

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO PORTÁTIL EM LUVAS PARA APLICAÇÕES FORENSES

Palavras-Chave: SENSORES PORTÁTEIS, WEARABLE, FORENSE

Autores/as:

Paula Cristine Rocha Corsato [IQ-UNICAMP]

Ms. Lucas Felipe de Lima (coorientador) [IQ-UNICAMP]

Prof. Dr. William Reis de Araújo (orientador) [IQ-UNICAMP]

INTRODUÇÃO

Os sensores *wearable* são dispositivos que propiciam análises diretamente sobre o corpo humano. Tais sensores podem ser fabricados em plataformas de uso cotidiano para monitorar espécies químicas que circundam o indivíduo, ou realizar análises rápidas de amostras de interesse ambiental e forense, por exemplo¹⁻³.

As luvas apresentam propriedades mecânicas favoráveis para serem utilizadas como plataforma na confecção de sensores, suportando deformações mecânicas encontradas durante os processos operacionais^{1,2}. Nesse contexto, a utilização de sensores em luvas descartáveis oferece elasticidade, simplicidade e proteção ao operador por minimizar o contato/exposição direta à amostra, além do custo reduzido^{1,2}.

Uma vantagem dos sensores *wearable* em luva é a realização de análise qualitativa rápida, oriunda da amostragem por simples contato ou esfregação sobre a amostra, seja ela líquida ou sólida, entretanto, para que seja possível a realização das análises eletroquímicas, torna-se necessário a utilização de um eletrólito suporte, para fechar o circuito eletroquímico⁴.

Portanto, este projeto visa ao desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos do tipo *wearable* em luvas para aplicações forenses diretamente no local de necessidade. Estas ferramentas analíticas poderão ser úteis em regiões portuárias ou em rotinas policiais/periciais para rápida triagem de substâncias perigosas como explosivos ou espécies proibidas como drogas de abuso nas cenas de crime.

METODOLOGIA

Fabricação dos sensores em luvas

A fabricação do sistema eletroquímico *wearable* é um passo importante para o projeto, pois é através desse eletrodo que todas as análises serão realizadas, por isso é de extrema importância que o mesmo seja feito com muito cuidado e seguindo o passo a passo demonstrado na Figura 1.

Em uma luva nitrílica são adicionadas internamente espátulas do tamanho do dedo da luva para que se tenha uma superfície lisa para realizar a aplicação do adesivo (etapa 1). Na sequência, é aplicado o adesivo com o molde do eletrodo a ser impresso (etapa 2). O desenho é feito no CorelDraw e o adesivo é levado para a impressora a laser para ser cortado e posteriormente ser aplicado na luva. O *layout* dos contatos elétricos dos eletrodos possuem serpentinas para ajudar na flexibilidade final do dispositivo. Após a aplicação do molde, é realizada a pintura dos eletrodos de trabalho e contra eletrodo com tinta de carbono, e levado à estufa por 30 minutos a 70 °C (etapa 3). Após retirar da estufa, deve-se passar tinta de Ag/AgCl no eletrodo de referência e extensão dos contatos elétricos dos eletrodos de trabalho e auxiliar e levar novamente à estufa por 50 minutos a 70

°C (etapa 4). Retirar o molde adesivo (etapa 5) e passar cola quente para delimitar a área do eletrodo de trabalho e evitar que a solução chegue aos contatos elétricos (etapa 6).



FIGURA 1. Imagens demonstrando as principais etapas do processo de fabricação dos eletrodos impressos na luva utilizando tintas condutivas flexíveis de carbono e Ag/AgCl em substrato de luvas nitrílicas.

Equipamentos

Para as análises eletroquímicas utilizou-se o potenciostato portátil Sensit Smart e o PGSTAT 2004 (Metrohm), além de balança analítica, impressora de corte com Laser de CO₂ (MultiVisi) e pHmetro.

