

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Relatório para Dissertação de Mestrado

Leonardo Hideki Hasimoto

Funcionalização de dispositivos eletroquímicos baseados em papel com
polidopamina

Santo André – SP, Brasil

2022

Leonardo Hideki Hasimoto

Funcionalização de dispositivos eletroquímicos baseados em papel com polidopamina

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Nanociências e Materiais Avançados.
Orientador: Prof. Dr. Murilo Santhiago

Santo André – SP, Brasil

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Hasimoto, Leonardo Hideki

Funcionalização de dispositivos eletroquímicos baseados em papel com polidopamina / Leonardo Hideki Hasimoto. — 2022.


103 fls. : il.

Orientador: Murilo Santhiago

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2022.

1. Dispositivo baseado em papel. 2. Dispositivo flexível. 3. Polidopamina. 4. Nanofuncionalização. I. Santhiago, Murilo. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2022. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 25 de março de 2022 .

Leonardo Hideki Hasimoto

Leonardo Hideki Hasimoto

Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)

Murilo Santhiago

Murilo Santhiago

Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, LEONARDO HIDEKI HASIMOTO realizada em 18 de Março de 2022:


Prof.(a) RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUNOZ
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA


Prof.(a) WENDEL ANDRADE ALVES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) CAMILA MARCHETTI MARONEZE
UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE/SP

Prof.(a) JOSE ANTONIO SOUZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) MAURO BERTOTTI
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Prof.(a) RENATO SOUSA LIMA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS


Prof.(a) MURILO SANTHIAGO
CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

Resumo

Dispositivos flexíveis baseados em papel e carbono têm sido aplicados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e dispositivos da área de energia e vêm ganhando notoriedade devido a simplicidade e facilidade de fabricação. Contudo, apesar desses dispositivos possuírem uma ampla faixa de aplicação, eles podem ser limitados em alguns casos requerendo etapas de funcionalização para garantir maior versatilidade, seletividade e estabilidade, para citar algumas vantagens. Desde a descoberta da polidopamina, esse material tem sido amplamente explorado na área de ciência dos materiais devido a sua grande capacidade adesiva, no entanto, pouca atenção tem sido dada à preparação de superfícies funcionalizadas para fabricação de dispositivos flexíveis à base de papel. Neste trabalho, é apresentado a fabricação de dispositivos eletroquímicos flexíveis de alto desempenho feitos a partir de materiais baratos e comuns como papel sulfite e lápis comercial e sua funcionalização com polidopamina. Inicialmente, eletrodos de trabalho foram preparados através do método de transferência direta denominado de *pencil-drawing* e foram submetidos a processos de tratamentos eletroquímicos para melhorar a cinética de transferência de elétrons. Em seguida, polidopamina foi formada sobre a superfície do eletrodo de trabalho utilizando a rota química de polimerização. Filmes de polidopamina (6 nm de espessura) sobre carbono foram caracterizados por ângulo de contato, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal, microscopia de força atômica (topografia e medidas elétricas) e técnicas eletroquímicas. Após o processo de funcionalização foi observado que a presença do filme de polidopamina introduz funcionalidades químicas ricas em oxigênio e nitrogênio (como R-NH₂ e R-C=O) que diminuem o ângulo de contato de 72° para 48°. Como verificado por microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal, o processo de tratamento eletroquímico ocasiona a formação de microfissuras que aumentam a rugosidade de superfície. Mapeamentos topográficos por microscopia de força atômica revelaram uma dificuldade em obter contraste após a formação do filme de polidopamina devido a alta rugosidade da superfície de carbono e baixa espessura do filme funcionalizante. Mapeamentos simultâneos realizados por gradiente de capacitância, por outro lado, claramente revelaram a presença de um filme que blinda o acoplamento capacitivo (diminuição de aproximadamente 50 %). Entretanto, como observado, o filme de polidopamina não bloqueia a transferência heterogênea de elétrons. De fato, foi observado uma das maiores constantes heterogêneas de transferência de elétrons para eletrodos baseados em papel ($2,5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$), que é um parâmetro essencial para obter maiores correntes. Em adição, os resultados obtidos sugerem que funcionalidades carbonílicas se relacionam a eletroatividade do filme formado. Como prova de conceito, a eletro-oxidação de uma molécula relevante biologicamente, nicotinamida adenina dinucleotídeo, mostrou características notáveis como menor potencial de oxidação, corrente de pico eletrocatalítica mais de 30 vezes maior quando comparado a eletrodos não modificados e constante eletrocatalítica de $8,2 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Palavras-chave: Dispositivo baseado em papel; Dispositivo flexível; Polidopamina; Nanofuncionalização

Abstract

Flexible devices based on paper and carbon have been applied in the development of electrochemical sensors and devices in the energy area and have gained notoriety due to their simplicity and ease of manufacture. However, although these devices have a wide range of application, they can be limited in some cases, requiring functionalization steps to ensure greater versatility, selectivity and stability, to name a few advantages. Since the discovery of polydopamine, this material has been widely explored in the area of materials science due to its great adhesive capacity, however, little attention has been given to the preparation of functionalized surfaces for the fabrication of flexible paper-based devices. In this work, the fabrication of flexible high-performance electrochemical devices made from cheap and common materials such as office paper and commercial pencil and their functionalization with polydopamine is presented. Initially, working electrodes were prepared using the direct transfer method (pencil-drawing) and were subjected to electrochemical treatment processes to improve the electron transfer kinetics. Then, polydopamine was formed on the surface of the working electrode using the chemical polymerization route. Polydopamine films (6 nm thickness) on carbon were characterized by contact angle, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, confocal microscopy, atomic force microscopy (topography and electrical measurements) and electrochemical techniques. After the functionalization process, it was observed that the presence of the polydopamine film introduces oxygen and nitrogen-rich chemical functionalities (such as R-NH₂ and R-C=O) that decrease the contact angle from 72° to 48°. As verified by scanning electron microscopy and confocal microscopy, the electrochemical treatment process causes the formation of microcracks that increase the surface roughness. Topographic mapping by atomic force microscopy revealed a difficulty in obtaining contrast after polydopamine film formation due to the high roughness of the carbon surface and small thickness of the functionalizing film. Simultaneous capacitance gradient mapping, on the other hand, clearly revealed the presence of a film that hinders the capacitive coupling (approximately 50% decrease). However, as noted, the polydopamine film does not block heterogeneous electron transfer. In fact, one of the largest standard heterogeneous rate constants for paper-based electrodes ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) was observed, which is an essential parameter to obtain higher currents. In addition, the obtained results suggest that carbonyl functionalities are related to the electroactivity of the formed film. As a proof of concept, electro-oxidation of a biologically relevant molecule, nicotinamide adenine dinucleotide, showed remarkable features such as lower oxidation potential, electrocatalytic peak currents more than 30 times higher when compared to unmodified electrodes and electrocatalytic constant of $8.2 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: Paper-based device, Flexible device, Polydopamine, Nanofunctionalization

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Deixo aqui meus agradecimentos ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM), à Universidade Federal do ABC, ao SisNano e à Capes pelo financiamento da minha bolsa de mestrado (88887.465067/2019-00).

Gostaria de agradecer também ao meu orientador, Murilo Santhiago, por todo o suporte dado durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa, pela atenção, paciência e pelos ensinamentos passados. À Cátia Crispilho Corrêa, Mariane Peres Pereira e Vitória Brito de Moraes por todo o suporte dado durante a utilização das diferentes técnicas de caracterização, no ensinamento dos pontos básicos para o desenvolvimento da parte experimental e com relação ao tratamento dos dados. Ao Carlos Costa e Evandro M. Lanzoni pelos auxílios prestados durante as análises por Microscopia de força atômica e ao Fabiano E. Montoro, pelo auxílio durante as análises por Microscopia eletrônica de varredura.

Meus agradecimentos também são destinados ao professor Dr. Henrique Eisi Toma por ter me dado a oportunidade de ingressar na área de pesquisa. A todos os amigos que fiz durante minha graduação (João, Lucas, Luca, Ronaldo, Marcos, Cafofo, Daniel, Natasha, Juliana, Guilherme, Caio, Heitor) e que de maneira indireta contribuíram no meu desenvolvimento e também aos amigos e membros do grupo de pesquisa no qual estive inserido ao longo do meu mestrado: Bianca Rocha Florindo, Jaqueline Falchi da Rocha e Nicolli de Freitas.

Por fim, mas não com menor importância, gostaria de agradecer também à minha família que sempre apoiou as minhas decisões e sempre me deu todo suporte necessário e em especial gostaria de agradecer minha companheira, Letícia Megumi Ishibaru, pela paciência e todo suporte fornecido para a realização das disciplinas, apresentações entre outros pontos.

