

# SENSORES QUÍMICOS BASEADOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131212

### **Rafaela S. Andre**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

### **Murilo H.M. Facure**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

### **Tamires S. Pereira,**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

### **Fernanda L. Migliorini**

Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

### **Luiza A. Mercante**

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador – BA

### **Daniel S. Correa**

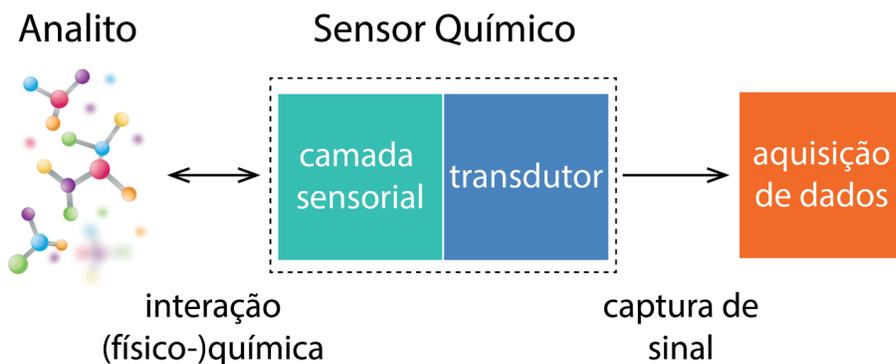
Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP  
PPGQ, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP

## 12.1 INTRODUÇÃO

Sensores são amplamente utilizados em nosso dia a dia para detectar/perceber diferentes estímulos físicos (pressão, temperatura, aceleração, massa, campo magnético, etc.) e químicos (substâncias químicas de natureza orgânica ou inorgânica).<sup>1</sup> Em essência, os sensores são dispositivos que convertem variações desses estímulos em um sinal mensurável. Perante um mundo cada vez mais conectado e digital, a demanda por dispositivos sensores vem crescendo ao longo dos anos devido ao seu papel promissor e significativo na sociedade moderna.

De acordo com a IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que transforma informações químicas, desde a concentração de um componente específico da amostra até a sua composição total, em um sinal analiticamente útil.<sup>2</sup> Sensores químicos portáteis, fáceis de operar, sensíveis e de baixo custo, tornaram-se indispensáveis no mundo atual devido à sua eficácia em situações em que o uso de técnicas e equipamentos analíticos mais precisos é restrito por requisitos de pré-tratamento de amostras, necessidade de reagentes caros/perigosos ou acesso a pessoal qualificado.<sup>3</sup> Sucessos clássicos de sensores químicos incluem os medidores de glicose e os testes de gravidez de farmácia.<sup>4,5</sup>

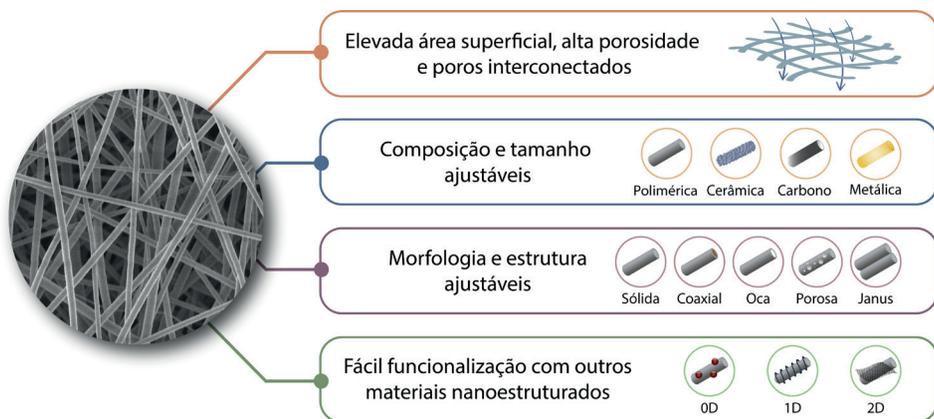
Os sensores químicos são constituídos basicamente por dois componentes principais: o material sensor (camada sensorial ou receptor) e o transdutor, conforme ilustrado no Esquema 12.1. A camada sensorial é responsável por interagir com o analito de interesse e, mediante interações (físico-)químicas, alterar uma ou mais de suas propriedades que o transdutor irá transformar em um sinal analítico de interesse.<sup>6</sup> A interface analito-camada sensorial desempenha um papel fundamental para a determinação dos parâmetros dos sensores químicos, como sensibilidade, seletividade e estabilidade. Portanto, o design da camada sensorial deve considerar sua capacidade de interagir efetivamente com o analito de interesse e, conseqüentemente, sofrer uma alteração mensurável em suas propriedades.<sup>7</sup>



Esquema 12.1. Representação esquemática de um sensor químico.

Idealmente, para ser empregado como camada sensorial, um material deve possuir uma superfície exposta disponível para interagir com o analito de forma efetiva e apresentar boa estabilidade química.<sup>8,9</sup> Nesse sentido, a técnica de eletrofiação possibilita a obtenção de micro/nanofibras com várias propriedades atraentes para aplicação em sensores químicos, conforme mostrado no Esquema 12.2. As nanofibras eletrofiadas, por exemplo, se destacam por apresentarem estruturas típicas em rede com elevada área superficial e alta porosidade, o que aumenta significativamente a sensibilidade do sensor.<sup>10-19</sup> Além disso,

a alta porosidade oferece baixa resistência ao transporte de massa, aumentando assim a difusão do analito através da camada sensorial.<sup>12</sup> Associado a isso, a possibilidade de obtenção de nanoestruturas com diferentes composições e morfologias e, da incorporação de outros nanomateriais durante ou após o processo de eletrofiiação, incluindo a modificação da superfície e o design de estruturas hierárquicas (maiores detalhes no Capítulo 2), faz com que haja atualmente um crescente interesse pelo desenvolvimento de novas arquiteturas compósitas/híbridas. Esses materiais têm sido empregados na confecção de dispositivos sensores que apresentam propriedades finais otimizadas, através da sinergia dos seus constituintes.<sup>15,16,19</sup> Além disso, a elevada área superficial e a facilidade de funcionalização são altamente vantajosas para a imobilização de biomoléculas (*e.g.*, enzimas, DNA, RNA, aptâmeros), tornando as nanofibras eletrofiadas atraentes para o desenvolvimento de biossensores.<sup>12,18</sup>



Esquema 12.2. Representação esquemática das características vantajosas de nanofibras eletrofiadas para aplicação em sensores químicos. Adaptada da referência <sup>12</sup> sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY-NC-ND 4.0). 2021 L.A. Mercante, *et al.*

Os sensores fabricados com nanofibras podem ser destinados a diversas aplicações, incluindo detecção de poluentes ambientais, monitoramento de compostos indicativos de doenças como o câncer, monitoramento de compostos indicadores da qualidade de alimentos, como será discutido nesse capítulo.

## 12.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE SENSORES QUÍMICOS

Sendo um dispositivo analítico, a performance de um sensor químico pode ser avaliada através dos parâmetros avaliados na caracterização de um método analítico. Esses parâmetros são conhecidos como figuras de mérito,<sup>20,21</sup> e indicam o quanto o sensor desenvolvido se ajusta ao desempenho esperado no que diz respeito à qualidade dos resultados, estabilidade de resposta e robustez sob armazenamento e operação.<sup>22</sup>

As principais figuras de mérito empregadas para avaliação de sensores químicos estão descritas na Tabela 12.1.

Tabela 12.1. Figuras de mérito empregadas para avaliação do desempenho de sensores químicos.

Figura de mérito	Considerações
<b>Linearidade</b>	Faixa na qual o sinal analítico é linearmente proporcional à concentração do analito
<b>Limite de detecção</b>	Menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Matematicamente, o limite de detecção é geralmente calculado pela equação: $LOD = 3 \sigma / S$ , onde $\sigma$ é o desvio padrão do sinal analítico e S o coeficiente angular da curva analítica. <sup>23</sup>
<b>Seletividade</b>	Capacidade de determinar o analito de interesse em misturas ou matrizes contendo componentes que possam interferir na sua detecção.
<b>Repetibilidade</b>	Grau de concordância entre resultados de medições sucessivas de uma mesma variável realizadas sob as mesmas condições de medição. Valor expresso em termos do desvio padrão das medidas.
<b>Reprodutibilidade</b>	Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas da mesma variável realizadas sob diferentes condições de medição (diferentes sensores, por exemplo). Valor expresso em termos do desvio padrão das medidas.
<b>Estabilidade</b>	Avaliação dos parâmetros do sensor ao longo do tempo. Mudanças na estabilidade podem ser devido à degradação do material que compõe a camada sensorial, contaminação, etc.

## 12.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES QUÍMICOS

Sensores baseados em nanofibras podem ser operados por diferentes métodos de transdução, podendo ser classificados como: quimiorresistivos,<sup>24</sup> eletroquímicos,<sup>25</sup> optoquímicos (colorimétricos e fluorescentes)<sup>26</sup> ou ainda por variação de massa.<sup>27</sup> Com isso, a escolha do material que irá compor a nanofibra está diretamente associada ao método de transdução pretendido e à aplicação final. De modo geral, os materiais que resultam em fibras de alto desempenho mecânico são polímeros inertes quimicamente que não apresentam sensibilidade ou funcionalidades específicas para atuar como sensor.<sup>16</sup> Deste modo, faz-se necessária a combinação com outros materiais (Tabela 12.2), de forma a ajustar as propriedades das fibras eletrofiadas em função do método de transdução de interesse. Esses materiais podem ser incorporados através de diferentes estratégias, incluindo a mistura física de polímeros, dispersão direta de compostos funcionais na matriz polimérica e/ou modificação superficial das fibras pela imobilização/deposição de compostos funcionais,<sup>16,28</sup> conforme descrito no Capítulo 2.

Tabela 12.2. Tipos de materiais frequentemente associados à nanofibras para o desenvolvimento de sensores químicos.

