

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO MORAWSKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
POLIPIRROL E NANOPARTÍCULAS DE PRATA: APLICAÇÃO NA DETECÇÃO
ELETROQUÍMICA NÃO ENZIMÁTICA DO PESTICIDA METIL PARATION**

Porto Alegre 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RODRIGO MORAWSKI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE
POLIPIRROL E NANOPARTÍCULAS DE PRATA: APLICAÇÃO NA DETECÇÃO
ELETROQUÍMICA NÃO ENZIMÁTICA DO PESTICIDA METIL PARATION**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Profa. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos
Orientadora

Dra. Lara Fernandes Loguercio
Co-orientadora

Porto Alegre 2021

Agradecimentos

À professora Dra. Leliz Ticona Arenas pela disponibilidade em aceitar o convite para ser parte da banca e por ser uma professora que sempre me ajudou e colaborou de forma positiva para que eu construísse meu conhecimento dentro da academia. Muito obrigado, professora.

Ao professor Dr. Marcos José Leite Santos pelo incentivo e pelos momentos de discussão que tem me ajudado a entender a academia.

Ao grupo LAMAI, em especial aos colegas do laboratório k123, Aline Ribeiro, Renata Neves, Monique Loi, Eduarda Flach pelos momentos de descontração, cafés fortes e pelas discussões positivas em relação aos trabalhos. Em especial ao Dr. Anderson Thesing, por ter colaborado de inúmeros formas para o desenvolvimento desse trabalho, assim como para o meu aprendizado dentro e fora do laboratório.

À minha orientadora Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no laboratório, estando sempre presente na construção deste e de outros trabalhos. Agradeço pela confiança, pelo incentivo a pesquisa e pelas discussões acerca da pesquisa e, também, da vida.

À minha co-orientadora Dra. Lara Fernandes Loguercio, por ter me ensinado muito, não só sobre eletroquímica, mas sobre a vida.

Aos meus amigos e amigas, João Pedro Gubert, Alexsandro Vieira, Matheus Marafiga e Lilian Luz, pelos cafés, discussões e momentos de descontração.

À minha namorada Melissa Lazzari, pelo apoio incondicional nessa caminhada, por ter me apoiado nas minhas escolhas e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, muito obrigado.

À minha família, pelo apoio e compreensão, principalmente nos momentos em que não pude estar presente.

À minha mãe Susete Cantelli Morawski e meu pai Cesar Leandro Morawski, pela força, exemplo e pelo carinho.

Ao meu irmão e melhor amigo Rafael Morawski, obrigado por ter me apoiado e me ajudado em momentos em que as perguntas não tinham respostas.

À minha cunhada, Ana Boeira Porto pelas incontáveis discussões a cerca da vida e da ciência.

As agências de fomento (CNPq, FAPERGS, CAPES) e a UFRGS pelo apoio a pesquisa científica.

“Intoxicated with a sense of his own power, humanity seems to be going farther and farther into more experiments for the destruction of himself and his world.”

Rachel Carson

RESUMO

Pesticidas são amplamente empregados em práticas agrícolas para a prevenção, controle ou remoção de pragas como fungos (fungicidas) ou insetos (inseticidas), fazendo com que haja um aumento no rendimento dos cultivos agrícolas. Atualmente, o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, com isso tem-se impactos expressivos sobre a saúde da população e o meio ambiente. Portanto, o desenvolvimento de métodos e técnicas para a detecção e monitoramento desses pesticidas é de extrema importância. Biossensores eletroquímicos enzimáticos têm se mostrado como uma ferramenta confiável para detecção destes compostos nocivos, entretanto podem ter alto custo e baixa reprodutibilidade devido ao material biológico requerido. Neste trabalho, estudamos o potencial de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata para detecção direta do pesticida metil paration. A polimerização do pirrol ocorreu na presença de cloreto férrico (III), alaranjado de metila e do precursor das nanopartículas, nitrato de prata. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, evidenciando a presença de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata. De fato, a presença de nanopartículas de prata diminui a resistividade elétrica do material de 252 para 28 Ω cm. As amostras foram também caracterizadas através da técnica de espectroscopia UV-Vis e de infravermelho com transformada de Fourier, que indicaram a inserção do dopante alaranjado de metila na matriz polimérica. A técnica de voltametria cíclica foi realizada frente ao par redox ferri/ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Eletrodos compostos apenas do nanocompósito (sem pasta de carbono) apresentaram processos faradaicos mais evidentes, decorrente da menor resistência à transferência de carga. O nanocompósito responde linearmente ao pesticida metil paration na faixa de 5,3 a 34,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção (LD) de 1,28 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Sendo assim, o nanocompósito obtido respondeu como sensor eletroquímico não enzimático ao pesticida metil paration. A ausência de enzimas na sua montagem, reduz o seu custo de produção.

Palavras-chave: Polipirrol. Nanotubos. Nanopartículas de prata. Pesticida, Metil Paration. Sensor eletroquímico. Detecção não enzimática.

ABSTRACT

Pesticides are widely used in agricultural to prevent, control or remove pests such as fungi (fungicides) or insects (insecticides), allowing improvements in crop yield. Currently, Brazil is one of the largest consumers of pesticides in the world, this situation has a significant impact on both, the population healthy and the environment. Therefore, the development of methods and techniques for the detection and monitoring of these pesticides is extremely important. Enzymatic electrochemical biosensors have been shown to be a reliable tool for detection of these harmful compounds, however they may have high costs and low reproducibility. In this work, we have studied the potential of polypyrrole nanotubes with silver nanoparticles for non-enzymatic detection of methyl parathion pesticide. The pyrrole polymerization was carried out in the presence of ferric chloride (III), methyl orange and silver nitrate as the nanoparticle precursor. The samples were characterized by scanning and transmission electron microscopies, unveiling the presence of polypyrrole nanotubes with silver nanoparticles. Indeed, the presence of silver nanoparticles reduces the electrical resistivity of the material from 252 to 28 Ω cm. The samples were also characterized using UV-Vis and infrared with Fourier transform spectroscopies, which indicated the insertion of the methyl orange dopant in the polymeric matrix. The cyclic voltammetry technique was performed with the ferri / ferrocyanide $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$ redox pair. The electrodes composed only with the nanocomposite (without carbon paste) showed more evident faradaic processes, due to the lower charge transfer resistance. The nanocomposite responded linearly to methyl parathion pesticide in range from 5.3 to 34.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with a detection limit (LD) of 1.28 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Therefore, the nanocomposite was sensitive as a non-enzymatic electrochemical sensor for the pesticide methyl parathion. The absence of enzyme in the assembling reduces the production cost.

Keywords: Polypyrrole. Nanotubes. Silver nanoparticles. Pesticide. Methyl parathion. Electrochemical sensor. Non-enzymatic detection.

Lista de Figuras

Figura 1. Forma estrutural do composto DDT.	17
Figura 2. Estrutura genérica da molécula de organofosforados.	17
Figura 3. Representação estrutural da molécula de metil paration.....	18
Figura 4. Representação esquemática dos potenciais subprodutos metabólicos da intoxicação por metil paration.....	19
Figura 5. Dispersão do paraoxon em diversos compartimentos do meio ambiente.	20
Figura 6. Mapa do Brasil mostrando a concentração de agrotóxicos na água acima dos limites permitidos.	21
Figura 7. Diferentes tipos de sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas.	22
Figura 8. Modelo de bandas.	25
Figura 9. Modelo de bandas para polímeros intrinsecamente condutores; (a) <i>polaron</i> , (b) <i>dois estados polaron</i> e (c) <i>bipolaron</i>	26
Figura 10. Estruturas do polipirrol: (a) neutra, (b) polaron, (c) bipolaron com os respectivos níveis de energia apresentados pela teoria de banda do polipirrol.	28
Figura 11. Molécula de alaranjado de metila na forma de sal (amarelo) e na forma zwitteriônica (vermelho).	29
Figura 12. Interação entre as moléculas de alaranjado de metila na forma ácida e pirrolna forma protonada.	30
Figura 13. Mecanismo proposto para a interação entre as estruturas ordenadas de alaranjado de metila na forma ácida com moléculas de polipirrolprotonadas.	30
Figura 14. Síntese de nanocompósitos de polipirrol com nanopartículas de prata pelo método de dispersão coloidal.	32
Figura 15. Redução do sal de prata (AgNO_3) à prata metálica (Ag) na presença de PI.	33
Figura 16. Imagens obtidas por MEV das amostras de NTs-PPI (a, b) e NTs-PPI-NPAg (d, e).....	40
Figura 17. Representação da formação de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata.....	41
Figura 18. Imagens obtidas por MET para a amostra de NTs-PPI-NPAg evidenciando a presença de nanopartículas de prata.	42
Figura 19. Histograma resultante da contagem de distribuição do diâmetro de 300	

NPAg.....	43
Figura 20. Espectros de FTIR-ATR das amostras de NTs-PPI, NTs-PPI-NPAg e da molécula de alaranjado de metila (<i>inset</i>).....	44
Figura 21. Espectros de absorção UV-Vis das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAg sintetizadas quimicamente.....	45
Figura 22. Gráficos de $(\alpha hv)^2$ versus hv a partir dos espectros de UV-Vis da figura 15 para as amostras com (a) e sem (b) nanopartículas de prata.....	46
Figura 23. Análise das resistividades das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAg pelo método de duas pontas.....	47
Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos em 0,1 mol L ⁻¹ de KNO ₃ e 5 mmol L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ para os diferentes eletrodos com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	48
Figura 25. Voltamogramas cíclicos referentes ao par redox [Fe(CN) ₆] ^{-3/-4} em diferentes velocidades de varredura (a e b). Dependência linear da I _p com a v ^{1/2} para as amostras de (a-a1) NTs-PPI e (b-b1) NTs-PPI-NPAg.....	50
Figura 26. Resposta da VC frente a adições de diferentes concentrações do pesticida MP com ênfase ao potencial de 0,12 V devido ao aumento significativo da densidade de corrente (<i>inset</i>).....	51
Figura 27. Representação do processo de redução da molécula de metil paration. 51	
Figura 28. Curva de calibração mostrando a relação linear entre a resposta da densidade de corrente pela voltametria cíclica (Figura 24) e as concentrações de metil paration adicionadas.....	52

Símbolos e Abreviaturas

AchE – Acetilcolinesterase

AM – Alaranjado de metila

BC – Banda de condução

BHC – Hexaclorobenzeno

BV – Banda de valência

DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano

DMF – Dimetilfosfato

DMFT – Dimetiltiofosfato

E_{pa} – Potencial do pico anódico

E_{pc} – Potencia do pico catódico

ΔE – Variação do potencial eletroquímico

FTIR – ATR – Espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada

HOMO – *highest occupied molecular orbital* (orbital molecular de mais alta energia ocupado)

I_{pa} – Corrente do pico anódico

I_{pc} – Corrente do pico catódio

LSPR – *Localized surface plasmon resonance* (ressonância de plasmon de superfície localizado)

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular de mais baixa energia desocupado)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MP – Metil paration (O,O-dimetil-O-(p-nitro-fenilfosforotioato))

NPAg – Nanopartícula de prata

NP-M – Nanopartículas metálicas

NTs – Nanotubos

OC – Organoclorados

OF – Organofosforados

PBS – *Phosphate buffered saline* (tampão fosfato salino)

PC – Pasta de carbono

PI – Pirrol

PICs – Polímeros intrinsecamente condutores

PNF – p-nitrofenolo

PPI – Polipirrol

UV-VIS – Ultravioleta – Visível

VC – Voltametria cíclica

Ω – Ohm

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Pesticidas e seus impactos	16
2.1.1 Metil Paration	18
2.2 Sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas	21
2.3 Polímeros condutores	23
2.3.1 Polipirrol	26
2.3.2 Mecanismo de formação dos NTs-PPI	28
2.4 Nanocompósito de PPI	31
3. OBJETIVOS	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Materiais	35
4.2 Métodos	36
4.2.1 Limpeza dos materiais	36
4.2.2 Síntese dos nanocompósitos de nanotubos de polipirrol	36
4.2.3 Preparação dos eletrodos	36
4.2.4 Caracterização dos materiais	37
4.2.4.1 Caracterização morfológica	37
4.2.4.2 Caracterização estrutural	37
4.2.4.3 Caracterização óptica	37
4.2.4.4 Caracterização eletroquímica	38
4.2.4.5 Caracterização elétrica	38
4.2.5 Aplicação do eletrodo NT-PPI-NPAG para detecção do pesticida metil paration	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Caracterização dos nanocompósitos de nanotubos de polipirrol	40
5.1.1 Caracterização morfológica	40
5.1.2. Caracterização estrutural	43
5.1.3 Caracterização óptica	44
5.1.4 Caracterização da propriedade elétrica do material	46
5.1.5. Voltametria cíclica	47
5.2. Detecção não enzimática do pesticida metil paration pelo eletrodo de	

NTs-PPI-NPAg.....	50
6. CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, majoritariamente, tem sua economia voltada à atividade agrícola e assim é um dos maiores exportadores de alimentos do mundo, produzindo alimentos como: cana-de-açúcar, algodão, soja e milho.¹

Com o intuito de controlar a proliferação de pragas, insetos e fungos, são corriqueiramente utilizados compostos químicos nas plantações, como consequência disso, o país é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo.² Dado uso descontrolado desses produtos, pode se ter resultados impactantes vindos de uma soma de negligências relacionadas sobretudo a falta de fiscalização ou manuseio incorreto desses produtos, o que pode ocasionar efeitos negativos tanto para a vida humana quanto para o meio ambiente. Não existem dados confiáveis acerca da quantidade exata de pessoas que apresentam intoxicações agudas por pesticidas, porém a Organização Mundial da Saúde (OMS) estima um número de 20 mil mortes/ano decorrente do consumo de agrotóxicos no Brasil.³

Os pesticidas podem ser classificados quanto à sua finalidade (ovicida, larvicida, raticida, inseticida, entre outros) e quanto a sua classe (organoclorados (OC), organofosforados (OF), carbamatos).⁴ Os compostos OF são usados como pesticidas devido ao seu baixo custo e alta atividade efetiva no controle de pragas, porém eles exercem um efeito altamente tóxico já que inibem irreversivelmente a atividade enzimática da acetilcolinesterase (AChE) no corpo humano e em animais, causando paralisia respiratória e em casos graves a morte.⁵ O pesticida Metil paration (MP), utilizado neste trabalho, pertence a classe dos OF, é classificado como extremamente tóxico (Classe 1 segundo a Anvisa) e sua ingestão diária aceitável (IDA) é de 0,003 mg Kg⁻¹.⁶ No Brasil, o MP era comercializado com as seguintes denominações: *Bravik 600 CE (Action®)*, *Folidol (Bayer®)* e *Folisuper 600 BR (Aagripec®)*.⁷ Foi amplamente empregado para o controle de uma grande variedade de pragas, em cultivos tais como: soja, milho, amendoim, sendo principalmente usado para o controle do bicudo-do-algodoeiro no cultivo de algodão.⁸ Atualmente, a utilização da substância parationa metílica no Brasil é proibida segundo a Anvisa, porém ainda é encontrada em diferentes formas, como resquícios ou até mesmo sendo comercializada ilegalmente.⁹

No tocante a isso, a busca por métodos e técnicas para detecção desse pesticida é de extrema importância. Na literatura são relatados inúmeras estratégias para a determinação deste composto, como técnicas de espectrometria de

massas,^{10,11} ópticas^{12,13} e cromatográficas,^{14,15} através das quais se obtêm resultados satisfatórios. Contudo, as técnicas eletroquímicas ganham grande destaque na área de (bio)sensores para detecção de pesticidas, pois possuem características vantajosas frente as técnicas citadas anteriormente, como a elevada sensibilidade, baixo custo, portabilidade, menor tempo de análise e a versatilidade resultante dos diferentes materiais que podem ser usados na construção dos sensores.^{16,17} Esse conjunto de vantagens, quando somadas à presença de processos redox do MP corroboram para a utilização de técnicas eletroquímicas. Nos últimos anos, biossensores eletroquímicos baseados na enzima AChE para detecção de OF surgem como ferramentas promissoras devido à sua alta sensibilidade e seletividade.¹⁸ No entanto, esses biossensores apresentam algumas desvantagens como o alto custo das enzimas, baixa reprodutibilidade e diminuição da atividade enzimática ao longo do tempo.¹⁹

Nesse contexto, nanomateriais a base de polímeros condutores são grandes candidatos a sensores eletroquímicos não enzimáticos para detecção de pesticidas, visto que o tamanho em nanoescala corrobora para a elevação da área superficial desses sensores, que somados às propriedades condutoras, resultam em análises altamente específicas e sensíveis de pesticidas.²⁰ Dentre os inúmeros polímeros condutores relatados na literatura utilizados como sensores eletroquímicos, o polipirrol (PPI) se destaca por ser um polímero de fácil síntese, baixo custo, boa estabilidade ambiental e alta propriedade condutora devido a um sistema π -conjugado que permite o fluxo de elétrons.²¹ A intensificação da sua propriedade condutora pode se dar pelo processo de dopagem do polímero com alaranjado de metila (AM), mudando sua morfologia de globular para nanotubular.²² Além disso, para melhorar suas propriedades ópticas e elétricas, pode-se combinar nanopartículas de prata (NPAg) a esse material, visto que esses polímeros possuem defeitos estruturais e conseqüentemente uma baixa mobilidade de carga. Assim essas nanopartículas auxiliam na mobilidade de portadores de carga, o que melhora as interações intercadeia. O controle das propriedades dos nanocompósitos pode permitir melhoras nas propriedades analíticas, como sensibilidade e seletividade, tornando-os excelentes candidatos para aplicações como sensores eletroquímicos para detecção direta de pesticidas.²³

Visando a aplicação de polímeros condutores como sensores eletroquímicos não enzimáticos para detecção do pesticida MP pelo método de voltametria cíclica

(VC), neste trabalho tomamos por objetivo a síntese e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata (NTs-PPI-NP_{Ag}) a partir de um método simples, rápido e de baixo custo. Foram avaliadas suas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais, elétricas e eletroquímicas e, subsequentemente sua aplicação como sensor eletroquímico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pesticidas e seus impactos

Os primeiros relatos de uso de pesticidas no mundo remontam ao período da Segunda Guerra Mundial, apresentando um impacto profundo na agricultura no que diz respeito ao controle de pragas. O primeiro composto a ser utilizado foi o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), fato que rendeu o prêmio Nobel de Química para o químico Paul Muller em 1948. O DDT é um organoclorado de grande poder inseticida; dessa forma, tornou-se o agrotóxico mais utilizado antes mesmo de seus efeitos potencialmente prejudiciais serem estudados.²⁴

Em 1962, a bióloga Rachel Carson autora da célebre obra *Primavera Silenciosa* (*Silent Spring*), descreveu meticulosamente como o DDT se inseriu na cadeia alimentar e se acumulou nos tecidos adiposos dos seres humanos e animais, de forma a causar câncer e danos genéticos.²⁵ A partir de sua luta árdua para combater a poluição ambiental provocada pelo uso indiscriminado de pesticidas, Carson influenciou diversos debates acerca das implicações da atividade humana sobre o ambiente e o custo ambiental dessa contaminação para o planeta.