Lista de Figuras

Figura 1. a) Sensor flexível para detecção de NH_3 independente da umidade do ambiente fabricado em substrato de poliimida (LI et al., 2018). b) Supercapacitor fabricado em substrato de papel sulfite de escritório pela deposição de tinta derivada de nanotubos de carbono através do método de impressão por jato de tinta (CHOI et al., 2016). c) Sensor flexível para detecção de H_2 fabricado em plataforma de fluoreto de polivinilideno (PUNETHA; KAR; PANDEY, 2020). d) Dispositivo para detecção de HCl fabricado a partir da deposição de polipirrol em substrato de acetato de celulose (BRITO DE MORAIS et al., 2019). e) Sensor eletroquímico fabricado a partir de papel pirolisado em plataforma de polidimetilsiloxano (DAMASCENO et al., 2019).23

Figura 2. Unidade repetitiva para a estrutura da celulose (O’SULLIVAN, 1997)24

Figura 3. a) esquema representando o desenvolvimento de sensores microfluídicos analíticos baseados em papel proposto na primeira metade do século XX. Nesse sistema, inicialmente uma pequena gota de uma solução de amostra “A” é depositada e rapidamente seca com um jato de ar. Em seguida, a matriz é montada verticalmente e um eluente adequado é adicionado ao ponto “B”. Quando o eluente alcança o ponto “A” ele começa a deslocar os componentes existentes e no ponto “C” pode ser dado início ao processo de detecção óptica das espécies deslocadas. (MULLER; CLEGG; YORK, 1949) b) Dispositivo microfluídico com detecção colorimétrica para detecção de glicose e proteína em papel cromatográfico. O dispositivo apresentado foi aplicado à detecção dos substratos citados em amostras de urina artificial. (MARTINEZ et al., 2007) c) Dispositivo fabricado para a detecção de glicose, lactato e ácido úrico com detecção eletroquímica. O dispositivo foi montado em papel cromatográfico, recebendo deposição de tintas de carbono e Ag/AgCl para fabricação dos eletrodos através do método de serigrafia. O dispositivo foi aplicado para detecção dos compostos citados em amostras controle de sêrum humano. (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009).26

Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de superfície de papel sulfite tratada com cera. Barra de escala equivale a $100\ \mu\text{m}$ (SANTHIAGO et al., 2017b).28

Figura 5. Diagrama representativo de diferentes tipos de alótropos de carbono (LAU et al., 2019)30

Figura 6. a) Esquema representando o processo de deposição por serigrafia. i) passos seguidos durante o processo de deposição, partindo de tinta baseada em carbono que é depositada sobre a malha de tela e em seguida espalhada com auxílio de um rodo e depositada com o padrão desejado sobre o substrato. ii) visão transversal do processo de deposição (HE et al., 2019). b) Esquema representando o processo de deposição por impressão à jato de tinta. (KWON et al., 2013). c) Esquema

representando o processo de fabricação de eletrodos através do método de impressão com estêncil (NOVIANA et al., 2020b).33

Figura 7. Conversão de substratos celulósicos em substratos pirolisados através de pirolise em forno tubular e com laser e esquemas da formação de materiais carbonáceos. (LIMA; STRAUSS; SANTHIAGO, 2021).34

Figura 8. a) Esquema representativo para o processo de pencil-drawing para fabricação de eletrodos (NOVIANA et al., 2020b). b) layout do eletrodo pencil-drawn - dispositivo eletroquímico baseado em papel. c) Sistema microfluídico baseado em papel usado para separação e detecção amperométrica. WE, RE e CE são respectivamente os eletrodos de trabalho, pseudo-referencia e auxiliar feitos à base do método de pencil-drawing (DOSSI et al., 2013).36

Figura 9. Imagens de microscopia óptica de traços desenhados em papel a partir de lápis com dureza decrescente (LIN et al., 2014).38

Figura 10. a) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivos pencil-drawn a partir de solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.5 mol L⁻¹. Linha sólida mais baixa foi obtida para 1 mmol L⁻¹ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a 50 mVs⁻¹. (DOSSI et al., 2013). b) Dispositivos antes e após o processo de tratamento com laser de CO₂. Voltamogramas foram obtidos em solução 5 mmol L⁻¹ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.1 M, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Tracejado – ausência de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Vermelho – antes; preto – depois do tratamento (ATAIDE et al., 2021). c) Voltamogramas cíclicos representativos da melhora da resposta do dispositivo após o processo de tratamento eletroquímico. Preto – antes do tratamento; azul – após o tratamento. Os voltamogramas foram obtidos na presença de 5 mmol L⁻¹ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.5 mol L⁻¹ at 30 mV s⁻¹. (SANTHIAGO et al., 2017b). d) Abundância relativa obtida através de análise de XPS a partir de cada uma das etapas do processo de tratamento eletroquímico (SANTHIAGO et al., 2017b).40

Figura 11. i) Camada de grafite. Funcionalização da superfície de grafite: ii) fisiossorção, iii) funcionalização do plano basal através de quimiossorção, iv) funcionalização seletiva ao plano edge por quimiossorção (ALIYEVA et al., 2019). .44

Figura 12. a) Mexilhão aderido a PTFE comercial, b) Ilustração esquemática da localização interfacial de Mefp-5 c) Representação simplificada das características de grupos catecóis e amins, d) Sequência de aminoácido de Mefp-5, e) Molécula de dopamina (contém tanto grupos amina quanto grupos catecóis). Figura adaptada (LEE et al., 2007).45

Figura 13. a) Mecanismo de formação de polidopamina a partir de dopamina mostrando intermediários de reação (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). b) Modelo eumelanínico para a estrutura de polidopamina (LIU; AI; LU, 2014). c) Modelo de estrutura baseada na formação de ligações não covalentes (DREYER et al., 2012). d) Modelo de estrutura baseada na formação de uma cadeia polimérica linear baseada na formação de ligações covalentes entre diferentes intermediários de reação (LIEBSCHER et al., 2013). e) Modelo pautado na interação não covalente de estruturas covalentemente ligadas e do complexo trimérico de dopamina₂/DHI (HONG et al., 2012).48

Figura 14. Versatilidade das tecnologias de deposição de polidopamina utilizando a) imersão do substrato em uma solução contendo dopamina e oxidantes, b) através da eletropolimerização a partir de uma solução de dopamina degaseificada, c) a partir da deposição por spray (BALL, 2018) e d) a partir de um processo de polimerização enzimática empregando lacase (TAN et al., 2010).50

Figura 15. a) Esquema representando o processo de impressão com cera. b) Visão transversal do processo de impressão com cera (corte realizado na região tracejada em (a-i)).53

Figura 16. a) Esquema de preparação do eletrodo de trabalho. b) Fotografia do eletrodo de trabalho confeccionado.54

Figura 17. a) Esquema de preparação do eletrodo de referência/contra eletrodo (RE/CE). b) Fotografia do contra eletrodo. c) Fotografia do eletrodo de referência. .55

Figura 18. Seção transversal do processo de fabricação a) eletrodo de trabalho; b) contra eletrodo; c) eletrodo de referência. d) Montagem do dispositivo. e) Seção transversal do dispositivo eletroquímico integrado. f) Após o processo de deposição de PDA a molhabilidade do dispositivo aumenta. g) Fotografia do dispositivo eletroquímico integrado com solução de eletrólito de suporte.56

Figura 19. a) Processo de montagem do dispositivo eletroquímico utilizando um pedaço de papel tratado com cera como espaçador. Fotografias do dispositivo integrado. b) Demonstração da flexibilidade do dispositivo. c) Dispositivo em operação. d) Esquema para a nanofuncionalização com polidopamina, bioinspirada em proteínas adesivas secretadas por mexilhões.58

Figura 20. a) Voltamogramas cíclicos para amostras BG (preto) e EpTe (vermelho) utilizando solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} . b) Voltamogramas cíclicos em meio a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pH 7,4 a uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} para dispositivos EpTe e EpTe + PDA. (i) processo anódico; (ii) processo catódico.63

Figura 21. a) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivo EpTe em diferentes velocidades de varredura (10 – 200 mV s) na presença de 5 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em solução 0,5 mol L⁻¹ de KCl. b) Gráfico de corrente de pico (I_p) x $v^{1/2}$. c) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivo EpTe + PDA em diferentes velocidades de varredura (10 – 200 mV s) na presença de 5 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em solução 0,5 mol L⁻¹ de KCl. d) Gráfico de corrente de pico (I_p) x $v^{1/2}$64

Figura 22. a) Curva trabalho - método de Nicholson (NICHOLSON, 1965). b) Gráfico de ψ x $v^{-1/2}$ para EpTe (em vermelho) e EpTe + PDA (em azul).65

Figura 23. Espectros de XPS de alta resolução de C1s das amostras a) BG; b) Oxidada; c) EpTe; d) EpTe + PDA. e) Abundância química relativa de diferentes espécies de carbono na superfície a cada etapa de fabricação.70

Figura 24. a) Espectro de XPS de alta resolução de N1s para a amostra EpTe + PDA. b) Representação química da espécie intermediária 5,6-dihidroxiindol e seus tautômeros.71

Figura 25. Ângulo de contato estático de a) EpTe; b) EpTe + PDA.72

Figura 26. Imagens de MEV para as amostras a) BG; b) Oxidada; c) EpTe; d) EpTe + PDA. As barras de escala têm 5 μ m. Seta vermelha indicam áreas com placas de grafite sobrepostas enquanto que a seta verde indica riscos característicos do processo de pencil-drawing. A seta amarela indica a região de formação de microfissura após a etapa de oxidação do tratamento eletroquímico.74

Figura 27. Imagens obtidas por MEV de a) papel sulfite, c) papel sulfite + cera e e) grafite de lápis. b e d) apresentam espectros de EDS obtidos a partir das regiões indicadas nas imagens. f) Apresenta o espectro da área apresentada em e. Barras de escala são referentes a 25 μ m.76