Tipo de material	Exemplos	Método de transdução	Características principais	Ref.
Polímeros conjugados	Polianilina, polipirrol, politiofenos	Elétrico, eletroquímico e óptico	Polímeros que apresentam deslocalização eletrônica. Apresentam propriedades físicas/químicas controláveis, baixo custo, processo de dopagem/desdopagem reversível.	29,30
Nanoestruturas metálicas	Nanopartículas, nanorodas, nanofios de Au, Ag, Pt, Pd	Elétrico, eletroquímico e óptico	Elevada relação área superficial/volume, propriedades físico-química ajustáveis, alta condutividade elétrica, biocompatibilidade, excelente atividade catalítica. As propriedades ópticas são consequência da interação entre a luz e a oscilação coletiva de elétrons livres na superfície do material (efeito plasmônico).	31,32
Nanoestruturas de óxidos semicondutores	Nanopartículas, nanorodas, nanofios de ZnO, TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , CuO	Elétrico e eletroquímico	Baixo custo, fácil preparação, alta mobilidades de portadores de carga, amplo intervalo de <i>band gap</i> , possibilidade de dopagem.	33,34
Nanomateriais carbonáceos	GO, rGO, CNTs	Elétrico e eletroquímico	Elevada razão área superficial/volume, alta condutividade elétrica, estabilidade química, baixo custo, fácil funcionalização com outros materiais, propriedades físico-químicas ajustáveis.	35,36
Nanomateriais 2D	MXene, dicalcogenetos de metais de transição (MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> )	Elétrico e eletroquímico	Apresentam elevada razão área superficial/volume, alta estabilidade química, fácil funcionalização e alta condutividade elétrica e atividade electrocatalítica.	37,38
Corantes	Antocianinas, indicadores de pH	Óptico	Moléculas orgânicas conjugadas capazes de mudar de cor em função do ambiente químico. São geralmente escolhidos em função do baixo custo e de seus altos coeficientes de absorvidade molar.	39,40
Pontos quânticos ( <i>quantum dots</i> )	CdSe, CdTe, pontos quânticos de carbono, de grafeno	Óptico	As propriedades ópticas são consequência do efeito de confinamento quântico e podem ser moduladas pela variação do tamanho e formato da partícula. Apresentam rendimentos quânticos de fluorescência mais altos e melhor estabilidade química e fotoluminescente quando comparados aos fluoróforos orgânicos convencionais.	41-43

Polímeros condutores, nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos semicondutores, por exemplo, vão contribuir com a transferência de carga, sendo vantajosos para o desenvolvimento de sensores elétricos (quimiorresistivos) e eletroquímicos.<sup>24,44,45</sup> Por outro lado, polímeros opticamente ativos e outros compostos orgânicos não poliméricos, como pontos quânticos de carbono, corantes e compostos fluorescentes, podem ser

combinados com a matriz polimérica inerte visando aplicações em sensores ópticos.<sup>14</sup> Existem ainda materiais que associam propriedades elétricas e ópticas, como é o caso da polianilina (PANI), um polímero conjugado com potencial para ser aplicado em sensores que operam por diferentes mecanismos de transdução.<sup>46</sup> A PANI é comumente combinada com outros polímeros, como a poliamida 6 (PA6), para a obtenção de fibras por eletrofição na forma de mantas autossustentáveis de espessuras variadas, a depender das necessidades da aplicação.<sup>47</sup> Analitos como  $C_2H_5OH$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $N_2H_4$ ,  $NO_x$  e  $CHCl_3$  são alguns dos exemplos para os quais sensores baseados em nanofibras eletrofiadas contendo PANI têm sido empregados, demonstrando seletividade, rápida resposta e recuperação.<sup>46,48-51</sup>

Além das fibras poliméricas, fibras de carbono e cerâmicas também apresentam potencial para aplicação em sensores químicos.<sup>52-54</sup> Essas fibras são obtidas por tratamento térmico após o processo de eletrofição (maiores detalhes no Capítulo 2). As fibras de carbono, por exemplo, são resultantes da degradação térmica do polímero e apresentam pouca ou nenhuma sensibilidade química.<sup>55,56</sup> Com isso, as fibras de carbono são fortes candidatas à modificação superficial com diferentes compostos ativos.<sup>57,58</sup> Para as fibras cerâmicas, precursores de íons metálicos são adicionados à matriz polimérica e, após a produção da fibra, aplica-se um tratamento térmico para promover a degradação da matriz polimérica e cristalização do óxido metálico. Neste caso  $SnO_2$  e  $ZnO$  são os óxidos metálicos semicondutores mais reportados na forma de fibras eletrofiadas,<sup>59,60</sup> as quais tem sido amplamente exploradas em sensores eletroquímicos e quimioresistivos na detecção de gases tóxicos.<sup>24</sup> Ainda considerando as nanofibras cerâmicas, elas também podem ser funcionalizadas com diferentes materiais como nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono e pontos quânticos de carbono/grafeno visando otimizar o desempenho do sensor.<sup>58</sup> Como reportado em diversos trabalhos, a combinação das nanofibras cerâmicas com outros materiais funcionais pode melhorar a sensibilidade, a seletividade e os tempos de resposta e recuperação do sensor.<sup>61</sup> Exemplos específicos serão apresentados e discutidos nos próximos tópicos, e que evidenciam a importância da escolha dos materiais de acordo com o método de transdução/tipo de sensor, bem como dos analitos e condições de operação do sensor.

## 12.4 EXEMPLOS DE FIBRAS ELETROFIADAS APLICADAS EM SENSORES QUÍMICOS

### 12.4.1 Sensores Quimioresistivos

Os sensores quimioresistivos são baseados em materiais capazes de alterar sua resistência elétrica em função do ambiente químico ao qual são expostos.<sup>62-64</sup> Eles são vantajosos devido à sua simplicidade, resposta rápida e baixo custo, além de serem compactos e de fácil automação.<sup>62,63</sup> Essa classe de sensor explora o transporte de carga dependente da composição e da estrutura do material que compõe a camada sensorial, bem como da adsorção, a fim de ajustar o desempenho do sensor na presença dos analitos de interesse.<sup>65,66</sup> Os tipos e a disponibilidade dos transportadores de carga (positiva, como

os buracos e negativa, como os elétrons) juntamente com o tipo de analito (doadores ou aceitadores de cargas) induzem a alteração da resistência elétrica do sensor quando em contato com o analito.<sup>65,66</sup> Além dos parâmetros descritos na seção anterior, o desempenho de um sensor quimiorresistivo é baseado na magnitude da sua resposta.<sup>63,67</sup> A mudança de resistência elétrica é a medida primária para calcular a resposta de um sensor quimiorresistivo, a qual pode ser expressa como a razão entre a resistência elétrica do material na ausência do analito (resistência inicial,  $R_0$ ) e a resistência do material na presença do analito de interesse (resistência final,  $R_a$ ), ou ainda como a razão entre a variação da resistência e a resistência inicial ( $\Delta R/R_0$ ), a qual pode ser convertida para valores em porcentagem.<sup>66</sup> É importante destacar ainda que a escolha do tipo de eletrodo empregado (simples ou interdigitado, Fig. 12.1A) pode amplificar o sinal elétrico e a sua variação quando se trata de sensores quimiorresistores empregando materiais em escala nanométrica.<sup>68,69</sup> A forma como configuram-se as nanofibras com o par de eletrodos é outra importante variável a ser explorada. Podemos citar basicamente 4 alternativas: nanofibras distribuídas aleatoriamente entre os eletrodos (Fig. 12.1Bi) nanofibra única disposta perpendicularmente aos eletrodos, nanofibras múltiplas dispostas perpendicularmente aos eletrodos (Fig. 12.1Bii) e alinhadas entre si (Fig. 12.1Biii), ou ainda como mantas autossustentáveis servindo como substrato e camada ativa simultaneamente (Fig. 12.1Bi).<sup>70-73</sup>

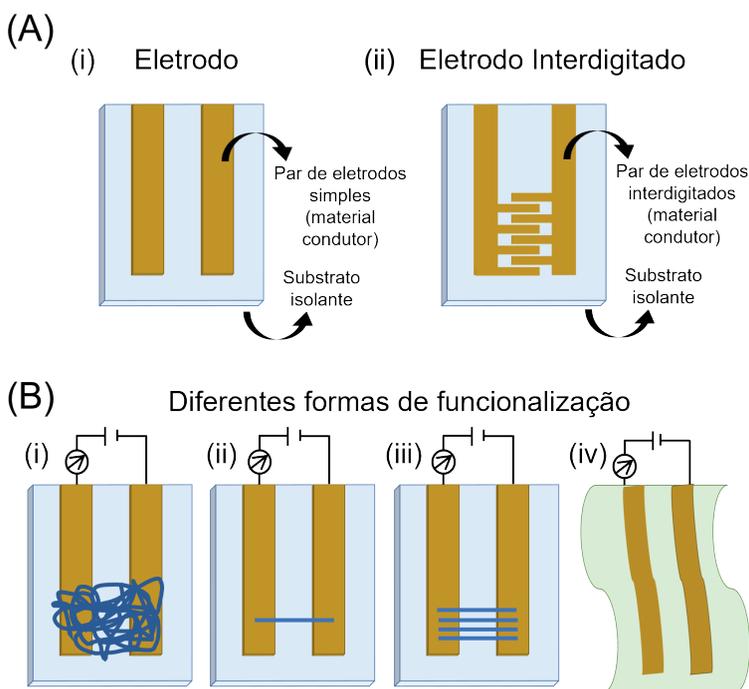


Figura 12.1. Representação esquemática de A) i) um par de eletrodo simples e ii) um par de eletrodos interdigitados. B) Diferentes formas de incorporação das nanofibras com o par de eletrodo. Nanofibras distribuídas i) aleatoriamente, ii) nanofibra única, iii) nanofibras múltiplas alinhadas e iv) manta autossustentável de nanofibras servindo como substrato e camada ativa simultaneamente para o par de eletrodos.

As nanofibras mais empregadas para o desenvolvimento de sensores quimiorresistivos são as de óxidos metálicos semicondutores, pois além das características já citadas, elas apresentam pequenos tamanhos de grãos, favorecendo a flexibilidade mecânica e obtenção de membranas autossustentáveis.<sup>24,74,75</sup> Essas nanofibras são amplamente usadas em sensores quimiorresistivos para detecção de analitos em fase gasosa devido ao seu bom desempenho em relação à estabilidade em altas temperaturas de operação, rápido tempo de resposta e recuperação.<sup>24</sup> Óxidos metálicos como SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO e WO<sub>3</sub> têm sido amplamente utilizados na fabricação de nanofibras para sensores eficientes e de design simples.<sup>60,61,75,76</sup> As fibras de óxidos metálicos apresentam melhor desempenho que o mesmo material conformado em outras morfologias (e.g., nanopartículas e filmes).<sup>77</sup> Por exemplo, Lim *et al.*<sup>77</sup> puderam comprovar o melhor desempenho de nanofibras mesoporosas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas através do processo de eletrofiação de uma solução contendo PVA e acetato de índio, seguido de tratamento térmico. O sensor baseado nas nanofibras foi avaliado para detecção de monóxido de carbono (CO) em ar, o qual apresentou sensibilidade três vezes maior quando comparado ao sensor fabricado com nanopartículas do mesmo material. As nanofibras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram uma sensibilidade à CO três vezes maior que as nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores atribuíram a melhor performance à alta área de superfície e a grande quantidade de sítios disponíveis na superfície das nanofibras para adsorção do CO.

Além do desempenho oriundo da estrutura unidimensional das nanofibras, melhorias adicionais na performance dos sensores quimiorresistivos podem ser alcançadas com a combinação de diferentes materiais visando à formação de fibras híbridas e compósitas. Neste sentido, Shin e colaboradores<sup>78</sup> reportaram recentemente a otimização das figuras de mérito de um sensor a base de nanofibras de óxido de tungstênio (WO<sub>3</sub> NFs) produzidas por eletrofiação. Adição de íons Na<sup>+</sup> e nanopartículas de platina (Pt NPs) foi explorada como uma estratégia simples de funcionalização das WO<sub>3</sub> NFs visando à detecção de H<sub>2</sub>S. Os autores atribuíram o melhor desempenho à variação das propriedades eletrônicas da fase cristalina Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> e à formação de interface compartilhada com as Pt NPs (Na<sub>2</sub>-Pt<sub>1</sub>-WO<sub>3</sub> NFs). A comparação do desempenho dos compostos primários para detecção de H<sub>2</sub>S pode ser observada na Figura 12.2, onde as nanofibras de Na<sub>2</sub>-Pt<sub>1</sub>-WO<sub>3</sub> chegam à uma resposta 76 vezes maior que a resposta obtida com nanofibras de WO<sub>3</sub> puro.