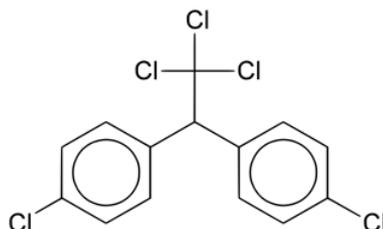
Entre a década de 60 e 90, estima-se que o consumo de pesticidas no Brasil aumentou em ca. 276%. Essa estimativa evidencia os efeitos das políticas de modernizações da agricultura introduzida nos anos 60, impactando de forma direta no atual cenário ambiental do país e na saúde dos trabalhadores rurais expostos a esses compostos.²⁶

Pesticidas são, sem exceção, substâncias tóxicas ao ser humano e ao meio ambiente. Seus riscos estão interligados a toxicidade do composto, grau de contaminação e o tempo de exposição ao químico. A toxicidade de um pesticida é comumente avaliada pela dose letal mediana, LD₅₀, que aponta a dose necessária de um pesticida para matar 50% de uma população em teste. A LD₅₀ é normalmente medida em miligrama da substância por quilograma de massa corporal dos indivíduos testados (mg/kg)), de forma que quanto menor o valor de LD₅₀, mais tóxico será o pesticida.²⁷

Os pesticidas podem ser classificados quanto à sua finalidade e ao modo de ação (ingestão ou contato). Pesticidas orgânicos, que apresentam átomos de carbono em sua estrutura, constituem uma série de compostos como, por exemplo, os OC, OF e carbamatos e piretróides. Dentre esses, os compostos OC e OF se destacam por apresentarem dados de contaminação alarmantes.²⁸

Os compostos OC como, DDT (Figura 1) e BHC (hexaclorobenzeno), apresentam em sua estrutura átomos de cloro, sendo amplamente utilizados na agricultura e também no combate ao mosquito da malária. Esses pesticidas são altamente persistentes no ambiente, além de serem tóxicos, o que levou à proibição do seu uso e comercialização no Brasil.²⁹

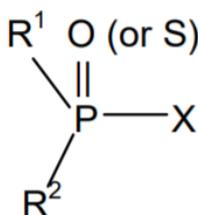
Figura 1. Forma estrutural do composto DDT.



Fonte: O autor.

Os compostos OF, como metil paration, malation e clorpirifos, são considerados os mais utilizados mundialmente pois apresentam características como baixo tempo de degradação, menor toxicidade, ampla faixa de aplicação e baixo custo quando comparados aos OC.⁴ Essa classe de pesticida, estruturalmente, consiste em um átomo de fósforo central ligado a um átomo de oxigênio ou enxofre por ligação dupla, conforme mostrado na Figura 2. Os radicais R1 e R2 são geralmente grupos alquil ou aril. O grupo x ligado ao átomo de fósforo atua como grupo de saída, podendo ser alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos substituídos e ramificados.³⁰

Figura 2. Estrutura genérica da molécula de organofosforados.



Fonte: Kaur, 2017.³⁰

Uma característica particular dos OFs está ligada a exposição aguda: em contextos de altos níveis de OF, pode-se ter a inibição da atividade da enzima AChE no tecido nervoso e da butilcolinesterase (BchE) no fígado.³¹ Os efeitos neurotóxicos do OF são denominados síndrome intermediária, que ocorre após a fase colinérgica

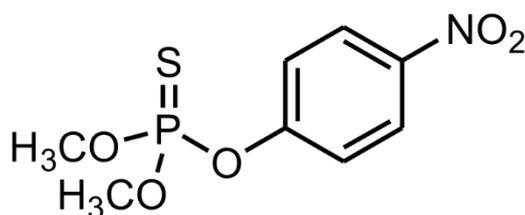
aguda (alta degradação da acetilcolina pela AChE). Os efeitos colaterais dessa síndrome incluem fraqueza muscular, paralisia parcial, insuficiência respiratória, entre outros sintomas.³²

Tendo em vista o supracitado, a utilização de pesticidas vem gerando fortes impactos nos ecossistemas locais, regionais e globais a partir de sua crescente demanda e da intensificação do comércio internacional. Com isso, a relação entre saúde e meio ambiente torna-se oposta, e requer um debate acerca da sustentabilidade ambiental e da justiça social. Nesse contexto, o crescimento econômico muitas vezes é traduzido como um sinônimo de progresso, mas mascara os efeitos negativos observados da agricultura mundial.³³

2.1.1 Metil Paration

O MP (O,O-dimetil-O-(p-nitro-fenilfosforotioato)) (Figura 3) é um dos pesticidas OF utilizados em larga escala em diversos países. Comercialmente, ficou conhecido como *Dalf*, *Dimethyl Parathion*, *Devithion*, *E 601*, *Folidol-M*, *Fosferno M50*, *Patron M*, *Penncap-M*, entre outras denominações. O MP é utilizado principalmente como inseticida e acaricida em áreas de cultivo de algodão, soja, batata, cana de açúcar e milho.³⁴ Além disso, o pesticida MP é comumente empregado nos sistemas de criação de peixes na preparação de viveiros. Sua solubilidade em água é baixa (20 a 25 ppm), porém seu metabólico ativo o paraoxon, que aumenta e prolonga os efeitos tóxicos, possui uma solubilidade elevada (2400 ppm).³⁵

Figura 3. Representação estrutural da molécula de metil paration.

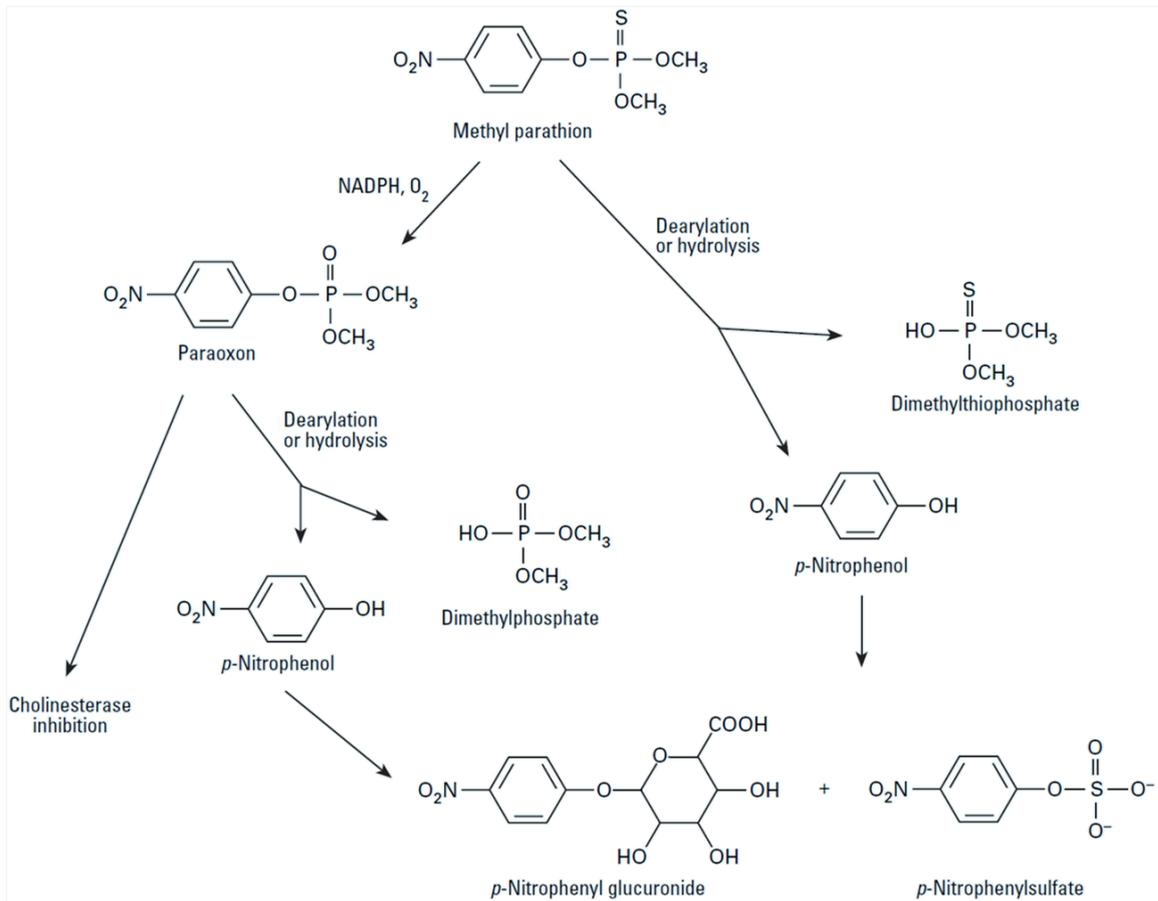


Fonte: O autor

O mecanismo de ação do MP, comum a todos os OF, é a inibição da enzima AChE responsável pela hidrólise do neurotransmissor acetilcolina.⁵ O tempo de meia-vida em animais é de 7 a 17 horas. Após a exposição e posterior absorção desse pesticida pelo organismo, ele é rapidamente metabolizado à sua forma ativa, paraoxon. A trajetória metabólica desse composto, pode resultar na formação de

diversos subprodutos (Figura 4) como dimetiltiofosfato (DMFT), dimetilfosfato (DMF) e *p*-nitrofenol (PNF).³⁶

Figura 4. Representação esquemática dos potenciais subprodutos metabólicos da intoxicação por metil paration.

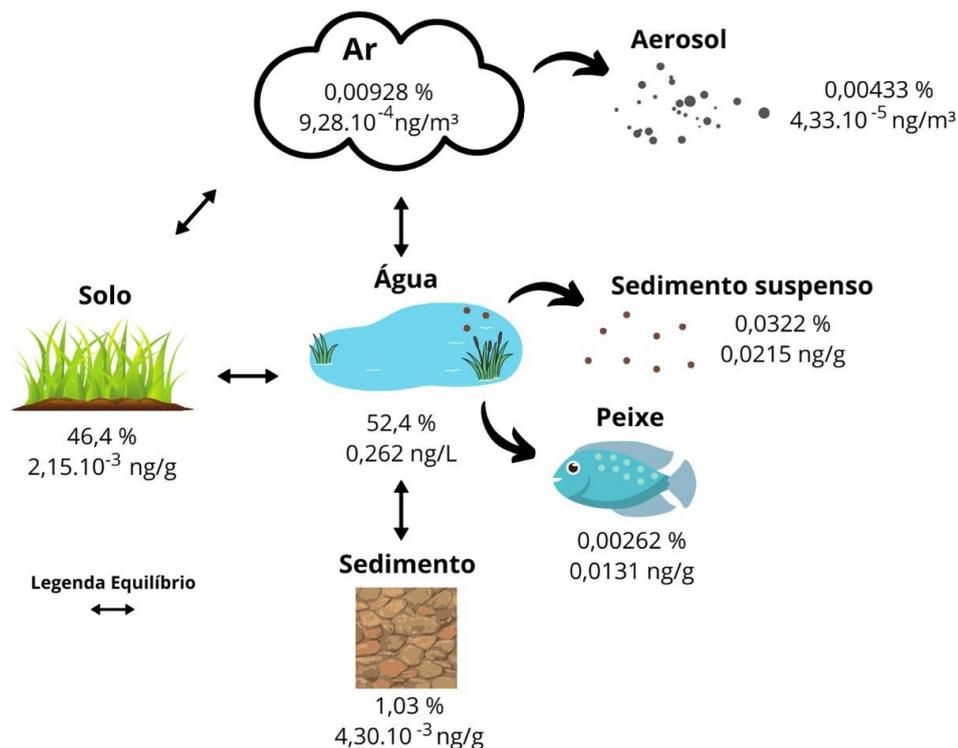


Fonte: Adaptado de Barr et al., 2002.³⁶

O contato do pesticida MP com o solo pode se dar de vários modos, como manuseio incorreto, o que ocasiona derramamentos; deposição atmosférica através da aplicação aérea e até mesmo resíduos de embalagens que abastecem os aviões descartadas em sumidouros, sem o tratamento adequado.³⁷ Quando pulverizado chega ao solo na forma de gotículas que, através de chuvas ou tempestades, nas regiões em que foi aplicado, pode escoar levando a contaminação de rios.

Um diagrama feito por Araújo (2006) exemplifica a dispersão do paraoxon em diferentes ambientes. É possível observar na Figura 5 uma maior proporção em massa e concentração desse pesticida no compartimento aquático devido a sua alta solubilidade em água.³⁸

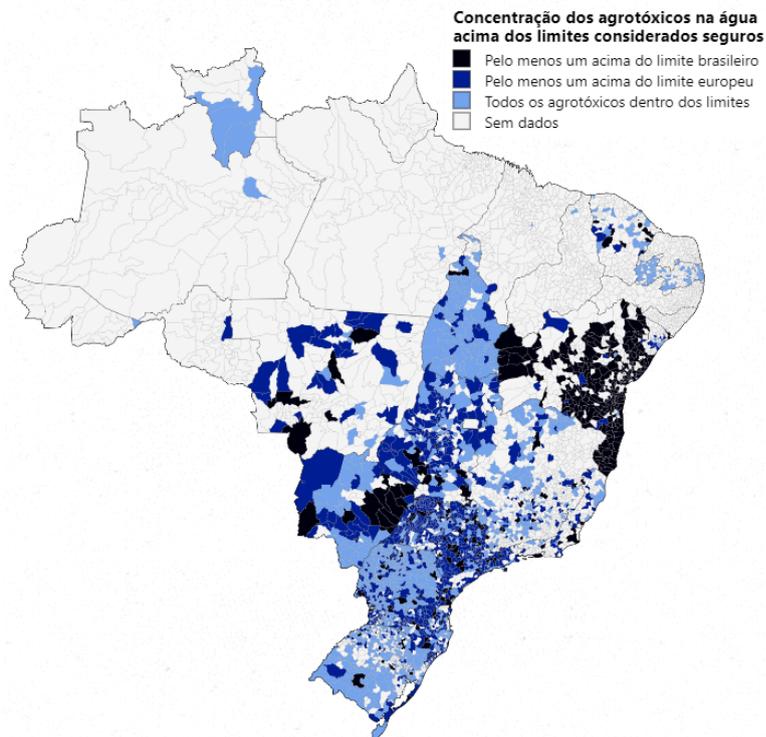
Figura 5. Dispersão do paraoxon em diversos compartimentos do meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Araújo, 2006.³⁸

Uma vez aplicados, os pesticidas podem mover-se para diferentes áreas aumentando ainda mais o risco de contato. Em 2019, as instituições Agência Pública e Repórter Brasil fizeram um levantamento de dados em conjunto com a ONG suíça *Public Eyes*, usando informações do Ministério da Saúde, com o intuito de apurar a presença de agrotóxicos na água. O estudo constatou que 1 em cada 4 cidades brasileiras entre 2014 e 2017 estavam contaminadas por um coquetel que misturava 27 diferentes agrotóxicos. A partir disso, foi criado um mapa (Figura 6) revelando quais cidades brasileiras continham agrotóxicos na água acima do limite de segurança previsto pela lei brasileira e pela lei europeia.³⁹

Figura 6. Mapa do Brasil mostrando a concentração de agrotóxicos na água acima dos limites permitidos.



Fonte: Portrasdoalimento.info.³⁹

Levando em consideração os níveis expressivos da presença de pesticidas na água, pode-se levantar a hipótese de que essa mesma água é utilizada para o cultivo de alimentos orgânicos, gerando uma contaminação indireta desses produtos. Com isso, a utilização de (bio)sensores com baixos limites de detecção é fundamental para a detecção desses pesticidas.