Figura 28. Imagens de microscopia confocal obtidas para o dispositivo a partir de cada uma das etapas do processo de fabricação. a) BG, b) Oxidada, c) EpTe e d) EpTe + PDA. Barras de escala equivalem a 25 μ m.78

Figura 29. Espessura do filme de polidopamina formado: a) mapa topográfico de um filme de polidopamina formado utilizando condições padrão sobre superfície de lâmina de vidro. Barra de escala equivale a 1 μ m. b) Medida de espessura a partir da região indicada pela linha tracejada verde no mapa topográfico (a).79

Figura 30. Caracterização de superfície utilizando microscopia por força atômica: a) topografia; b) Kelvin probe force microscopy $\partial C/\partial z$ para i) BG; ii) Oxidada; iii) EpTe; iv) EpTe + PDA. Todas as barras de escala tem 5 μm de comprimento.81

Figura 31. Esquema exemplificando a atuação do nanofilme de polidopamina como mediador redox para a eletro-oxidação de NADH.84

Figura 32. a) Voltamogramas cíclicos obtidos para EpTe e EpTe + PDA na presença e na ausência de 3 mmol L^{-1} de NADH. b) Voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de NADH (1 a 10 mmol L^{-1}). Todos os voltamogramas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . c) Gráfico de corrente de pico anódica (I_{pa}) x concentração de NADH medidos a partir dos dados contidos na Figura 31b. O eletrólito utilizado nas medidas realizadas foi uma solução de 0,1 mol L^{-1} de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$86

Figura 33. Cronoamperogramas obtidos para EpTe + PDA em soluções de concentrações de 0,3 a 5 mmol L^{-1} de NADH. O potencial foi fixado em +0,1 V. O eletrólito de suporte utilizado nas medidas realizadas foi uma solução de 0,1 mol L^{-1} de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ em pH 7,4. b) Gráfico de variação de corrente (ΔI) x concentração de NADH. c) I_{cat}/I_L vs. $t^{1/2}$ para 0,3; 1,0; 3,0 e 5,0 mmol L^{-1} de NADH. d) Gráfico dos coeficientes angulares obtidos em função da raiz quadrada da concentração de NADH.88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação de valores de constante heterogênea de transferência de elétrons e separação de potencial de pico com trabalhos da literatura.	67
Tabela 2. Composição da superfície do eletrodo de trabalho após cada etapa envolvida no processo de fabricação. n = 3.	68
Tabela 3. Composição elementar das áreas e pontos analisados por EDS – Figura 27.	76
Tabela 4. Rugosidade média para as regiões contendo microfissuras delimitadas na Figura 28.	78
Tabela 5. Rugosidade média dos mapas apresentados na Figura 28.	79
Tabela 6. Informações quantitativas relacionadas aos mapeamentos obtidos por AFM apresentados na Figura 30.....	82
Tabela 7. Comparação entre dispositivos eletroquímicos para eletro-oxidação de NADH.	90

Lista de Siglas

AC – Ângulo de contato

AFM – Microscopia de força atômica

BG – *Bare graphite*

CE – Contra eletrodo

EpTe – eletrodo baseado em papel e tratado eletroquimicamente

EpTe + PDA - eletrodo baseado em papel e tratado eletroquimicamente + nanofilme de polidopamina

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NADH – Nicotinamida adenina dinucleotídeo

PDA – Polidopamina

RE – Eletrodo de referência

WE – Eletrodo de trabalho

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Sumário

1. Introdução	18
2. Revisão Bibliográfica	21
2.1. Dispositivos flexíveis	21
2.2. Celulose	23
2.3. Dispositivos baseados em papel	24
2.4. Carbono como material condutor	28
2.5. Pencil-drawing	34
2.6. Resposta eletroquímica	38
2.7. Funcionalização	41
2.8. Polidopamina	44
2.9. Estrutura e formação do nanofilme de polidopamina	46
3. Objetivos	51
3.1. Objetivo geral	51
3.2. Objetivos específicos	51
4. Metodologia	52
4.1. Fabricação do dispositivo	52
4.1.1. Tratamento do papel com cera	52
4.1.2. Eletrodo de trabalho	53
4.1.3. Eletrodo de referência e Contra eletrodo	54
4.1.4. Montagem final do dispositivo	55
4.2. Tratamento eletroquímico e Nanofuncionalização	56
4.2.1. Tratamento eletroquímico	56
4.2.2. Nanofuncionalização	57
4.3. Caracterização	58
4.3.1. Eletroquímica	58
4.3.2. Ângulo de contato	59
4.3.3. Microscopia de força atômica	59
4.3.4. Microscopia eletrônica de Varredura	60
4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	60
4.3.6. Microscopia confocal	60
5. Resultados e Discussão	62
5.1. Estudos eletroquímicos	62

5.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	67
5.3. Ângulo de contato	71
5.4. Microscopia eletrônica de varredura	73
5.5. Microscopia confocal a laser	77
5.6. Microscopia de força atômica	79
6. Conclusões	91
7. Referências	93

1. Introdução

Dispositivos elétricos e eletroquímicos flexíveis têm estado em constante desenvolvimento ao longo das últimas décadas devido às suas vantagens marcantes. Por exemplo, eles são leves e podem facilmente se adaptar a superfícies rugosas e não planares (ZOU et al., 2018). Entre os diferentes materiais flexíveis, substratos baseados em papel ganharam notoriedade devido às suas numerosas propriedades interessantes como baixo custo, biodegradabilidade, hidrofiliabilidade, sustentabilidade ambiental e ampla disponibilidade (NYHOLM et al., 2011; NERY; KUBOTA, 2013; HAMED et al., 2016; SANTHIAGO et al., 2017a). Desde 2009, quando as primeiras rotas de padronização com materiais condutores iniciaram a ser estabelecidas em papel (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009), houve um grande progresso no campo voltado aos dispositivos eletroquímicos baseados nesse material. Após esse estudo inovador, muitos outros materiais condutores foram incorporados ou depositados em substratos baseados em celulose, por exemplo, polímeros condutores (BRITO DE MORAIS et al., 2019), carbono (SANTHIAGO et al., 2017a, 2017b), ouro (SHIROMA et al., 2012), prata (DE ARAUJO; PAIXÃO, 2014) e alumínio (SHEN et al., 2019). Entre eles, materiais baseados em carbono são muito atraentes para aplicação em eletrônicos flexíveis devido a sua ampla disponibilidade, alta estabilidade química e térmica, baixa toxicidade e alta condutividade elétrica (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009; NIE et al., 2010). Além disso, arquiteturas mais complexas de carbono com diferentes razões de aspecto podem ser encontradas como grafeno, negro de fumo, fulereno e nanotubos, que faz com que sejam bons candidatos para aplicação em dispositivos flexíveis.

Dispositivos eletroquímicos flexíveis baseados em carbono têm sido aplicados nas áreas de energia (ADHYAPAK et al., 2002; GHOSH; LEE, 2012), eletrônicos (AVOURIS; CHEN; PEREBEINOS, 2007), saúde (DIAS et al., 2019) e meio ambiente (RASHIDI et al., 2019). Os métodos mais comuns de fabricação de dispositivos flexíveis baseados em carbono consistem em impressão, carbonização ou métodos de transferência. Todos esses métodos permitem a fabricação de dispositivos de alto desempenho em uma variedade de substratos flexíveis. Dentre os métodos citados, o processo de transferência direta a partir de lápis, conhecido como *pencil-drawing*, pode ser destacado, sendo descrito como o método mais simples e fácil de depositar

camadas condutoras de carbono sobre a superfície de papel (DOSSI et al., 2013; SANTHIAGO et al., 2017b), tendo sido aplicado no desenvolvimento de sensores de tensão (LIN et al., 2014), quimiorresistores (LIN et al., 2014), sensores eletroquímicos (ORZARI et al., 2018) e nanogeradores triboelétricos (ZHANG et al., 2017). Embora superfícies baseadas em carbono tenham ampla faixa de aplicação, elas podem ser limitadas em alguns casos, requerendo métodos de funcionalização para garantir maior versatilidade, seletividade, estabilidade e propriedades anti-incrustação, por exemplo.

Revestimentos químicos inspirados nas propriedades adesivas de mexilhões, comumente conhecido como polidopamina (LEE et al., 2007), representam uma rota de funcionalização simples e versátil usada em muitas aplicações como baterias (RYOU et al., 2011), tratamento de água (LIU; AI; LU, 2014), ciências biomédicas (KU; LEE; PARK, 2010) e membranas semi permeáveis (MARCHESI D'ALVISE et al., 2020a). Uma das principais vantagens é que tais filmes com espessura controlável podem ser formados em praticamente qualquer tipo de superfície, introduzindo funcionalidades ricas em nitrogênio e oxigênio. Tais funcionalidades químicas, aumentam a molhabilidade e biocompatibilidade em diferentes superfícies (LEE et al., 2007). Apesar dos muitos trabalhos com formação de nanofilmes de polidopamina usando a rota química de auto-oxidação, poucos abordam suas propriedades eletrocatalíticas em eletrodos baseados em carbono. A maior parte do foco é dado na incorporação de nanopartículas (TAMAKLOE et al., 2019), enzimas (ALMEIDA; CORREIA; VIANA, 2018), aptâmeros (ZHANG et al., 2018), nitrogênio como dopante (LIU et al., 2017), e também na investigação de molhabilidade, biocompatibilidade e propriedades mecânicas de polidopamina em superfícies baseadas em carbono (GAN et al., 2016; QU et al., 2017; WU et al., 2017). Polidopamina em superfícies baseadas em carbono é geralmente preparada através do método de eletropolimerização que requer substratos condutores para a reação (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016; KUMAR et al., 2017). A rota química não requer qualquer equipamento e pode aumentar a molhabilidade da superfície de eletrodos por inteiro uma vez que leva a formação sobre superfícies condutoras e isolantes. A rota química também introduz grupos quinona (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018) e esses grupos podem apresentar atividade eletrocatalítica. Com esse foco, nanofilmes de polidopamina podem ser promissores com relação à fabricação de dispositivos flexíveis e

miniaturizados, combinando hidrofiliçidade e propriedades eletrocatalíticas em superfícies de carbono.