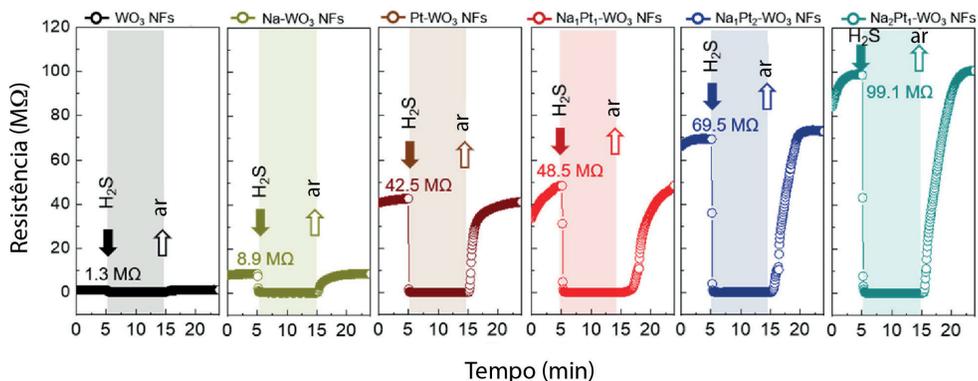


Figura 12.2. Variação da resistência elétrica em função do tempo de exposição a 5 ppm de H<sub>2</sub>S. Adaptada com permissão da referência <sup>78</sup>. Copyright 2021 American Chemical Society.

As micro/nanofibras orgânicas, em sua maioria poliméricas, têm sido cada vez mais utilizadas em sensores quimiorresistivos como uma alternativa às tradicionais nanofibras de óxidos metálicos.<sup>79</sup> As nanofibras orgânicas apresentam grande potencial na fabricação de sensores de baixo custo, leves e flexíveis, devido às características como flexibilidade, estrutura de ligações conjugadas, facilidade de processamento e também condutividade elétrica ajustável.<sup>28</sup> Como citado anteriormente, a PANI é um dos polímeros condutores mais explorados em fibras eletrofiadas para sensores e tem apresentado alto desempenho quando comparada com sensores tradicionais que empregam filmes finos deste material.<sup>45,80</sup> Além da PANI, outros polímeros condutores como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), o polipirrol (PPy) e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) também vem sendo explorados na fabricação de nanofibras para aplicação como sensores quimiorresistivos.<sup>81,82</sup>

Nanofibras compósitas/híbridas também vêm sendo amplamente exploradas como camada ativa em sensores quimiorresistivos.<sup>61,83</sup> Tripathy e colaboradores,<sup>84</sup> por exemplo, reportaram a fabricação de sensores quimiorresistivos baseados em nanofibras de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funcionalizadas com grafeno e de nanofibras de PANI e óxido de polietileno (PEO) com o intuito de rastrear segmentos de DNA defeituosos como indício de possíveis patologias. Para adicionar seletividade aos sensores, segmentos de ácidos nucleicos de cadeia simples foram adicionados na superfície das fibras (pós-funcionalização) de ambas as composições. Para validação da seletividade, diferentes segmentos foram testados: um específico do vírus da dengue (DENVCP) e outros quatro DNAs correspondentes ao gene específico da *Staphylococcus aureus*. Com um intervalo de concentração de 10 fM – 1 μM para o gene da dengue, o sensor de nanofibra de PANI/PEO apresentou boa linearidade e um limite de detecção de 1.9 fM. Os autores destacam a importância e a relevância de se fabricar sensores de DNA com nanofibras, uma vez que elas atenuam variações comuns quando se trata de imobilização de primers em outras plataformas. Tal efeito foi atribuído à maior disponibilidade da superfície das nanofibras para imobilização, fato que reforça a versatilidade e o potencial de aplicação das nanofibras em sensores.

#### 12.4.2 Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos têm sido empregados com sucesso na detecção eficiente de diferentes tipos de analitos. Esses dispositivos são capazes de converter a interação analito-eletrodo, que é devido a um processo de oxidação ou redução, em um sinal elétrico.<sup>25</sup> As principais vantagens de se utilizar esse método em comparação com técnicas analíticas convencionais são: alta sensibilidade e seletividade, simplicidade, baixo custo, tempo de resposta rápido e portabilidade.<sup>12,25,85</sup> Além da escolha da técnica eletroquímica de detecção (amperometria, voltametria, potenciometria ou impedância), um outro ponto muito importante é a escolha do material para ser depositado na superfície do eletrodo, uma vez que as características do material irão influenciar na área de superfície do eletrodo e, conseqüentemente, na sensibilidade, especificidade e limite de detecção do sensor.<sup>86,87</sup> Nesse cenário, as nanofibras eletrofiadas se destacam principalmente por sua grande área superficial, aliada à possibilidade de funcionalização, potencializando assim a interação com o analito sob investigação.<sup>12,86</sup> Uma grande variedade de nanofibras eletrofiadas, compostas de diferentes tipos de materiais, têm sido utilizadas como plataformas em sensores eletroquímicos para diferentes tipos de analitos.<sup>88-91</sup>

Li *et al.*<sup>92</sup> reportaram a modificação de eletrodos de carbono vítreo com nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) e 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) funcionalizadas, após o processo de eletrofição, com nanopartículas de platina (PtNPs) para detecção de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Os resultados indicaram que, devido à dispersão uniforme das PtNPs na superfície das nanofibras, o sensor eletroquímico fabricado mostrou excelente atividade electrocatalítica e uma alta sensibilidade para detectar  $H_2O_2$ . O sensor apresentou variação linear da resposta electrocatalítica para concentrações de 5  $\mu M$  a 53 mM de  $H_2O_2$  e um limite de detecção de 1.46  $\mu M$ .

Em outro trabalho, um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de carbono modificadas com pontos quânticos de grafeno foi desenvolvido para detecção de nitrito.<sup>93</sup> O desempenho electrocatalítico do sensor foi avaliado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância electroquímica, cujos resultados revelaram que o sensor foi capaz de detectar nitrito em uma ampla faixa linear, dividida em dois regimes, sendo um de 5 a 300  $\mu M$  e outro de 400 a 3000  $\mu M$ . Além disso, o sensor também apresentou baixo limite de detecção (3  $\mu M$ ), boa seletividade e reprodutibilidade na detecção de nitrito em amostras reais de embutidos (salsicha), picles, água de torneira e água de lago.

Teodoro *et al.*<sup>94</sup> fabricaram um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de PA6 funcionalizadas com óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanowhiskers de celulose para detecção de metais pesados, com seletividade maior para o mercúrio ( $Hg^{2+}$ ). Os ensaios de detecção revelaram que o sensor proposto nesse trabalho foi capaz de detectar  $Hg^{2+}$  em uma ampla faixa de concentração (2,5–75  $\mu M$ ) e com limite de detecção de 5,2 nM. Além disso, a plataforma sensorial se mostrou seletiva a íons  $Hg^{2+}$ , mesmo na presença de outros metais interferentes, e quando testado em amostras reais de água de torneira e água de rio.

Em outro trabalho, Zahra Jahromi *et al.*<sup>95</sup> relataram a fabricação de um eletrodo impresso modificado com nanofibras de carbono para a determinação do analgésico tramadol. Os autores escolheram as nanofibras de carbono para a modificação do eletrodo de trabalho devido à elevada área de superfície, excelente condutividade elétrica, bem como boa estabilidade química para medidas eletroquímicas. Por meio da utilização de técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada, o sensor mostrou-se eficiente para a determinação de tramadol em amostras de urina. Migliorini *et al.*<sup>96</sup> desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em nanofibras de PA6/PPy modificadas com rGO para a detecção de um pesticida organofosforado (Malation). O polipirrol e o rGO foram empregados com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica, melhorando a detecção eletroquímica do Malation. A plataforma exibiu uma ampla faixa de concentração ( $0.5 - 20 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e um baixo limite de detecção ( $0.8 \text{ ng mL}^{-1}$ ), além de alta seletividade para o Malation na presença de compostos interferentes e em amostras de água de torneira e de rio.

Nanofibras de carbono com estrutura multicanal contendo nanopartículas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) (P-Co-MCNF) foram aplicadas na detecção seletiva de glicose.<sup>97</sup> As nanofibras foram obtidas empregando-se agulha coaxial a partir de soluções de poli(metil metacrilato) (PMMA) contendo precursor de óxido de cobalto como material do núcleo e PAN como material de casca. Após tratamento térmico, a estrutura mesoporosa formada (Fig. 12.3A-B) possibilitou a detecção de glicose em uma ampla faixa de concentração (1 nM a 1 M), conforme mostrado na Figura 12.3C. O limite de detecção calculado do eletrodo foi de 28 fM. Os autores também demonstraram que nenhum sinal considerável foi observado após a adição de outras biomoléculas (*e.g.*, ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina) e cloreto de sódio. Em outro trabalho, Choi *et al.*<sup>98</sup> exploraram as propriedades de grande área superficial e alta porosidade de nanofibras de  $\text{WO}_3$  para desenvolvimento de um sensor de pH. O sensor desenvolvido apresentou uma alta sensibilidade na faixa de pH de 6,90 a 8,94. Além disso, medidas usando água de mar artificial foram realizadas e demonstraram que o sensor é eficiente para o monitoramento de pH em ambientes oceânicos.

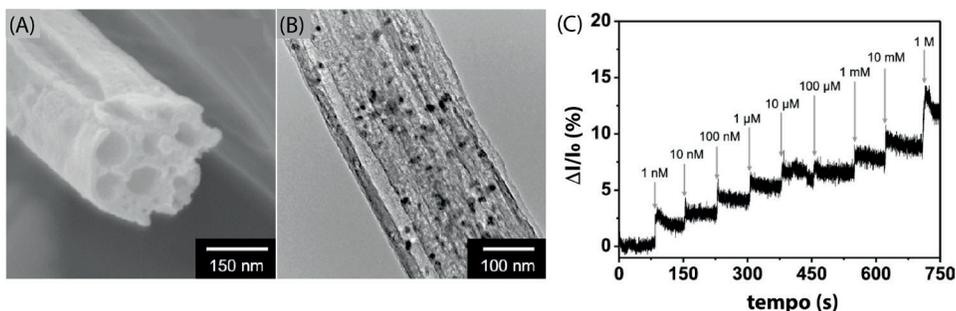


Figura 12.3. Imagens de (A) MEV e (B) MET das nanofibras de P-Co-MCNF e (C) resposta amperométrica do eletrodo modificado com P-Co-MCNF após adição de glicose em diferentes concentrações. Adaptada com permissão da referência <sup>97</sup>. Copyright 2020 American Chemical Society.

Nanofibras eletrofiadas também são promissoras para imobilização de biomoléculas visando o desenvolvimento de biossensores. Nesse sentido, um biossensor eletroquímico para 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), um hormônio sintético feminino, foi proposto por Pavinatto *et al.*<sup>91</sup> Nesse trabalho, nanofibras de polivinilpirrolidona (PVP)/quitosana/rGO foram depositadas em eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e funcionalizadas com a enzima lacase. O eletrodo foi usado para detecção amperométrica de EE2 e mostrou-se eficiente em termos de limite de detecção (0.15 pM), além de apresentar boa reprodutibilidade para um mesmo eletrodo e para eletrodos diferentes, com desvios padrão de 4,29% e 8,44%, respectivamente. O sensor também apresentou alta seletividade para detectar EE2 na presença de compostos interferentes comuns como estrona, ácido ascórbico, ureia, glicose, NaCl, entre outros e também foi eficiente para análise em amostras sintéticas de urina e de urina humana.

