% da amostra degradada à temperatura inferior a 442,95°C, e o filme com MWCNT's teve 94,8% da amostra degradada à temperatura inferior a 424,1°C. Entretanto, observa-se que ocorre aproximadamente a mesma perda de massa, porém em temperatura inferior para o polímero com os MWCNT's. Isto pode ter ocorrido, por interações entre os MWCNT's e os polímeros, ou ainda devido os MWCNT's encontrarem-se entre as cadeias poliméricas, não permitindo a aproximação entre elas.

3.1.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A fim de determinar as temperaturas de fusão e cristalização dos filmes poliméricos e complementar os resultados já obtidos quanto a influência da incorporação dos MWCNT's, obteve-se as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), como pode ser visto na Figura 8.

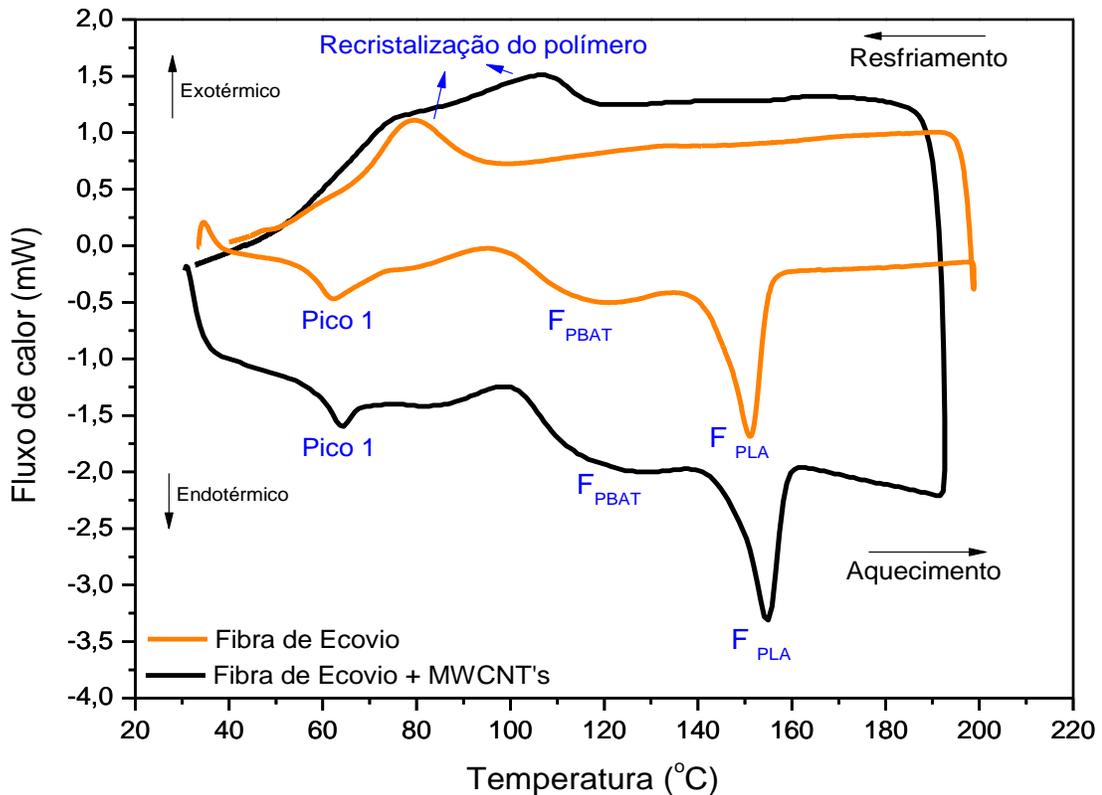


Figura 8. Termogramas referentes às fibras poliméricas de Ecovio® com e sem MWCNT's.

As temperaturas dos pontos de fusão, cristalização, os calores envolvidos nos processos e o grau de cristalinidade referente aos processos de fusão são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Pontos de fusão, cristalização, calores envolvidos e percentual de cristalinidade.

Amostra	Pico 1		FPBAT			FPLA			Recristalização do Polímero	
	Tg/T _m (°C)	Calor (mW mg ⁻¹)	T _m (°C)	Calor (J g ⁻¹)	X _c (%)	T _m (°C)	Calor (J g ⁻¹)	X _c (%)	T _c (°C)	Calor (J g ⁻¹)
Fibra de Ecovio®	62,23	0,04	120,87	4,31	3,78	151,13	9,85	10,59	79,55	-5,84
Fibra de Ecovio® + MWCNT's	64,46	0,05	129,23	8,1	7,11	154,95	9,01	9,69	105,82	-3,59

Tg: Temperatura de transição vítrea; T_m: Temperatura de fusão; T_c: Temperatura de cristalização; X_c: Grau de cristalinidade.

Os picos correspondentes às temperaturas de 62,23°C e 64,46°C podem ser referentes ao processo de fusão do polímero PBAT como também, ao processo de transição vítrea do polímero PLA. Segundo Arruda et al (2015), a fusão do PBAT que ocorre em torno de 60°C é referente a fração de butileno adipato (BA) presente na amostra. No entanto, Silva, Oliveira e Araújo (2014), Pereira e Morales (2014) observaram a ocorrência de transição vítrea do PLA nesta mesma região. Ademais, após a adição de MWCNT's pôde ser observado um aumento de 2,23°C, indicando a passagem para um estado mais rígido e cristalino dessa fibra em relação à outra.

Os picos obtidos nas temperaturas de 120,87°C e 129,23°C correspondem a fusão do polímero PBAT (IM, 2015) e os obtidos nas temperaturas de 151,13°C e 154,95°C correspondem a fusão do polímero PLA (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). Assim, nota-se que a adição de MWCNT's provocou aumento nas temperaturas de fusão de ambos os polímeros indicando interação dos MWCNT's com os mesmos.

Além disso, o aumento do grau de cristalinidade referente à fusão do PBAT sugere uma maior rigidez desse polímero e conseqüentemente maior fragilidade. Estes resultados mostram ainda a possibilidade de os MWCNT's interagirem mais facilmente com o PLA, corroborando com os resultados obtidos na TGA, que indicam o aumento da temperatura de degradação deste polímero.

Pode-se observar ainda que após o resfriamento houve a formação de um pico de recristalização do polímero para as fibras de Ecovio® semelhante ao obtido por Weng et al. (2013), que constataram uma temperatura de cristalização para a blenda PLA/PBAT de 78°C durante o processo de resfriamento. Entretanto, para as fibras contendo MWCNT's ocorreu mudança nessa temperatura indicando a possível interação entre os polímeros e os MWCNT's.

3.1.7 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X da Figura 9 apresentaram características de estrutura amorfa tanto para o filme de Ecovio® puro, quanto para o filme com adição de MWCNT's. A estrutura amorfa do Ecovio® já era prevista, devido a sua composição ser

proveniente da mistura dos polímeros PLA e PBAT (MINA et al., 2013; PALSIKOWSKI, 2015).