Neste trabalho, de modo a garantir maiores propriedades para um eletrodo flexível a base de carbono e papel, foi realizado sua funcionalização com a deposição de um filme de polidopamina preparado pela rota química de polimerização e foram investigadas suas propriedades químicas e eletrocatalíticas. Primeiro, eletrodos de alto desempenho baseados em carbono foram preparados sobre papel sulfite, pelo método de *pencil-drawing*, seguido por tratamentos eletroquímicos. Em seguida, um nanofilme de polidopamina com espessura de 6 nm foi formado no eletrodo de trabalho, que foi montado, em uma segunda etapa, usando uma célula de três eletrodos em forma de sanduíche para investigação eletroquímica. Os nanofilmes aumentaram a molhabilidade de superfície, introduzindo funcionalidades ricas em nitrogênio e oxigênio, como foi confirmado por experimentos de ângulo de contato e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, respectivamente. Um estudo aprofundado realizado por microscopia de força atômica combinado com gradiente de capacitância revelou modificações introduzidas pelo nanofilme e mapas homogêneos. A transferência heterogênea de elétrons foi medida e os eletrodos funcionalizados apresentaram um dos maiores valores reportados. Além disso, eletrodos modificados mostraram dois picos nos voltamogramas cíclicos que podem ser atribuídos ao par redox catecol/quinona esperado para a estrutura de polidopamina. Como prova de conceito, tal eletroatividade foi explorada para investigação de propriedades eletrocatalíticas com relação a nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH). Notavelmente, os eletrodos revestidos apresentaram maiores correntes eletrocatalíticas e menores potenciais de detecção quando comparados a eletrodos não modificados. Na presença de NADH, eletrodos revestidos apresentaram constante eletrocatalítica de $8,2 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma dependência linear de corrente *versus* concentração de NADH, utilizando voltametria cíclica e cronoamperometria. Dessa forma, além de possuir um alto valor de constante heterogênea de transferência de elétrons, o dispositivo funcionalizado desenvolvido aqui demonstra ser útil em aplicações que demandam eletrodos flexíveis, pequenos volumes de amostra e baixos potenciais de detecção.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Dispositivos flexíveis

Atualmente, é possível perceber um notável crescimento nas áreas de pesquisa relacionadas ao desenvolvimento de dispositivos flexíveis como dispositivos eletroquímicos, dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos eletrônicos (ZOU et al., 2018). Esse crescimento, está diretamente relacionado a maior popularização de dispositivos portáteis e vestíveis que encontram uma demanda crescente ano após ano (LI et al., 2019a).

Tradicionalmente, dispositivos eletrônicos são em sua maioria fabricados em circuitos integrados em *wafers* de materiais semicondutores, como silício, que, embora se apresente como uma tecnologia madura, são materiais rígidos e planos e que dessa forma possuem limitações como o fato de não poderem se adaptar a superfícies irregulares como a pele humana (LI et al., 2019a). Tal incompatibilidade, tipicamente, faz com que dispositivos eletrônicos rígidos apresentem erros substanciais durante medidas epidérmicas, por exemplo (GAO et al., 2019). Dispositivos flexíveis por sua vez possuem a habilidade de sofrerem grandes deformações como serem dobrados, torcidos e até mesmo esticados, além de poderem se adaptar a superfícies irregulares, sem que tenham um decréscimo significativo em seu desempenho (ZOU et al., 2018). O desenvolvimento da tecnologia de dispositivos flexíveis permite, então, solucionar desafios analíticos encontrados atualmente relacionados a análise *in-situ* e em tempo real, possuindo grande aplicação na área ambiental e de medicina personalizada (JORNET-MARTÍNEZ et al., 2017), por garantir maior portabilidade, conformabilidade e, claramente, flexibilidade, permitindo uma interação mais “natural” entre dispositivos eletrônicos e a pele humana (GAO et al., 2019). Dessa forma, dispositivos flexíveis já foram aplicados para o monitoramento em tempo real de suor humano (podendo ser empregado também durante realização de atividades físicas) para detectar eletrólitos, pH, glicose e lactato (DIAS et al., 2019; ZHANG et al., 2019), sensores de gases (WANG et al., 2016) e sensores de tensão (LIN et al., 2014) para detecção de movimentos, por exemplo. Outros exemplos de aplicação de dispositivos flexíveis que podem ser citados são no desenvolvimento de células solares (QIU et al., 2015), tecidos eletrônicos (MULE et

al., 2019), supercapacitores (CHOI et al., 2016; ZHOU et al., 2019), nanogeradores triboelétricos (ZHANG et al., 2017) e baterias (WANG et al., 2015, 2018).

Uma vez conhecido que dispositivos tradicionais são em sua maioria confeccionados sobre superfícies rígidas, um requerimento essencial para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis é a aplicação e adequação de um substrato flexível. Atualmente, existe uma grande diversidade de substratos flexíveis que podem ser aplicados como politereftalato de etileno (PET) (QIU et al., 2015; YOON et al., 2019), poliésteres (DIAS et al., 2019), policarbonato (PEINADO; SANGIAO; DE TERESA, 2015), poliimida (LI et al., 2018; XUAN; YOON; PARK, 2018) polidimetilsiloxano (PDMS) (DAMASCENO et al., 2019) e papel (SANTHIAGO et al., 2017b). A escolha do substrato adequado se relaciona tanto às propriedades finais desejadas ao dispositivo quanto às etapas de preparação. Por exemplo, poliimida é um substrato adequado quando processos a altas temperaturas são necessários, polidimetilsiloxano (PDMS), por sua vez, é interessante por poder constituir dispositivos esticáveis (ZOU et al., 2018). Na Figura 1 é possível visualizar alguns exemplos de dispositivos confeccionados em substratos flexíveis. Atualmente, um outro ponto relevante que deve ser considerado para o desenvolvimento de dispositivos flexíveis é a necessidade crescente da combinação de alto desempenho com sustentabilidade ambiental, biodegradabilidade e baixo-custo (DU et al., 2017; WANG et al., 2017; LASRADO; AHANKARI; KAR, 2020). Dessa forma, a incorporação de substratos derivados de biomassa como a celulose pode ser destacada. Dentre os produtos obtidos a partir da celulose, papel (GUO et al., 2017; SANTHIAGO et al., 2017b), membranas de nanocelulose (WANG et al., 2015, 2018), acetato de celulose (BRITO DE MORAIS et al., 2019) e celulose regenerada (ZHANG et al., 2020), são alguns materiais que já foram aplicados no desenvolvimento de dispositivos flexíveis.

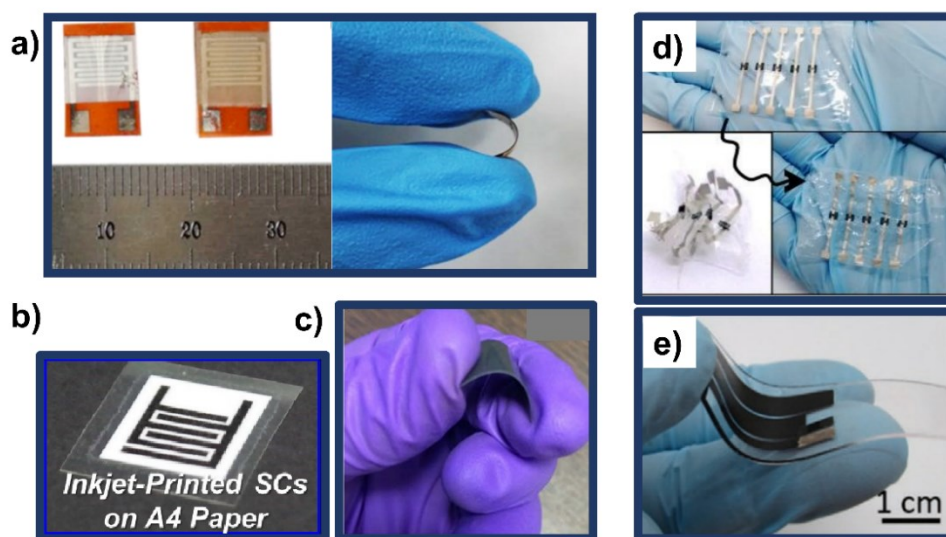


Figura 1. a) Sensor flexível para detecção de NH_3 independente da umidade do ambiente fabricado em substrato de poliimida (LI et al., 2018). b) Supercapacitor fabricado em substrato de papel sulfite de escritório pela deposição de tinta derivada de nanotubos de carbono através do método de impressão por jato de tinta (CHOI et al., 2016). c) Sensor flexível para detecção de H_2 fabricado em plataforma de fluoreto de polivinilideno (PUNETHA; KAR; PANDEY, 2020). d) Dispositivo para detecção de HCl fabricado a partir da deposição de polipirrol em substrato de acetato de celulose (BRITO DE MORAIS et al., 2019). e) Sensor eletroquímico fabricado a partir de papel pirolisado em plataforma de polidimetilsiloxano (DAMASCENO et al., 2019).