Mercante *et al.*<sup>99</sup> desenvolveram um biossensor eletroquímico para detecção de bisfenol A (BPA) usando nanofibras de PA6 e poli(alilamina hidroclorada) (PAH) funcionalizadas com nanopartículas de ouro (AuNPs), que serviram como matriz para a imobilização da enzima tirosinase (Tyr). Neste trabalho, o PAH foi escolhido devido aos seus grupamentos funcionais amino capazes de interagir por ligação de hidrogênio com os ligantes citrato presentes na superfície das AuNPs, as quais foram empregadas para melhorar o desempenho eletroquímico. O uso da plataforma híbrida permitiu a detecção amperométrica de BPA com limite de detecção de 0,011  $\mu$ M na faixa de concentração de 0,05 a 20  $\mu$ M. Além disso, foi possível detectar BPA em amostras reais de água com recuperações na faixa de 92 a 105%.

### 12.4.3 Sensores optoquímicos

Sensores optoquímicos empregam técnicas de transdução óptica e são baseados em materiais que alteram suas propriedades ópticas ao interagir com o analito de interesse. O sensoriamento óptico compreende a avaliação de diferentes propriedades ópticas, como: fluorescência, absorvância, refletância, índice de refração e ressonância plasmônica de superfície.<sup>100,101</sup> Essa classe de sensores vem sendo desenvolvida para detectar diferentes analitos de interesse agroambiental, incluindo: metais potencialmente tóxicos, resíduos de agroquímicos, entre outros.

Kim e colaboradores<sup>102</sup> desenvolveram um quimiossensor colorimétrico/fluorescente baseado em nanofibras de poliuretano (PU)/rodamina para detecção dos metais Al<sup>3+</sup> em meio orgânico. A rodamina foi incorporada às fibras durante o processo de eletrofiação e, de acordo com os autores, a elevada área de superfície disponível forneceu alta sensibilidade e tempos de resposta rápidos. Para avaliar a capacidade de detecção do sensor foram utilizadas técnicas espectroscópicas na região do UV-vis e de fluorescência. O sensor apresentou variação linear do sinal de fluorescência para a faixa de concentração

de 0.05 – 2.5 mM e o limite de detecção foi de 8,5 nM. Além disso, o sensor demonstrou alta seletividade pelos íons  $\text{Al}^{3+}$  quando comparado a outros metais avaliados. Em outro trabalho, um sensor baseado em nanofibras de um polímero fluorescente foi empregado para detecção de  $\text{Fe}^{3+}$  com um limite de detecção de  $10,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ .<sup>103</sup> Em outro trabalho, Liang e colaboradores<sup>104</sup> produziram um sensor para detecção de  $\text{Hg}^{2+}$  baseado em nanofibras de (poli(N-isopropilacrilamida)-co-(N-metilol acrilamida)-co-(ácido acrílico)), nanopartículas de magnetita e uma sonda fluorescente comumente chamada de BNPTU (1-benzil-3-[2-(2-metil-1,3-oxo-2,3-dihidro-1Hbenzo[de]isoquinolina-6-ilamino)-etil]-tiourea). O sensor apresentou alta seletividade com emissão verde (centrada em 530 nm) para soluções sem a presença do metal, enquanto na presença do metal, a emissão azul (centrada em 450 nm) foi observada. Os autores discutiram o mecanismo de detecção do  $\text{Hg}^{2+}$  em função da redução dos elétrons deslocalizados da sonda fluorescente BNPTU oriunda da interação dos íons metálicos com a isoquinolina. É importante destacar que, as membranas de nanofibras também apresentam potencial para adsorção de metais pesados (maiores detalhes no Capítulo 10), podendo dessa forma atuar como plataforma multifuncional na detecção e remoção dessas espécies.

Recentemente, um biossensor reutilizável baseado em membranas de poli-hidroxiturato-co-hidroxivalerato (PHBV) funcionalizadas com a enzima acetilcolinesterase (AChE) foi utilizado na detecção de pesticidas organofosforados.<sup>105</sup> O princípio de detecção se baseia na diminuição da atividade enzimática à medida que a concentração do pesticida aumenta, a qual foi monitorada opticamente usando o método colorimétrico de Ellman, que é baseado na reação de hidrólise da acetiltiocolina pela AChE.<sup>106</sup> Os autores empregaram Nafion 0,1% (v/v), BSA 5% (p/v) e glutaraldeído 1% (v/v) para imobilização da enzima, de forma a evitar/reduzir a lixiviação das mesmas da superfície das nanofibras. O biossensor foi capaz de analisar soluções padrão de paraoxon em uma faixa de concentrações entre 10 e 100 ppb, alcançando uma faixa linear de até 60 ppb e um limite de detecção de 10 ppb.

Sensores optoquímicos baseados em nanofibras eletrofiadas também têm sido desenvolvidos para detecção de micotoxinas em diferentes matrizes alimentares.<sup>107–109</sup> Nesse sentido, Guifang e colaboradores<sup>110</sup> desenvolveram um imunossensor para a detecção da aflatoxina B1 a partir da deposição de nanomaterial carbonáceo (*carbon horns*) em um eletrodo magnético. Em seguida, nanofibras magnéticas de PMMA/nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com alta área superficial e biocompatibilidade, foram depositadas sobre o nanomaterial de carbono para fornecer uma grande quantidade de sítios ativos para imobilização do anticorpo. Devido ao reconhecimento específico dos antígenos (AFB1) e a amplificação eletroquimioluminescente efetiva, o imunossensor foi capaz de detectar o AFB1 com uma faixa linear de detecção de 0,05 ng/mL a 200 ng/mL e um limite de detecção de 0,02 ng/mL. Além disso, a plataforma foi capaz de detectar a micotoxina em amostras de milho.

Atualmente, existe uma crescente demanda pelo desenvolvimento de sensores para aplicações biomédicas.<sup>111</sup> Uma abordagem simples, de baixo custo e rápida foi reportada para determinação de glicose empregando-se nanofibras fluorescentes de poli(álcool vinílico) (PVA) e pontos quânticos de grafeno (GQDs, do inglês *graphene quantum dots*).<sup>112</sup> As nanofibras de PVA/GQDs foram aplicadas como substrato para imobilização da enzima glucose oxidase. Para os ensaios de detecção, um espectrofotômetro foi utilizado para medir mudanças nos sinais de fluorescência nos biossensores após interação com o analito. Os ensaios evidenciaram que a intensidade de fluorescência foi inversamente proporcional à concentração de glicose na faixa de 1 mM a 10 mM, com um limite de detecção de 12  $\mu\text{M}$ .

Wang e colaboradores<sup>113</sup> relataram a obtenção de um sensor para detecção de células HeLa, associadas a diversos tipos de câncer. O sensor foi baseado em nanofibras de poliestireno-co-ácido maleico (PSMA) dopadas com o corante ( $\text{G}_3\text{SG}$ ), que atuou como marcador. A combinação resultou em uma elevada área superficial, contribuindo para melhorar a sensibilidade. As nanofibras foram empregadas como suporte para a ancoragem da sonda de dendrímero, e para a detecção foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência para medir a emissão do marcador na presença das células cancerosas. O limite de detecção foi de 1500 células  $\text{mL}^{-1}$  com faixa linear de trabalho de 1000 a 100000 células  $\text{mL}^{-1}$ , indicando o potencial do sensor para detectar analitos relacionadas a doenças em amostras biológicas. Em outro trabalho, Zhao e colaboradores<sup>114</sup> prepararam nanofibras fluorescentes com potencial para monitorar os níveis séricos de heparina em pacientes após cirurgia cardiovascular. Para isso, nanofibras de PMMA foram modificadas com um derivado do tetrafeniletileno (TPE) combinado com floxina B e, em seguida, a plataforma foi modificada com protamina para induzir a extinção estática de floxina B e emissão induzida por agregação do derivado de TPE (Fig. 12.4A). Os autores observaram o aumento da emissão da floxina B e diminuição da emissão de TPE com o aumento da concentração de heparina, devido à remoção de protamina das fibras. Esse mecanismo resultou em alterações de cor nas nanofibras, permitindo a detecção de heparina a olho nu. A faixa de concentração estudada foi de 0 a 1,5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e o limite de detecção foi de 0,02  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A reutilização do sensor foi avaliada por 8 ciclos, conforme mostrado na Figura 12.4B. O dispositivo proposto se mostrou seletivo e possibilitou análise em tempo real e a olho nu de substâncias bioativas, com potencial de aplicação em pacientes após procedimentos cirúrgicos.

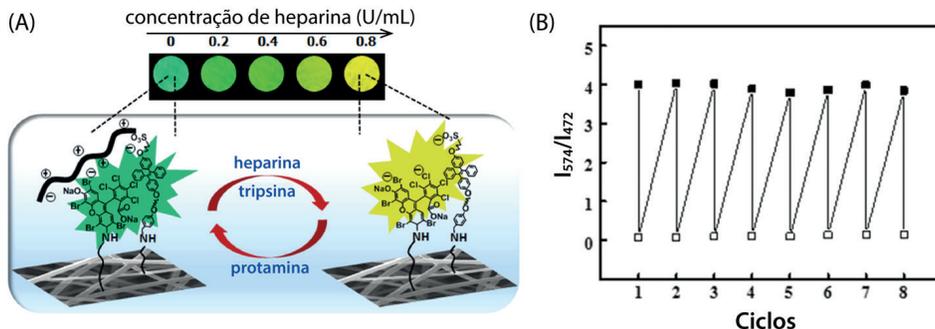
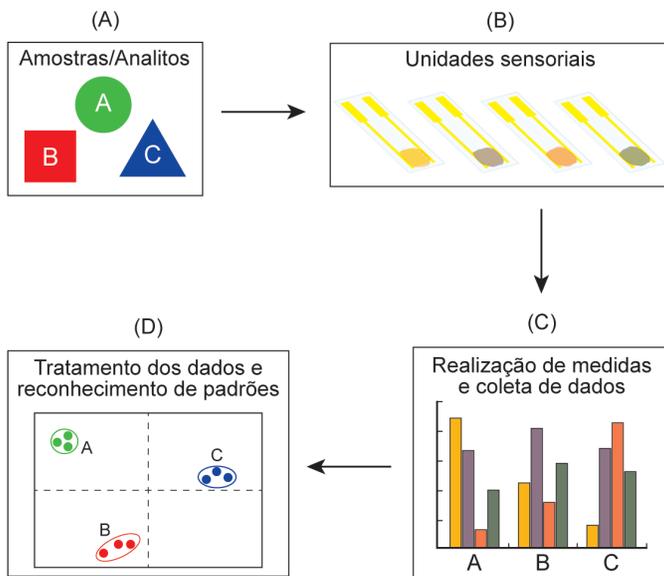


Figura 12.4. (A) Esquema ilustrativo do funcionamento do biossensor fluorescente baseado em nanofibras de PMMA modificadas com um derivado do tetrafeniletileno (TPE) combinado com floxina B e protamina. (B) Resposta do sensor na presença de heparina em diferentes ciclos. Adaptada com permissão da referência <sup>114</sup>. Copyright 2017 American Chemical Society.