2.2 Sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas

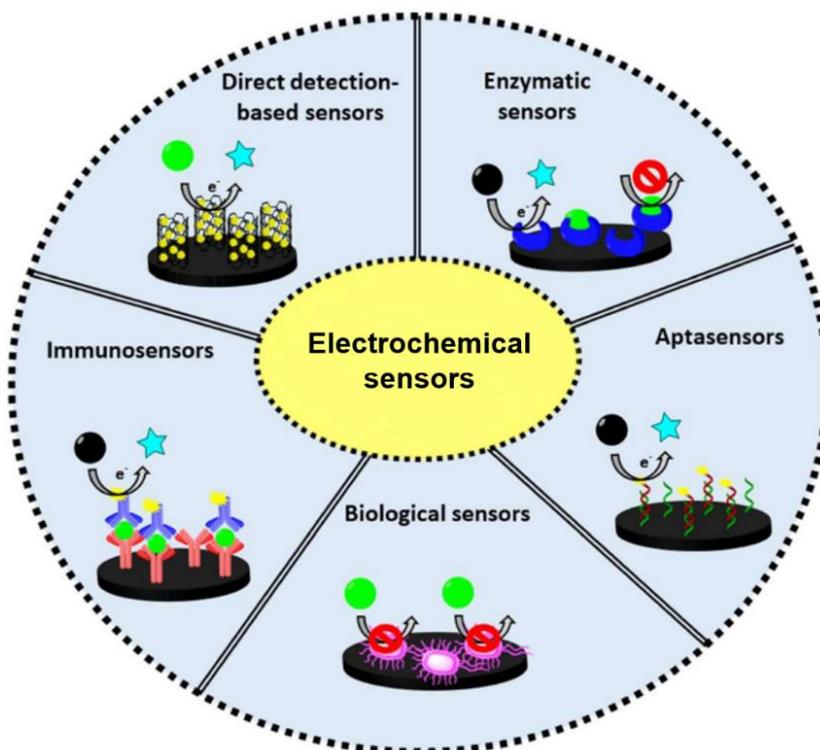
Como mencionado no capítulo anterior (seção 2.1.1) a presença de pesticidas na água, no solo e em vegetais, somados à existência em grandes quantidades e em níveis nocivos constituem uma ameaça perigosa para a vida humana e o meio ambiente. Em virtude disto, a poluição por agrotóxicos, mais precisamente por OF, tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores de todo o mundo que buscam ferramentas confiáveis para a análise e o monitoramento de resíduos desses pesticidas.

Existem diversos métodos analíticos para a detecção desses compostos químicos, como espectrometria de massa (MS),⁴⁰ cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC),⁴¹ cromatografia à gás (GC),⁴² entre outros. Embora essas técnicas

tenham mostrado baixos limites de detecção, alta sensibilidade e excelente reprodutibilidade, possuem algumas desvantagens como alto custo, alto tempo de análise, além do longo processo de preparação de amostras.⁴³ A partir dessas limitações, métodos alternativos para detecção de pesticidas têm sido oferecidos, tais como eletroquímicos, fluorescentes e colorimétricos, os quais apresentam limites de detecção e faixas de linearidade comparáveis àquelas técnicas mencionadas anteriormente. Dentre estas, as técnicas eletroquímicas merecem destaque por apresentarem vantagens devido a sua simplicidade, portabilidade, baixos volumes de amostra necessários (normalmente na ordem de μL), baixo custo dos instrumentos e rápido tempo de resposta.⁴⁴

A Figura 7 ilustra alguns métodos eletroquímicos para detecção de pesticidas como sensores enzimáticos (baseados em inibição e catálises enzimáticas),⁴⁵ sensores baseados em detecção direta (interação direta entre o eletrodo e o analito),⁴⁶ imunossensores (baseado na interação entre anticorpos e antígenos),⁴⁷ aptasensores (oligonucleotídeos de alta especificidade ligado a molécula alvo)⁴⁸ e sensores biológicos (utiliza microorganismos, tecidos, organelas como bioreceptores).⁴⁴

Figura 7. Diferentes tipos de sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas.



Fonte: Adaptado de Beatriz, 2020.⁴⁹

Nos últimos anos, a utilização de sensores eletroquímicos enzimáticos baseados na inibição da enzima AChE para detecção de pesticidas OF vem crescendo significativamente. Atribui-se a isso o fato de o método possuir características como alta sensibilidade, seletividade e simplicidade na preparação do eletrodo. Entretanto, a utilização de enzimas pode trazer algumas restrições como o alto custo das enzimas, diminuição da atividade enzimática ao longo do tempo e baixa reprodutibilidade. Além disso, intrinsecamente as enzimas possuem instabilidade e desnaturação sob condições ambientais adversas (por exemplo pH, temperatura, reagentes químicos) que resultam em uma vida útil curta e limitam as aplicações em diversas práticas.⁵⁰ No caso da utilização da AChE, a presença de contaminantes como metais pesados no analito pode influenciar a seletividade da enzima e o processo de detecção de OF por exemplo, levando a falsos positivos.⁵¹ Por tanto, sensores eletroquímicos não enzimáticos tornam-se alternativas viáveis para a detecção de pesticidas OF.

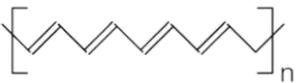
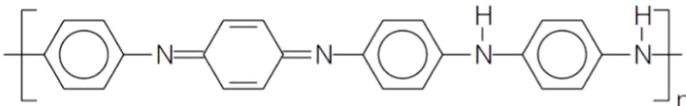
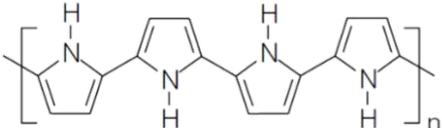
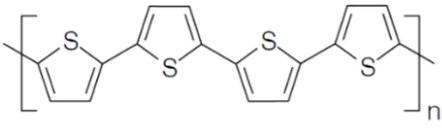
Nesse contexto, a utilização de materiais como polímeros condutores tornam-se ótimos candidatos como sensores eletroquímicos não enzimáticos devido a suas características como alta condutividade e ótimas propriedades redox.⁵² Esses materiais podem ser facilmente combinados mudando sua morfologia para escalas nanométricas ou até mesmo combinando esses nanomateriais com nanopartículas, nanotubos ou nanocompósitos. Com isso, a alta área superficial devido ao tamanho em nanoescala, e as excelentes propriedades elétricas e químicas exclusivas desses nanomateriais resultam em análises altamente específicas e sensíveis para detecção de pesticidas.⁵³

2.3 Polímeros condutores

Antes da década de 70, polímeros condutores eram considerados isolantes elétricos. No entanto, em 1977 Shirakawa, MacDiarmid e Heeger ao modificar a síntese do poliacetileno utilizando iodo como dopante obtiveram um aumento na condutividade em cerca de 7 ordens de magnitude. Este trabalho resultou em um artigo no mesmo ano que foi considerado um marco inicial para o estudo de polímeros condutores.⁵⁴ Os “polímeros conjugados” ou também chamados de “polímeros intrinsecamente condutores (PICs)” são formados por cadeias contendo ligações duplas C=C conjugadas (vide Tabela 1). Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos (oxidados) ou adicionados (reduzidos) da cadeia polimérica,

isso tem como consequência a formação de cargas deslocalizadas, positivas ou negativas, respectivamente, as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions e cátions) denominados de dopantes que podem ser do tipo *p* (no caso de oxidação) ou do tipo *n* (no caso de redução da cadeia), convertendo assim o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.^{55,56}

Tabela 1. Estruturas dos polímeros intrinsecamente condutores mais estudadas e suas respectivas condutividades.

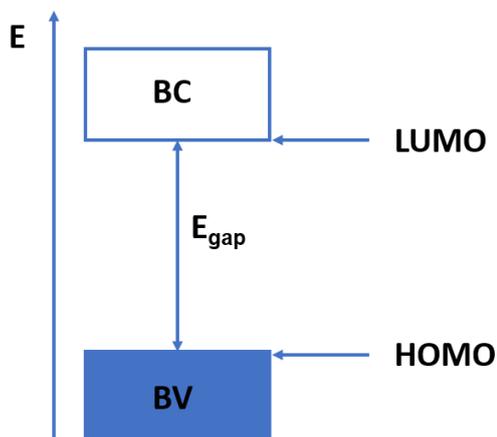
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 <p>Poliacetileno</p>	10 ³ a 10 ⁶
 <p>Polianilina</p>	10 a 10 ³
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200

Fonte: Faez et al., 2000.⁵⁵

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi primeiramente explicada pelo modelo de bandas, no qual as interações intermoleculares dos átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica formam um sistema com ligações do tipo π que estão deslocalizadas provocando a formação de bandas eletrônicas. O nível eletrônico ocupados de mais alta energia (HOMO) constitui o topo da banda de valência (BV) e o nível eletrônico vazios de mais baixa energia (LUMO), a base da banda de condução (BC). Adicionalmente, esses níveis eletrônicos podem estar separados por um intervalo de energia proibida (E_{gap}) chamado de *band gap*.⁵⁷ A largura da faixa do E_{gap} determina a propriedade elétrica intrínseca do material, ou seja, quanto mais larga for

mais isolante será o material, e à medida que a largura diminui o material passa a ter comportamento semiconductor, visto que há uma barreira menor para o elétron atingir a BC como mostrado na Figura 8.

Figura 8. Modelo de bandas.

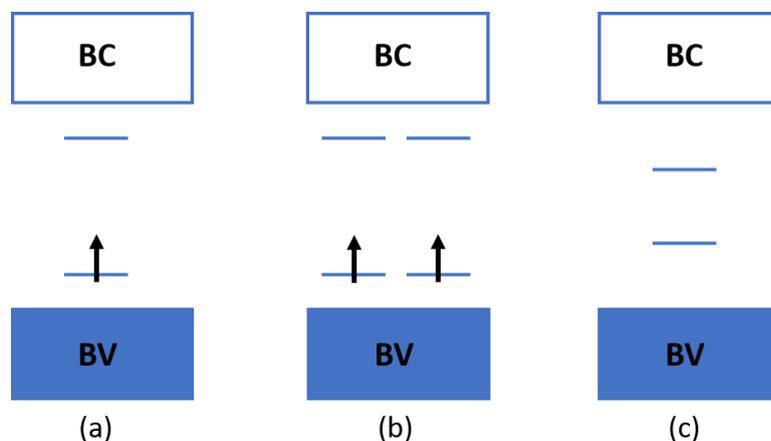


Fonte: O autor.

No caso de PICs como o PPI por exemplo, o modelo de bandas mostrado acima não consegue explicar perfeitamente a alta condutividade desse polímero. Então, como uma extensão do modelo de bandas, tem-se o modelo *polaron/bipolaron* que consiste na existência de defeitos estruturais energeticamente favoráveis ocasionados pela localização da carga sobre a cadeia, assim como distorções locais ao redor desta carga e como consequência a formação de estados localizados no *band gap*.⁵⁸ Para o PPI em que há dopagem tipo-*p*, quando há o processo de oxidação, isto é, a remoção de um elétron da cadeia, isso leva a formação de um estado eletrônico denominado *polaron* localizado na região do *band gap* (Figura 9a) que consiste em um íon radical de spin $1/2$, fazendo com que a cadeia sofra uma relaxação em torno da carga gerada e assim os anéis aromáticos se convertem a forma quinóide.⁵⁹ Quando um segundo elétron é removido da cadeia polimérica pode se ter a criação de mais um estado polaron (Figura 9b) ou a remoção do estado polaron existente para a formação de um bipolaron (Figura 9c), que é definido como um par de cargas iguais (dicátion com spin = 0). Estudos teóricos mostram que esse último caso é termodinamicamente mais estável, pois há uma distorção maior do retículo em torno das duas cargas e assim a energia obtida pela interação das cargas com o retículo é maior que à repulsão coulômbica no par de cargas positivas localizadas no mesmo

sítio da estrutura polimérica.⁶⁰

Figura 9. Modelo de bandas para polímeros intrinsecamente condutores; (a) *polaron*, (b) *dois estados polaron* e (c) *bipolaron*.



Fonte: Adaptado de Namsheer, 2021.⁵⁶

A obtenção de polímeros condutores com maiores condutividades está diretamente relacionada ao aumento da mobilidade dos íons dopantes atribuído a altos graus de ordenamento das cadeias poliméricas com menores graus de reticulações e defeitos.⁶¹ Sendo assim, umas das formas descritas na literatura para aumentar o grau de ordenamento das cadeias é a inserção de dopantes do tipo-*p* como o azocorante alaranjado de metila (AM), na dopagem do PPI.⁶² Esse tipo de dopante permite que as moléculas anfifílicas de AM, em condições específicas, possuam formas de tubos e assim direcionem o crescimento da cadeia polimérica em nanoestruturas (seção 2.3.2.) aumentando o grau de ordenamento.⁶³

Portanto, a modificação estrutural dos polímeros condutores não afeta somente a condutividade, podendo melhorar também propriedades morfológicas e ópticas, tornando esses materiais promissores na aplicação de sensores,^{64,65} capacitores,^{66,67} e dispositivos eletrocromáticos.^{68,69}

2.3.1 Polipirrol

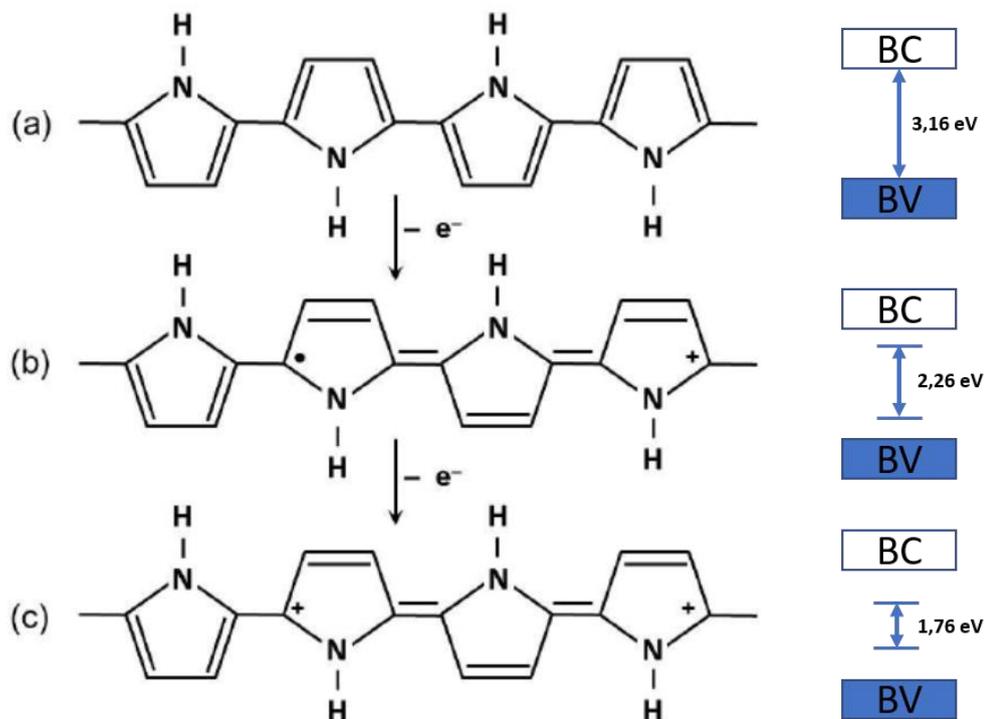
O PPI é um dos polímeros condutores mais comumente utilizados devido a suas excelentes propriedades como: estabilidade química, alta condutividade, baixo custo e facilidade de síntese, uma vez que o monômero pirrol é facilmente oxidado. A partir dessas características o PPI é atualmente aplicado em uma variedade de

materiais, incluindo capacitores, biossensores e células solares.⁷⁰⁻⁷²

A síntese do PPI pode ser feita de duas formas: pelo método de polimerização química ou eletroquímica. A polimerização química tem como vantagens a facilidade de síntese em larga escala na qual gera um baixo custo e alto rendimento, assim como uma melhor processabilidade resultando na formação de pó ou dispersões coloidais que são facilmente manipulados.⁷³ Já na síntese eletroquímica tem-se algumas desvantagens devido ao polímero estar limitado a crescer pela área do eletrodo o que ocasiona em um baixo rendimento e alto custo assim como a necessidade de instrumentos adicionais como contra-eletrodo, eletrodo de referência, entre outros.⁷⁴

Na síntese química do PPI, o agente oxidante, comumente o FeCl_3 , simultaneamente fornece os dopantes (íons Cl^-) que estabilizam as cargas positivas geradas com a oxidação e melhora a condutividade na cadeia polimérica do PPI.⁷⁵ Quando introduzidos na molécula de PPI neutra (Figura 10a), a formação do cátion radical é acompanhada do relaxamento local da estrutura aromática na conformação quinóide.⁷⁶ Como consequência disso, tem-se a criação do estado eletrônico *polaron* induzindo dois novos níveis de energia simetricamente posicionados no *band gap*: o estado *polaron* ligante ocupado por um elétron localizado em 0,4 eV acima da BV e um estado *polaron* antiligante vazio localizado em 0,5 eV abaixo da BC (Figura 10b).⁷⁷ À medida que mais elétrons são retirados da cadeia, ou seja, com o aumento do nível de oxidação do PPI, ocorre a formação do estado bipolaron (radicais di-cátions) induzindo também dois estados de transição na região do *band gap*: o estado *bipolaron* ligante com energia de 0,7 eV acima da BV e o estado *bipolaron* antiligante com energia de 0,7 eV abaixo da BC.⁷⁸ O estado *bipolaron* desempenha um papel importante melhorando o transporte das cargas positivas na estrutura do polímero e favorecendo energeticamente a trajetória do elétron para a BC devido a sua menor energia (1,76 eV) entre os estados ligantes e antiligantes (Figura 10c).⁵⁷

Figura 10. Estruturas do polipirrol: (a) neutra, (b) polaron, (c) bipolaron com os respectivos níveis de energia apresentados pela teoria de banda do polipirrol.