Análises eletroquímicas

As análises realizadas nesse projeto teve duas principais subdivisões: caracterização do comportamento redox dos compostos por voltametria cíclica (VC) e desenvolvimento de método analítico utilizando a voltametria de onda quadrada (VOQ). Os estudos eletroquímicos realizados envolveram a avaliação do efeito do pH na resposta voltamétrica, estudo da natureza do transporte de massa dos fármacos no dispositivo desenvolvido por meio da alteração da velocidade de varredura e construção da curva analítica. Além da análise de interferentes para cada um dos compostos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados os registros voltamétricos do composto ferricianeto de potássio 5 mmol/L nos eletrodos *wearable* para teste da condutividade elétrica e da qualidade de resposta do eletrodo. Para isso, realizaram-se testes por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) com o eletrodo sem modificação e após a modificação superficial do eletrodo de trabalho (ET) com nanotubos de carbono, Figura 2. Nota-se que após a modificação superficial do ET com nanotubos de carbono, houve um aumento considerável dos valores de corrente de pico, cerca de 50%, e uma melhora da cinética de transferência eletrônica com menor separação dos picos (Figura 2A) e menor resistência à transferência de carga, Figura 2B.

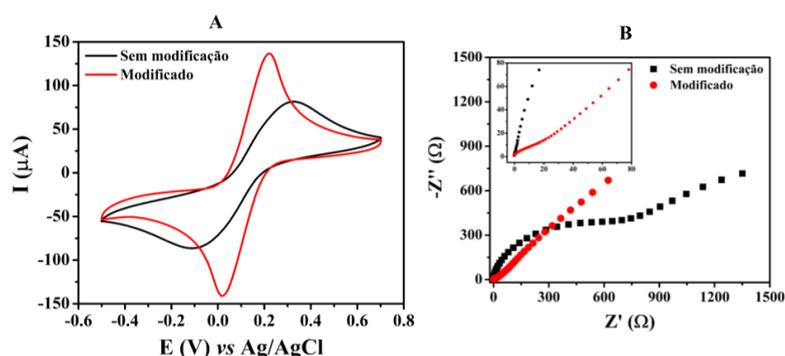


Figura 2. Caracterização eletroquímica do eletrodo em luva. (a) VCs registrados em meio de 5 mM ferricianeto de potássio em KCl 0,1 M como eletrólito suporte para o eletrodo não modificado (linha preta) e modificado com nanotubos de carbono (linhas vermelhas) (b) EIS obtidos nas mesmas condições experimentais da parte A. Frequência de 10⁵ a 10⁻¹ e amplitude de 10 mV.

Após constatar que o eletrodo com modificação proporciona melhores características eletroquímicas, semelhantes a de eletrodos convencionais, utilizamos tal modificação para as etapas posteriores do trabalho. Os próximos registros voltamétricos foram realizados para amostras de nitro-compostos, cujos vieses de análises vão desde poluentes emergentes, como o caso do 4-nitrofenol, até como explosivos de uso militar, como o ácido pícrico. Foram registrados VCs na faixa de pH de 2,0 a 12,0 para verificar a influência deste parâmetro na resposta eletroanalítica dos compostos. A Figura 3 apresenta o estudo realizado para o 4-nitrofenol.

A Figura 3A apresenta o estudo do pH, onde é possível notar que o pico de oxidação do 4-nitrofenol se desloca para potenciais menores conforme o meio fica mais alcalino. Também é possível observar que após o pH 7, não há mais redução no valor de pico de oxidação, Figura 3B. Tal estabilização está associada ao fato de alcançar o valor do pKa da molécula, que segundo a literatura é 7.15.^[5] Na Figura 3B, é possível observar uma reta decrescente com coeficiente angular de -0,053 V/pH, ou seja, o que denota uma dependência do pH no processo de transferência eletrônica com uma relação próxima de 1:1 entre elétrons e prótons^[6].