#### 12.4.4 Sistemas do tipo nariz e língua eletrônica

Nariz eletrônico e língua eletrônica são instrumentos analíticos desenvolvidos com a finalidade de reproduzir artificialmente os sistemas de olfato e paladar dos mamíferos, respectivamente. Para isso, um conjunto de sensores (*sensor array*) é utilizado juntamente com ferramentas analíticas de reconhecimento de padrões e processamento de dados.<sup>115–117</sup> Os sistemas podem ser utilizados na análise de moléculas ou analitos específicos e de forma isolada ou de misturas gasosas (nariz eletrônico) ou soluções complexas (língua eletrônica) (Esquema 12.3A). As unidades sensoriais (eletrodos modificados), que constituem a língua ou o nariz eletrônico, devem ser criteriosamente escolhidos para alcançar a sensibilidade cruzada característica destes sistemas (Esquema 12.3B). Assim, o conjunto de sensores deve ser capaz de responder distinta e simultaneamente aos diferentes componentes presentes na amostra gasosa ou na solução analisada. Desta maneira, é esperado que os eletrodos apresentem baixa seletividade, sem interações específicas com algum tipo de analito em particular, mas que possuam sensibilidade cruzada.<sup>118,119</sup> Diferentes técnicas analíticas podem ser utilizadas para realizar as medidas de sensoriamento (Esquema 12.3C) e os resultados são processados utilizando ferramentas estatísticas apropriadas na busca de reconhecimento de padrões obtidos nas medidas, e que possibilitem a diferenciação e identificação de cada uma das amostras ou analitos investigados (Esquema 12.3D). Os sistemas de nariz e a língua eletrônica são capazes de detectar componentes específicos em níveis muito inferiores ao limite humano.<sup>118,120</sup>



Esquema 12.3. Representação esquemática do funcionamento de sistemas do tipo língua e nariz eletrônico.

Ao passo que o nariz eletrônico permite a análise de gases inodoros, inflamáveis e tóxicos, em condições inviáveis para análise por humanos, como em altas temperaturas, a língua eletrônica possibilita a análise de soluções contendo componentes tóxicos, poluentes, com sabor desagradável, substâncias não comestíveis ou ainda para a avaliação da qualidade de alimentos, reduzindo o desperdício e evitando possíveis casos de intoxicação alimentar.<sup>119,121</sup>

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a detecção de analitos através do nariz eletrônico ou da língua eletrônica. Técnicas eletroquímicas, por exemplo, são amplamente utilizadas em línguas eletrônicas, especialmente potenciometria e voltametria.<sup>115,118</sup> Tais técnicas utilizam a medição do potencial elétrico ou da corrente elétrica no sistema e são altamente sensíveis. Porém, como desvantagem, as técnicas requerem a utilização de um eletrodo de referência e são geralmente limitadas às análises de espécies eletroativas.<sup>118,122</sup> A utilização da espectroscopia de impedância elétrica como um método de detecção, por sua vez, dispensa o uso de eletrodo de referência e é capaz de detectar espécies não eletroativas. A técnica consiste em coletar os valores de impedância elétrica através da variação da frequência e permite a representação do sistema através de circuitos elétricos equivalentes. Em geral, eletrodos interdigitados são utilizados nas unidades sensoriais de língua e nariz eletrônicos impedimétricos.<sup>118,120</sup> Além desses métodos, microbalança de cristal de quartzo, sensores baseados em ondas acústicas de superfície e transistores de efeito de campo também vêm sendo utilizados para se obter um sistema de nariz eletrônico.<sup>123,124</sup>

Conforme mencionado anteriormente, a escolha do material para modificação dos eletrodos de um nariz ou língua eletrônica é de fundamental importância para o desempenho desses sistemas. Diversos tipos de materiais já foram utilizados, como polímeros condutores,<sup>125,126</sup> nanopartículas metálicas,<sup>127,128</sup> materiais carbonáceos,<sup>129–131</sup> ftalocianinas,<sup>132,133</sup> entre outros.<sup>120</sup> Nesse sentido, um excelente desempenho pode ser obtido utilizando-se fibras eletrofiadas, uma vez que estes materiais apresentam uma alta área superficial, podem ser obtidos utilizando diferentes tipos de polímeros e podem ainda ser combinados com outros materiais de interesse para a detecção de analitos diversos. Kessick e Tepper<sup>134</sup> utilizaram fibras a partir da eletrofição de dispersões contendo negro de fumo e os polímeros poli(epicloridrina), poli(óxido de etileno), poli(isobutileno) e polivinilpirrolidona (PVP) para detectar quatro compostos orgânicos voláteis: 1,5-dicloropentano, metanol, tolueno e tricloroetileno. Controlando as condições de eletrofição, os autores produziram fibras alinhadas perpendicularmente a eletrodos interdigitados de ouro. A partir da aplicação de um potencial constante, a variação da resistência elétrica de cada unidade sensorial foi medida a partir da interação com os analitos investigados. A variação desta resistência se mostrou reversível e linear em função da concentração do composto analisado para todas as unidades sensoriais. A detecção dos compostos pôde ser realizada em concentrações abaixo de 1000 ppm com um tempo de resposta inferior a 1 min. A escolha dos materiais para a produção das nanofibras foi fundamental para fornecer a sensibilidade cruzada ao nariz eletrônico e, desta maneira, identificar e diferenciar cada um dos compostos.

Conti *et al.*<sup>135</sup> utilizaram nanofibras de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 12.5A) combinadas com três polímeros para obtenção de um nariz eletrônico para análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) utilizando espectroscopia de impedância elétrica. As propriedades das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  foram comparadas à de nanopartículas do mesmo material, sendo possível observar uma menor resistência elétrica para as plataformas à base de nanofibras, inclusive para os nanocompósitos sintetizados utilizando os polímeros. Os autores atribuíram a superior condutividade elétrica à redução de energia de barreira dos materiais 1D. Assim, o nariz eletrônico contendo três unidades sensoriais (todas utilizando nanofibras de  $\text{TiO}_2$ ), foi capaz de discriminar os analitos formaldeído (160 ppm), etanol (400 ppm) e acetona (400 ppm) através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica e tratamento dos dados utilizando a técnica estatística Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principle Component Analysis*).

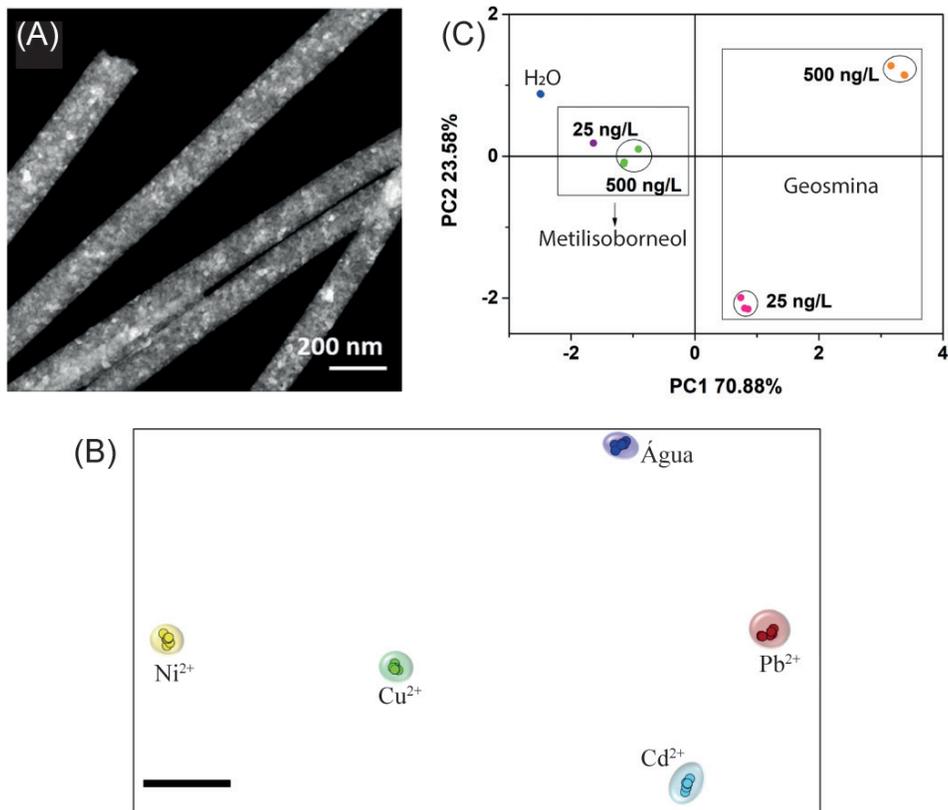


Figura 12.5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanofibras de TiO<sub>2</sub> empregadas em um nariz eletrônico para análise de VOCs. Reimpressa com permissão da referência <sup>135</sup>. Copyright 2021 Elsevier. (B) Gráfico obtido através da técnica de regressão parcial de mínimos quadrados para diferentes íons metálicos em solução em concentração de 1 mmol L<sup>-1</sup> utilizando os dados de capacitância coletados pela língua eletrônica. Adaptada com permissão da referência <sup>136</sup> Copyright 2019 Elsevier. (C) Gráfico PCA obtido com as repostas de resistência elétrica mostrando a capacidade da língua eletrônica de separar amostras de água contaminadas com metilisoborneol e geosmina. Adaptada com permissão da referência <sup>137</sup>. Copyright 2020 John Wiley & Sons Ltd.

Lee *et al.*<sup>138</sup> eletrofiliaram uma solução de PVP contendo In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para obter nanofibras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com Fe, as quais foram empregadas para detecção de VOCs. A proporção de Fe utilizado na dopagem (0,05, 0,1, 0,3 e 0,5%) proporcionou mudanças nos padrões de resposta, que possibilitaram a diferenciação dos gases analisados, além de provocar uma diminuição da resistência elétrica das nanofibras. Utilizando PCA, os gases xileno, tolueno, benzeno, etanol e formaldeído puderam ser diferenciados dentro de uma faixa de temperatura entre 250 e 450 °C. Além disso, a interferência do NO<sub>2</sub> e diferentes humidades relativas foram testadas, mostrando que o sensor manteve o potencial de discriminar compostos orgânicos voláteis aromáticos de não-aromáticos.