2.2. Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante na Terra e apresenta uma estrutura tipicamente fibrosa (WANG et al., 2017; CHEN; HU, 2018; MITTAL et al., 2018), podendo ser produzida por plantas, algas e bactérias (sob condições específicas de cultura) (GOMES NUNES, 2014). Trata-se do componente básico dos tecidos vegetais e fornece firmeza e rigidez à estrutura das plantas. A fórmula empírica do biopolímero é $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ onde n representa o grau de polimerização. A celulose é um polímero de cadeia longa e linear e sua unidade de repetição chama-se celobiose (Figura 2), a qual é constituída por dois anéis de anidroglicose unidos pela ligação β -1,4-glicosídica, possuindo estrutura organizada e parcialmente cristalina (GOMES NUNES, 2014). A celulose constitui de 40 – 50 % da parede celular de plantas e é encontrada na forma de microfibrilas que apresentam regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas. (BLUHM; SARKO, 1977). Com vários grupos hidroxila e forte rede de ligações de hidrogênio, as fibras de celulose apresentam propriedades mecânicas e físicas excepcionais (ZUGENMAIER, 2008; GOMES NUNES, 2014). A partir delas materiais como papel e nanocelulose podem ser obtidas.

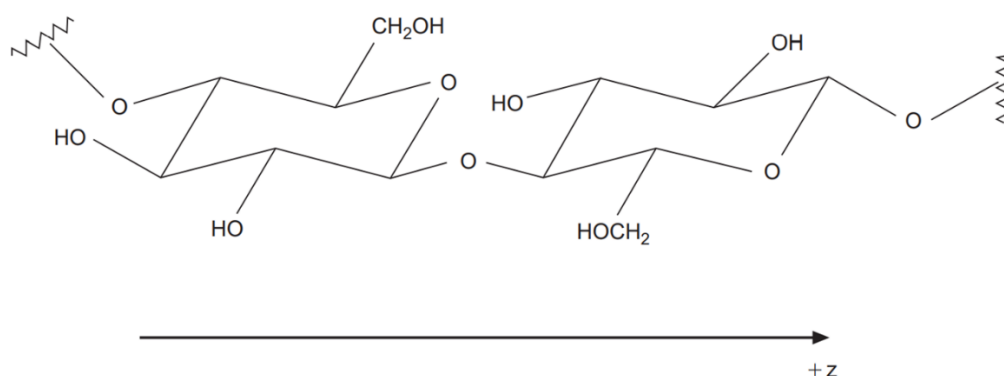


Figura 2. Unidade repetitiva para a estrutura da celulose (O'SULLIVAN, 1997)

2.3. Dispositivos baseados em papel

O papel é um material poroso que possui tipicamente de 90 a 99% de sua composição feita por fibras de celulose (os elementos estruturais primários e mais importantes para suas propriedades) distribuídas randomicamente (SAHIN; ARSLAN, 2008). A estrutura celulósica fornece grupos hidroxila que permitem que esse homopolissacarídeo possua a habilidade extensiva de formar ligações de hidrogênio inter e intra moleculares (NISHIYAMA, 2017). Entre os diferentes materiais propostos para utilização na fabricação de dispositivos flexíveis atualmente, substratos baseados em papel ganharam notoriedade devido às suas numerosas propriedades interessantes (além da flexibilidade) como biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixo custo, leveza (SANTHIAGO et al., 2017a), portabilidade (NYHOLM et al., 2011; NERY; KUBOTA, 2013; HAMED I et al., 2016; SANTHIAGO et al., 2017a) e hidrofiliabilidade, além de possuir alta estabilidade dimensional térmica e mecânica quando comparado a alguns materiais poliméricos (VICENTE et al., 2017).

Papel em aplicações analíticas tem sido empregado desde a primeira metade do século XX (NOVIANA et al., 2020a), onde inicialmente sua natureza hidrofílica foi explorada para o desenvolvimento de sensores microfluídicos analíticos baseados em papel (μ PADs ou comumente chamados de PADs). Nesse trabalho inicial (MULLER; CLEGG; YORK, 1949), os autores relataram a formação de um canal hidrofílico em papel cromatográfico, padronizado a partir da deposição de uma barreira hidrofóbica preparada a partir de deposição de parafina (Figura 3a). Esse dispositivo tinha a capacidade de fazer a separação de compostos de interesse (no caso, laranja anilina

e verde malaquita com utilização de metanol com 5 % de água como eluente) que posteriormente poderiam ser detectados espectrofotometricamente. Mais recentemente, o emprego de papel para o desenvolvimento de dispositivos analíticos foi popularizado após o trabalho publicado pelo grupo de Whitesides em 2007 (MARTINEZ et al., 2007), onde os autores criaram barreiras hidrofóbicas em papel a partir de fotolitografia empregando fotorresiste. O desenho do dispositivo foi elaborado para criar diferentes zonas de detecção. O papel poderia então ser modificado com agentes de reconhecimento biológico em cada uma dessas zonas e, dessa forma, a partir do dispositivo fabricado os autores foram capazes de detectar colorimetricamente glicose e proteína em urina artificial. Na zona de detecção de glicose, os autores depositaram iodeto de potássio e solução de peroxidase de rábano/glicose oxidase. Na presença de glicose deveria ocorrer a modificação de coloração de “transparente” para marrom baseada na oxidação enzimática de iodeto a iodo. Para a detecção de proteínas ocorreu a deposição de azul de tetrabromofenol que muda de coloração quando é ionizado e ligado à proteína (Figura 3b). Embora grande parte dos PADs se baseiam em detecção colorimétrica devido a facilidade de uso e simples interpretação, esse modo de detecção pode ser limitado em termos de sensibilidade, pequena faixa linear ou altos limites de detecção (NOVIANA et al., 2020b). Dessa forma, em 2009 o grupo de Henry (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009) propôs a primeira rota de padronização de materiais condutores sobre papel para o desenvolvimento de um dispositivo analítico baseado em papel com detecção eletroquímica (ePAD). Neste estudo, os autores utilizaram fotolitografia para depositar barreiras hidrofóbicas e o método de serigrafia para depositar tinta baseada em carbono (dispersão de partículas de carbono, comumente grafite ou negro de fumo em meio a solventes como dietilenoglicol, álcool etílico e 4-hidróxi-4-metil-2-pentanona, incluindo na formulação resinas poliméricas como etil celulose e polivinil pirrolidona. Compostos para controlar a viscosidade também são adicionados como glicerol e isopropanol(YANG et al., 2017; HATALA et al., 2019)), para fabricação de eletrodos de trabalho e contra eletrodo, e tinta de Ag/AgCl, para fabricação do eletrodo de referência, sobre o papel para um sistema microfluídico, com objetivo de detectar glicose, lactato e ácido úrico em amostras reais. O desenho do dispositivo apresentou três zonas de detecção distintas, onde cada uma delas foi modificada a partir da deposição de soluções de glicose oxidase, lactato oxidase e uricase (para detecção

dos três substratos anteriormente citados, respectivamente) (Figura 3c). Os trabalhos citados apresentaram grande relevância e popularizaram o papel para o desenvolvimento de dispositivos analíticos, sendo que o último foi notoriamente responsável pela sua popularização em aplicações eletroquímicas.