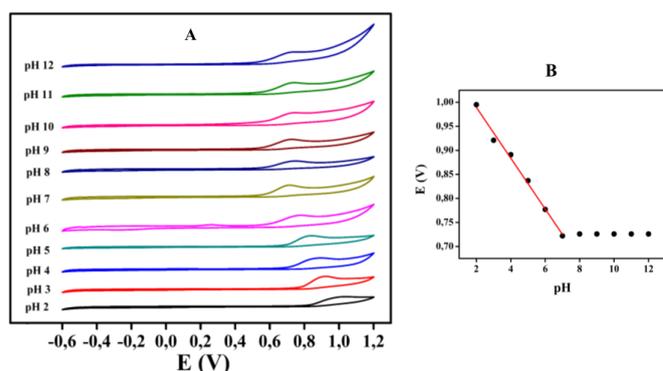


Figura 3. Estudo do efeito do pH na resposta voltamétrica da molécula de 4-nitrofenol. A) VCs registrados em meio de soluções tampão Britton-Robinson (BR) na faixa de pH de 2,0 a 12,0. Parâmetros: 4-nitrofenol 1 mmol/L e velocidade de varredura de 50 mV/s. B) Curva de potencial de pico em função do pH.

Para fins analíticos é interessante que a diferença de potencial aplicada não seja muito elevada, pois quanto maior o potencial, maior a chance de eletrolisar outras espécies, reduzindo a seletividade do método. Assim, ao garantirmos que o pico da nossa espécie analisada fique por volta de 0,7 V, é possível ter uma maior acurácia quando analisar amostras reais. Com isso, o meio neutro (pH=7) foi escolhido para as próximas etapas.

Outra análise realizada foi o estudo do fenômeno de transporte de massa envolvido no mecanismo de eletrooxidação do 4-nitrofenol nos eletrodos em luvas desenvolvidos. Neste estudo, avaliou-se 6 velocidades diferentes (5, 25, 50, 75, 100 e 200 mV/s) e observou-se o aumento da intensidade do pico de corrente com o incremento da velocidade de varredura. Adicionalmente, com o gráfico de $\log(I) \times \log(v)$ foi possível determinar o tipo de transporte de massa que rege o processo redox, sendo que coeficiente angular próximo de 0,5 indica transporte difusional e coeficiente angular próximo de 1,0 indica um transporte limitado por adsorção. Obtivemos um coeficiente angular de 0,535, o que denota um controle majoritariamente difusional.^[7]

Utilizando a condição ótima do método, construiu-se uma curva de calibração para o 4 nitrofenol utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada na faixa de concentrações de 1 a 100 $\mu\text{mol/L}$ em meio de tampão BR pH=7, Figura 4.

Ao observar a curva analítica verificamos um baixo desvio padrão nas análises, demonstrando uma ótima reprodutibilidade do processo, além de uma boa linearidade. O fitting expresso pela reta vermelha (1 a 100 $\mu\text{mol/L}$) apresenta um $R^2 = 0,978$, enquanto que a reta azul expressa o fitting na faixa de concentração de 1 a 50 $\mu\text{mol/L}$ e apresentou um R^2 de 0,998. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados como sendo de 0,33 $\mu\text{mol/L}$ e 1,11 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente.

Realizou-se estudo de seletividade, avaliando-se potenciais interferentes para o 4-nitrofenol sob as condições ótimas do método. Foram testados os seguintes compostos: bisfenol, cafeína, nitrato de chumbo, nitrato de cobre, diazepam, hidroquinona, metilparabeno e paracetamol. Para todos os compostos a variação dos

voltamogramas com o interferente foram menores que 10%, demonstrando uma seletividade adequada para este tipo de análise.

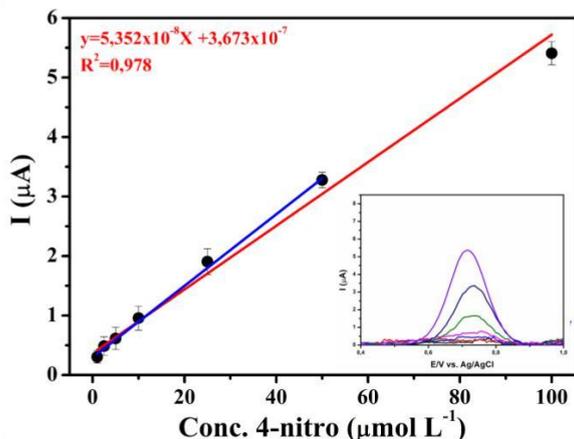


Figura 4. Curva analítica construída com os valores de corrente de pico em função da concentração de 4-nitrofenol para 3 eletrodos diferentes (em triplicata). Inserido, encontram-se os voltamogramas de Onda Quadrada com linhas de base corrigidas variando a concentração de 4-nitrofenol (4-nitro) em um mesmo eletrodo em: 1, 5, 10, 25, 50 e 100 $\mu\text{mol/L}$.