Análise de metais pesados em água foi realizada por Teodoro *et al.*,<sup>136</sup> utilizando uma língua eletrônica composta por unidades sensoriais à base de nanofibras de PA6 combinadas com nanowhiskers de celulose (NWC) e nanopartículas de prata. As nanofibras

proporcionaram uma manta porosa com elevada área superficial, enquanto a celulose e as nanopartículas de prata serviram para aumentar a condutividade elétrica dos eletrodos. Através da técnica de regressão parcial de mínimos quadrados, a língua eletrônica foi capaz de diferenciar íons metálicos em solução em concentrações de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  (Fig. 12.5B) e detectar íons de chumbo numa faixa de concentração de  $10^{-3}$  a  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para detectar pesticidas em água, Oliveira *et al.*<sup>139</sup> utilizaram uma língua eletrônica composta por eletrodos de grafite interdigitados em substratos de politereftalato de etileno (PET), os quais foram modificados com fibras de PA6 funcionalizadas (através da técnica de automontagem) com os polímeros condutores PPy e poli(o-etoxianilina). Através da técnica de PCA, o sistema foi capaz de identificar em grupos bem separados amostras de água contaminadas artificialmente com o pesticida paraoxon a 2,5, 5 e 7,5 ppb, amostras reais obtidas da lavagem de milho contaminado e não contaminado e água potável. Scagion *et al.*<sup>140</sup> também utilizaram nanofibras de PA6 e PANI para detecção do antibiótico tetraciclina em amostras de leite. Os sensores foram obtidos variando-se a concentração de PANI nas nanofibras, as quais foram depositadas em eletrodos interdigitados de ouro. Os dados de impedância coletados foram tratados com a técnica PCA. A língua eletrônica foi utilizada na análise de leite integral e desnatado contendo tetraciclina nas concentrações de 1 a 300 ppm, alcançando valores inferiores aos permitidos por agências reguladoras. Migliorini *et al.*<sup>137</sup> prepararam dois conjuntos de eletrodos para a detecção de geosmina (GSM) e 2-metilisoborneol (MIB) em água. Os eletrodos foram obtidos utilizando os seguintes materiais: PA6, PPy, PANI, NWC e nanopartículas de ouro e de prata. Em um dos conjuntos, os eletrodos interdigitados de ouro foram modificados com filmes dos polímeros através da técnica de *drop casting*, ao passo que o outro conjunto foi obtido a partir da eletrofiação dos polímeros. Na sequência, as nanofibras e os filmes foram funcionalizados com CNW:Ag e CNW:Au por imersão nas respectivas suspensões. Ambos os conjuntos proporcionaram a detecção dos analitos em concentrações de 25, 50, 100 e 500  $\text{ng L}^{-1}$ . No entanto, o conjunto de eletrodos modificados com as nanofibras apresentou melhor performance com uma melhor correlação dos dados e maior reprodutibilidade. A Figura 12.5C mostra o resultado obtido utilizando a língua eletrônica à base de nanofibras, na qual é possível observar que o sistema foi capaz de diferenciar os analitos e diferentes concentrações. O melhor resultado utilizando as nanofibras foi atribuído à maior área superficial e estrutura porosa das nanofibras que proporciona maior interação dos materiais com os analitos. A língua eletrônica foi ainda capaz de detectar e diferenciar amostras de água destilada e água de rio contendo GSM e MIB. Em outro trabalho,<sup>141</sup> os autores utilizaram NWC, nanopartículas de prata e ouro e rGO para funcionalizar as nanofibras de nylon 6,6 com quitosana e compor as unidades de uma língua eletrônica para a detecção de isoborneol, um composto com estrutura similar ao MIB. Os dados de capacitância obtidos com a espectroscopia de impedância foram tratados com a técnica PCA. O sistema foi capaz de detectar o analito em amostras de água de rio em concentrações de 50, 500 e 1000  $\text{ng L}^{-1}$ .

Embora trabalhos da literatura tenham reportado com sucesso o potencial de uso de fibras eletrofiadas como material sensorial em língua eletrônico e nariz eletrônico, a relativa baixa reprodutibilidade na fabricação das unidades sensoriais com nanofibras pode ser apontada como a principal limitação para sua utilização em maior escala nestes tipos de sensores.

#### 12.4.5 Outros tipos de sensores

A estrutura porosa tridimensional (3D) interconectada que se forma em mantas de fibras e nanofibras eletrofiadas juntamente com a elevada área de superfície/volume e alta porosidade são propriedades que favorecem o seu uso como materiais ativos para sensores de variação de massa na detecção de analitos gasosos/voláteis.<sup>27</sup> Assim, a microbalança de cristal de quartzo (MCQ) tem sido empregada por sua flexibilidade na modificação da área de detecção, alta sensibilidade à variações de massa e rápida resposta, como ilustrado na Fig. 12.6A-C. Tais sensores usam o efeito gravimétrico para medir a concentração de massa dos gases adsorvidos na superfície ativa das fibras depositadas no eletrodo da microbalança de cristal de quartzo (Fig. 12.6C). De modo geral, as camadas sensíveis são compostas por grupos funcionais específicos para determinados analitos. Por exemplo, no caso do mecanismo de detecção de aminas (RNH), os grupos carboxila e hidroxila presentes na superfície das fibras e nanofibras interagem reversivelmente com as moléculas de aminas.<sup>142</sup> Já para o caso de detecção do aldeído, grupos amina vão resultar em melhor interação com compostos como o formaldeído.<sup>143</sup> Além disso, certas nanofibras compostas por polímeros contendo grupos carbonilas podem interagir com o analito por interações polar ou mesmo por ligação de hidrogênio.<sup>144</sup> Outra composição que favorece a adsorção dos analitos por interações de hidrogênio são as nanofibras cerâmicas baseadas em  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{CuO}$ .<sup>145,146</sup>

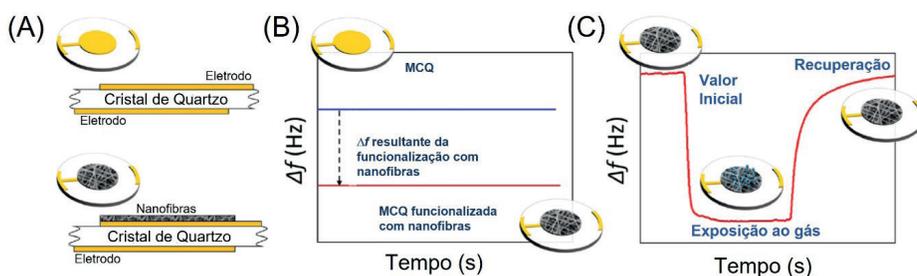


Figure 12.6. (A) Esquema representativo de sensores de microbalança de cristal de quartzo (QCM) não funcionalizado (superior) e funcionalizado com nanofibra (inferior). (B) Ilustração da mudança de frequência hipotética após a funcionalização com nanofibra e (C) durante a exposição ao analito de interesse em fase gasosa. Adaptada com permissão da referência <sup>27</sup>. Copyright 2021 American Chemical Society.

Sensores de pressão flexíveis têm recebido cada vez mais atenção devido à demanda crescente em diversas aplicações, como monitoramento de saúde personalizado, detecção de movimento, roupas inteligentes, entre outras<sup>147,148</sup> (maiores detalhes no Capítulo 17). O princípio de funcionamento dos sensores de pressão/deformação flexíveis é baseado na transformação do estímulo mecânico (deformação) em variação das resistências, incluindo resistência de contato, efeito de tunelamento e a própria resistência elétrica de um condutor, a qual é representada pela mudança na corrente elétrica a uma tensão constante.<sup>149,150</sup> Os materiais e métodos pelos quais esses sensores são obtidos têm uma influência crucial no seu desempenho.<sup>149</sup> Com isso, as nanofibras têm se destacado como potencial arquitetura para aplicação em sensores flexíveis de pressão/deformação devido à sua notável estabilidade estrutural perante deformações mecânicas do tipo tensão/fluxão ou alongamento e excelentes propriedades elétrica/optoeletrônicas.<sup>151</sup> Além disso, as nanofibras eletrofiadas apresentam flexibilidade de organização podendo ser orientadas de diferentes maneiras de modo que favoreça o desempenho como sensor de pressão. Como exemplo, nanofibras eletrofiadas alinhadas de P3HT obtidas com diferentes orientações em relação ao par de eletrodos foram aplicadas como sensor de pressão (Fig. 12.7Ai).<sup>152</sup> As nanofibras produzidas com ordenação paralela aos eletrodos (tipo 2) puderam detectar mudanças de pressão em função da variação da resistência elétrica das nanofibras (Fig. 12.7Aii), enquanto as nanofibras orientadas perpendicularmente aos eletrodos não apresentaram variação significativa de corrente quando submetida à diferentes valores de pressão. Além de ser passível de produção em larga escala, os sensores apresentaram boa reprodutibilidade. A técnica de eletrofiação também possibilita a obtenção de fios helicoidais formados por fibras chamados de filamento (Fig. 12.7Bi), os quais podem ser aplicados como sensor, como é o caso do trabalho de Gao e colaboradores.<sup>81</sup> Os autores obtiveram nanofibras de poliuretano (PU) combinado com nanotubo de carbono (CNT) na forma de um filamento que, além de condutor, é também ultra elástico e altamente sensível ao estiramento (Fig. 12.7Bii). Os autores mostraram ainda que filamento suporta um estiramento de até 1300 % sem anular a sua condutividade elétrica.

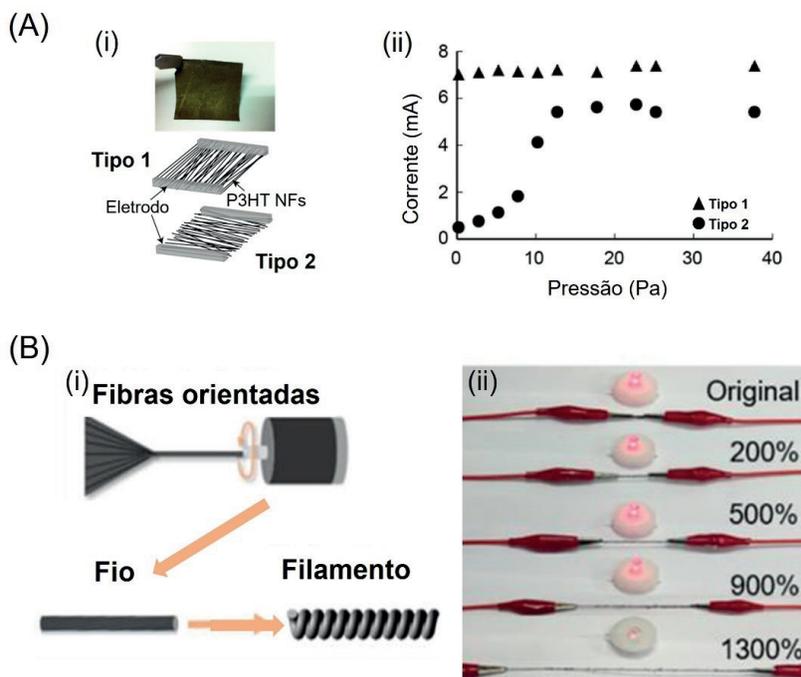


Figure 12.7. (A) (i) Fotografia digital da manta de nanofibras de P3HT alinhadas, seguida de esquema representativo de dois arranjos de eletrodos (tipos 1 e 2) testados, (ii) variação dos valores de corrente elétrica na manta de nanofibras de P3HT para cada um dos dois tipos de eletrodos em função da pressão aplicada. Adaptada com permissão da referência <sup>152</sup>. Copyright 2012 American Chemical Society. (B) (i) Esquema representativo de diferentes configurações para fios de nanofibras obtidos por eletrofiação, (ii) representação qualitativa da manutenção da condutividade elétrica do filamento de CNTs/PU demonstrada pelo LED aceso durante o processo de estiramento. Adaptada com permissão da referência <sup>81</sup>. Copyright 2020 American Chemical Society.

## 12.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nanofibras eletrofiadas tem grande potencial no desenvolvimento de (bio)sensores químicos, já que a elevada área superficial e alta porosidade das nanofibras otimizam a interação com os analitos investigados, resultando em dispositivos com maior sensibilidade e menor limite de detecção. Somado a isso, a versatilidade da técnica de eletrofiação permite modular a composição e morfologia das nanofibras e, conseqüentemente, a interação com os analitos de interesse. Além disso, diferentes mecanismos de transdução podem ser utilizados nos sensores, baseados nas especificidades das interações entre as nanofibras e os analitos, dando origem a sensores para uma ampla gama de aplicações. Olhando para o futuro, no entanto, o principal desafio enfrentado pelos sensores baseados em fibras eletrofiadas são as perspectivas de viabilidade comercial. Embora nanofibras eletrofiadas já possam ser produzidas em maior escala, o controle de qualidade das fibras produzidas e, conseqüentemente, a reprodutibilidade dos sensores é um desafio ainda

a ser superado. Contudo, as direções das pesquisas nessa área são interdisciplinares e repletas de oportunidades, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos para análise de uma diversidade de analitos de interesse ambiental, clínico, biológico e alimentício.