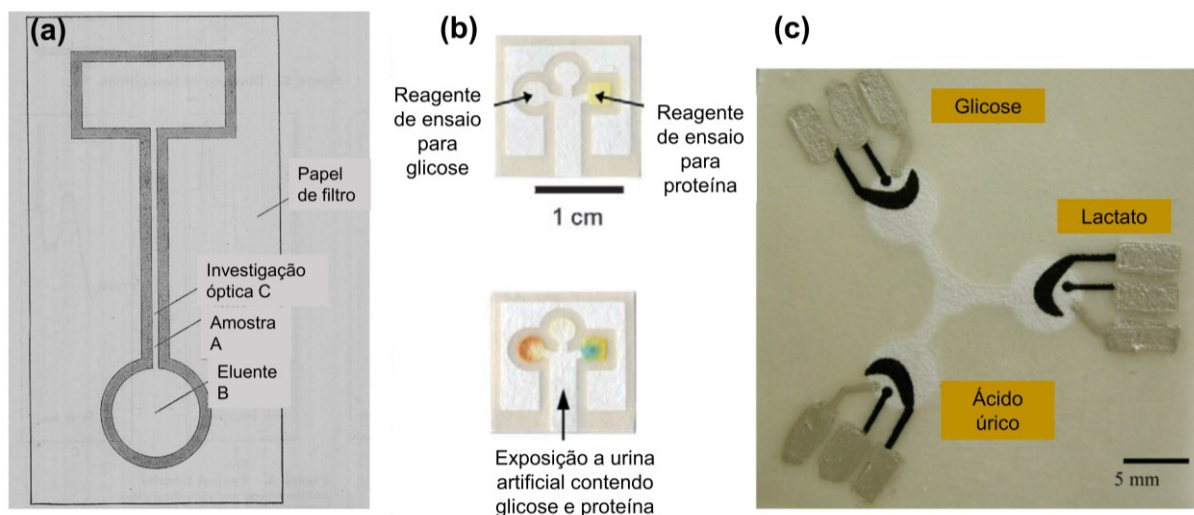


Figura 3. a) esquema representando o desenvolvimento de sensores microfluídicos analíticos baseados em papel proposto na primeira metade do século XX. Nesse sistema, inicialmente uma pequena gota de uma solução de amostra “A” é depositada e rapidamente seca com um jato de ar. Em seguida, a matriz é montada verticalmente e um eluente adequado é adicionado ao ponto “B”. Quando o eluente alcança o ponto “A” ele começa a deslocar os componentes existentes e no ponto “C” pode ser dado início ao processo de detecção óptica das espécies deslocadas. (MULLER; CLEGG; YORK, 1949) b) Dispositivo microfluídico com detecção colorimétrica para detecção de glicose e proteína em papel cromatográfico. O dispositivo apresentado foi aplicado à detecção dos substratos citados em amostras de urina artificial. (MARTINEZ et al., 2007) c) Dispositivo fabricado para a detecção de glicose, lactato e ácido úrico com detecção eletroquímica. O dispositivo foi montado em papel cromatográfico, recebendo deposição de tintas de carbono e Ag/AgCl para fabricação dos eletrodos através do método de serigrafia. O dispositivo foi aplicado para detecção dos compostos citados em amostras controle de sêrum humano. (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009).

De uma maneira geral, o papel pode ser graduado de acordo com a sua utilização, processo de manufatura e matéria-prima utilizada, levando a mais de 10.000 diferentes tipos disponíveis (KURRA; KULKARNI, 2013). Tipicamente, em aplicações para o desenvolvimento de PADs, papéis cromatográficos têm sido amplamente explorados por conta de sua alta hidrofiliabilidade ($<10^\circ$) (VICENTE et al., 2017), como nos exemplos citados anteriormente. Contudo, papel cromatográfico não é um material prontamente disponível e a utilização de tipos de papéis mais comuns ao dia-a-dia pode representar uma diminuição de custos para a fabricação de dispositivos (DE ARAUJO; PAIXÃO, 2014).

Papel sulfite de escritório é um material que apresenta as vantagens oferecidas pela estrutura celulósica (como biodegradabilidade, leveza, portabilidade etc.), e é

facilmente encontrado em diferentes localidades. Além disso, sua utilização pode representar uma diminuição de mais de 96 % nos custos finais de um dispositivo fabricado se comparado a utilização de papel cromatográfico Whatman #1 (papel sulfite: $4,7 \times 10^{-5}$ US\$ cm⁻²; papel Whatman #1: 0,00144 US\$ cm⁻²) (DE ARAUJO; PAIXÃO, 2014) . Outro ponto a ser destacado, é o fato de que esse tipo de papel apresenta tipicamente uma rugosidade de superfície em torno de 5 µm e, como será abordado mais adiante, tal rugosidade é de extrema importância em um processo de deposição de camadas condutoras através do método *pencil-drawing* (KURRA; KULKARNI, 2013; SANTHIAGO; HENRY; KUBOTA, 2014; SANTHIAGO et al., 2017b).

Uma questão inerente a utilização de papel sulfite para aplicação em dispositivos eletroquímicos é garantir sua integridade física ao trabalhar com soluções aquosas. Como observado anteriormente, as fibras de celulose que compõem o papel apresentam uma estrutura rica em grupos hidroxila (J. HUANG, X. MA, G. YANG, 2019), o que as tornam hidrofílicas e favorecem a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água. Embora algumas aplicações se baseiem nessas propriedades hidrofílicas das fibras de celulose que compõem o material, como na fabricação de dispositivos de sensoriamento resistivo (RASHIDI et al., 2019) ou no desenvolvimento de dispositivos microfluídicos, em muitas aplicações, essa interação é indesejada, pois pode levar à perda de desempenho ou inutilidade do dispositivo. O papel sulfite possui uma estrutura compacta com alta densidade de fibras de celulose interconectadas, com diferentes formas e tamanhos e possui uma baixa porosidade quando comparado a papel Whatman #1, além disso possui em sua formulação aditivos que colaboram para garantir melhor capacidade de impressão, como silicatos e carbonatos. Esses fatores em conjunto fazem com que tipicamente esses materiais possuam menor hidrofiliabilidade quando comparados a papéis cromatográficos (VICENTE et al., 2017). Apesar dessas características, durante o contato com líquidos, mais especificamente soluções aquosas, as ligações de hidrogênio previamente existentes entre as fibras de celulose podem ser quebradas, as fibras podem ser relaxadas e pode ocorrer a modificação das dimensões dos poros (SAHIN; ARSLAN, 2008). Por exemplo, papel sulfite apresentando uma superfície plana pode adquirir ondulações após ser umedecido e posteriormente seco, revelando modificações com relação a sua estrutura inicial. De modo a garantir a manutenção

da integridade de um dispositivo fabricado com substrato feito a partir de papel, ao trabalhar com soluções aquosas, um método de impressão com cera (*wax printing*) seguido por tratamento térmico já foi reportado (SANTHIAGO et al., 2017b, 2017a; VICENTE et al., 2017) para depositar uma camada de material hidrofóbico, evitando assim, que o dispositivo perca sua eficiência durante a aplicação. Como é possível observar na Figura 4, o método descrito faz com que a camada de cera não se limite apenas a superfície do papel, mas passe a recobrir toda sua estrutura porosa, dessa maneira, as características típicas do papel sulfite, com suas fibras distribuídas de maneira randômica se mantêm observáveis (SANTHIAGO et al., 2017b).

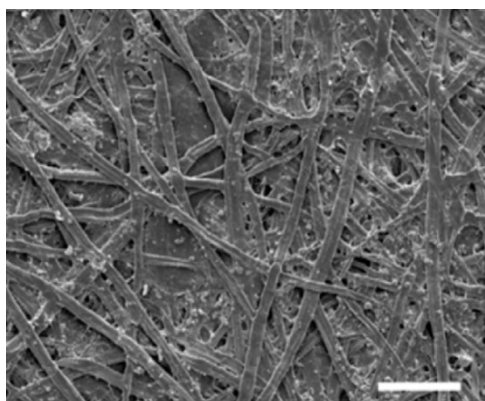


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de superfície de papel sulfite tratada com cera. Barra de escala equivale a 100 μm (SANTHIAGO et al., 2017b).

Apesar das grandes vantagens e aplicações crescentes envolvendo papel sulfite em dispositivos, ele por si só não caracteriza um dispositivo eletroquímico por não possuir propriedades condutoras de eletricidade. Dessa maneira é requerida a deposição de uma camada de um material condutor sobre a sua superfície ou a condução de tratamentos térmicos para ocasionar sua pirólise.

2.4. Carbono como material condutor

Desde 2009, quando a primeira rota de padronização para materiais condutores começou a ser estabelecida, ocorreu um grande progresso no campo de dispositivos eletroquímicos baseados em papel (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009). Neste estudo, como citado na seção 2.3, os autores utilizaram o método de serigrafia para depositar tinta baseada em carbono, para fabricação de eletrodos de trabalho e

contra eletrodo, e tinta de Ag/AgCl, para fabricação do eletrodo de referência, sobre o papel para um sistema microfluídico. No ano seguinte, outro grupo de pesquisa também se baseou no método de serigrafia para depositar tinta de carbono e tinta de Ag/AgCl sobre o papel (NIE et al., 2010). Após esses estudos, diferentes materiais condutores já foram aplicados com sucesso na deposição sobre a superfície de substratos baseados em celulose, por exemplo, polímeros condutores (JIANG et al., 2017; SANTHIAGO et al., 2018; BRITO DE MORAIS et al., 2019), carbono (SANTHIAGO et al., 2017a, 2017b), ouro (SHIROMA et al., 2012), prata (DE ARAUJO; PAIXÃO, 2014) e alumínio (YAO et al., 2013; SHEN et al., 2019).