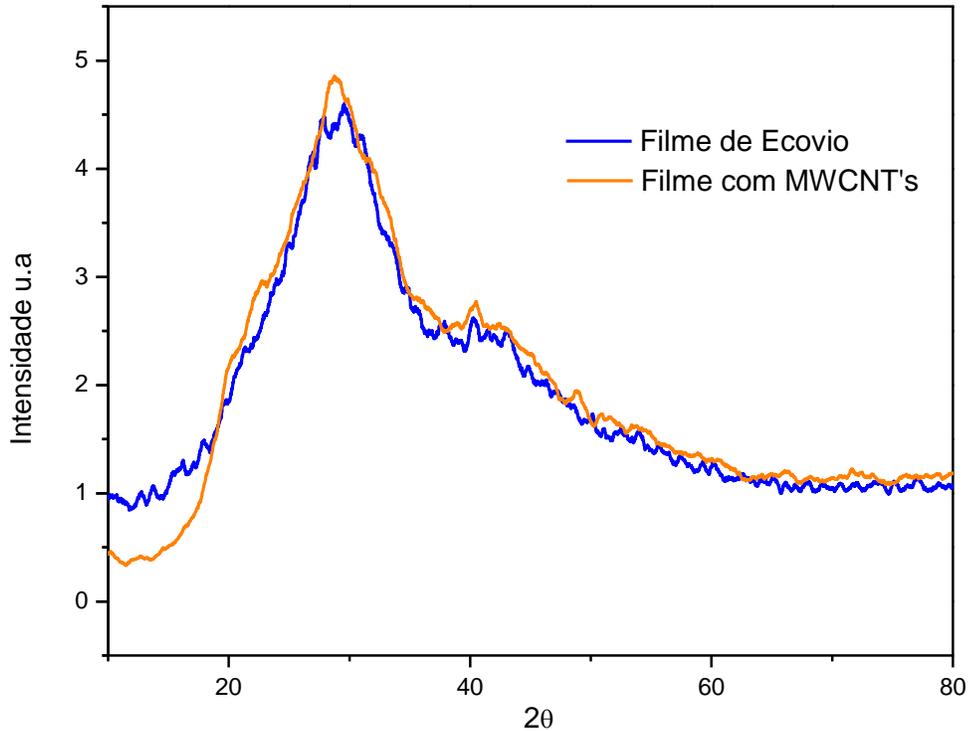


Figura 9. Difratogramas de Raios-X para a blenda polimérica Ecovio® com e sem MWCNT's, obtidos na faixa de valores de 2θ entre 10° e 80° , com incremento de $0,01^\circ$.

Nota-se que assim como esperado, no filme contendo MWCNT's ocorreu uma alteração no formato da banda em 28° . Esta alteração vai de encontro com os dados apresentados no DSC, TGA e análise mecânica, indicando alteração na cristalinidade do material.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Para construção do sensor eletroquímico é necessário que o material usado para a modificação da superfície do eletrodo seja condutor. Desta forma, após a obtenção e caracterização das membranas, as mesmas foram submetidas a tratamento térmico (550°C) para calcinar os polímeros que não são condutores, restando apenas os

nanotubos. Após a queima, foram realizadas análises para avaliar possíveis alterações no material.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após o tratamento, inicialmente o material obtido foi caracterizado quanto a sua morfologia usado a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como pode ser visto na Figura 10.

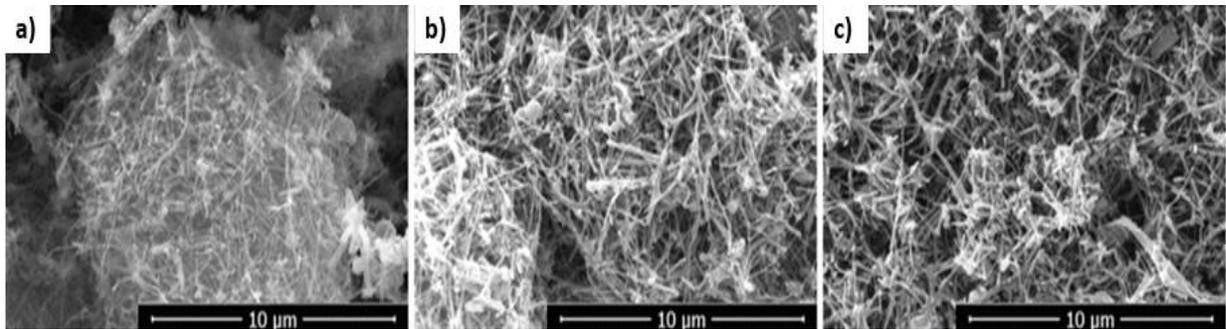


Figura 10. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de MWCNT's *in natura* (a), *in natura* e tratado termicamente a 550 °C (b) e MWCNT's eletrofiados e tratados termicamente a 550 °C (c) nas ampliações de 10000x.

Observando as imagens nota-se maior aglomeração dos MWCNT's quando estes se encontram sem tratamento (*in natura*). Após o tratamento térmico, tanto da amostra eletrofiada como para a *in natura*, pode ser observado um maior espaçamento entre os mesmos. Além disso, realizou-se a medida dos diâmetros dos MWCNT's para cada amostra com posterior análise de variância ANOVA, sendo que entre as amostras de MWCNT's *in natura* ($\bar{\varnothing}$ médio= $0,24 \pm 0,03 \mu\text{m}$) e *in natura* tratada termicamente ($\bar{\varnothing}$ médio= $0,27 \pm 0,06 \mu\text{m}$) não houve diferença significativa ($F=1,87 < F \text{ crítico}= 4,35$), entretanto, notou-se diferença significativa entre os MWCNT's *in natura* tratados termicamente e MWCNT's eletrofiados tratados termicamente ($\bar{\varnothing}$ médio= $0,21 \pm 0,06 \mu\text{m}$). Dessa forma, pode-se dizer que possivelmente a eletrofição promoveu alterações na estrutura dos MWCNT's, aumento a área superficial, podendo assim influenciar as propriedades eletroquímicas desse material.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar possíveis mudanças na estrutura do material após o tratamento térmico, realizaram-se análises de FTIR do material eletrofiado, comparando com os MWCNT's funcionalizados, que é a forma convencional de utilização destes (Figura 11).

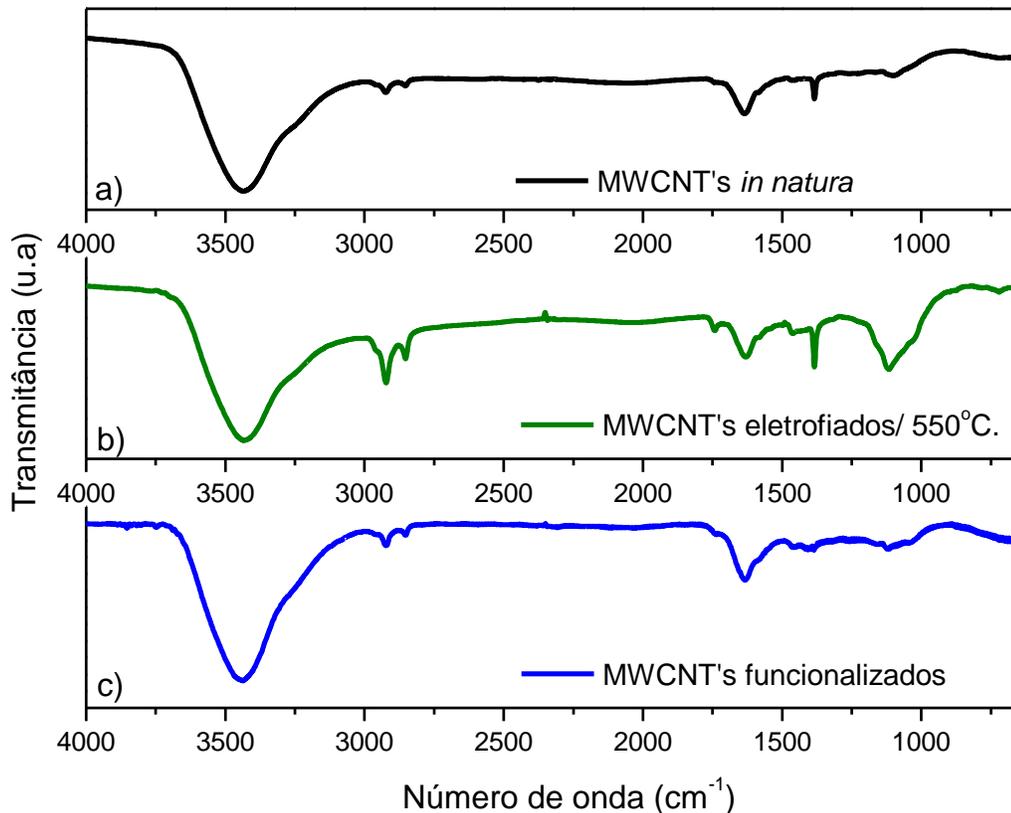


Figura 11. Espectros vibracionais de MWCNT's (a) *in natura* (b) *in natura*, eletrofiados e tratados termicamente e (c) funcionalizados quimicamente.