Fonte: Adaptado de Camurlu, 2014.⁷⁸

2.3.2 Mecanismo de formação dos NTs-PPI

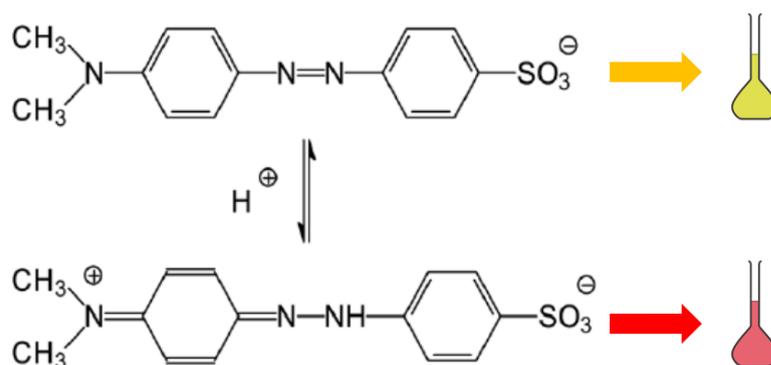
Nanoestruturas unidimensionais de polímeros condutores como fios, tubos, partículas têm recebido grande atenção acadêmica e tecnológica por exibirem diferentes propriedades físico-químicas.⁷⁹ O uso de NTs-PPI pode ser bastante promissor em diversas áreas, como por exemplo na fabricação de sensores, pois, uma vez que esses NT apresentam uma elevada área superficial, pode-se ter um aumento significativo na interação da superfície do eletrodo com o analito, podendo refletir na sensibilidade da detecção.⁸⁰

Existem alguns métodos descritos na literatura para síntese de *templates* de nanotubos de polipirrol como a utilização de *soft* ou *hard templates*. O primeiro emprega micelas formadas a partir de surfactantes que servem como um confinamento para a polimerização, enquanto o último implica em uma espécie de molde físico para o crescimento do polímero condutor.⁸¹ Nesse contexto, alguns corantes são chamados de surfactantes devido a possibilidade de formar micelas ocasionando em *soft templates*.⁸²

Corantes aniônicos normalmente possuem um ou mais grupos sulfônicos

(AM = 1 e índigo carmim = 2). Os corantes solúveis em água possuem pelo menos um grupo iônico em sua estrutura, promovendo a solubilidade em água e a presença de uma porção hidrofóbica relativamente grande. Apesar disto, o corante AM não é considerado um surfactante por não possuir concentração micelar crítica.⁸³ Em solução aquosa à 25°C, a estrutura química do AM pode ser alterada através da acidificação do meio. Acima do pH 4,4, o AM é encontrado em sua forma salina (Figura 11) que é solúvel em água e possui cor amarelada, porém em pH abaixo de 3,1, as moléculas de AM adquirem a forma zwitteriônica promovendo interações intermoleculares e formando precipitados que podem ser usados como *hard templates*.^{83,84}

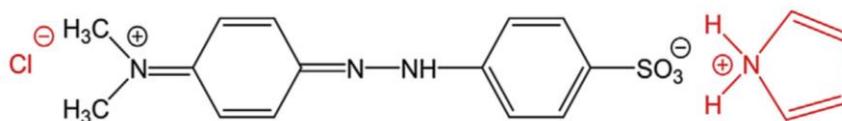
Figura 11. Molécula de alaranjado de metila na forma de sal (amarelo) e na forma zwitteriônica (vermelho).



Fonte: Adaptado de Stejskal, 2018.⁸⁵

Na polimerização do PI pelo método de *hard template*, a adição do AM seguida da adição de um oxidante como o FeCl_3 leva a formação do AM em sua forma ácida devido a hidrólise de cátions presentes em solução.⁸⁶ A carga negativa do dipolo da molécula de AM (SO_3^-) pode ser compensada pelo monômero de PI protonado suprimindo repulsões eletrostáticas entre agregados de AM, e a carga positiva gerada é estabilizada com um contra-íon do oxidante (Cl^-) gerado no meio reacional (Figura 12).^{87,88}

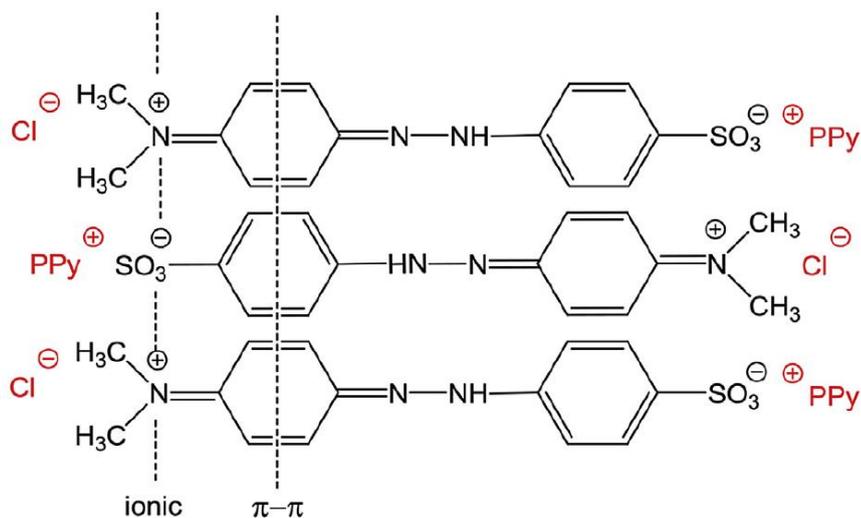
Figura 12. Interação entre as moléculas de alaranjado de metila na forma ácida e pirrolna forma protonada.



Fonte: Stejskal *et al.*, 2016.⁸⁹

É especulado na literatura que o molde unidimensional seja formado pelas moléculas zwitteriônicas conectadas umas às outras por acoplamento iônico e posteriormente estabilizadas por interações π - π entre os anéis (Figura 13).²² O crescimento das cadeias de PPI se iniciam na superfície dos agregados de AM, no sitio em que as moléculas de PI estão ligadas ao complexo levando a formação de estruturas ordenadas compactadas, que é um dos motivos para a alta condutividade dos nanotubos.⁶³

Figura 13. Mecanismo proposto para a interação entre as estruturas ordenadas de alaranjado de metila na forma ácida com moléculas de polipirrolprotonadas.



Fonte: Sapurina *et al.*, 2017.²²

Além do ajuste do pH na molécula de AM mencionado anteriormente, existem outros fatores que contribuem para a síntese dos nanotubos de polipirrol, como por exemplo a temperatura de síntese. É encontrado na literatura que a morfologia nanotubular do PPI pode ser observada na temperatura ambiente (25°C), porém estudos mostram que ao aumentar a temperatura de síntese para 60°C tem-se a

conversão em agregados de nanopartículas.⁹⁰ Por outro lado, a redução da temperatura para 0°C resulta na conversão de nanotubos em nanofios sem cavidades.⁹¹ Portanto, pode-se inferir que com o aumento da temperatura tem-se uma diminuição na condutividade devido a mudança na morfologia de nanotubular para globular.

É recorrente na literatura a utilização de inúmeros tipos de oxidantes para a formação dos nanotubos de polipirrol como por exemplo: pentóxido de vanádio (V_2O_5)⁹², persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$)⁹³, ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$)⁹⁴. Com isso, pode-se sugerir que a escolha de um oxidante não tem efeito decisivo na morfologia do PPI.⁹⁵

Por fim, vale ressaltar que a utilização da molécula de AM é de extrema importância para a formação dos nanotubos de polipirrol no método de *hard* template de várias maneiras: (i) Sua molécula possui uma estrutura na forma de haste rígida⁹⁶, (ii) o AM forma um dipolo facilmente polarizável que é capaz de se ligar a molécula de PI protonada pela presença do ânion sulfito (SO_3^-)⁶³, e (iii) pelo controle do seu pH é possível fazer a transição de um sal altamente solúvel para uma forma ácida fracamente solúvel em pH 4 e 3 respectivamente, ou seja, em condições perfeitas para polimerização do PI.⁸⁵

2.4 Nanocompósito de PPI

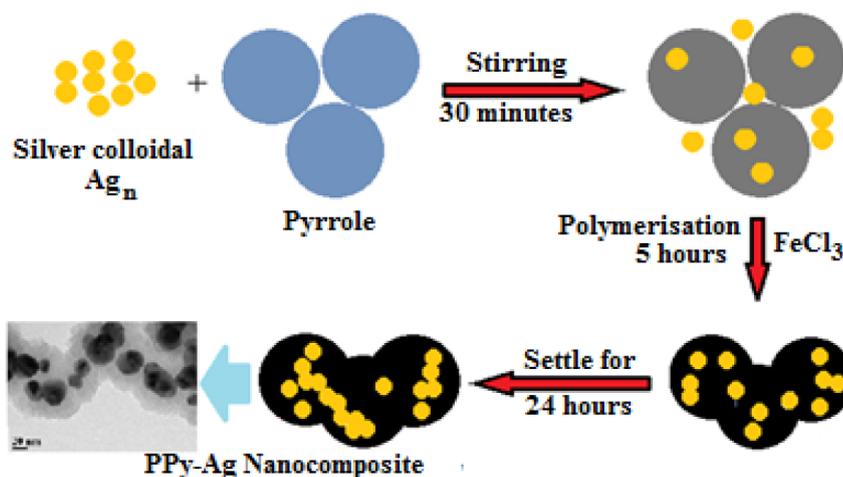
A preparação de nanocompósitos é uma forma alternativa para modular as propriedades do material conforme interesse de aplicação, permitindo por exemplo alterações morfológicas, de superfície ou até mesmo melhora nas propriedades elétricas dos PICs. Por esse motivo, polímeros condutores têm sido combinados com semicondutores inorgânicos, materiais a base de carbono (como nanotubos de carbono, grafeno, grafite) e materiais metálicos. Nanopartículas de metais nobres, são promissoras para esta combinação pois apresentam características interessantes, como alta atividade catalítica e alta área superficial.⁹⁷ A prata tem recebido mais atenção devido a sua alta condutividade em comparação com outros metais, $5,6 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ à temperatura ambiente, e possui relativamente um baixo custo em comparação com outros metais nobres.⁹⁸ Trabalhos recentes demonstram que as propriedades ópticas, elétricas e eletroquímicas de PICs podem ser melhoradas na presença de nanopartículas metálicas (NPs-M) incorporadas à matriz de polímeros durante os processos de polimerização, apresentando grande aplicabilidade em

diversas áreas de interesse científico e tecnológico, como (bio)sensores eletroquímicos, dispositivos eletrocromáticos, células solares e supercapacitores.^{99–101}

A interação entre NP-M e PICs pode ocorrer de diferentes formas, dependendo do método de síntese utilizado, do polímero e de sua morfologia. Por exemplo, Jing *et al.* (2005) relataram o uso de polimerização induzida por UV para a síntese PPI revestido por NPAg,¹⁰² Chen *et al.* (2005) fabricaram nanocabos coaxiais de PPI e NPAg na presença de polivinilpirrolidona (PVP), sintetizados por reação redox entre o AgNO_3 e PI,¹⁰³ Loguercio *et al.* (2021) sintetizaram eletroquimicamente filmes de PPI com nanocompósitos de Au em sua superfície.⁴⁵

É recorrente na literatura, na síntese química do PPI com NPAg a preparação prévia de uma solução coloidal de NPAg para que posteriormente seja inserida na polimerização do PI (Figura 14), porém este método pode trazer uma maior complexidade para obtenção do material, uma vez que requer mais etapas, mais reagentes e a necessidade de equipamentos adicionais para a síntese das NPAg.¹⁰⁴

Figura 14. Síntese de nanocompósitos de polipirrol com nanopartículas de prata pelo método de dispersão coloidal.

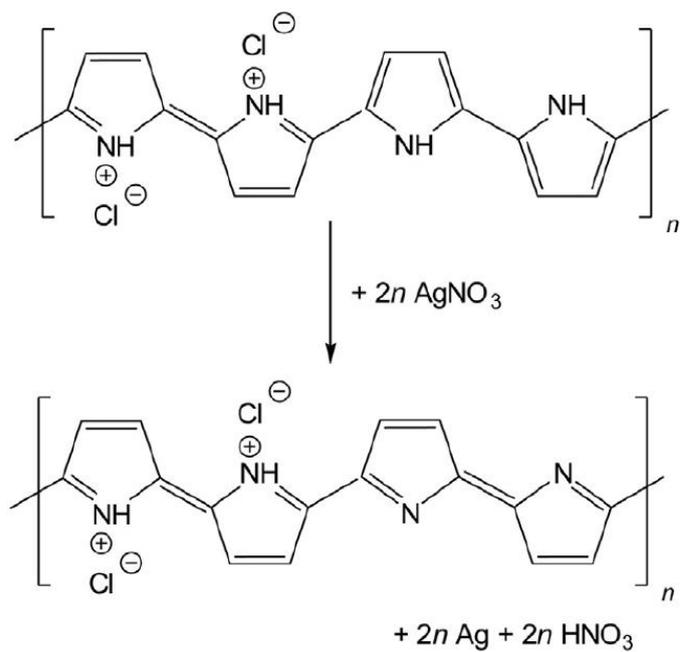


Fonte: Nerkar *et al.*, 2019.¹⁰⁴

Para contornar essa situação, métodos *one-step* surgem devido a sua necessidade de poucas etapas, ou seja, uma facilidade na síntese do polímero, refletindo em um baixo custo. A síntese química pelo método de *one-step*, abordada no presente trabalho, é feita pela adição do monômero PI na solução contendo sais precursores de NP-M (AgNO_3), nesse caso há a redução de Ag^+ para Ag^0 na presença da molécula de polipirrol formando como produto além da prata, ácido nítrico (HNO_3),

ocasionando a diminuição do pH da solução (Figura 15).¹⁰⁵ Vale ressaltar que esta etapa ocorre concomitantemente à oxidação do polímero.

Figura 15. Redução do sal de prata (AgNO_3) à prata metálica (Ag) na presença de PI.



Fonte: Maráková *et al.*, 2017.¹⁰⁶

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a obtenção *in situ one-step* de nanocompósitos de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata através de um método de síntese simples e de baixo custo para determinação eletroquímica não-enzimática do pesticida metil paration.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão descritos abaixo. Vale ressaltar que apenas o polipirrol foi previamente destilado para a síntese e armazenado na geladeira em atmosfera de N_2 , na temperatura de aproximadamente $4^\circ C$. Os demais reagentes foram usados conforme foram recebidos.

- Pirrol (Pi) (Sigma Aldrich p.a);
- Alaranjado de metila (AM) (Química Moderna p.a);
- Cloreto Férrico ($FeCl_3$) (Sigma Aldrich p.a);
- Nitrato de Prata ($AgNO_3$) (Neon p.a);
- Ferrocianeto de Potássio (III) ($K_3Fe(CN)_6$) (Sigma Aldrich p.a);
- Nitrato de Potássio (KNO_3) (Sigma Aldrich p.a);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) (Vetec, p.a);
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (Química Moderna, p.a);
- Metil Paration (MP) (Sigma Aldrich p.a);
- Etanol (Química moderna p.a);
- Água ultrapura (18,2 $M\Omega.cm$, Milli-Q) foi utilizada na preparação das soluções.

4.2 Métodos

4.2.1 Limpeza dos materiais

Todas as vidrarias e espátulas foram previamente limpas utilizando solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$; (3:1 v/v)), a fim de eliminar contaminações por matéria orgânica. Por conseguinte, foram utilizados para limpeza, detergente comercial, acetona, e água ultrapura. Por fim, as vidrarias foram colocadas na estufa.

4.2.2 Síntese dos nanocompósitos de nanotubos de polipirrol

Para a síntese da amostra de nanocompósito de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata (NTs-PPI-NPAg), foram preparados as seguintes soluções: (I) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de pirrol ($700 \mu\text{L}$) - previamente destilado e armazenado na geladeira; (II) 2 mmol L^{-1} de AM ($0,0655 \text{ g}$), que é o guia estruturante para a formação dos NTs na presença de 3 mmol L^{-1} de nitrato de prata ($0,0509 \text{ g}$) dissolvidos em água Milli-Q, foram então colocados em um béquer de 2L com entrada e saída de água conectados a um banho termostático onde ficaram agitando por 10 minutos. Após esse tempo, foi adicionado rapidamente $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($1,081 \text{ g}$) que atua como oxidante.²² A mistura foi agitada durante 6h à 10°C , em seguida foi deixada em descanso por 18h. Após esse tempo, os sólidos foram separados pelo método de filtração a vácuo, concomitante a isso, foi feita a lavagem usando um funil de büchner, um kitasato e uma bomba à vácuo. Nessa etapa foi realizada uma sequência de lavagem com água Milli-Q (1 vez), etanol P.A (1 vez) e água Milli-Q novamente (2 vezes) para retirar o etanol ainda presente; tal procedimento tem como objetivo retirar o excesso de AM na amostra.¹⁰⁴ Por fim, a amostra foi colocada em uma placa de petri e deixada no dessecador a vácuo sob sílica gel para que posteriormente fossem feitas as caracterizações.