## REFERÊNCIAS

1. Myasoedov, B. F. ;*Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci.* **1992**, *41*, 383.
2. Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. ;*Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247.
3. Peng, B.; Zhao, F.; Ping, J.; Ying, Y. ;*Small* **2020**, *16*, 1.
4. Lowdon, J. W.; Diliën, H.; Singla, P.; Peeters, M.; Cleij, T. J.; van Grinsven, B.; Eersels, K. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2020**, *325*, 128973.
5. Pullano, S. A.; Greco, M.; Bianco, M. G.; Foti, D.; Brunetti, A.; Fiorillo, A. S. ;*Theranostics* **2022**, *12*, 493.
6. Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Di Natale, C. ;*Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2517.
7. Meng, Z.; Stolz, R. M.; Mendecki, L.; Mirica, K. A. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 478.
8. Yang, T.; Zhan, L.; Huang, C. Z. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2020**, *124*, 115813.
9. Scognamiglio, V.; Arduini, F. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *120*, 115642.
10. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. ;*Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325.
11. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *91*, 91.
12. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Pereira, T. S.; Migliorini, F. L.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Sensors and Actuators Reports* **2021**, *3*, 100048.
13. Schoolaert, E.; Hoogenboom, R.; De Clerck, K. ;*Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1.
14. Choi, S.-J.; Persano, L.; Camposeo, A.; Jang, J.-S.; Koo, W.-T.; Kim, S.-J.; Cho, H.-J.; Kim, I.-D.; Pisignano, D. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600569.
15. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y. ;*Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1976.
16. Thenmozhi, S.; Dharmaraj, N.; Kadirvelu, K.; Kim, H. Y. ;*Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *217*, 36.
17. Suja, P. S.; Reshmi, C. R.; Sagitha, P.; Sujith, A. ;*Polym. Rev.* **2017**, *57*, 467.
18. Sapountzi, E.; Braiek, M.; Chateaux, J.-F.; Jaffrezic-Renault, N.; Lagarde, F. ;*Sensors* **2017**, *17*, 1887.

19. Kenry; Lim, C. T. ;*Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*, 1.
20. Joshi, N.; Hayasaka, T.; Liu, Y.; Liu, H.; Oliveira, O. N.; Lin, L. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 213.
21. Lee, S.; Choo, M.; Jung, S.; Hong, W. ;*Appl. Sci.* **2018**, *8*, 901.
22. Correa, D. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, J. E.; Riul Jr. Antonio  
*Chemical Sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis*; 2017.
23. Long, G. L.; Winefordner, J. D. ;*Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712A.
24. Yang, B.; Myung, N. V.; Tran, T. ;*Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2100271.
25. Chen, K.; Chou, W.; Liu, L.; Cui, Y.; Xue, P.; Jia, M. ;*Sensors* **2019**, *19*, 3676.
26. Terra, I.; Mercante, L.; Andre, R.; Correa, D. ;*Biosensors* **2017**, *7*, 61.
27. Rianjanu, A.; Fauzi, F.; Triyana, K.; Wasisto, H. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 9957.
28. Kailasa, S.; Reddy, M. S. B.; Maurya, M. R.; Rani, B. G.; Rao, K. V.; Sadasivuni, K. K. ;*Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306*, 2100410.
29. Facure, M. H. M.; Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Fugikawa-Santos, L.; Oliveira, O. N.; Correa, D. S.  
*Fundamentals and applications of impedimetric electronic tongues*; 2021.
30. Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C. ;*J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 6509.
31. Chen, S.; Yuan, R.; Chai, Y.; Hu, F. ;*Microchim. Acta* **2013**, *180*, 15.
32. Tee, S. Y.; Teng, C. P.; Ye, E. ;*Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *70*, 1018.
33. Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.;  
Martins, R. ;*Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 043001.
34. Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.;  
Tuantranont, A.; Phanichphant, S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 580.
35. Sinha, A.; Dhanjai; Jain, R.; Zhao, H.; Karolia, P.; Jadon, N. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 89.
36. Liu, M.-Y.; Hang, C.-Z.; Zhao, X.-F.; Zhu, L.-Y.; Ma, R.-G.; Wang, J.-C.; Lu, H.-L.; Zhang, D. W.  
;*Nano Energy* **2021**, *87*, 106181.
37. Gan, X.; Zhao, H.; Schirhagl, R.; Quan, X. ;*Microchim. Acta* **2018**, *185*, 478.
38. Su, S.; Chen, S.; Fan, C. ;*Green Energy Environ.* **2018**, *3*, 97.
39. Li, Z.; Askim, J. R.; Suslick, K. S. ;*Chem. Rev.* **2019**, *119*, 231.

40. Xiao-wei, H.; Xiao-bo, Z.; Ji-yong, S.; Zhi-hua, L.; Jie-wen, Z. ;*Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *81*, 90.
41. Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 207.
42. Galstyan, V. ;*Anal. Chim. Acta* **2021**, *1152*, 238192.
43. Costa-Fernandez, J. M. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 37.
44. Koo, W.-T.; Jang, J.-S.; Kim, I.-D. ;*Chem* **2019**, *5*, 1938.
45. Wong, Y. C.; Ang, B. C.; Haseeb, A. S. M. A.; Baharuddin, A. A.; Wong, Y. H. ;*J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 037503.
46. Li, D.; Huang, J.; Kaner, R. B. ;*Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 135.
47. Wang, Y. ;*Polym. Int.* **2018**, *67*, 650.
48. Steffens, C.; Corazza, M. L.; Franceschi, E.; Castilhos, F.; Herrmann, P. S. P.; Oliveira, J. V. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 627.
49. Tanguy, N. R.; Thompson, M.; Yan, N. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *257*, 1044.
50. Aaryashree; Sahoo, S.; Walke, P.; Nayak, S. K.; Rout, C. S.; Late, D. J. ;*Nano Res.* **2021**, *14*, 3669.
51. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. ;*Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 1314.
52. Wang, C.; Xia, K.; Wang, H.; Liang, X.; Yin, Z.; Zhang, Y. ;*Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1801072.
53. Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S. *Springer Handbook of Nanomaterials*; Vajtai, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, Heidelberg, 2013.
54. Mao, X.; Simeon, F.; Rutledge, G. C.; Hatton, T. A. ;*Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1309.
55. Peng, S.; Li, L.; Kong Yoong Lee, J.; Tian, L.; Srinivasan, M.; Adams, S.; Ramakrishna, S. ;*Nano Energy* **2016**, *22*, 361.
56. Inagaki, M.; Yang, Y.; Kang, F. ;*Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2547.
57. Balusamy, B.; Senthamizhan, A.; Uyar, T. ;*Materials (Basel).* **2020**, *13*, 2421.
58. Schneider, R.; Facure, M. H. M.; Chagas, P. A. M.; Andre, R. S.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100430.
59. Wu, H.; Pan, W.; Lin, D.; Li, H. ;*J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 2.
60. Panda, P. K. ;*Trans. Indian Ceram. Soc.* **2007**, *66*, 65.

61. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4026.
62. Lin, T.; Lv, X.; Hu, Z.; Xu, A.; Feng, C. ;*Sensors* **2019**, *19*, 233.
63. Neri, G. ;*Chemosensors* **2015**, *3*, 1.
64. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Sanfelice, R. C.; Fugikawa-Santos, L.; Swager, T. M.; Correa, D. S. ;*ACS Sensors* **2022**, *7*, 2104.
65. Barsan, N.; Weimar, U. ;*J. Electroceramics* **2001**, *7*, 143.
66. Abideen, Z. U.; Kim, J.-H.; Lee, J.-H.; Kim, J.-Y.; Mirzaei, A.; Kim, H. W.; Kim, S. S. ;*J. Korean Ceram. Soc.* **2017**, *54*, 366.
67. Kaur, N.; Singh, M.; Comini, E. ;*Langmuir* **2020**, *36*, 6326.
68. Dizon, A.; Orazem, M. E. ;*Electrochim. Acta* **2019**, *327*, 135000.
69. Mazlan, N. S.; Ramli, M. M.; Abdullah, M. M. A. B.; Halin, D. S. C.; Isa, S. S. M.; Talip, L. F. A.; Daniai, N. S.; Murad, S. A. Z. In *AIP Conference Proceedings*; 2017; Vol. 1885, p. 020276.
70. Wu, H.; Hu, L.; Rowell, M. W.; Kong, D.; Cha, J. J.; McDonough, J. R.; Zhu, J.; Yang, Y.; McGehee, M. D.; Cui, Y. ;*Nano Lett.* **2010**, *10*, 4242.
71. Liu, Y.; Zhou, J.; Chen, L.; Zhang, P.; Fu, W.; Zhao, H.; Ma, Y.; Pan, X.; Zhang, Z.; Han, W.; Xie, E. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23515.
72. Asai, H. ;*Polym. J.* **2021**, *53*, 1083.
73. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 6376.
74. Li, X.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Xia, S.; Zhao, Y.; Yan, J.; Yu, J.; Ding, B. ;*Small* **2022**, *18*, 2106500.
75. Katoch, A.; Choi, S.-W.; Kim, S. S. ;*Met. Mater. Int.* **2015**, *21*, 213.
76. Khalil, A.; Singh Lalia, B.; Hashaikh, R.; Khraisheh, M. ;*J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 171301.
77. Lim, S. K.; Hwang, S.-H.; Chang, D.; Kim, S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2010**, *149*, 28.
78. Shin, H.; Kim, D.-H.; Jung, W.; Jang, J.-S.; Kim, Y. H.; Lee, Y.; Chang, K.; Lee, J.; Park, J.; Namkoong, K.; Kim, I.-D. ;*ACS Nano* **2021**, *15*, 14207.
79. Bai, H.; Shi, G. ;*Sensors* **2007**, *7*, 267.
80. Pinto, N. J. ;*J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *421*, 012004.
81. Gao, Y.; Guo, F.; Cao, P.; Liu, J.; Li, D.; Wu, J.; Wang, N.; Su, Y.; Zhao, Y. ;*ACS Nano* **2020**, *14*, 3442.