Observando os espectros vibracionais, nota-se a presença de bandas na região de 1100 cm^{-1} , referente ao grupo C-O, para os MWCNT's funcionalizados (Figura 11c) e MWCNT's eletrofiados (Figura 11b). A presença desta banda para os MWCNT's eletrofiados indica que não houve eliminação completa do polímero, mesmo após a calcinação das fibras. Desta forma, pode ocorrer uma compatibilização entre os polímeros e os MWCNT's, promovendo maior reatividade ao material obtido. Já as bandas da região de aproximadamente $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, que representam o estiramento do grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, apesar da diferença de intensidade observada entre as mesmas

nas amostras, trata-se de uma banda característica dos MWCNT's (GOYANES et al., 2007; MORAES, 2010).

3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

A resposta eletroquímica do sensor preparado com os MWCNT's eletrofiados e tratados termicamente foi avaliada para o fármaco metronidazol, comparando o mesmo com os MWCNT's funcionalizados com tratamento convencional $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, e com o sensor obtido com os MWCNT's tratados termicamente (mesma temperatura e tempo usados para o eletrofiado), como pode ser visto na Figura 12. Todas as suspensões foram preparadas em quitosana, que apresenta boa homogeneidade e aderência no carbono vítreo.

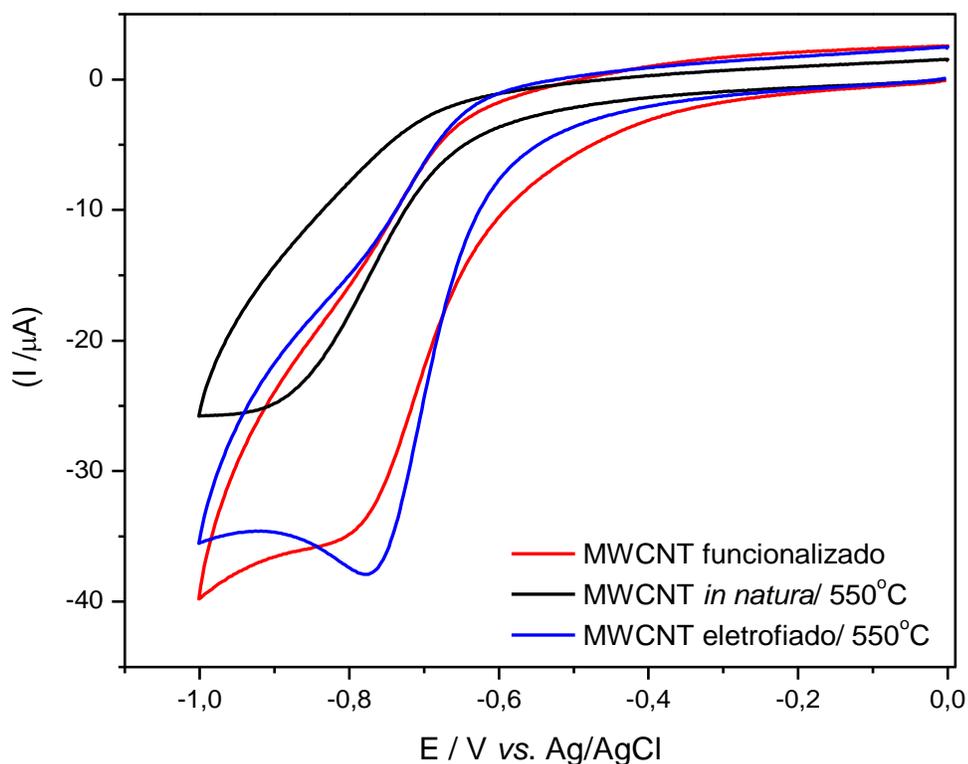


Figura 12. Voltamogramas cíclicos para eletrodo de carbono vítreo modificado com amostras de (—) MWCNT's funcionalizado (—) MWCNT's *in natura* tratados termicamente (550°C) e (—) MWCNT's eletrofiados e tratados termicamente (550°C); em meio de tampão Na_2HPO_4 , pH 7,0 para a concentração final de $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ de MTZ.

Os resultados obtidos mostram que o sensor modificado com suspensão de MWCNT's eletrofiados obteve pico mais definido e de maior intensidade ($I_p = 37,9 \mu A$) quando comparado com os sensores modificados com suspensão de MWCNT's funcionalizados ($I_p = 35 \mu A$), mostrando aumento de aproximadamente 8%. Além disso, quando comparado com a suspensão de MWCNT's tratados termicamente ($I_p = 24,8 \mu A$), a corrente de pico aumentou em aproximadamente 35%, mostrando que apenas o tratamento térmico não promoveu melhora na resposta eletroquímica.

Pode-se observar também diminuição no potencial de redução do MTZ de -0,801 V para -0,771 V do eletrofiado em relação ao funcionalizado.

Assim, esses resultados indicam que a formação das fibras pode favorecer a dispersão e melhorar o alinhamento dos MWCNT's, aumentando a área superficial e facilitando o transporte eletrônico, conseqüentemente melhorando resposta eletroquímica. Entretanto, a grande vantagem dessa metodologia em relação à forma tradicional de tratamento dos MWCNT's é ser menos onerosa e apresentar menor perda de MWCNT's durante o processo.

4 CONCLUSÃO

Empregando a técnica de eletrofiação foi possível a obtenção de microfilmes poliméricos contendo MWCNT's. A caracterização realizada mostrou que os MWCNT's foram incorporados ao filme e que houve possível interação entre os polímeros e os MWCNT's.

Para construção do sensor foi necessário promover tratamento térmico das fibras poliméricas e com as análises realizadas para caracterização dos materiais, notou-se a ocorrência de possíveis alterações na conformação química dos MWCNT's após a eletrofiação.

A resposta eletroquímica do sensor obtido por eletrofiação mostrou-se promissora para a determinação de metronidazol em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

ABO-HAMAD, A. et al. Functionalization of carbon nanotubes using eutectic mixtures: A promising route for enhanced aqueous dispersibility and electrochemical activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 326–339, 2017.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

ARRUDA, L. C. et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 43, p. 27–37, 2015.

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L. Educação. **Quim. Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.

BARSAN, M. M.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review. **Analytica Chimica Acta**, 2015.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas Electrospinning of Polymers in Solution. Part II: Applications and Perspectives. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012.

DRELICH, J. et al. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**. n. 7, p. 9804-9828, 2011.

GOES, A. M. et al. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 34–41, 2012

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

IM, J. N. et al. Degradation of Poly (lactic acid) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) **Blends in Compost**. v. 52, n. 5, p. 338–343, 2015.

KIM, B.; SIGMUND, W. M. Functionalized Multiwall Carbon Nanotube / Gold Nanoparticle Composites. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8239–8242, 2004.