Entre os materiais condutores, carbono, ouro e platina são amplamente utilizados para o desenvolvimento de eletrodos sólidos (WANG, 2006). Embora carbono tipicamente apresente cinética de transferência de elétrons mais lenta que eletrodos metálicos (WANG, 2006), menor condutividade elétrica e pode adsorver contaminantes presentes no ar (LI et al., 2013; SALIM et al., 2019), este apresenta uma maior janela de potencial catódico (em água e pH 7, carbono: $\sim +1$ V a ~ -1 V; platina: $\sim +1$ V a $> -0,5$ V (ELGRISHI et al., 2018)) e apresenta custos consideravelmente menores de aquisição. Além disso, a deposição de metais nobres sobre o papel mais usualmente ocorre através de métodos físicos de deposição como o *sputtering*, que, embora produza dispositivos com alto desempenho, requer câmara de vácuo e câmara de *sputtering* especializada, que limita sua aplicação devido ao alto custo (NOVIANA et al., 2020b). Desta forma, dentre os materiais anteriormente citados, materiais baseados em carbono surgem como uma opção de aplicação favorável em dispositivos eletroquímicos flexíveis, pois apresentam vantagens como ampla janela de leitura eletroquímica (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009; NIE et al., 2010; SANTHIAGO et al., 2013), baixo custo, alta disponibilidade, alta estabilidade térmica e química (SANTHIAGO et al., 2017b) e baixa toxicidade. Além disso, diferentes alótropos de carbono podem ser encontrados como grafeno, negro de fumo, fulereno, nanotubos, etc. e diferentes razões de aspecto (relação entre altura e largura ou altura e comprimento) podem ser obtidas para estruturas como grafeno e nanotubos, o que faz com que o carbono seja um bom candidato para aplicação em dispositivos flexíveis. Exemplos de diferentes estruturas baseadas em carbono podem ser vistas na Figura 5. Dispositivos flexíveis baseados em carbono tem sido empregados em diversas áreas como energia (ADHYAPAK et al., 2002; GHOSH;

LEE, 2012), eletrônicos (AVOURIS; CHEN; PEREBEINOS, 2007), saúde (DIAS et al., 2019) e ambiental (RASHIDI et al., 2019).

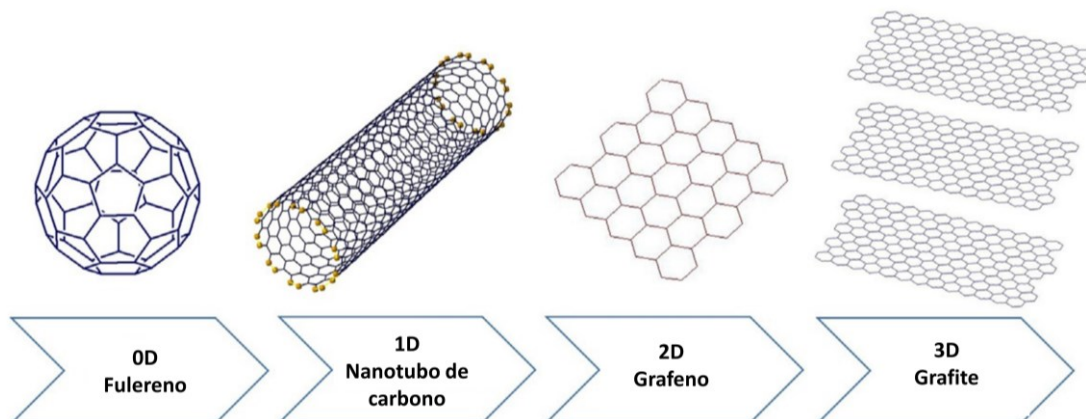


Figura 5. Diagrama representativo de diferentes tipos de alótropos de carbono (LAU et al., 2019)

Carbono sobre o papel pode ser depositado por diferentes técnicas como serigrafia, impressão com estêncil, impressão à jato de tinta, pirólise e *pencil-drawing*, para citar algumas (NOVIANA et al., 2020b, 2020a).

Serigrafia (RENAULT; ANDERSON; CROOKS, 2014) (Figura 6a) foi o primeiro método empregado para fabricar eletrodos para dispositivos eletroquímicos baseados em papel (DUNGCHAI; CHAILAPAKUL; HENRY, 2009). Sua popularidade ocorre devido a vantagens como fácil fabricação, baixo custo, possibilidade de produção em larga escala, razoável reprodutibilidade (METTAKOONPITAK et al., 2016) e possibilidade de formulação de tintas incorporando modificantes para reconhecimento de analitos específicos. Nesse método, telas ou malhas feitas especialmente para o processo são preparadas tipicamente a partir de nylon ou seda e são utilizados para depositar tinta condutora para preparação de eletrodos com padrões definidos (NOVIANA et al., 2020b). Basicamente, a tinta é depositada sobre a malha preparada e sua passagem para deposição sobre o substrato desejado é forçada mediante a utilização de um rodo específico ao processo. De grande importância para sua realização é a determinação de parâmetros físico-químicos das tintas empregadas. A viscosidade por exemplo, é importante para garantir a boa resolução da tinta depositada no substrato após ser espalhada sobre a malha. É importante também conhecer o tamanho das partículas a serem depositadas, uma vez que tipicamente elas devem ter até 1/3 do tamanho da malha. Geralmente, após a etapa de deposição, a maioria das tintas são submetidas a um processo de cura térmica (60 – 90°C por

vários minutos) para eliminar solvente residual e fases de aglutinantes orgânicos depositados (NOVIANA et al., 2020b).

Impressão à jato de tinta (CHOI et al., 2016) (Figura 6b), um outro método baseado em impressão, emprega a utilização de impressoras à jato de tinta comerciais e tem as vantagens de ser escalável e ser compatível com uma grande faixa de substratos. A utilização desse método de deposição depende da durabilidade das tintas, que se relaciona a estabilidade e propriedades físico-químicas, como viscosidade e tensão superficial, que, portanto, devem ser controladas (BEATRIZ, 2016). Tipicamente, em processos de impressão à jato de tinta, a viscosidade das tintas formuladas deve ser mais baixa comparada a outros processos envolvendo impressão (NOVIANA et al., 2020a), possuindo valor que varia entre 5 – 25 cp e seu monitoramento é de muita importância para garantir que a passagem da tinta bombeada através do bocal das impressoras (com dimensão de dezenas de micrômetros) não seja um empecilho (Impressora Dimatix – Fujifilm, por exemplo, recomenda a utilização de tintas contendo partículas com tamanho 100 x menor que o diâmetro do bocal, dessa forma, para um bocal de 21.6 μm , é recomendada a utilização de partículas com tamanho máximo ao redor de 200 nm). Geralmente seu valor é ajustado a partir da utilização de co-solventes como glicerol (934 cp) e isopropanol (2,04 cp). Uma vez que a tinta possui uma menor viscosidade, e, consequentemente mais baixas concentrações de partículas de material condutor, múltiplas camadas de impressão são geralmente necessárias para alcançar condutividade suficiente para o desenvolvimento de eletrodos impressos, o que aumenta o tempo de fabricação (NOVIANA et al., 2020a). Volatilidade também é um parâmetro importante e que se relaciona diretamente ao quão rápido a tinta vai secar. Alta volatilidade pode levar por exemplo a secagem da tinta no bocal da impressora, levando a falhas no processo de impressão (BEATRIZ, 2016). Estudos de tensão superficial também são importantes uma vez que ela se relaciona a formação das gotas de tinta. Tensão superficial deve ser alta o suficiente para evitar o gotejamento indesejável da tinta sobre o substrato quando o sistema está fora de operação e baixa o suficiente para permitir com que o processo de impressão à jato de tinta ocorra quando desejado (BEATRIZ, 2016).

Impressão com estêncil (Figura 6c) é um processo similar a serigrafia, mas evita a necessidade de maquinaria para preparação das malhas a serem utilizadas. Ao

invés de utilizar malhas, esse método consiste em empregar máscaras padronizadas usando uma folha transparente ou outro material. Contudo, a aplicação desse método ainda requer etapas de pós tratamento como cura térmica para remoção de fases de aglutinantes ou restos de solvente. Além disso, tipicamente, as tintas empregadas para realização desse método de deposição requerem uma viscosidade maior que as empregadas em serigrafia para obter contornos mais bem definidos nos eletrodos. Dessa forma, requerem estudos sobre a proporção de solvente/material condutor a ser empregado para formulação das tintas (NOVIANA et al., 2020b, 2020a).

De maneira geral, ao utilizar métodos de deposição baseados em tintas, é necessário garantir condições adequadas antes e após o processo de deposição sobre o substrato. Por exemplo, após o preparo das tintas é necessário obter boa estabilidade e estudar sua densidade de modo a garantir que as partículas de carbono não agreguem, gerando a formação de materiais particulados com maior diâmetro e que possam comprometer sua posterior aplicação para processos como serigrafia e impressão à jato de tinta, uma vez que através da primeira o tamanho de partículas é importante para passagem adequada através das malhas utilizadas e através da segunda o tamanho de partícula deve ser até 100 vezes menor que o diâmetro do bocal da impressora (ZHANG et al., 2006). Após o processo de deposição sobre o substrato e evaporação do solvente, é importante garantir também que trilhas com boa interconectividade entre as partículas do material condutor se estendam ao longo da superfície (KUMAR; MURTHY; ALAM, 2005). Dessa forma, ao utilizar processos como impressão à jato de tinta, múltiplas etapas de impressão podem ser requeridas devido, geralmente, à menor concentração de partículas na composição das tintas utilizadas. Em geral, a necessidade de realização de todos esses estudos acaba tornando o processo de fabricação como um todo, mais trabalhoso.