Para fins de comparação, os nanotubos de polipirrol foram sintetizados na ausência de nitrato de prata, que é o precursor para a formação das nanopartículas de prata.

4.2.3 Preparação dos eletrodos

Para a análise eletroquímica de VC foram preparados 3 eletrodos: NTs-PPI-NPAg, NTs-PPI e NTs-PPI-NPAg-PC. No eletrodo modificado com pasta de carbono denominado NTs-PPI-NPAg-PC foram utilizados 4 mg da amostra de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata e 3 mg de grafite misturados a 50

μL de nujol (agente aglutinante). Para os demais, foram adicionados 9 mg de cada amostra em seus respectivos eletrodos. A superfície do eletrodo foi lixada e acrescentado parafina como uma barreira superficial, impedindo o desprendimento de possíveis dopantes do polímero.

4.2.4 Caracterização dos materiais

4.2.4.1 Caracterização morfológica

A morfologia dos materiais sintetizados foi avaliada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JSM 6060As com uma tensão de aceleração de 15 kV. Para verificar a presença de NPAg e posteriormente calcular o seu diâmetro médio, foram feitas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um microscópio JEOL JEM 1200 ExII e o software ImageJ para a contagem manual dos diâmetros das NPAg.

4.2.4.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) utilizando um espectrômetro modelo Alpha-Bruker obtendo espectros na faixa de 700 a 1800 cm^{-1} .

4.2.4.3 Caracterização óptica

A formação dos NTs-PPI se deu através da inserção do dopante alaranjado de metila na cadeia polimérica, evidenciada através da análise de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis. Para tal análise, foi utilizado um espectrofotômetro modelo Agilent Cary 5000 com esfera integradora interna, obtendo espectros de absorção na faixa de 300 à 800 nm. A energia óptica do band gap (E_{gap}) para materiais desordenados foi calculada conforme a equação de Tauc¹⁰⁷ (Equação 1) que correlaciona o coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton incidente ($h\nu$):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_{\text{gap}})^n$$

Equação 1

Em que, “ h ” é a constante de Planck, “ ν ” a frequência do fóton, e o parâmetro “ n ” caracteriza a natureza da transição eletrônica que pode ser uma transição de banda direta ($n = 1/2$) ou indireta ($n = 2$).¹⁰⁸ A partir da Equação 1, pode-se calcular a E_{gap} plotando $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus ($h\nu$) e extrapolando a faixa linear da curva no eixo x para

valores de $\alpha = 0$.¹⁰⁹

4.2.4.4 Caracterização eletroquímica

A escolha da amostra para ser aplicada como sensor eletroquímico foi avaliada pela análise de VC utilizando como eletrólito soluções de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} em uma faixa de potencial de $-0,2$ à $0,8 \text{ V}$ com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . A célula eletroquímica foi montado com três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostras sintetizadas), o eletrodo de referência ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$) (sat), e o contra-eletrodo constituído de um fio de platina com espessura de 2 mm conectado a uma placa de platina com dimensões de $1,0 \times 1,5 \text{ cm}^2$.

Devido ao comportamento *quasi-reversível* dos eletrodos, foi estimada a área eletroativa utilizando a equação de Randles-Sevcik¹¹⁰:

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

Equação 2

Onde, " I_p " é o valor correspondente a I_{pa} ou I_{pc} , " n " é o número de elétrons envolvidos na reação ($n = 1$ no sistema redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$), " A " é a área eletroativa (cm^2), D é o coeficiente de difusão para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($D_{ox} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ e $D_{red} = 6,32 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), " C " é a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) e " v " é a velocidade de varredura ($0,02 \text{ V s}^{-1}$).¹¹¹

4.2.4.5 Caracterização elétrica

A técnica de 2 pontas é o método mais simples para medir resistividade e é comumente usada para caracterizar grande parte dos materiais semicondutores disponíveis hoje.^{112,113} As medidas foram realizadas utilizando um eletrômetro Keithley 2400 com o objetivo de obter a resistividade elétrica calculada conforme a Equação 3.

$$R = \rho L/A$$

Equação 3

Em que, " R " é a resistência elétrica; " ρ " é a resistividade elétrica; " L " é o comprimento do material na direção da corrente; " A " é a área da secção transversal.¹¹⁴

4.2.5 Aplicação do eletrodo NT-PPI-NPAG para detecção do pesticida metil paration

Com o objetivo de aplicar as amostras de NT-PPI-NPAG como sensor eletroquímico para detecção do pesticida metil paration, inicialmente preparou-se soluções de PBS (pH = 7) 0,1 mol L⁻¹. A estas soluções realizou-se adições de 200 µL de soluções do pesticida 0,4 mmol L⁻¹ (totalizando 10 adições). A determinação do pesticida foi realizada por VC em uma janela de potencial de 1,0 à -0,6 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A curva de calibração foi obtida através da relação entre corrente de pico e concentração do pesticida metil paration nas soluções padrão. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados conforme mostrado nas Equações 4 e 5 abaixo:

$$LD = \frac{3 \times S_b}{s}$$

Equação 4

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{s}$$

Equação 5

Onde, S_b ($2,14 \cdot 10^{-7}$ A) é o desvio padrão da média aritmética das correntes dos voltamogramas do branco e “s” ($50 \text{ A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$) é o valor da sensibilidade que corresponde ao coeficiente angular da curva analítica.

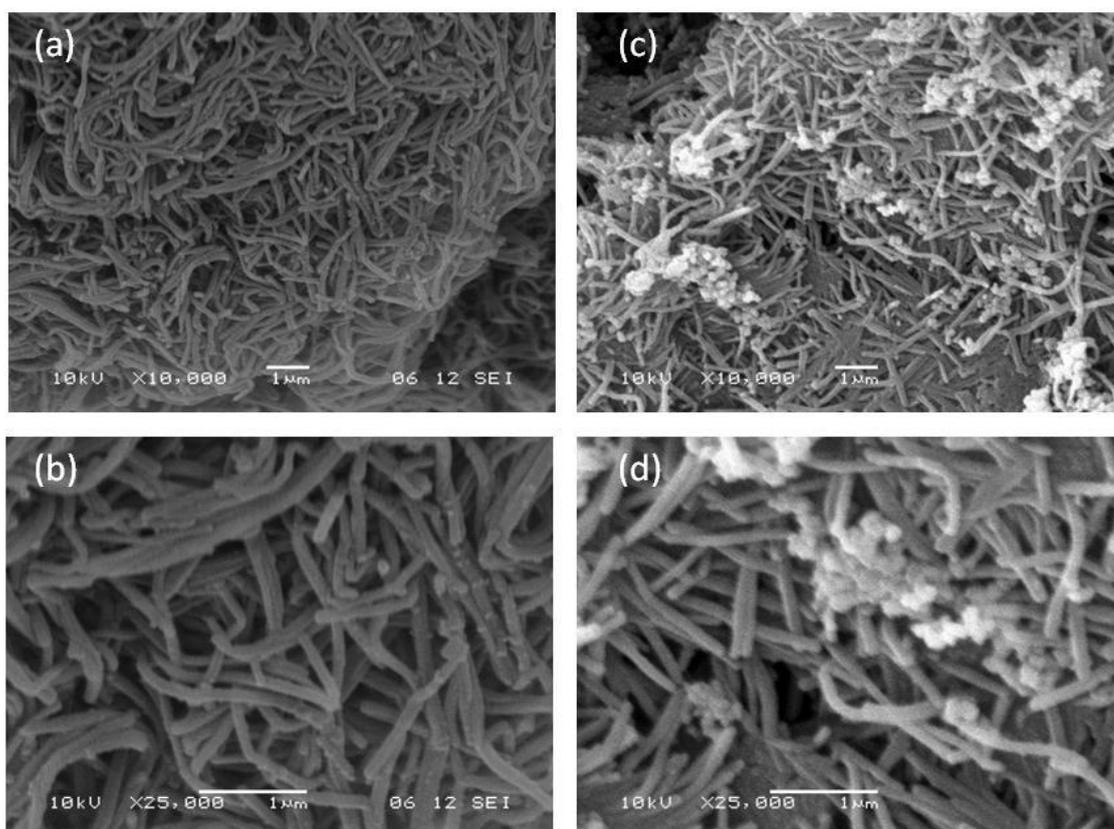
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos nanocompósitos de nanotubos de polipirrol

5.1.1 Caracterização morfológica

A morfologia das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAg foram caracterizadas pelas análises de MEV (Figura 16) e MET (Figura 18). As imagens de MEV comprovam que nas condições específicas retratadas na síntese, como a presença de AM na matriz polimérica, obteve-se a morfologia nanotubular para as amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAg. É possível observar a presença de pequenos grânulos nas Figura 16 c e d, que possivelmente se tratam de aglomerados de NPAg, assim como de algumas partículas de PPI com morfologia globular aderidas às superfícies dos nanotubos.⁸⁷ Essas partículas não são observadas na amostra de NTs-PPI preparada na ausência do reagente AgNO_3 (Figura 16 a e b).

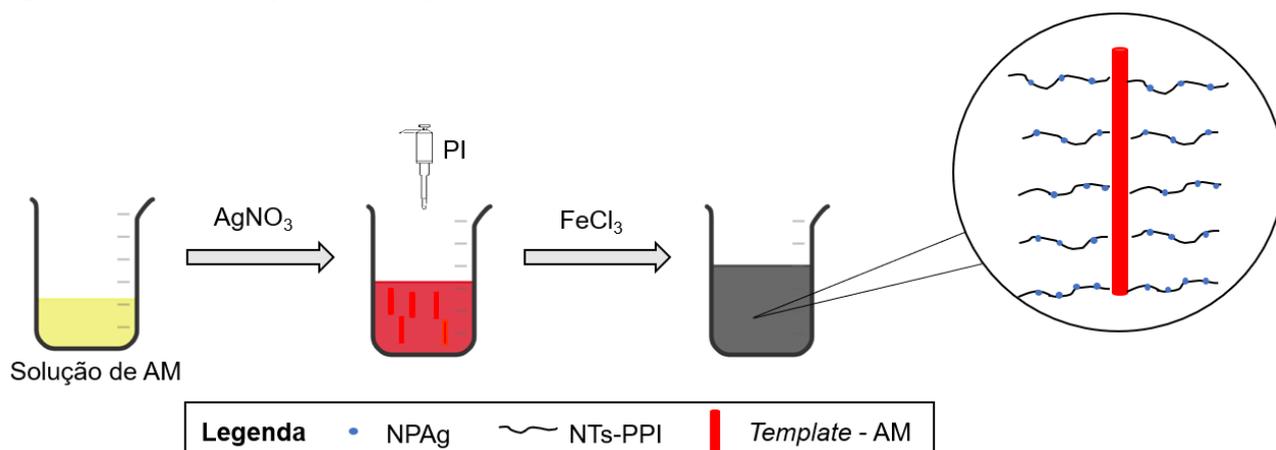
Figura 16. Imagens obtidas por MEV das amostras de NTs-PPI (a, b) e NTs-PPI-NPAg (d, e).



O dopante alaranjado de metila é o responsável pelo mecanismo de formação dos nanotubos. PPI e AM não alteram o pH e nem induzem a formação de *templates*,^{63,88} entretanto, quando é adicionado o oxidante FeCl_3 na solução há um

aumento na sua acidez devido à hidrólise dos cátions, fazendo com que a forma ácida do AM agregue-se formando *hard template* (vide seção 2.3.2.) levando à precipitação de nanotubos.^{22,86} Contudo, para a amostra de NTs-PPI-NPAg, quando é preparada a solução contendo AM e AgNO₃ há instantaneamente a mudança de coloração de amarelo para vermelho, devido possivelmente à hidrólise dos íons Ag⁺, e assim o aparecimento de precipitados avermelhados, indicando a formação do AM em sua forma ácida (que é muito menos solúvel em meio aquoso em comparação com o seu sal de sódio) e assim ele é capaz de se auto-dimensionar (Figura 17) lentamente.^{94,105,115} Como consequência das cinéticas, ao adicionar o PI, alguns monômeros, na presença dos oxidantes Ag⁺ e Fe⁺ são polimerizados como partículas globulares antes de se organizarem junto ao *template*.¹¹⁶

Figura 17. Representação da formação de nanotubos de polipirrol com nanopartículas de prata.



Fonte: O autor.

A análise de imagens obtidas por MET (Figura 18) evidencia a impregnação de NPAg com diâmetro médio de 5 nm (Figura 19) nos nanotubos de PPI. A formação de NPAg, ou seja, a redução da Ag⁺ para Ag⁰ nos nanotubos acontece simultaneamente ao processo de polimerização, visto que ao adicionar FeCl₃, o PI polimeriza ao longo do *template* unidimensional e, concomitante, núcleos de Ag são formados e estabilizados pelo polímero dopado.⁹⁴ A presença de NPAg em superfícies tendem a formar óxidos (Ag₂O),¹¹⁷ entretanto, neste contexto, além de atuar como dopante o AM pode atuar como estabilizador das NPAg impregnadas nos nanotubos, devido a presença do grupo funcional -SO₃⁻ promovendo fortes interações entre as NPAg e a matriz do polímero, resultando na formação de nanocompósitos de NPAg aderidas

aos NTS-PPI.^{103,118}

Figura 18. Imagens obtidas por MET para a amostra de NTS-PPI-NPAg evidenciando a presença de nanopartículas de prata.

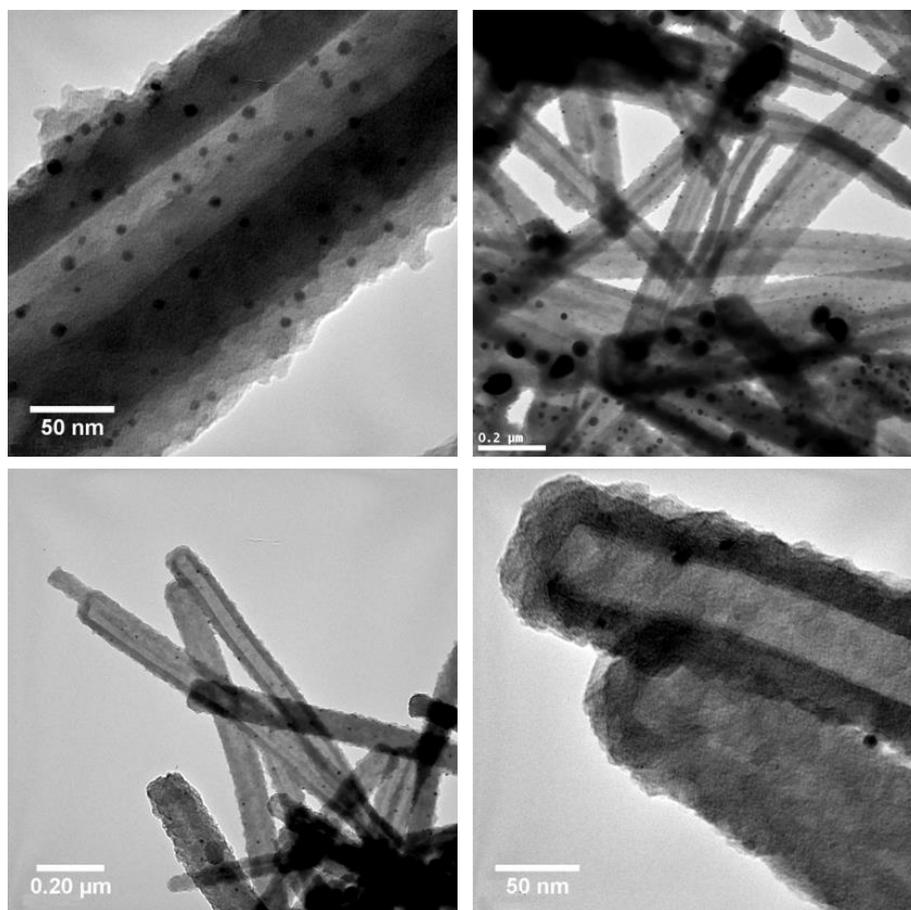
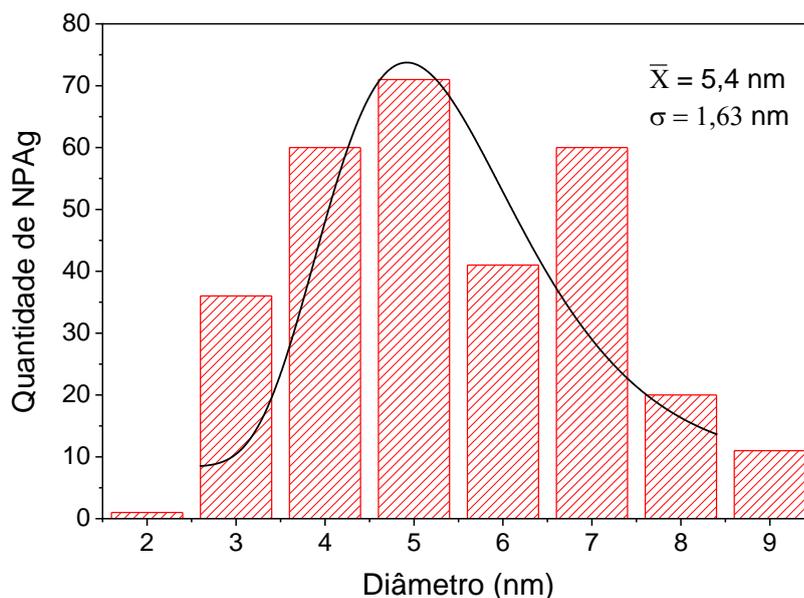


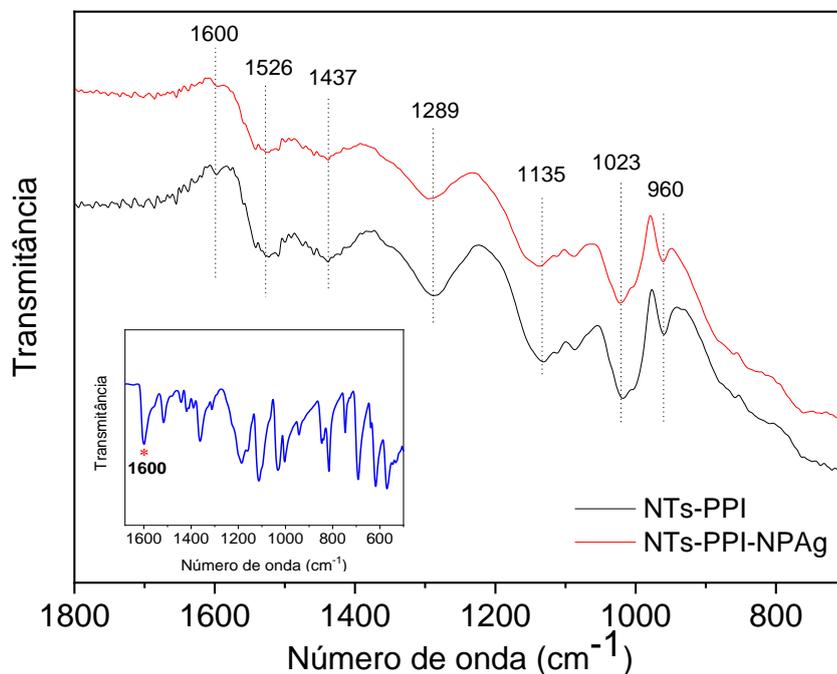
Figura 19. Histograma resultante da contagem de distribuição do diâmetro de 300 NPAg.