- LI, J. et al. Preparation of multi-walled carbon nanotubes grafted with synthetic poly(L-lysine) through surface-initiated ring-opening polymerization. **Polymer**, v. 48, p. 4352–4360, 2007.
- LUO, X. et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. **Electroanalysis**, v. 18, n. 4, p. 319–326, 2006.
- MADURAVEERAN, G.; JIN, W. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 13, p. 10–23, 2017.
- MINA, F. et al. Characterization of Biodegradable Nanocomposites with Poly (Lactic Acid) and Multi-Walled Carbon Nanotubes. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 3, n. 1, p. 74–79, 2013.
- MORAES, F. C. de. **Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. 2010, 144 f. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-química) p. 1–115, 2010. Pós-Graduação Química. Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S. Contaminantes emergentes. **RQI – Revista de Química Industrial**, ano 81, n.738, p. 4-13, 2013.
- MUTHURAJ, R. **Biodegradable Polymer Blends and Their Biocomposites: Compatibilization and Performance Evaluation**. 2015, 377 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Engineering). University of Guelph, 2015.
- NASCIMENTO, L. X.; ARAÚJO, R. T.; ALVAREZ, L. D. G. Contaminantes Orgânicos Emergentes: Impactos y Soluciones para la Salud Humana y el Medio Ambiente. **ECyT**, v. 17, n. 24, p. 28–34, 2015.
- PALSIKOWSKI, P. A. **Estudo do comportamento da biodegradação em solo de blendas compatibilizadas de pla/pbat e seus efeitos genotóxicos e mutagênicos**. 2015.154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual De Campinas, 2015.
- PAULIUKAITE, R. et al. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6239–6247, 2010.
- PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.
- RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM, T., MA, Z. **An Introduction to Electrospinning And Nanofibers** [s.l: s.n.]. WORLD SCIENTIFIC, 2005.

RODRIGUES, B. V. M. et al. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. **Materials Science and Engineering C**, v. 59, p. 782–791, 2016.

SATO, T. P. **Obtenção e caracterização de nanofibras eletrofiadas via solução de quitosana com e sem inclusão de hidroxiapatita**. 2015, 89 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) Pós-Graduação em Odontologia Restauradora. Universidade Estadual Paulista, 2015.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V. DE; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT / PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 112–117, 2014.

STALDER, A.F. et al. "A Snake-Based Approach to Accurate Determination of Both Contact Points and Contact Angles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 286, no. 1-3, pp. 92-103, September 2006.

VILLARREAL, C. C. et al. Carbon allotropes as sensors for environmental monitoring. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 3, n. 1, p. 106–113, 2017.

WENG, Y. X. et al. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013.

ARTIGO II

APLICAÇÃO DE SENSOR ELETROQUÍMICO DESENVOLVIDO POR ELETROFIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

RESUMO

Este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para determinação de 2,4,6 Triclorofenol (2,4,6 TCF) em água, usando o sensor eletroquímico de nanotubos de carbono eletrofiados e a voltametria de onda quadrada. O eletrólito suporte utilizado foi Tampão BR pH 7,0, e a otimização dos parâmetros da técnica, definiu como melhor resposta a frequência de 150 Hz, amplitude 50 mV e incremento 7 mV. Com os parâmetros definidos, construiu-se a curva analítica, em duplicata, no intervalo de $1,0 \times 10^{-6}$ a $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtendo boa linearidade na faixa de concentração avaliada, e a equação da reta dada por $I_p = 3,19 \times 10^{-8} + 0,096 [2,4,6 \text{ TCF}]$ e um coeficiente de correlação de Pearson $r = 0,994$. O limite de quantificação obtido para o 2,4,6-TCF foi de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (0,197 mg L⁻¹) e o limite de detecção foi de $1,09 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (0,21 mg L⁻¹). Foram realizados também os testes intra e entre dias, com o intuito de se avaliar a estabilidade do eletrodo. Os resultados indicaram que o teste intra dia apresentou boa repetibilidade entre as medidas, obtendo-se um coeficiente de variação de 2,80% e que para as medidas realizadas entre dias, houve diminuição na resposta. Para o teste de recuperação, os resultados obtidos indicaram que é possível alcançar boa porcentagem de recuperação, sendo superior a 80%. O sensor desenvolvido apresentou-se promissor para a determinação do composto em amostra de água.

Palavras-chave: eletrodos; eletroquímica; voltametria; 2,4,6-Triclorofenol.

ABSTRACT

This work aims to development of an electroanalytical methodology for the determination of 2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6 TCP) in water using the electrochemical sensor of electrospun carbon nanotubes and square wave voltammetry. The electrolyte support used was buffer BR pH 7,0, and the optimization of the parameters of the technique defined the best response to the frequency of 150 Hz, amplitude 50 mV and increment 7 mV. With the parameters defined, the analytical curve was constructed in duplicate in the range of $1,00 \times 10^{-6}$ to $3,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtaining good linearity in the evaluated concentration range, and the equation of the line given by $I_p = 3,19 \times 10^{-8} + 0,096 [2,4,6 \text{ TCP}]$ and a correlation coefficient of Pearson $r = 0,994$. The quantification limit for 2,4,6 TCP was $1,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (0,197 mg L⁻¹) and the detection limit was $1,09 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (0, 21 mg L⁻¹). Intra and inter-days tests were also performed in order to evaluate the stability of the electrode. The results indicated that the intra-day test showed good repeatability between the measurements, obtaining a coefficient of variation of 2,80% and that for the measurements performed between days, there was a decrease in the response. For the recovery test, the obtained results indicated that it is possible to achieve a good percentage of recovery, being higher than 80%. The developed sensor was promising for the determination of the compound in a water sample.

Keywords: electrodes; electrochemical; voltammetry; 2,4,6-Trichlorophenol.

1 INTRODUÇÃO

Clorofenóis são substâncias orgânicas onde um ou mais átomos de hidrogênio do fenol (1-hidroxibenzeno) são substituídos por um ou mais átomos de cloro. São obtidos em larga escala industrial e comercial devido à vasta possibilidade de uso e aplicação, dentre elas a síntese e formulação de agrotóxicos, processamento de madeira e branqueamento de papel com cloro. No entanto, além desses usos e aplicações serem fonte de contaminação ambiental por clorofenóis, a utilização de cloro no processo de desinfecção de água para consumo humano em Estações de Tratamento de Água (ETA) também é considerada fonte de contaminação, uma vez que durante o processo ocorre a formação de subprodutos como o 2-Clorofenol, 2,4-Diclorofenol e 2,4,6-Triclorofenol (SARTORI, 2007; RAMOS-RAMÍREZ, 2015).

O uso de cloro no tratamento da água tem como objetivo principal a desinfecção e/ou oxidação de compostos indesejáveis presentes na água e seu uso é justificado pela elevada eficiência na inativação de bactérias e vírus, baixo custo, manuseio relativamente simples e grande disponibilidade no mercado (MEYER, 1994; BRASIL, 2006).

Assim, a população pode estar sujeita a contaminação por clorofenóis através da ingestão de água para consumo humano o que pode acarretar em problemas de saúde devido ao potencial tóxico e carcinogênico dessa substância. Por ser um dos principais subprodutos da cloração da água (TAI; JIANG, 2005) existe uma preocupação crescente com relação ao 2,4,6-Triclorofenol (2,4,6 TCF) e por conta disso, encontra-se entre as substâncias listadas pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) e Comissão Européia (EC) como poluentes prioritários e perigosos (DÍAZ-DÍAZ et al., 2009; RAMOS-RAMÍREZ, 2015).

Neste sentido, buscar pelo desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de identificar e quantificar clorofenóis em níveis de concentração permitido para se considerar a água de consumo humano com potabilidade, de acordo a norma vigente, é de grande importância (SARTORI, 2007).

No Brasil, a Resolução CONAMA N° 357 de 18 de março de 2005 estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, incluindo o 2,4,6-Triclorofenol e a

Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde determina padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, sendo $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ o limite máximo permitido para o 2,4,6-Triclorofenol em água de consumo humano (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Dessa forma, a identificação e quantificação desses compostos no meio ambiente são etapas essenciais para a tomada de decisões para a preservação dos recursos naturais e da saúde humana, sendo indispensável o desenvolvimento de técnicas mais sensíveis capazes de alcançar níveis cada vez mais baixos (TEJADA; QUIÑONEZ; PEÑA, 2014).