82. Farea, M. A.; Mohammed, H. Y.; Shirsat, S. M.; Sayyad, P. W.; Ingle, N. N.; Al-Gahouari, T.; Mahadik, M. M.; Bodkhe, G. A.; Shirsat, M. D. ;*Chem. Phys. Lett.* **2021**, *776*, 138703.
83. Barhoum, A.; Pal, K.; Rahier, H.; Uludag, H.; Kim, I. S.; Bechelany, M. ;*Appl. Mater. Today* **2019**, *17*, 1.
84. Tripathy, S.; Bhandari, V.; Sharma, P.; Vanjari, S. R. K.; Singh, S. G. ;*Biosens. Bioelectron.* **2019**, *133*, 24.
85. Bandodkar, A. J.; Wang, J. ;*Trends Biotechnol.* **2014**, *32*, 363.
86. Sun, Q.; Qian, B.; Uto, K.; Chen, J.; Liu, X.; Minari, T. ;*Biosens. Bioelectron.* **2018**, *119*, 237.
87. Correa, D. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, J. E.; Riul, A. *Chemical sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis*; 2017.
88. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Steffens, J.; Steffens, C.; Correa, D. S. ;*Microchim. Acta* **2017**, *184*, 1077.
89. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**, *443*, 18.
90. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4784.
91. Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pena, R. B.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 431.
92. Li, P.; Zhang, M.; Liu, X.; Su, Z.; Wei, G. ;*Nanomaterials* **2017**, *7*, 236.
93. Li, L.; Liu, D.; Wang, K.; Mao, H.; You, T. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *252*, 17.
94. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S. ;*Carbohydr. Polym.* **2019**, *207*, 747.
95. Jahromi, Z.; Mirzaei, E.; Savardashtaki, A.; Afzali, M.; Afzali, Z. ;*Microchem. J.* **2020**, *157*, 104942.
96. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S. ;*Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 015601.
97. Kim, S. G.; Jun, J.; Kim, Y. K.; Kim, J.; Lee, J. S.; Jang, J. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20613.
98. Choi, S.-J.; Savagatrup, S.; Kim, Y.; Lang, J. H.; Swager, T. M. ;*ACS Sensors* **2019**, *4*, 2593.
99. Mercante, L. A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Electrochem* **2021**, *2*, 41.
100. Yan, X.; Li, H.; Su, X. ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *103*, 1.

101. Sabri, N.; Aljunid, S. A.; Salim, M. S.; Ahmad, R. B.; Kamaruddin, R. ; *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *423*, 012064.
102. Kim, C.; Hwang, J. Y.; Ku, K. S.; Angupillai, S.; Son, Y. A. ; *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *228*, 259.
103. Zhou, C.; Zhang, Y.; Liu, H. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *29*, 457.
104. Liang, F.-C.; Luo, Y.-L.; Kuo, C.-C.; Chen, B.-Y.; Cho, C.-J.; Lin, F.-J.; Yu, Y.-Y.; Borsali, R. ; *Polymers (Basel).* **2017**, *9*, 136.
105. Cacciotti, I.; Pallotto, F.; Scognamiglio, V.; Moscone, D.; Arduini, F. ; *Mater. Sci. Eng. C* **2020**, *111*, 110744.
106. Ellman, G. L.; Courtney, K. D.; Andres, V.; Featherstone, R. M. ; *Biochem. Pharmacol.* **1961**, *7*, 88.
107. Richard, J. L. ; *Int. J. Food Microbiol.* **2007**, *119*, 3.
108. Kępińska-Pacelik, J.; Biel, W. ; *Toxins (Basel).* **2021**, *13*, 822.
109. Reddy, K.; Salleh, B.; Saad, B.; Abbas, H.; Abel, C.; Shier, W. ; *Toxin Rev.* **2010**, *29*, 3.
110. Xu, G.; Zhang, S.; Zhang, Q.; Gong, L.; Dai, H.; Lin, Y. ; *Sensors Actuators B Chem.* **2016**, *222*, 707.
111. Rovina, K.; Nurul Shaeera, S.; Merrylin Vonnice, J.; Xin Yi, S. In *Mycotoxins and Food Safety*; IntechOpen, 2020.
112. Cabral, T. S.; Sgobbi, L. F.; Delezuk, J.; Pessoa, R. S.; Lobo, A. O.; Rodrigues, B. V. M. ; *Mater. Today Proc.* **2019**, *14*, 694.
113. Wang, H.; Tang, W.; Wei, H.; Zhao, Y.; Hu, S.; Guan, Y.; Pan, W.; Xia, B.; Li, N.; Liu, F. ; *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 3541.
114. Zhao, L.; Wang, T.; Wu, Q.; Liu, Y.; Chen, Z.; Li, X. ; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3400.
115. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Di Natale, C.; D'Amico, A. ; *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1965.
116. Persaud, K.; Dodd, G. ; *Nature* **1982**, *299*, 352.
117. Facure, M. H. M.; Braunger, M. L.; Mercante, L. A.; Paterno, L. G.; Riul, A.; Correa, D. S. In *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*; Elsevier, 2023; Vol. 1, pp. 567–590.
118. Riul Jr., A.; Dantas, C. A. R.; Miyazaki, C. M.; Oliveira Jr., O. N. ; *Analyst* **2010**, *135*, 2481.
119. Ampuero, S.; Bosset, J. O. ; *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *94*, 1.
120. Shimizu, F. M.; Braunger, M. L.; Riul, A.; Oliveira, O. N. In *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications*; Hallil, H.; Heidari, H., Eds.; Wiley Online Books; Wiley, 2020; pp. 61–80.

121. Kirsanov, D.; Correa, D.; Gaal, G.; Riul, A.; Braunger, M.; Shimizu, F.; Oliveira, O.; Liang, T.; Wan, H.; Wang, P.; Oleneva, E.; Legin, A. ;*Sensors* **2019**, *19*, 5113.
122. Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. ;*Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 136.
123. Tan, J.; Xu, J. ;*Artif. Intell. Agric.* **2020**, *4*, 104.
124. Sanaeifar, A.; ZakiDizaji, H.; Jafari, A.; Guardia, M. de la ;*TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *97*, 257.
125. Daikuzono, C. M.; Dantas, C. A. R.; Volpati, D.; Constantino, C. J. L.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Taylor, D. M.; Oliveira, O. N.; Riul, A. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2015**, *207*, 1129.
126. Riul, A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. ;*Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 1365.
127. Coatrini-Soares, A.; Coatrini-Soares, J.; Popolin Neto, M.; Mello, S. S. de; Pinto, D. D. S. C.; Carvalho, W. A.; Gilmore, M. S.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Brandão, H. de M.; Paulovich, F. V.; Oliveira Jr, O. N.; Mattoso, L. H. C. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138523.
128. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Pavinatto, A.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1.
129. Facure, M. H. M.; Schneider, R.; dos Santos, D. M.; Correa, D. S. ;*Talanta* **2020**, *217*, 121039.
130. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Talanta* **2017**, *167*, 59.
131. Oliveira, J. E.; Grassi, V.; Scagion, V. P.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. ;*IEEE Sens. J.* **2013**, *13*, 759.
132. Braunger, M. L.; Fier, I.; Rodrigues, V.; Arratia, P. E.; Riul, A. ;*Chemosensors* **2020**, *8*, 13.
133. Fukushima, K. L.; Scagion, V. P.; Moreira Facure, M. H.; Marques Pinheiro, A. C.; Correa, D. S.; Nunes, C. A.; Oliveira, J. E. ;*IEEE Sens. J.* **2021**, *21*, 1250.
134. Kessick, R.; Tepper, G. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2006**, *117*, 205.
135. Conti, P. P.; Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Fugikawa-Santos, L.; Correa, D. S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *344*, 130124.
136. Teodoro, K. B. R.; Shimizu, F. M.; Scagion, V. P.; Correa, D. S. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *290*, 387.
137. Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; dos Santos, D. M.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31*, 2075.
138. Lee, C.-S.; Li, H.; Kim, B.; Jo, Y.; Byun, H.; Hwang, I.; Abdel-Hady, F.; Wazzan, A. A.; Lee, J.-H. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *285*, 193.
139. Oliveira, J. E.; Scagion, V. P.; Grassi, V.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *171–172*, 249.

140. Scagion, V. P.; Mercante, L. A.; Sakamoto, K. Y.; Oliveira, J. E.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Ferreira, M. D.; Correa, D. S. ;*RSC Adv.* **2016**, *6*, 103740.
141. Migliorini, F. L.; Teodoro, K. B. R.; Scagion, V. P.; dos Santos, D. M.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S. ;*Surfaces* **2019**, *2*, 432.
142. Ayad, M. M.; Salahuddin, N. A.; Minisy, I. M.; Amer, W. A. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *202*, 144.
143. Huang, W.; Wang, X.; Jia, Y.; Li, X.; Zhu, Z.; Li, Y.; Si, Y.; Ding, B.; Wang, X.; Yu, J. ;*RSC Adv.* **2013**, *3*, 22994.
144. Aria, M. M.; Irajizad, A.; Astarai, F. R.; Shariatpanahi, S. P.; Sarvari, R. ;*Measurement* **2016**, *78*, 283.
145. Kang, Z.; Zhang, D.; Li, T.; Liu, X.; Song, X. ;*Sensors Actuators B Chem.* **2021**, *345*, 130299.
146. Horzum, N.; Tascioglu, D.; Özbek, C.; Okur, S.; Demir, M. M. ;*New J. Chem.* **2014**, *38*, 5761.
147. Wang, Y.; Yokota, T.; Someya, T. ;*NPG Asia Mater.* **2021**, *13*, 22.
148. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Mattoso, L. H. C. ;*Chem. Eng. J.* **2023**, *465*, 142847.
149. Veeramuthu, L.; Venkatesan, M.; Benas, J.-S.; Cho, C.-J.; Lee, C.-C.; Lieu, F.-K.; Lin, J.-H.; Lee, R.-H.; Kuo, C.-C. ;*Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 4281.
150. Wang, Z.; Wu, S.; Wang, J.; Yu, A.; Wei, G. ;*Nanomaterials* **2019**, *9*, 1045.
151. Wang, D.; Wang, L.; Shen, G. ;*J. Semicond.* **2020**, *41*, 041605.
152. Gao, Q.; Meguro, H.; Okamoto, S.; Kimura, M. ;*Langmuir* **2012**, *28*, 17593.

## SOBRE OS AUTORES



**RAFAELA DA SILVEIRA ANDRE:** Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn – Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciências dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.

<http://lattes.cnpq.br/4843978824084924>



**MURILO HENRIQUE MOREIRA FACURE:** Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) e mestre em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é aluno de doutorado no mesmo programa de pós-graduação e desenvolve seu projeto no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) da Embrapa Instrumentação sob a orientação do prof. Dr. Daniel S. Correa. Seus interesses de pesquisa são na síntese e caracterização de nanomateriais, com foco em materiais à base de grafeno, para aplicação em sensores e remediação ambiental.

<http://lattes.cnpq.br/4173216607463824>



**TAMIRES DOS SANTOS PEREIRA:** Licenciada em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em 2017. Mestre em Ciências com ênfase em Engenharia e Ciência de Materiais (PPG EnCiMat - FZEA/USP). Atualmente é doutoranda em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e atua no desenvolvimento de sensores vestíveis baseados em nanomateriais visando à detecção de doenças fúngicas em plantas, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicado ao Agronegócio (LNNA -Embrapa).

<http://lattes.cnpq.br/8140406570277041>



**FERNANDA LANZONI MIGLIORINI:** Graduada em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008). Fez Mestrado e Doutorado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores (2015). Tem experiência na área de física, química e desenvolvimento de novos materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes finos, filmes semicondutores, diamante CVD, nanofibras poliméricas, desenvolvimento e caracterização de nanomateriais, sensores químicos, métodos eletroquímicos e armazenamento de energia.  
<http://lattes.cnpq.br/0855395981464500>



**LUIZA AMIM MERCANTE:** Possui graduação (2008) e doutorado (2013) em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Universidade de Massachusetss (UMASS – Amherst/USA). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona/Espanha). É professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) desde 2019. Desenvolve pesquisas na área de química de (nano)materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.  
<http://lattes.cnpq.br/4746829076971556>



**DANIEL SOUZA CORRÊA:** Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente Chefe de P&D desta unidade. É bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq desde 2012, e também atua como professor orientador credenciado em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É Editor Associado de 3 revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.  
<http://lattes.cnpq.br/0461451015026948>