5.1.2. Caracterização estrutural

A análise de FTIR-ATR foi realizada a fim de verificar a inserção do dopante AM na cadeia polimérica. Na Figura 20 estão os espectros de infravermelho dos nanocompósitos de nanotubo de polipirrol com e sem nanopartículas e da molécula de AM (*inset*). Podemos observar bandas características do pirrol em 1526 cm^{-1} e 1437 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional C-C e C-N nos anéis de pirrol, respectivamente.²² A banda larga em 1289 cm^{-1} pertence a deformação no plano do modo vibracional C-H ou C-N, e em 1135 cm^{-1} é observada a região de vibrações do anel.⁸⁶ Em 1023 cm^{-1} constatam-se bandas atribuídas às vibrações de deformação no plano C-H e N-H. As bandas entre 800 cm^{-1} e 980 cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de deformação fora do plano do anel.¹¹⁹ Por fim, a banda em 1600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional da ligação -N=N- da molécula do dopante AM (*inset*, Figura 20), evidenciando sua presença na matriz polimérica.^{62,63}

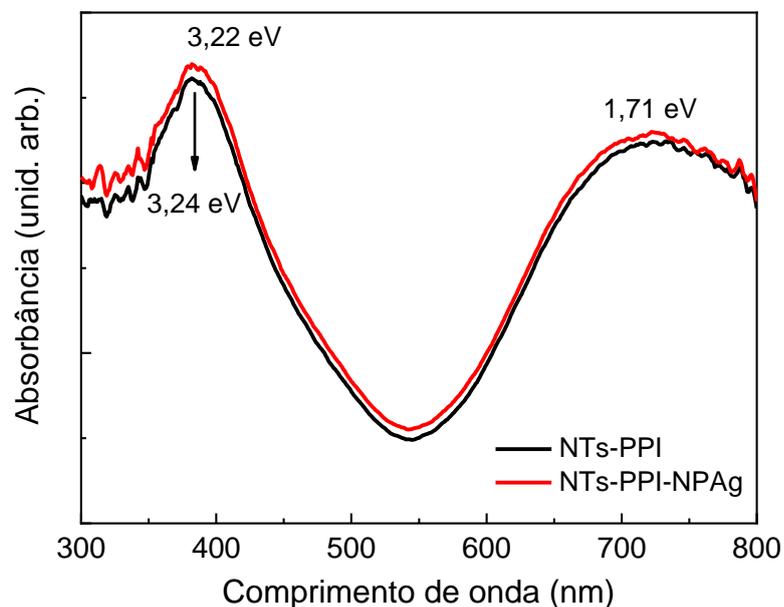
Figura 20. Espectros de FTIR-ATR das amostras de NTs-PPI, NTs-PPI-NPAG e da molécula de alaranjado de metila (*inset*).



5.1.3 Caracterização óptica

Os espectros de UV-Vis das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAG são mostrados na Figura 21. É possível observar bandas em 3,22 e 3,24 eV para as amostras de NTs-PPI-NPAG e NTs-PPI respectivamente, atribuídas à sobreposição da transição π - π^* entre bandas dos NTs-PPI, ou seja, da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).^{87,116,120} Essa transição é considerada um indicativo do processo de polimerização dos nanotubos de PPI.⁴⁵ A formação de níveis intermediários, na região do gap energético é evidenciada pela banda de absorção em aproximadamente 1,71 eV.¹²¹

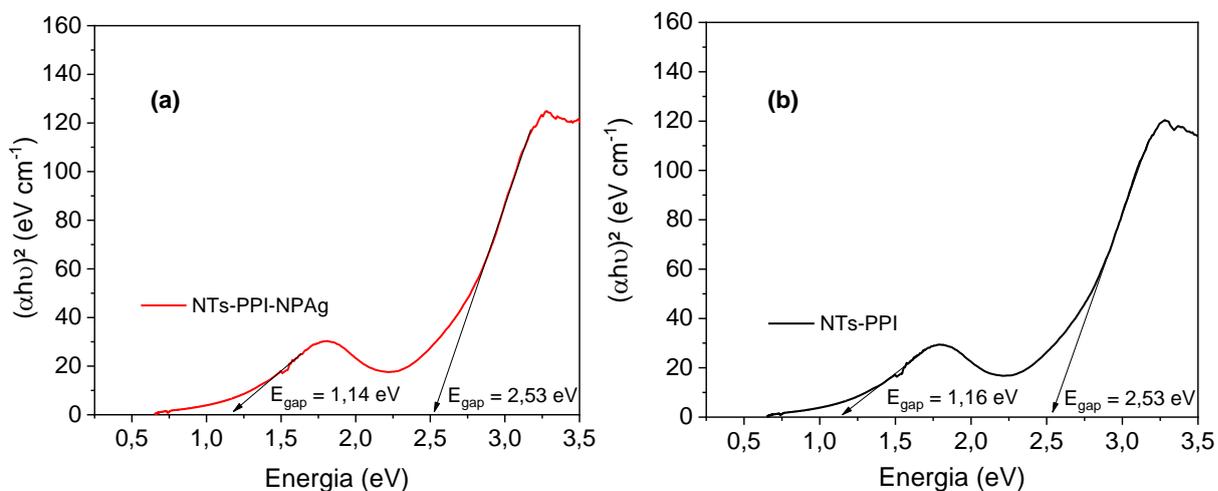
Figura 21. Espectros de absorção UV-Vis das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAG sintetizadas quimicamente.



NPAG são bem caracterizadas pelo fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizada (LSPR) que resulta em uma banda entre 410 e 440 nm, resultante da oscilação coletiva dos elétrons livres na banda de condução induzida pela radiação eletromagnética incidente.⁸² De acordo com a Figura 21, a banda plasmônica das NPAG fica sobreposta pela banda de absorção do polímero, que se encontra em uma quantidade muito superior, resultando portanto em uma menor intensidade relativa de absorção de fótons pelas NPAG. Essa sobreposição se torna ainda maior no caso de NPAG com pequenos diâmetros, pois a energia de absorção será maior, e como consequência a LSPR tenderá a acontecer em comprimentos de onda menores.^{122,123}

Para fins de comparação quantitativa, em relação ao nível de dopagem do PPI pelo AM, estimou-se a E_{gap} direta das duas amostras através da aplicação do modelo de Tauc (Equação 1, Figura 22).^{107,109} As E_{gap} ópticas calculadas foram 1,14 e 2,53 eV para a amostra de NTs-PPI-NPAG e 1,16 e 2,53 eV para a amostra de NTs-PPI. Sendo assim, a inserção de NPAG na matriz do polímero não afeta o nível de dopagem do AM nas cadeias dos NTs-PPI, visto que a E_{gap} óptico é muito semelhante para ambas as amostras.

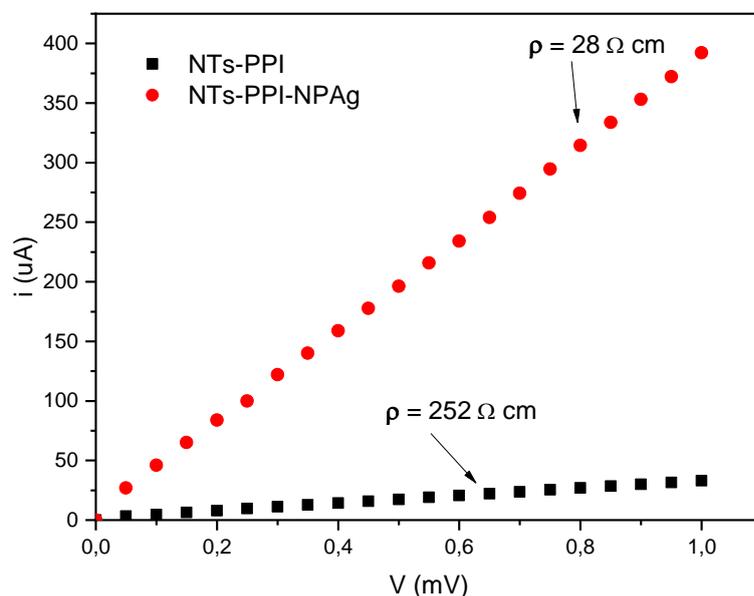
Figura 22. Gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ a partir dos espectros de UV-Vis da figura 15 para as amostras com (a) e sem (b) nanopartículas de prata.



5.1.4 Caracterização da propriedade elétrica do material

Utilizando a técnica de duas pontas e aplicando a Equação 3, é possível comparar alterações nas resistividades elétricas decorrente da presença de NPAg (Figura 23). O material obtido pela polimerização oxidativa do PI com o FeCl_3 (III) na presença do dopante AM apresentou resistividade de $252 \Omega \text{ cm}$. Por outro lado, quando a síntese é feita na presença de NPAg, o material passa a exibir resistividade 110 % menor ($28 \Omega \text{ cm}$). Essa baixa resistividade da amostra de NTs-PPI-NPAg vem do efeito de dispersão das NPAg na matriz do polímero (mostrado nas imagens de MET), o que favorece o transporte eletrônico, contribuindo para uma melhor condutividade elétrica no material.^{104,124,109} As NPAg fornecem um caminho de baixa resistência à transferência de carga entre os NTs. Além disso, a alta área superficial das NPs é benéfica no processo de condução.^{125,116}

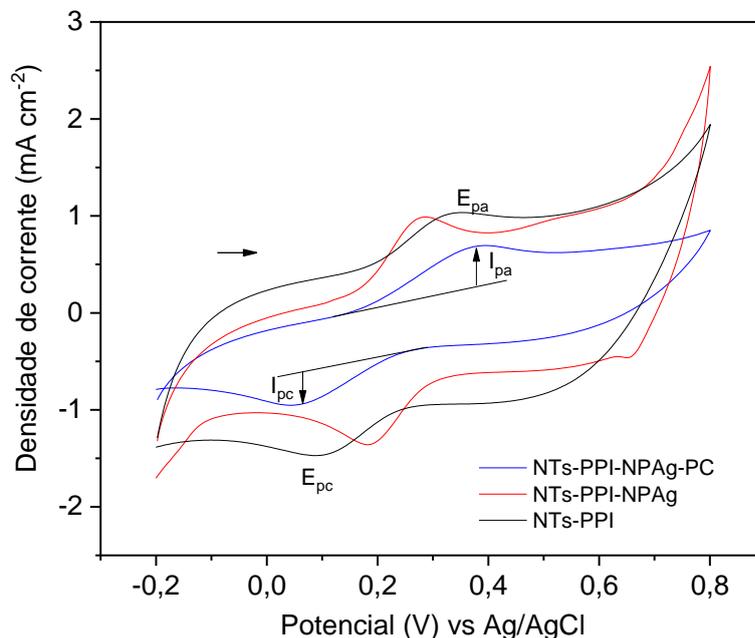
Figura 23. Análise das resistividades das amostras de NTs-PPI e NTs-PPI-NPAG pelo método de duas pontas.



5.1.5. Voltametria cíclica

As respostas da análise de VC para as amostras de NTs-PPI-NPAG-PC, NTs-PPI-NPAG e NTs-PPI foram obtidas em uma solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mmol L^{-1} , com velocidades de varredura de 20 mV s^{-1} . Na Figura 24 é possível observar o comportamento eletroquímico para as diferentes amostras, na qual vale destacar a presença de picos redox bem definidos para a de NTs-PPI-NPAG. Para a amostra de NTs-PPI-NPAG-PC obteve-se uma diminuição significativa da densidade de corrente, ou seja, um comportamento menos capacitivo em comparação com as outras amostras.. Na amostra de NTs-PPI é observado um comportamento capacitivo significativo, em que se tem valores de densidades de corrente altas (maior área entre as curvas), ou seja, um acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo, que pode estar relacionado à formação e ao aumento na carga da dupla camada elétrica.^{126,127}

Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e 5 mmol L^{-1} $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ para os diferentes eletrodos com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



Comparando quantitativamente os voltamogramas das amostras, pode-se observar algumas mudanças nos parâmetros eletroquímicos, que estão resumidos na Tabela 2, como o aumento das I_{pa} e I_{pc} para as amostras contendo nanocompósito, sugerindo que a presença de NPAG faz com que se tenha um aumento adicional na área eletroativa.¹²⁸ Também pode-se destacar o baixo valor de ΔE para a amostra de NTs-PPI-NPAG que corresponde a uma menor resistência à transferência de carga nesse eletrodo.¹²⁹

Em uma reação eletródica *quasi-reversível*, a corrente é controlada tanto pela etapa de transferência de massa como pela de transferência de carga, nesse caso a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita.¹³⁰ Assim, em se tratando desse tipo de reação os valores de ΔE devem ser maiores que 59 mV e a razão entre as correntes de pico $|I_{pa}| / |I_{pc}|$ próximas de 1.¹³¹ Portanto, todos os eletrodos apresentaram características típicas de sistemas *quasi-reversível*.

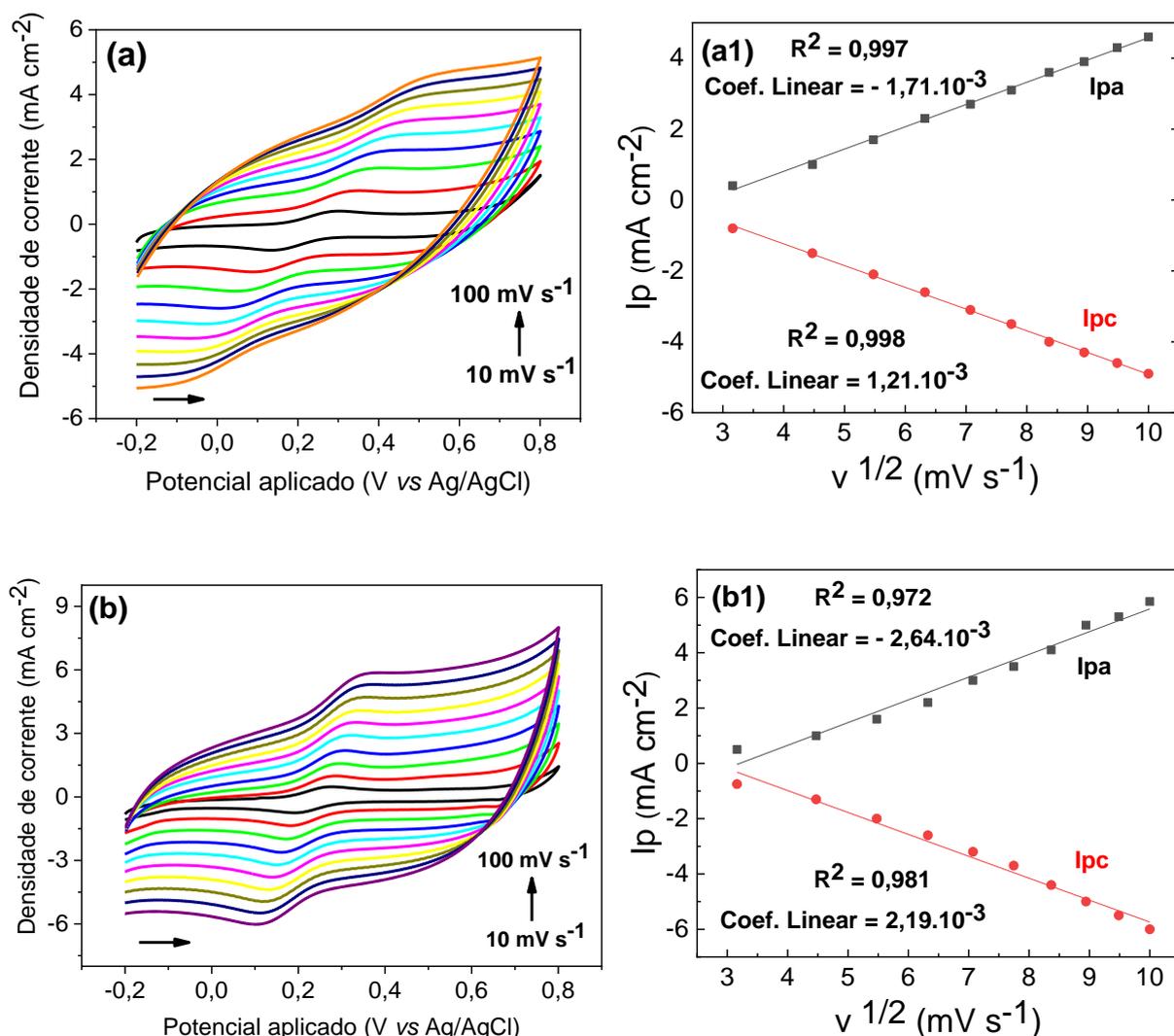
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 22.