Nesse sentido, a eletroquímica tem tido papel fundamental no que diz respeito ao desenvolvimento de técnicas e metodologias para a determinação de pesticidas no ambiente, por meio de técnicas eletroanalíticas, dentre elas as voltamétricas (STRADIOTTO; YAMANAKA; ZANONI, 2003). Essas técnicas têm sido utilizadas para diversas aplicações e dentre elas o monitoramento ambiental. O uso dessas envolve algumas propriedades elétricas como corrente elétrica, diferença de potencial e acúmulo interfacial de carga, em função de propriedades químicas, como a oxidação ou redução da espécie de interesse. Dessa forma, a determinação eletroquímica ocorre por meio da oxidação ou redução da substância na superfície do eletrodo, uma vez que os processos eletroquímicos normalmente ocorrem na interface eletrodo/ solução. Para isso, faz-se necessária a utilização de eletrodos de trabalho, de referência e contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar e uma solução contendo a espécie eletroativa de interesse (SIMÕES, 2005; PACHECO et al., 2013).

De acordo com Oliveira et al. (2013) as vantagens que envolvem a utilização das técnicas eletroanalíticas para a determinação de contaminantes ambientais são por serem procedimentos mais simples de preparo de amostras, análises mais rápidas do que as técnicas comumente usadas, como as cromatográficas, apresentando ainda boa seletividade e possibilidade de miniaturização possibilitando a construção de sistemas analíticos portáteis e compactos.

Concomitantemente ao desenvolvimento das técnicas eletroanalíticas, tem-se desenvolvido os sensores eletroquímicos, como eletrodos de trabalho, os quais têm apresentado resultados satisfatórios no quesito seletividade e sensibilidade na sua

utilização. Os mesmos podem ser obtidos de diversas formas e de diversos materiais por meio de técnicas de fabricação simples permitindo boa reprodutibilidade e repetibilidade. (MOHAMED, 2016).

Com o advento da nanotecnologia, tem-se aumentado o número de pesquisas que integram os seus benefícios juntamente com os benefícios das técnicas eletroanalíticas. Um exemplo disso é a utilização de nanotubos de carbono para a construção dos sensores eletroquímicos. Os nanotubos de carbono possuem características físicas e elétricas únicas e versáteis, como tamanho em escala nanométrica, que tem despertado o interesse para sua utilização (RASSAEI et al., 2011, RAIRÁN; CASALLAS, 2018).

Segundo Oliveira e Morais (2018), os nanotubos de carbono possuem alta condutividade eletrônica, elevada área superficial específica, estabilidade química, biocompatibilidade e facilidade de modificação, propriedades estas que influenciam na melhora da intensidade e na resolução dos sinais eletroanalíticos. No entanto, para o bom desempenho dos sensores desenvolvidos com nanotubos de carbono, faz-se necessária a realização da sua funcionalização ou modificação, que ocorre mais comumente de forma química.

No entanto, o processo de funcionalização química dos nanotubos de carbono é um tanto quanto oneroso, além de demandar o uso de produtos químicos, gerando assim resíduos químicos perigosos e com potencial poluidor. Portanto, este trabalho visa o estudo e desenvolvimento de sensor eletroquímico modificado com nanotubos de carbono não funcionalizados quimicamente e eletrofiados para a determinação do 2,4,6-Triclorofenol em amostras de água.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

A solução estoque do 2,4,6 TCF foi preparada na concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 35% de etanol (Neon 95% de pureza). O eletrólito tampão Britton-Robinson foi

preparado na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sendo o pH ajustado em 7,0 utilizando-se uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, composta por um eletrodo de Ag/AgCl/KCl $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrodo de referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho, por sua vez, foi desenvolvido a partir da eletrofiação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT's) não funcionalizados quimicamente.

Para a eletrofiação, preparou-se uma solução contendo 15% m/v do polímero Ecovio® e 0,60% de MWCNT's em clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15% (v/v). Os parâmetros aplicados na técnica foram: $1,80 \text{ mL h}^{-1}$ de fluxo, 16 cm de distância entre a agulha e o alvo coletor e 18 kV a diferença de potencial aplicada na fonte de alta tensão. A membrana obtida foi submetida a tratamento térmico em forno tubular EDG10P-S a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, por um período de 5 horas.

Dessa forma, o eletrodo de trabalho consiste em um eletrodo de carbono vítreo ($0,096 \text{ mm}^2$) com sua superfície modificada com a suspensão de MWCNT's preparada após tratamento térmico do material obtido na eletrofiação. Esta suspensão foi preparada seguindo a metodologia proposta por PAULIUKAITE, et al. (2010), onde previamente preparou-se a solução de quitosana (0,80% m/m) em ácido acético (0,50% v/v) e posteriormente adicionou-se 1 mg dos MWCNT's formando a suspensão a ser utilizada (1% m/v). A célula eletroquímica utilizada é convencional de compartimento único com orifícios para encaixe dos eletrodos.

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um potenciostato Autolab PGSTAT 101 (Methohm Autolab, The Netherlands) interfaciado a um microcomputador gerenciado pelo programa computacional Autolab Nova 2.0. Inicialmente foi avaliada a resposta eletroquímica para o 2,4,6-Triclorofenol por voltametria cíclica sobre o eletrodo de trabalho em uma solução de tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) e em seguida realizou-se o desenvolvimento da metodologia pela voltametria de onda quadrada.

2.2.1 Desenvolvimento da metodologia

Primeiramente fez-se necessária à otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) que podem influenciar a resposta, sendo eles a frequência da onda quadrada (f), amplitude da onda quadrada (a) e o incremento de varredura (ΔE_s). A variação de cada parâmetro compreendeu o intervalo de 10 a 200 Hz de frequência, 10 a 200 mV de amplitude e 1 a 9 mV de incremento.

A variação do pH do meio não foi possível de se realizar uma vez que a quitosana, utilizada no preparo da suspensão modificante do eletrodo, sofre interferências quando submetida a variações de pH, podendo ser trabalhada apenas em pH 7,0.

l) Curva analítica

Após a otimização dos parâmetros experimentais, foi utilizado o método de adição de padrão para construção da curva analítica do 2,4,6 TCF. As concentrações foram variadas no intervalo de $1,00 \times 10^{-6}$ a $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e as medidas realizadas em duplicata sob atmosfera de nitrogênio

Com a curva analítica definida, calculou-se o limite de detecção (LD) para o 2,4,6 TCF, utilizando-se a Equação 01.

$$LD = \frac{3,3 \times Sb}{b} \quad (01)$$

Em que:

Sb = desvio dos pontos da curva (resíduo)

b = coeficiente angular.

O limite de detecção corresponde a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, enquanto que o limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as

condições experimentais estabelecidas. Assim, além do limite de detecção, com a curva analítica foi possível obter o limite de quantificação (LQ), o qual corresponde ao valor do primeiro ponto da curva analítica (BRASIL, 2017).

II) Estabilidade do sensor

A estabilidade do sensor foi avaliada por testes de repetibilidade em medidas realizadas intra e entre dias. Para os estudos intra dias, foram feitas dez medidas em um mesmo dia, seguindo o intervalo de tempo de 15 e 30 minutos, utilizando a mesma solução de 2,4,6 TCF. Para o estudo entre dias, foram realizadas medidas em cinco dias consecutivos.

Assim, para expressar os resultados aplicou-se desvio padrão e coeficiente de variação entre as medidas realizadas.

III) Recuperação

Para a realização das curvas de recuperação, uma concentração conhecida de 2,4,6 TCF foi adicionada ao eletrólito suporte preparado com amostra de água potável da rede pública de abastecimento do município de Toledo/PR. Então, inicialmente as amostras foram dopadas com a concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e em seguida, procedeu-se adições de alíquotas do 2,4,6 TCF nas concentrações de $7,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, $9,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, determinando-se assim a concentração do mesmo e seu respectivo valor da recuperação utilizando-se a Equação 02. As medidas foram realizadas em triplicata.

$$\%R = \frac{[\text{clorofenol}]_{\text{obtido}}}{[\text{clorofenol}]_{\text{adicionado}}} \times 100 \quad (02)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Inicialmente realizou-se experimentos usando a voltametria cíclica, para avaliar a resposta eletroquímica do 2,4,6 TCF sobre o sensor de MWCNT's obtido por eletrofiação (Figura 1).