Na sequência, realizamos o estudo voltamétrico do ácido pícrico, um nitroexplosivo de uso militar. A Figura 5A apresenta o estudo do efeito do pH do meio na resposta redox do analito. Nota-se que o ácido pícrico apresenta até 3 processos de redução, sendo que os picos se deslocam para potenciais mais negativos conforme o meio fica mais alcalino. Vale destacar que após o pH 9, não há mais alteração significativa nos valores de potenciais de pico de redução, Figura 5B. Nesta figura, é possível observar as retas apresentaram coeficientes angulares de $-0,058 \text{ V/pH}$ (reta vermelha) e $-0,067 \text{ V/pH}$ (reta azul), também denotando uma relação 1:1 entre próton e elétron, como o 4-nitrofenol. [7]

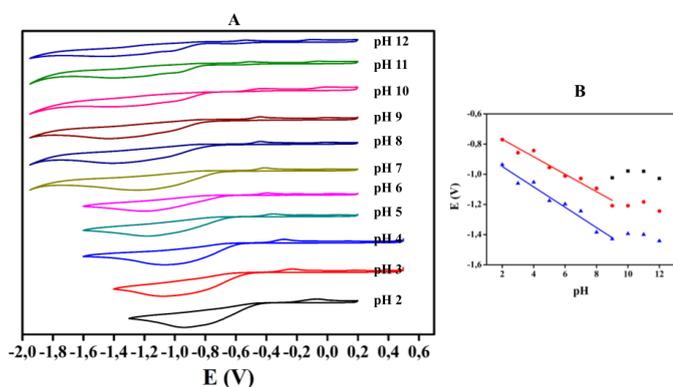


Figura 5. Estudo do efeito do pH na resposta voltamétrica do composto ácido pícrico. A) CVs registrados em meio de tampões BR na faixa de pH 2,0 a 12,0. Parâmetros: Ácido pícrico (AP) 1 mmol/L e velocidade de varredura de 50 mV/s. B) Curva de potencial de picos em função do pH.

Como discutido anteriormente, é desejável que os potenciais de pico para a detecção estejam o mais próximo de 0 V possível. Assim, o pH mais adequado para os estudos de quantificação do ácido pícrico é o pH=2 por minimizar a possibilidade de interferência de outros compostos redutores, neste caso. Com isso, o meio ácido (pH=2) foi escolhido para as próximas análises.

No estudo de velocidade de varredura para o ácido pícrico, realizou-se o mesmo procedimento empregado para o 4-nitrofenol. Do gráfico de $\log i \times \log v$, obteve-se um coeficiente angular de 0,322 indicando um controle de transporte de massa majoritariamente difusional, assim como o 4-nitrofenol. Sob as condições ótimas, construiu-se uma curva analítica para o ácido pícrico na faixa de concentrações de 1 a 100 $\mu\text{mol/L}$, Figura 6.

Observa-se a curva analítica do ácido pícrico (Figura 6), também apresentou baixos valores de desvio padrão, confirmado a adequada reprodutibilidade do processo de fabricação dos sensores em luvas. O LOD e LOQ para a detecção do ácido pícrico foram calculados como sendo de 1,74 $\mu\text{mol/L}$ e 5,73 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente. Por fim, realizou-se teste de seletividade para a detecção do ácido pícrico, avaliou-se como

potenciais inteferentes o ácido perclórico, clorato de sódio, nitrato de amônio, nitrito de sódio, nitrato de potássio e peróxido de hidrogênio. Não foram observadas alterações nos valores de corrente de pico de redução do ácido pícrico maiores que 10%, que demonstra uma seletividade adequada para o proposto método