Parâmetros	NTs-PPI	NTs-PPI-NPAG	NTs-PPI-NPAG-PC
E_{pa} (V)	0,35	0,28	0,39
I_{pa} (mA cm ⁻²)	0,24	0,50	0,36
E_{pc} (V)	0,088	0,18	0,04
I_{pc} (mA cm ⁻²)	-0,27	-0,44	-0,3
$ I_{pa} / I_{pc} $	1,18	0,95	1,2
ΔE (V)	0,26	0,10	0,34

Fonte: O autor.

Com a finalidade de avaliar o processo envolvido na interface eletrodo/solução como difusional ou adsorptivo, estudou-se a dependência das I_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Na Figura 25 é possível observar essa dependência em que o I_p varia linearmente com a $v^{1/2}$ para todas as amostras, em consequência disso os valores dos coeficientes lineares foram próximos de 0, o que indica que o mecanismo é controlado por processos difusionais que ocorrem nos limites da região eletródica.¹³⁰ Tratando-se de sistemas quasi-reversíveis controlados por difusão, é possível estimar a área superficial eletroativa utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 2).¹¹⁰ Sendo assim, as área obtidas foram de 0,037 cm² para NTs-PPI, 0,068 cm² para NTs-PPI-NPAG e 0,047 cm² para NTs-PPI-NPAG-PC. Portanto, como consequência da maior área superficial eletroativa para o eletrodo de NTs-PPI-NPAG tem-se que presença de NPAG na matriz do polímero aumenta os sítios ativos disponíveis para os processos redox facilitando a transferência de carga na superfície do eletrodo, mostrando-se promissor para aplicações como sensor eletroquímico.

Figura 25. Voltamogramas cíclicos referentes ao par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em diferentes velocidades de varredura (a e b). Dependência linear da I_p com a $v^{1/2}$ para as amostras de (a-a1) NTs-PPI e (b-b1) NTs-PPI-NPAg.



5.2. Detecção não enzimática do pesticida metil paration pelo eletrodo de NTs-PPI-NPAg

A detecção do pesticida metil paration pelo sensor de NTs-PPI-NPAg foi realizada através da análise de VC, utilizando a metodologia abordada na seção 4.2.5. De acordo com o voltamograma abaixo (Figura 26) pode-se observar que as diferentes concentrações do pesticida ocasionaram um aumento na densidade de corrente anódica que é mais expressiva no potencial de +0,12 V (*inset*). Por se tratar de um material eletroativo, presume-se que o potencial de +0,12 V corresponde a oxidação

do polímero favorecido pelo processo de redução do grupo nitro (-NO₂) para o grupo hidroxilamina (-NHOH) na molécula de MP (Figura 27).¹³²

Figura 26. Resposta da VC frente a adições de diferentes concentrações do pesticida MP com ênfase ao potencial de 0,12 V devido ao aumento significativo da densidade de corrente (*inset*).

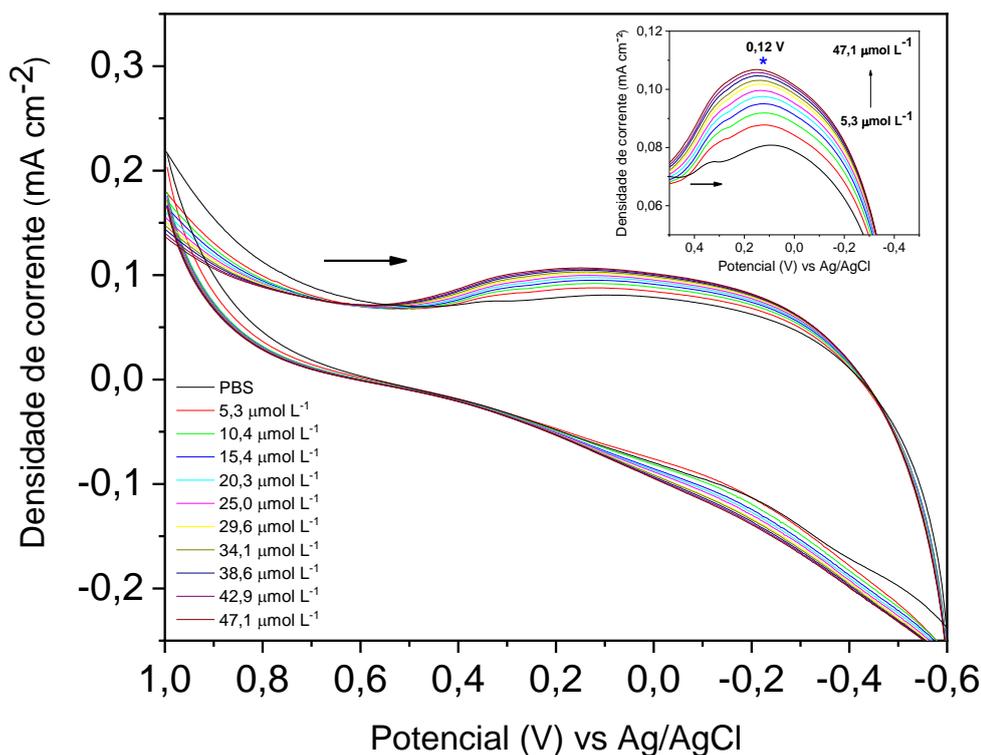
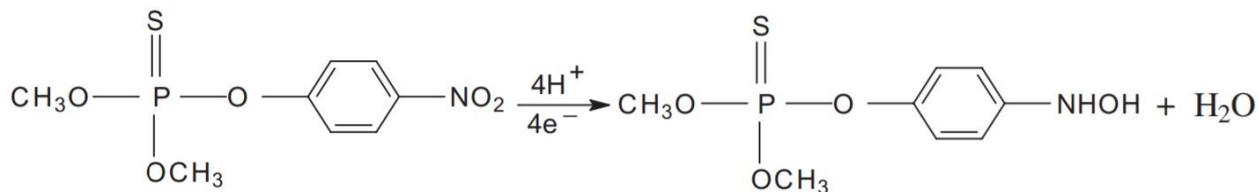


Figura 27. Representação do processo de redução da molécula de metil paration.



Fonte: Sanghavi *et al.*, 2012.¹³⁷

A curva de calibração (Figura 28) foi construída utilizando os valores de densidade de corrente de pico anódico no potencial de +0,12 V em função das concentrações do pesticida. Os valores de LD e LQ calculados utilizando as Equações 4 e 5 foram 1,28 e 4,28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente, para a faixa de linearidade de 5,3 à 34,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores encontrados vão de encontro dos descritos na literatura (Tabela 3), visto que o eletrodo sintetizado neste trabalho apresenta menos etapas e

consequentemente menor custo de fabricação.

Figura 28. Curva de calibração mostrando a relação linear entre a resposta da densidade de corrente pela voltametria cíclica (Figura 24) e as concentrações de metil paration adicionadas.

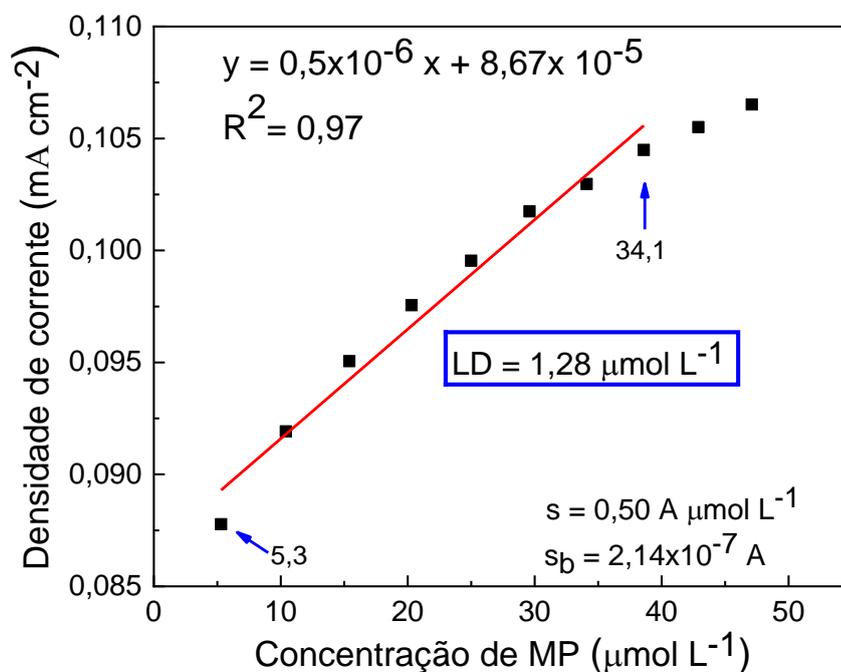


Tabela 3. Comparação de sensores eletroquímicos para detecção do pesticida metil paration.

Sensores	Faixa de concentração	Limite de detecção	Ref.
NTs-PPI-NPAg	5,3 – 34,1 μmol L ⁻¹	1,28 μmol L ⁻¹	Presente trabalho
HAuNPs/rGO/GCE	0,3 – 10,0 μmol L ⁻¹	0,12 μmol L ⁻¹	135
Grafite-bppg	79,0 – 263,3 μmol L ⁻¹	3,00 μmol L ⁻¹	133
Carbono vítreo	16,0 – 76,0 μmol L ⁻¹	1,25 μmol L ⁻¹	134

Fonte: O autor.

6. CONCLUSÃO

No presente estudo foram sintetizados e caracterizados nanocompósitos de nanotubos de polipirrol com e sem nanopartículas de prata de forma simples e com baixo custo, possibilitando a utilização como sensor eletroquímico não enzimático para detecção do pesticida metil paration. As análises por microscopia eletrônica de varredura e transmissão mostraram claramente a formação dos nanotubos de polipirrol impregnados por nanopartículas de prata. A composição estrutural foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho com reflexão total atenuada, onde foi evidenciada a presença de alaranjado de metila na matriz do polímero. A caracterização óptica evidenciou o comportamento do material em termos de energia pela dopagem do polipirrol pelo alaranjado de metila e a oxidação do monômero pirrol pelo cloreto férrico (III). De acordo com a caracterização elétrica do material pelo método de duas pontas, a presença de nanopartículas de prata provoca uma diminuição significativa da resistividade do material, sendo assim, promissor para aplicações eletroquímicas. Com base nas análises de voltametria cíclica para os diferentes materiais, o eletrodo de nanotubos de polipirrol, apenas com nanopartículas de prata se destacou pela sua elevada área superficial eletroativa; ademais, seus processos faradaicos evidentes facilitaram a transferência e difusão dos elétrons e por isso foi aplicado na determinação eletroquímica do pesticida metil paration de forma não enzimática, apresentando desempenho semelhantes à de outros materiais reportados na literatura. Por fim, vale ressaltar que a detecção foi realizada de forma direta, ou seja, sem utilização de enzimas. Tal procedimento é desafiador, pois é preciso manter a seletividade garantida na presença das enzimas. Adicionalmente, avanços devem ser feitos para permitir medições simultâneas de vários analitos e a capacidade do nanomaterial de interagir com sistemas biológicos em condições fisiológicas variáveis. Neste contexto, é válido que pesquisas futuras possam concentrar seus métodos e técnicas de detecção nestes pontos.

REFERÊNCIAS

1. EMBRAPA. **Artigos - Alimentos para o mundo**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/47327924/artigo---alimentos-para-o-mundo>>. Acesso em: 27 abr. 2021.
2. LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. de. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, p. 518–534, 2018.
3. NATIONAL CANCER INSTITUTE. **Agrotóxico**. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/en/node/1909>>. Acesso em: 27 abr. 2021.
4. JAGA, K.; DHARMANI, C. Methyl parathion: An organophosphate insecticide not quite forgotten. **Reviews on Environmental Health**, v. 21, n. 1, p. 57–67, 2006.
5. OLIVEIRA, M. M.; FRIO, C. Biossensores para detecção de pesticidas: processos de imobilização da enzima acetilcolinesterase. **Revista Transdisciplinar Logos e Veritas**, v. 1, n. 4, p. 33-46, 2014.
6. CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, n. 5, p. 529–537, 2000.
7. MONTEIRO, D. A. **Efeitos do inseticida organofosforado metil paration (Folisuper 600 Br) sobre biomarcadores do estresse oxidante no teleósteo de água doce matrinxã *Brycon cephalus* (Gunther, 1869) e o papel da suplementação de selênio na dieta**. 2006. 160 f. Tese (Doutorado Ciências Fisiológicas do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
8. BASTOS, C. S. *et al.* Bicudo do Algodoeiro: Identificação, Biologia, Amostragem e Táticas de Controle. **Circular Técnica**, p. 1–31, 2005.
9. ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018**, Brasília, 2019, p. 136. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Acesso em: 23 abril. 2021.
10. LIU, J. *et al.* Analysis of bacteria degradation products of methyl parathion by liquid chromatography/electrospray time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1137, n. 2, p. 180–187, 2006.
11. LIU, Y. *et al.* Hydrolysis mechanism of methyl parathion evidenced by Q-Exactive mass spectrometry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 24, p. 19747–19755, 2015.
12. KUMAR, J.; D’SOUZA, S. F. An optical microbial biosensor for detection of methyl

- parathion using *Sphingomonas* sp. immobilized on microplate as a reusable biocomponent. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 4, p. 1292–1296, 2010.
13. LAN, W. *et al.* Development of a novel optical biosensor for detection of organophosphorus pesticides based on methyl parathion hydrolase immobilized by metal-chelate affinity. **Sensors (Switzerland)**, v. 12, n. 7, p. 8477–8490, 2012.
 14. DA SILVA, D. F. *et al.* Direct determination of methyl parathion insecticide in rice samples by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Pest Management Science**, v. 71, n. 11, p. 1497–1502, 2015.
 15. GOVINDASAMY, M. *et al.* Methyl parathion detection in vegetables and fruits using silver@graphene nanoribbons nanocomposite modified screen printed electrode. **Scientific Reports**, v. 7, n. October 2016, p. 1–11, 2017.
 16. ALVES, C. C.; COELHO, M. K. L.; PEREIRA, A. C. Electrochemical Sensors Based on Different Materials for the Determination of Pesticides. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, p. 1599–1625, 2020.
 17. THOTA, R.; GANESH, V. Selective and sensitive electrochemical detection of methyl parathion using chemically modified overhead projector sheets as flexible electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 227, p. 169–177, 2016.
 18. LOGUERCIO, L. F. *et al.* Efficient acetylcholinesterase immobilization for improved electrochemical performance in polypyrrole nanocomposite-based biosensors for carbaryl pesticide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 339, p. 129875, 2021.
 19. KHAIRY, M.; AYOUB, H. A.; BANKS, C. E. Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes. **Food Chemistry**, v. 255, p. 104–111, 2018.
 20. ARDUINI, F. *et al.* Nanomaterials in electrochemical biosensors for pesticide detection: advances and challenges in food analysis. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 7, p. 2063–2083, 2016.
 21. JAIN, R.; JADON, N.; PAWAIYA, A. Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 363–373, 2017.
 22. SAPURINA, I. *et al.* Polypyrrole nanotubes: The tuning of morphology and conductivity. **Polymer**, v. 113, p. 247–258, 2017.
 23. RAWTANI, D. *et al.* Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 749–762, 2018.
 24. RIBEIRO, D. S.; PEREIRA, T. da S. O Agrotóxico Nosso De Cada Dia. **VITTALLE - Revista de Ciências da Saúde**, v. 28, n. 1, p. 14–26, 2016.
 25. CARSON, R. L. **Primavera Silenciosa**. 2. ed. São Paulo: Portico, 1962. 305 p.
 26. DE ABREU, P. H. B.; ALONZO, H. G. A. Trabalho rural e riscos à saúde: Uma

- revisão sobre o “uso seguro” de agrotóxicos no Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 19, n. 10, p. 4197–4208, 2014.
27. MINISTRY A. Pesticide Toxicity and Hazard. **British Columbia**, p. 1–9, 2017.
 28. BAKIRHAN, N. K.; USLU, B.; OZKAN, S. A. **The Detection of Pesticide in Foods Using Electrochemical Sensors**. Turkey: Ed. Elsevier Inc., 2018. Cap. 5, p. 91-141.
 29. CAMPANHOLA, C.; BETTIOL, W. **Métodos alternativos de controle fitossanitário: Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil**. Jaguariuna: Ed. Embrapa, 2003. Cap. 1, p. 1–40.
 30. KAUR, N.; PRABHAKAR, N. Current scenario in organophosphates detection using electrochemical biosensors. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 92, p. 62–85, 2017.
 31. SILVA, M. P. **Determinação De Pesticidas Organofosforados Através De Método Enzimático**. 2011. 117 f. Tese (Doutor em ciências) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.
 32. SAKATA, M. **Drugs and poisons in humans: Organophosphorus pesticides**. Berlim: Ed. Springer, 2005. Cap. 7,2, p. 534–544.
 33. PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. **Revista Brasileira de Saúde ocupacional**, v. 37, p. 17–31, 2012.
 34. ALMEIDA, L. C. de; AGUIAR, L. H.; MORAES, G. Effect of methyl parathion on the muscle and brain acetylcholinesterase activity of matrixã (Brycon cephalus). **Ciência Rural**, v. 35, p. 1412–1416, 2005.
 35. MOREIRA, J. C. *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 17, p. 1557–1568, 2012.
 36. BARR, D. B. *et al.* Measurement of p-nitrophenol in the urine of residents whose homes were contaminated with methyl parathion. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 1085–1091, 2002.
 37. Veiga, R. S. De S. **Respostas metabólicas do tabaqui (Colossoma macropomum) de cativeiro exposto à concentrações subletais Respostas metabólicas do tabaqui (Colossoma macropomum) de cativeiro exposto à concentrações subletais de paration-metilica**. 2012. 80 f. Dissertação (Ciências pesqueiras) – Universidade Federal de Manaus, Manaus, 2012.
 38. ARAÚJO, T. M. D. R. **Degradação Do Paration Metílico Em Ambientes Aquáticos Naturais**. 2006. 117 f. Dissertação (Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.
 39. **AGÊNCIA P; REPÓRTER B**. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água

de 1 em cada 4 municípios | Por trás do alimento. Disponível em: <https://portrasdoalimento.info/2019/04/15/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/>. Acesso em: 27 abr. 2021.