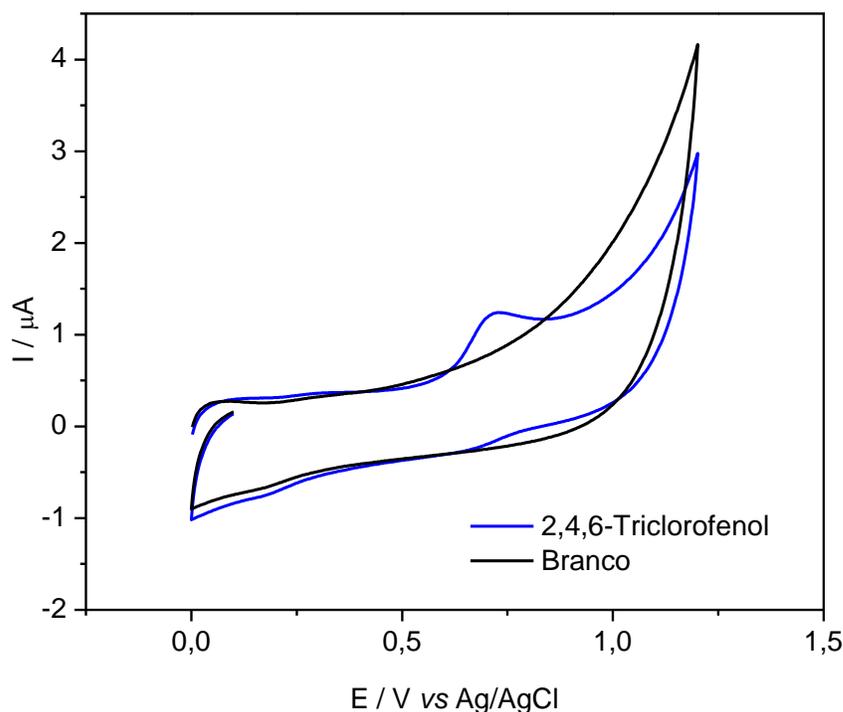


Figura 1. Voltamogramas cíclicos em tampão BR, pH 7,0, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$. (—) varredura sem adição de 2,4,6 TCF e (—) varredura após adição de 2,4,6 TCF $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se observar que o 2,4,6 TCF apresenta um pico de oxidação em 0,710 V com um comportamento irreversível para os parâmetros estudados. O comportamento irreversível do 2,4,6 TCF também foi observado e descrito por Zheng et al. (2015).

Foi realizado o estudo da velocidade de varredura para avaliar a natureza do processo, bem como, confirmar a irreversibilidade do sistema. As Figuras 2A e 2B mostram os voltamogramas cíclicos de variação da velocidade de varredura e a curva da raiz quadrada da velocidade de varredura vs a intensidade de pico de oxidação do 2,4,6 TCF, respectivamente.

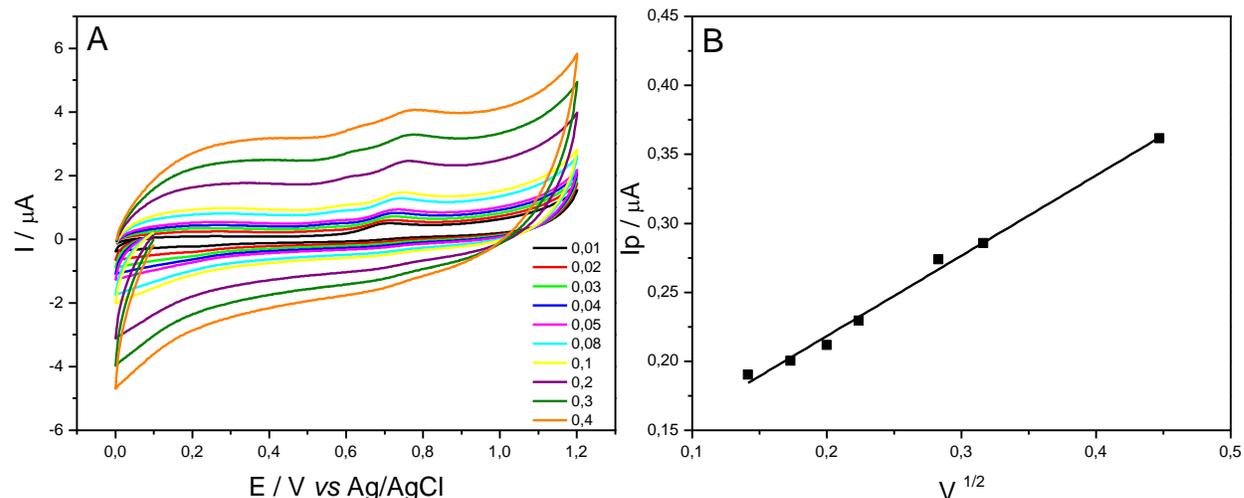


Figura 2. (A) Voltamogramas cíclicos de variação da velocidade de varredura (0,01 a 0,4 V s⁻¹.) em tampão BR, pH 7,0, para o 2,4,6 TCF 0,05 mol L⁻¹ e (B) Raiz quadrada da velocidade de varredura vs a intensidade de pico de oxidação do 2,4,6 TCF.

A Figura 2B, mostra linearidade entre I_p vs $v^{1/2}$ até 0,2 V s⁻¹ ($r = 0,992$), indicando que abaixo dessa velocidade o processo é irreversível, e isto pode ser observado no voltamograma da Figura 2A que mostra o surgimento de um pico reverso acima desta velocidade, mostrando que o sistema aparentemente é quase reversível para velocidades mais altas. Isso pode ser confirmado observando o deslocamento do E_p para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura. Para avaliar se o processo é adsorptivo ou difusional, foi construído um gráfico de $\log(I_p)$ vs $\log(v)$ (Figura 3).

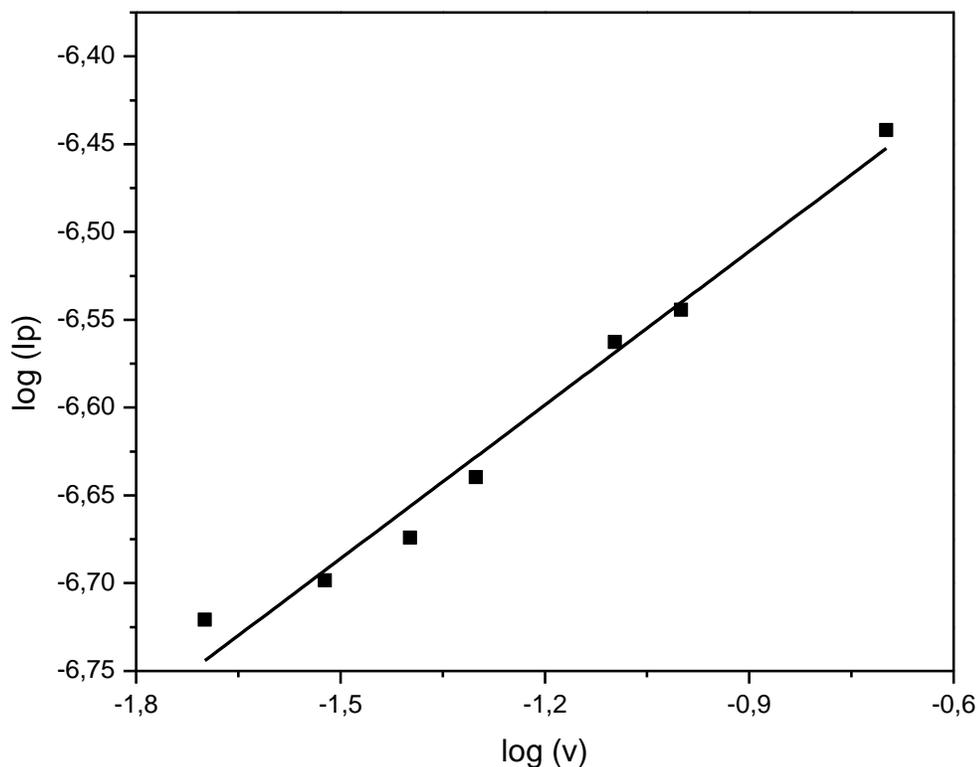


Figura 3. Log (v) vs log (Ip) para o pico de oxidação do 2,4,6 TCF na concentração de $5,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

Pode-se observar a ocorrência de linearidade com o log (Ip) vs log (v) ($r^2 = 0,976$), com um coeficiente angular de 0,29. Na literatura, para valores próximos a 0,5 o processo é controlado pela difusão das espécies na superfície do eletrodo (GOSSER Jr, 1993).