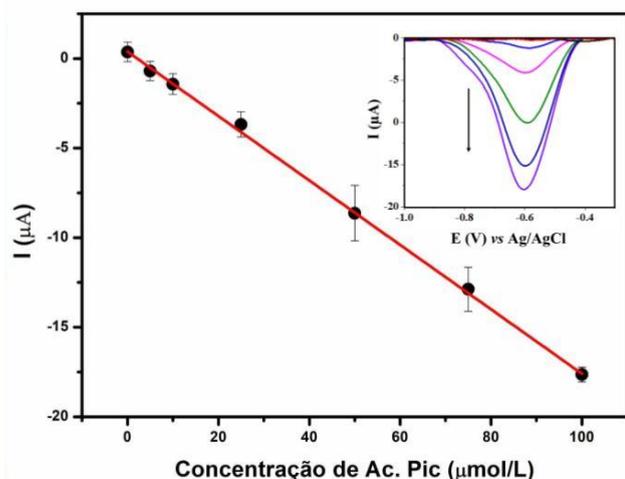


Figura 6. Curva analítica construída com os valores de corrente de pico em função da concentração de ácido pícrico para 3 eletrodos diferentes (em triplicata). Inserido, encontram-se os voltamogramas de Onda Quadrada variando a concentração de ácido pícrico (Ac. Pic.) em um mesmo eletrodo em: 1, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{mol/L}$ em meio de tampão BR pH=2,0. Equação da reta: $i(\mu\text{A}) = 0,38 - 0,18 C(\text{Ac. Pic})$ e $R^2 = 0,999$.

CONCLUSÕES

O presente projeto de pesquisa visou a fabricação de sensores eletroquímicos portáteis e com características *wearable* para caracterizações redox e estudo qualitativo e quantitativo dos compostos 4-nitrofenol (poluente emergente) e ácido pícrico (explosivo de uso militar). A caracterização eletroquímica do 4-nitrofenol demonstrou que o pH influencia no processo de oxidação, gerando uma curva de potencial de pico em função de pH com coeficiente angular de 0,0535 V/pH, confirmando uma relação de 1:1 entre o número de prótons e elétrons envolvidos no processo de transferência eletrônica. Já para o estudo do efeito do pH na resposta voltamétrica do ácido pícrico, observamos a mesma pH-dependência, mas com um coeficiente angular de -0,067 V/pH. O estudo de velocidade de varredura revelou que o processo de oxidação do 4-nitrofenol e a redução do ácido pícrico são irreversíveis em toda a faixa de velocidades de varredura avaliadas e que o transporte de massa era controlado majoritariamente pela difusão.

A sensibilidade do método foi bastante satisfatória, sendo possível construir uma curva analítica para ambos os compostos na faixa de 1 a 100 $\mu\text{mol/L}$, com limites de detecção de 0,33 $\mu\text{mol/L}$ e 1,74 $\mu\text{mol/L}$ para o 4-nitrofenol e ácido pícrico, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Bandodkar and J. Wang, *Trends in Biotechnology*, 2014, **32**, 363–371.
- [2] A. J. Bandodkar, I. Jeerapan and J. Wang, *ACS Sens.*, 2016, **1**, 464–482.
- [3] Lee J. Hubble and Joseph Wang, *Electroanalysis*, 2018, **30**, 1–10.
- [4] B. Ciui, M. Tertiş, A. Cernat, R. Săndulescu, J. Wang and C. Cristea, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 7761–7768.
- [5] A. J. Bandodkar, A. M. O'Mahony, J. Ramírez, I. A. Samek, S. M. Anderson, J. R. Windmiller and J. Wang, *Analyst*, 2013, **138**, 5288.
- [6] M. de Jong, N. Slegers, J. Kim, F. Van Durme, N. Samyn, J. Wang and K. De Wael, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2364–2370.
- [7] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 980, 4-Nitrophenol. Retrieved March 11, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Nitrophenol>.