40. BOTITSI, H. V *et al.* Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices. **Mass Spectrometry Reviews**, V.30, p. 907–939, 2011.
41. CALDAS, S. S. *et al.* Pesticide Residue Determination in Groundwater using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, p. 642–650, 2010.
42. KOLBERG, D. I. *et al.* A New Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS) Method for the Multiresidue Analysis of Pesticides in Bread. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, p. 1065–1070, 2010.
43. JIA, M. *et al.* Rapid Multi-Residue Detection Methods for Pesticides and Veterinary Drugs. **Molecules.**, v. 25, p. 1-22, 2020.
44. SASSOLAS, A.; PRIETO-SIMÓN, B.; MARTY, J. Biosensors for Pesticide Detection: New Trends. **American Journal of Analytical Chemistry.**, v. 2012, p. 210–232, 2012.
45. LOGUERCIO, L. F. *et al.* Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole-indigo carmine-gold nanoparticles nanocomposite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 1234–1240, 2015.
46. ANANDHAKUMAR, S.; DHANALAKSHMI, K.; MATHIYARASU, J. Electrochemistry Communications Non-enzymatic organophosphorus pesticide detection using gold atomic cluster modified electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 38, p. 15–18, 2014.
47. FELIX, F. S.; ANGNES, L. Biosensors and Bioelectronics Electrochemical immunosensors – A powerful tool for analytical applications. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 102, p. 470–478, 2018.
48. LIU, M. *et al.* Biosensors and Bioelectronics Aptasensors for pesticide detection. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 130, p. 174–184, 2019.
49. BEATRIZ, P. *et al.* Electrochemical (Bio) Sensors for Pesticides Detection Using Screen-Printed Electrodes. **Biosensors**, v. 10, p. 1-26, 2020.
50. RHOUATI, A.; MAJDINASAB, M.; HAYAT, A. A perspective on non-enzymatic electrochemical nanosensors for direct detection of pesticides. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 11, p. 12–18, 2018.
51. XIE, Y. *et al.* CuO nanoparticles decorated 3D graphene nanocomposite as non-enzymatic electrochemical sensing platform for malathion detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 812, p. 82–89, 2018.
52. SIMÕES, F. R. *et al.* Conducting Polymers as Sensor Materials for the

- Electrochemical Detection of Pesticides. **Sensor Letters**, v. 4, p.1-6, 2006.
53. HASHWAN, S. S. B. A. *et al.* Recent Progress in the Development of Biosensors for Chemicals and Pesticides Detection. **IEEE Access**, v. 8, p. 82514-82526, 2020.
54. HEEGER, ALAN J.; MACDIARMID, ALAN G.; SHIRAKAWA, H. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers. **Nobel Media AB 2019**, p. 1–16, 1974.
55. FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. **Química Nova**, v. 11, p. 13-18, 2000.
56. NAMSHEER, K.; ROUT, C. S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, v. 11, p. 5659–5697, 2021.
57. LIMA, P. H. C. *et al.* Polímeros condutores com propriedades electrocrômicas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, p. 1–17, 2018.
58. BRÉDAS J. L. *et al.* Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Acc Chem Res**, v. 10, p. 9-15, 1978.
59. BRÉDAS, J. L.; CHANCE, R. R.; SILBEY, R. Comparative theoretical. **Physical Review B**, v. 26, n. 10, p. 5843–5854, 1982.
60. CHANCE, R. R.; BRÉDAS, J. L.; SILBEY, R. Bipolaron transport in doped conjugated polymers. **Physical Review B**, v. 29, p. 4491–4495, 1984.
61. LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BÄSSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 365, p. 1473–1487, 2007.
62. LI, Y. *et al.* Polypyrrole prepared in the presence of methyl orange and ethyl orange: Nanotubes versus globules in conductivity enhancement. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 4236–4245, 2017.
63. KOPECKÁ, J. *et al.* Polypyrrole nanotubes: Mechanism of formation. **RSC Advances**, v. 4, p. 1551–1558, 2014.
64. KWON, O. S. *et al.* Highly sensitive and selective chemiresistive sensors based on multidimensional polypyrrole nanotubes. **Chemical Communications**, v. 48, p. 10526–10528, 2012.
65. XUE, M. *et al.* High-Oriented Polypyrrole Nanotubes for Next-Generation Gas Sensor. **Advanced Materials**, v. 28, p. 8265–8270, 2016.
66. LIU, Y. *et al.* NiCo-MOF nanosheets wrapping polypyrrole nanotubes for high-performance supercapacitors. **Applied Surface Science**, v. 507, p. 145089, 2020.
67. GRĄDZKA, E. *et al.* Formation and electrochemical properties of multiwalled carbon nanotubes and polypyrrole composite with (n-Oc4N)Br binder. **Synthetic Metals**, v. 272, p. 1-9, 2021.

68. BAYAT, M. *et al.* Study on the electrochromic properties of polypyrrole layers doped with different dye molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 886, p. 115113, 2021.
69. YANG, B. *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 192, p. 1–7, 2019.
70. AFZAL, A. *et al.* Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges. **Journal of Power Sources**, v. 352, p. 174–186, 2017.
71. ALMUNTASER, F. M. A. *et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole and its application for solar cell. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 123, p. 1–8, 2017.
72. SAJID, H.; MAHMOOD, T.; AYUB, K. High sensitivity of polypyrrole sensor for uric acid over urea, acetamide and sulfonamide: A density functional theory study. **Synthetic Metals**, v. 235, p. 49–60, 2018.
73. RAMANAVIČIUS, A.; RAMANAVIČIENE, A.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer-polypyrrole. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6025–6037, 2006.
74. YANG, X. *et al.* Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process. **Polymer**, v. 48, p. 4021–4027, 2007.
75. ANSARI, R. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. **E-Journal of Chemistry**, v. 3, p. 186–201, 2006.
76. PATIL, A. O.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Optical Properties of Conducting Polymers. **Chemical Reviews**, v. 88, p. 183–200, 1988.
77. OMASTOVÁ, M. *et al.* Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, p. 447–455, 2003.
78. CAMURLU, P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. **RSC Advances**, v. 4, p. 55832–55845, 2014.
79. ZHANG, L. *et al.* Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects. **Science China Materials**, v. 61, p. 303–352, 2018.
80. CHEN, S. composites: synthesis methodologies, morphologies and applications structured semiconductors and applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, p. 10136–10159, 2020.
81. PAN, L. *et al.* Conducting polymer nanostructures: Template synthesis and applications in energy storage. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 2636–2657, 2010.
82. VALTERA, S. *et al.* Dye-stimulated control of conducting polypyrrole morphology. **RSC Advances**, v. 7, p. 51495–51505, 2017.

83. KENDRICK, K. L.; GILKERSON, W. R. The state of aggregation of methyl orange in water. **Journal of Solution Chemistry**, v. 16, p. 257–267, 1987.
84. LI, Y. *et al.* Azo dye aggregates and their roles in the morphology and conductivity of polypyrrole. **Dyes and Pigments**, v. 177, p. 1-10, 2020.
85. STEJSKAL, J. Strategies towards the control of one-dimensional polypyrrole nanomorphology and conductivity. **Polymer International**, v. 67, p. 1461–1469, 2018.
86. STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M. Conducting polypyrrole nanotubes: a review. **Chemical Papers**, v.72, p. 1563-1595, 2018.
87. JOULAZADEH, M.; NAVARCHIAN, A. H. Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 37–44, 2015.
88. YANG, X. *et al.* Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1736–1740, 2005.
89. STEJSKAL, J. *et al.* Polypyrrole salts and bases: superior conductivity of nanotubes and their stability towards the loss of conductivity by deprotonation. **RSC Advances**, v. 6, p. 88382–88391, 2016.
90. RUDAJEVOVÁ, A. *et al.* Thermal properties of conducting polypyrrole nanotubes. **Acta Physica Polonica A**, v. 128, p. 730–736, 2015.
91. XIN, Q. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Polypyrrole nano fibers as a high-efficient adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solution. **Biochemical Pharmacology**, v. 3, p. 1637–1647, 2015.
92. KAUR, I. A. Spectroscopic and electrical sensing mechanism in oxidant-mediated polypyrrole nanofibers / nanoparticles for ammonia gas. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, p. 1-14, 2013.
93. WEI, M.; DAI, T.; LU, Y. Controlled fabrication of nanostructured polypyrrole on ion association template: Tubes, rods and networks. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 849–854, 2010.
94. FENG, X. *et al.* Synthesis of functional polypyrrole / prussian blue and polypyrrole / Ag composite microtubes by using a reactive template. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1-7, 2007.
95. MOR, Z. *et al.* Effect of Oxidant on Electronic Transport in Polypyrrole Nanotubes Synthesized in the Presence of Methyl Orange. **Journal of polymer science, part: B: Polymer physics**, v. 53, p. 1147–1159, 2015.
96. DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. **Macromol. Rapid Commun.**, v. 28, p. 629–633, 2007.

97. SCHOLTEN, J. J. F. Metal surface area and metal dispersion in catalysts. **Elsevier Scientific Publishing Company**, v. 3, p. 685-714, 1979.
98. STEJSKAL, J. Conducting polymer-silver composites. **Chemical Papers**, v. 67, p. 814–848, 2013.
99. DÍEZ-PASCUAL, A. M. *et al.* Recent developments in graphene/polymer nanocomposites for application in polymer solar cells. **Polymers**, v. 10, p. 1-22, 2018.
100. FAUPEL, F. *et al.* Metal-polymer nanocomposites for functional applications. **Advanced Engineering Materials**, v. 12, p. 1177–1190, 2010.
101. ZHANG, X.; SAMORÌ, P. Graphene/Polymer Nanocomposites for Supercapacitors. **ChemNanoMat**, v. 3, p. 362–372, 2017.
102. YANG, X.; LU, Y. Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization. **Materials Letters**, v. 59, p. 2484–2487, 2005.
103. CHEN, A. *et al.* Formation Process of Silver – Polypyrrole Coaxial Nanocables Synthesized by Redox Reaction between AgNO₃ and Pyrrole in the Presence of Poly (vinylpyrrolidone). **American Chemical Society**, v. 109, p. 18283-18287, 2005.
104. NERKAR, D. M.; PANSE, S. Sensors & Transducers Polypyrrole-silver Nanocomposite: Synthesis and Characterization. **Sensors & Transducers**, v. 202 p. 1–8, 2019.
105. ALEKSEEVA, E. *et al.* The composites of silver with globular or nanotubular polypyrrole: The control of silver content. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 105–111, 2015.
106. MARÁKOVÁ, N. *et al.* Antimicrobial activity and cytotoxicity of cotton fabric coated with conducting polymers, polyaniline or polypyrrole, and with deposited silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 169–176, 2017.
107. GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, p. 2–5, 2013.
108. HAZARIKA, J.; KUMAR, A. Structural and optical properties of self-assembled polypyrrole nanotubes. **Journal of Polymer Research**, v.23, p. 2–9, 2016.
109. REDA, S. M.; ALGHANNAM, S. Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 2, p. 75-81, 2012.
110. BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Construction of a Graphite Electrode Removed from Common Batteries: Didactic Applications. **Química Nova**, v. 37, p. 1078–1084, 2014.
111. KONOPKA, S. J.; MCDUFFIE, B. Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-Layer

- Electrochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 42, p. 1741–1746, 1970.
112. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, p. 639–647, 2002.
 113. HEANEY, M. B. Electrical Conductivity and Resistivity. **CRC Press**, v. 7 p. 1–14, 2004.
 114. ALICE, M. *et al.* Structural and Morphological Characteristics of Polyaniline Synthesized in Pilot Scale. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 9, p. 39–47, 2017.
 115. ABDULLA, H. S.; ABBO, A. I. Optical and electrical properties of thin films of polyaniline and polypyrrole. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 10666–10678, 2012.
 116. UPADHYAY, J.; KUMAR, A. Investigation of structural, thermal and dielectric properties of polypyrrole nanotubes tailoring with silver nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 97, p. 55–62, 2014.
 117. YANG, X. *et al.* Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1736–1740, 2005.
 118. BREDAS, J. L. *et al.* Upon Doping. **Physical Review B**, v. 30, p. 1023–1025, 1984.
 119. SANTOS, J. F. L. *et al.* Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Aplicação em Biossensores e Células Solares. **Química Nova**, v. 39, p. 1098–1111, 2016.
 120. XU, J. *et al.* Decorating polypyrrole nanotubes with au nanoparticles by an in situ reduction process. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, p. 936–940, 2009.
 121. ŠKODOVÁ, J. *et al.* Polypyrrole-silver composites prepared by the reduction of silver ions with polypyrrole nanotubes. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 3610–3616, 2013.
 122. MOHAMED, M. M.; KHAIRY, M.; IBRAHEM, A. Dispersed Ag₂O / Ag on CNT-Graphene Composite: An Implication for Magnificent Photoreduction and Energy Storage Applications. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, p. 1–15, 2018.
 123. GAO, Y. *et al.* Evidence for the Monolayer Assembly of Poly (vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 12877–12881, 2004.
 124. WEI, Y.; LI, L.; YANG, X. One-Step UV-Induced Synthesis of Polypyrrole / Ag Nanocomposites at the Water / Ionic Liquid Interface. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, p. 433–437, 2010.
 125. SKODOVA, J. *et al.* Polymer Chemistry Polypyrrole – silver composites prepared by the reduction of silver ions with polypyrrole nanotubes. **Polymer Chemistry**,

v. 4, p. 3610–3616, 2013.

126. PROCTOR, C. M.; RIVNAY, J.; MALLIARAS, G. G. Understanding Volumetric Capacitance in Conducting Polymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 54, p. 1433–1436, 2016.
127. WOLFART, F.; DUBAL, D. P.; VIDOTTI, M. Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods. **J. Solid State Electrochem.**, v. 2, p. 901–910, 2016.
128. BAKER, P. G.; IWUOHA, E. I. Determination of Anthracene on Ag-Au Alloy Nanoparticles/Overoxidized-Polypyrrole Composite Modified Glassy Carbon Electrodes. **Sensors**, v. 75, p. 9449–9465, 2010.
129. SILVA, W.; BRETT, C. M. A. Analytical Methods Gold nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotube modified electrodes for the electrochemical determination of theophylline †. **Anal. Methods**, v. 10, p. 5634–5642, 2018.
130. BARD, A. J.; Faulkner, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. Austin, Texas: John Wiley & Sons, Inc, 1944. Cap 14, p. 580-630.
131. MACHADO, G. B. **Preparação e Aplicação dos Silsesquioxanos Dicarboxilatos de Cadeia Longa Derivados do Precursor Dicatiônico Bis(3-N-Propiltrihidroxisilil)-1,4 Diazoniabicyclo [2,2,2] Octano**. 2014. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
132. SANGHAVI, B. J. *et al.* Potentiometric stripping analysis of methyl and ethyl parathion employing carbon nanoparticles and halloysite nanoclay modified carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 735, p. 37–45, 2012.
133. OKUMURA, L. L. *et al.* Electrochemical Feasibility Study of Methyl Parathion Determination on Graphite- Modified Basal Plane Pyrolytic Graphite Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 652–659, 2011.
134. SIMÕES, F. R. **Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas**. 2005. 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
135. LU, J. *et al.* A voltammetric sensor based on the use of reduced graphene oxide and hollow gold nanoparticles for the quantification of methyl parathion and parathion in agricultural products. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, p. 3629–3638, 2018.