3.1.1 Desenvolvimento da metodologia

Inicialmente realizou-se a otimização dos parâmetros que podem influenciar na resposta eletroquímica, podendo aumentar a sensibilidade analítica. Os parâmetros estudados foram: frequência (f), amplitude (a) e incremento de potencial (ΔE_s). Os parâmetros utilizados e as faixas estudadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais otimizados para a determinação de 2,4,6 TCF por voltametria de onda quadrada.

Parâmetros	Faixa estudada	Valor escolhido
Frequência f (Hz)	10 a 200	150
Amplitude a (mV)	10 a 200	50
Incremento de varredura ΔE_s (mV)	1 a 7	7

Os valores foram selecionados com base na intensidade e definição dos picos.

I) Curva analítica

Após a otimização dos parâmetros, construiu-se a curva analítica para o 2,4,6 TCF no intervalo de concentração de $1,00 \times 10^{-6}$ a $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. A Figura 4 mostra a curva analítica obtida a partir da média das duplicatas.

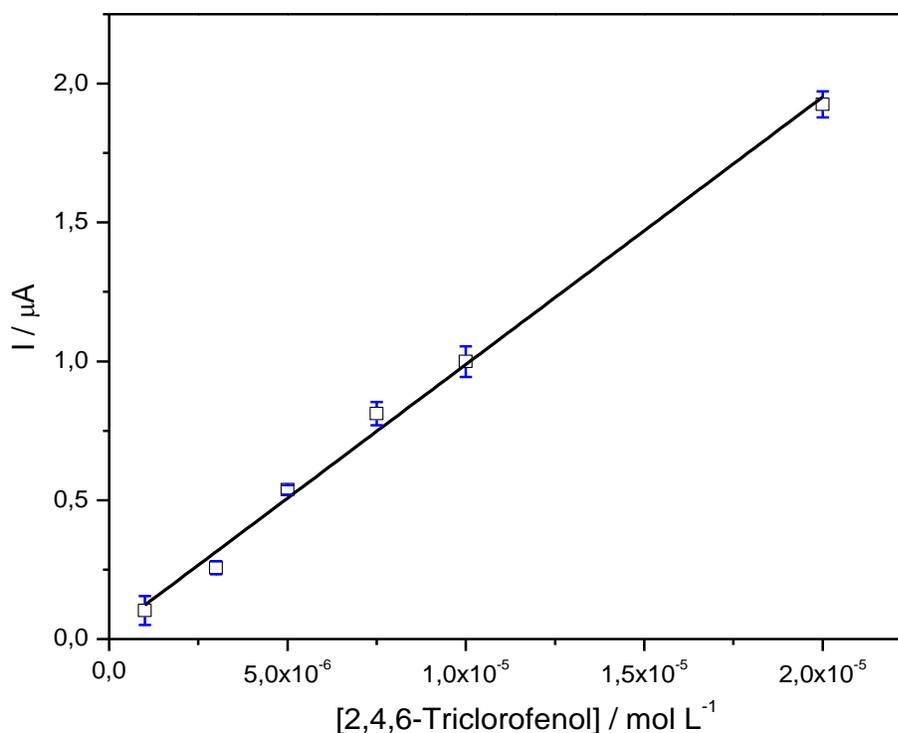


Figura 4. Curva analítica para o 2,4,6 TCF nas concentrações de $1,00 \times 10^{-6}$ a $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em tampão BR pH 7,0 ($f = 150$ Hz, $a = 50$ mV, $\Delta E_s = 7$ mV).

Pode-se observar que a curva apresentou linearidade na faixa de concentração estudada, apresentando equação da reta $I_p = 3,19 \times 10^{-8} + 0,096[2,4,6 \text{ TCF}]$ e coeficiente de correlação de Pearson igual a $r = 0,994$. O limite de quantificação, considerando-se o primeiro ponto da curva, foi de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,197 \text{ mg L}^{-1}$) e o limite de detecção, obtido pela Equação 01, foi de $1,09 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,21 \text{ mg L}^{-1}$). O valor de LD encontrado é inferior ao obtido por Zhu et al. (2018), usando um eletrodo de carbono vítreo modificado por nanotubos de carbono hidroxilados/ nanopartículas de platina/ nanocompósito de rodamina B, que foi de $1,55 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, mesmo sendo um método mais simples e menos oneroso de obtenção do sensor.

Além disso, o limite de quantificação encontra-se dentro do permitido pelo Ministério da Saúde para água potável ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$), indicando que a metodologia é promissora para a determinação de 2,4,6 TCF em água para o consumo humano. Este resultado é de extrema importância, pois a metodologia desenvolvida é rápida e de baixo custo, possibilitando seu uso em análises corriqueiras, em substituição aos métodos cromatográficos.

II) Estabilidade do sensor

Para avaliar a repetibilidade do sensor foram realizadas análises intra ($n = 10$) e entre dias ($n = 5$). As correntes obtidas para o teste intra dia podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de corrente observados no teste intra dia.

Intra dia (n= 10)										
I_p (uA)	1,41	1,35	1,46	1,48	1,43	1,42	1,38	1,43	1,43	1,37

As medidas apresentaram um coeficiente de variação de 2,80% e desvio padrão de $\pm 0,04$. Este resultado indica uma boa repetibilidade do sensor eletroquímico desenvolvido quando submetido a várias leituras realizadas em um mesmo dia.

Quanto ao teste entre dias, houve uma diminuição na resposta eletroquímica de 0,23 uA, obtendo-se um coeficiente de variação de 5% após dois dias de uso enquanto

que após cinco dias de uso houve diminuição de 0,66 μA , obtendo-se um coeficiente de variação de 9%. Desta forma, a superfície do carbono vítreo pode ser renovada a cada dois dias, sem perda significativa na resposta.

III) Recuperação

Para avaliar a potencialidade da técnica, foram realizadas curvas de recuperação em triplicata. Na Figura 5, observa-se a curva de recuperação obtida para o 2,4,6 TCF em água potável.

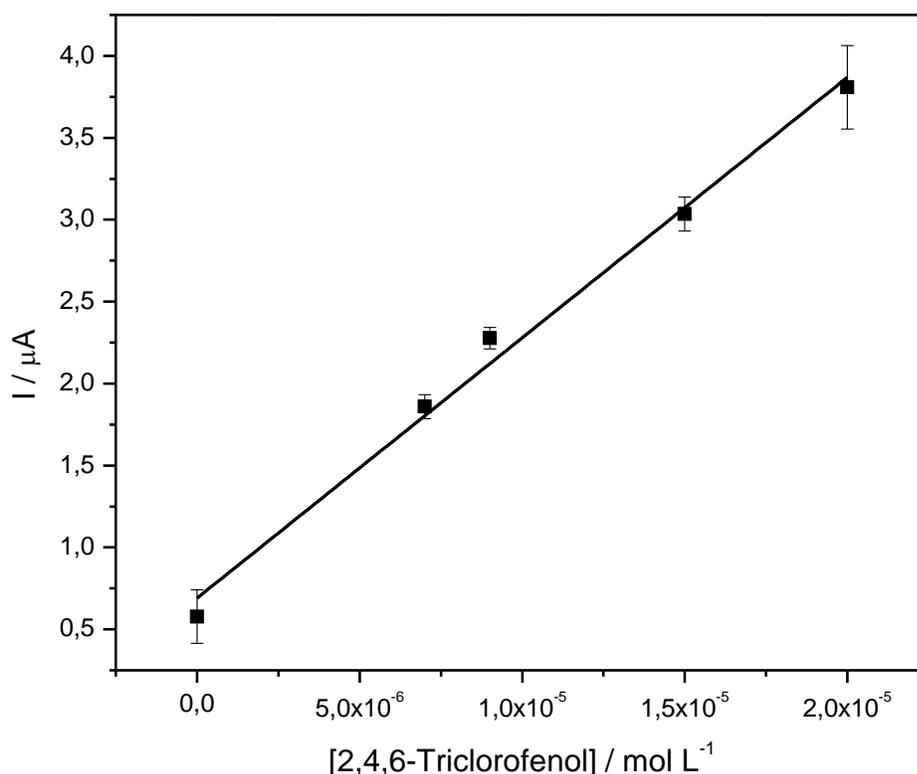


Figura 5. Curva de recuperação para o 2,4,6 TCF nas concentrações de 0 a $2,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em amostra de água pH 7,0 ($f = 150$ Hz, $a = 50$ mV, $\Delta E_s = 7$ mV).

Pode-se notar que a curva apresentou linearidade na faixa de concentração estudada, apresentando equação da reta $I_p = 9,91 \times 10^{-8} + 0,159[2,4,6 \text{ TCF}]$ e coeficiente de correlação de Pearson igual $r = 0,989$. A amostra foi dopada com $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ havendo uma recuperação de $4,34 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, que corresponde a 86,9%. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2017) e Perez (2010), a

recuperação deve compreender o intervalo entre 80 e 110%. Desta forma, esta recuperação indica pouca interferência de matriz, mostrando que o sensor desenvolvido pode ser usado para determinação de 2,4,6 TCF em água potável.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que o sensor desenvolvido aliado a VOQ é promissor para determinação de 2,4,6 TCF em água devido ao limite de quantificação estar abaixo do permitido pela normativa para água de consumo, além de apresentar boa repetibilidade intra dia e baixa interferência da matriz. Além disso, o processo envolvido na reação de oxidação do 2,4,6 TCF é irreversível e controlado pela difusão das espécies.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 18 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 dez. 2011.

Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Inspeção sanitária em abastecimento de água**/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. – Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 25 jul. 2017.

DÍAZ-DÍAZ, G. et al. Chloroperoxidase Modified Electrode for Amperometric Determination of 2,4,6-Trichlorophenol. **Electroanalysis**, v. 21, n. 12, p. 1348–1353, 2009.

GOSSER Jr, D. K. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**. VCH: New York, 1993.

MEYER, S. T. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Cad. Saúde Públ.**, v. 10, n. 1, p. 99–110, 1994.

MOHAMED, H. M. Screen printed disposable electrodes; Pharmaceuticals applications and recent developments. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, 2016.

OLIVEIRA, T. I. S. et al. Molinate quantification in environmental water by a glutathione-S-transferase based biosensor. **Talanta**, v. 106, p. 249–254, 2013.

OLIVEIRA, T. M. B. F.; MORAIS, S. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes. **Applied Sciences**, v. 8, p. 5–7, 2018.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAULIUKAITE, R. et al. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6239–6247, 2010.

PEREZ, M. Â. F. Validação de métodos analíticos: Como fazer? Por que ela é importante? **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 22, n. 3, p. 1–9, 2010.

RAIRÁN, F. S. G.; CASALLAS, L. H. C. Avances en electrodos y biosensores elaborados con nanotubos de carbono. **Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte**, v. 36, n. 1, 2018.

RAMOS-RAMÍREZ, E. et al. Degradación del 2,4,6-triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg / Al como fotocatalizadores. **Superficies y Vacío**, v. 28, n. 3, p. 92–98, 2015.

RASSAEI, L. et al. Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. **Trends Analytical Chemistry**, v. 30, n. 11, 2011.

SARTORI, A. V. **Vigilância da qualidade da água para consumo humano: Estudo de clorofenóis**. 2007, 103 f. Dissertação em Vigilância Sanitária, Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária. Rio de Janeiro: INCQS/ FIOCRUZ, 2007.

SIMÕES, F. R. **Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas**. 147 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Review Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, p. 159–173, 2003.

TAI C, JIANG G, Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 321–326, 2005.

TEJADA, C.; QUIÑONEZ, E.; PEÑA, M. Contaminantes emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. **Ciências Básicas**, v. 10, n. 1, p. 80–101, 2014.

ZHENG, X. et al. Highly sensitive detection of 2,4,6-trichlorophenol based on HS- β -cyclodextrin/gold nanoparticles composites modified indium tin oxide electrode. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 372–378, 2015.

ZHU, X. et al. Electrochemical sensor based on hydroxylated carbon nanotubes/platinum nanoparticles/rhodamine B composite for simultaneous determination of 2,4,6-trichlorophenol and 4-chlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2018.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante o uso da técnica de eletrofiação foi possível a obtenção de microfibras poliméricas com MWCNT's. O material obtido foi caracterizado, mostrando que os MWCNT's encontram-se no interior das fibras e que ocorre uma possível interação entre os mesmos e o polímero Ecovio®, devido à diminuição da resistência mecânica e ao aumento da cristalinidade e da temperatura de degradação.

Após o tratamento térmico realizado no material eletrofiado e no MWCNT *in natura*, foi observado que a eletrofiação proporcionou diminuição do diâmetro dos mesmos, aumentando desta forma a área superficial. Esse material foi usado na construção de um sensor eletroquímico, melhorando a resposta para o fármaco MTZ quando comparado com o sensor obtido após a funcionalização dos MWCNT's (método mais utilizado). Assim a grande vantagem é a utilização de um método menos oneroso e que promove menor perda do material.

Além disso, foi possível desenvolver uma metodologia para determinação do 2,4,6 TCF em solução aquosa, a qual apresentou baixos limite de detecção e quantificação, boa repetibilidade para medidas realizadas intra dia e boa porcentagem de recuperação.

Dessa forma, o sensor desenvolvido possui potencial para aplicação na determinação de 2,4,6 TCF podendo ser utilizado para teste em outras matrizes e compostos orgânicos de interesse ambiental.

REFERÊNCIAS

- ALAMEIN, A. M. A. AL; HENDAWY, H. A. M.; ELABD, N. O. Voltammetric Determination of Dicyclomine Hydrochloride by Carbon Paste Electrode Modified with Iron (III) Oxide Nanoparticles and Activated Glassy Carbon Electrode in Pharmaceutical Dosage Form, Human Plasma and Urine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 7989–8005, 2018.
- BARSAN, M. M.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review. **Analytica Chimica Acta**, 2015.
- CABRAL, M. F. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 41–47, 2003.
- COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 2012.
- COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012.
- DING, Y. et al. Electrospun polyimide nanofibers and their applications. **Progress in Polymer Science**, v. 61, n. September, p. 67–103, 2016.
- DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, v. 7, n. 45, 2009.
- FILHO, A. G. DE S.; FAGAN, S. B. Functionalization of carbon nanotubes. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, 2007.
- MARCH, G.; DUNG, T.; PIRO, B. Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis. **Biosensors**, v. 5, p. 241–275, 2015.
- RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM, T., MA, Z. **An Introduction to Electrospinning And Nanofibers** [s.l: s.n.]. WORLD SCIENTIFIC, 2005.
- RASSAEI, L. et al. Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 11, 2011.
- SILVA, A. L. et al. Determinação de catequinas por eletrodo de carbono impresso modificado com nanotubo de carbono funcionalizado. **Eclética Química**, v. 40, p. 52–61, 2015.

SILVA, I. R. DA; BARRETO, P. L. M.; BELLETTINI, I. C. Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 5–9, 2013.