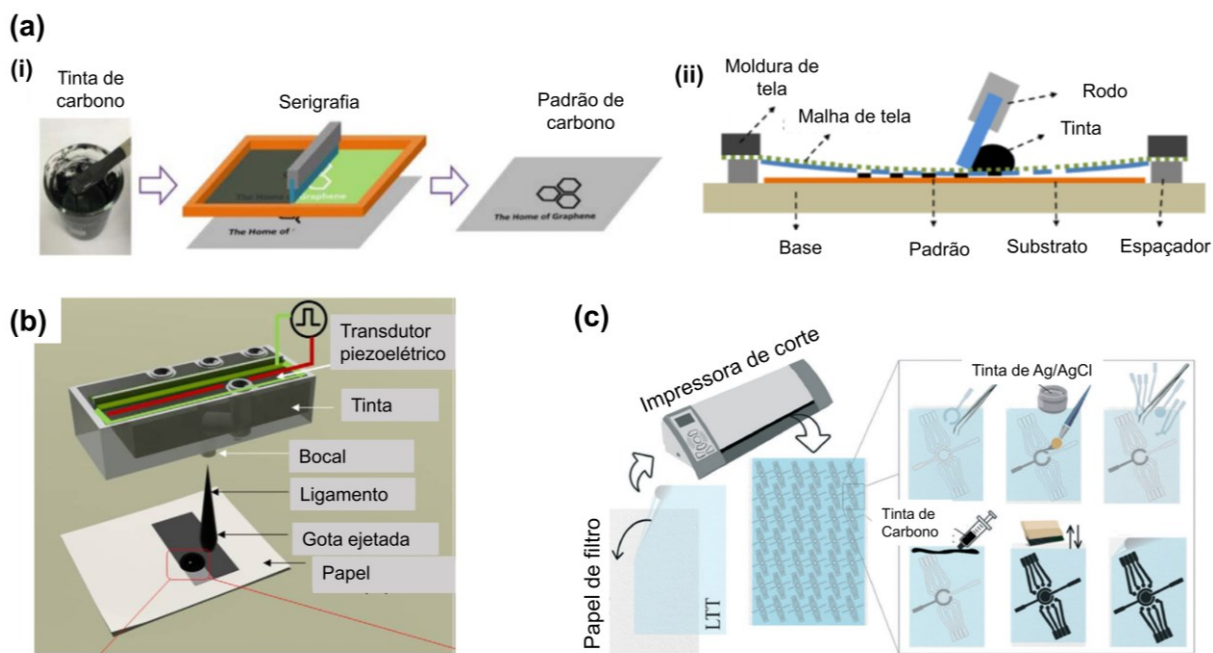


Figura 6. a) Esquema representando o processo de deposição por serigrafia. i) passos seguidos durante o processo de deposição, partindo de tinta baseada em carbono que é depositada sobre a malha de tela e em seguida espalhada com auxílio de um rodo e depositada com o padrão desejado sobre o substrato. ii) visão transversal do processo de deposição (HE et al., 2019). b) Esquema representando o processo de deposição por impressão à jato de tinta. (KWON et al., 2013). c) Esquema representando o processo de fabricação de eletrodos através do método de impressão com estêncil (NOVIANA et al., 2020b).

Papel, feito majoritariamente de fibras de celulose, também pode ser diretamente convertido em um material carbonáceo com boas propriedades de condução de eletricidade mediante a processos de pirólise, Figura 7 (NOVIANA et al., 2020a, 2020b). Esse processo é induzido a altas temperaturas em ambiente com baixa concentração de oxigênio e pode ser explorado através de duas diferentes rotas (LIMA; STRAUSS; SANTHIAGO, 2021). Uma delas envolve o tratamento térmico em fornos (NOVIANA et al., 2020a) em atmosfera inerte e temperaturas entre 800 – 1000 °C, convertendo todo o material em carbono. Essa rota permite a obtenção de um material com propriedades condutoras ao longo de toda a sua extensão, contudo, este apresenta também um encolhimento no seu tamanho original, modificação da estrutura porosa, uma alta hidrofobicidade (podendo dificultar o confinamento de eletrólito na zona de detecção), além de possuir fragilidade mecânica, levando a formação de um material quebradiço (DAMASCENO et al., 2019; LIMA; STRAUSS; SANTHIAGO, 2021). Outra rota utilizada para ocasionar a carbonização do material celulósico é por gravação a laser de CO₂ (YE; JAMES; TOUR, 2019). Esta rota ocasiona a pirólise em condições menos extremas que a rota anterior, consistindo em

basicamente irradiar laser de CO₂ para promover pirólise local da superfície do papel. Uma vantagem do emprego dessa rota é a possibilidade de automatizá-la, além de ser considerada uma alternativa “verde”, uma vez que não ocorre a necessidade de utilização de reagentes químicos (NOVIANA et al., 2020b). Contudo, esta rota também apresenta suas desvantagens, que se relacionam principalmente ao fato de que apenas a superfície do substrato é convertida em carbono, as características químicas e estruturais das regiões gravadas podem não ser homogêneas e, dependendo da potência e tempo de incidência do laser utilizado, pode ser verificado problema com relação a estabilidade mecânica (LIMA; STRAUSS; SANTHIAGO, 2021).

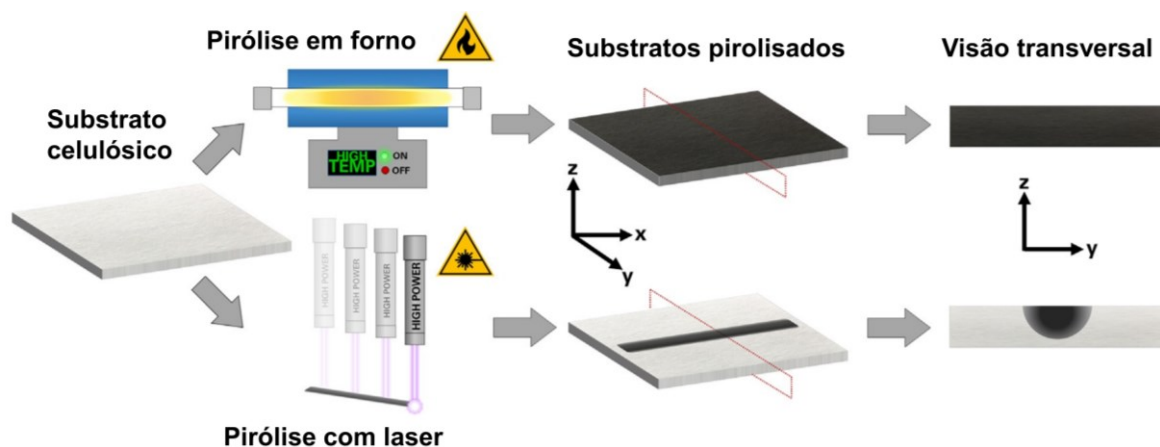


Figura 7. Conversão de substratos celulósicos em substratos pirolisados através de pirólise em forno tubular e com laser e esquemas da formação de materiais carbonáceos. (LIMA; STRAUSS; SANTHIAGO, 2021).

Considerando as vantagens e desvantagens dos métodos citados anteriormente, envolvendo materiais baseados em tinta e processos de pirólise, alternativas que visam trazer uma maior simplicidade ao processo de fabricação de eletrodos flexíveis baseados em carbono são altamente desejadas. Nesse contexto, o processo de transferência direta sem a necessidade de utilização de solvente e empregando lápis comercial para transferir camadas de carbono sobre o papel, técnica denominada de *pencil-drawing* (seção 2.5), foi proposto como sendo o método mais fácil e mais simples de fabricar eletrodos a base de carbono.

2.5. *Pencil-drawing*

Um método de deposição que vem recebendo cada vez mais destaque e surgiu de maneira favorável devido a simplicidade para esfoliar e transferir camadas condutoras de carbono para a superfície do papel é o método denominado de *pencil-drawing* (KURRA; KULKARNI, 2013; SANTHIAGO et al., 2017b). Este método consiste em simplesmente utilizar um lápis comercial, que, similarmente ao papel, trata-se de um material de uso corriqueiro e de fácil acesso, para transferir carbono na forma de partículas de grafite para a superfície do papel sem a necessidade do emprego de solventes (LIN et al., 2014). Consequentemente, a utilização desse método de transferência evita a realização de estudos mais extensos, como foi anteriormente citado para materiais em forma de tinta, e não requer a utilização de equipamentos. Um esquema para a fabricação de eletrodos baseados no método de *pencil-drawing* pode ser visto na Figura 8a. Inicialmente, o emprego de lápis comercial para fabricação de dispositivos eletroquímicos foi proposto por Dossi et al. em 2013 (DOSSI et al., 2013). Nesse trabalho, os autores avaliaram a resposta de um dispositivo eletroquímico baseado em papel (PED) com eletrodos fabricados a partir da técnica de *pencil-drawing* (PDE) (Figura 8b) e posteriormente desenvolveram um dispositivo microfluídico que permitia a realização de separação de substâncias de interesse como o amarelo crepúsculo e ácido ascórbico, mediante a utilização de um papel cromatográfico, e posterior detecção amperométrica através da atuação dos eletrodos desenvolvidos (Figura 8c). Aqui, todos os eletrodos, isso é, trabalho, referência e auxiliar foram fabricados a partir do método de *pencil-drawing*. Além de não necessitar do emprego de solventes, o método de deposição por *pencil-drawing* também não requer a utilização de equipamentos como forno tubular ou laser de CO₂, o único requerimento é a aplicação de um lápis comercial, que apresenta baixo custo e é amplamente disponível, objetivando transferir camadas condutoras de grafite para o substrato.

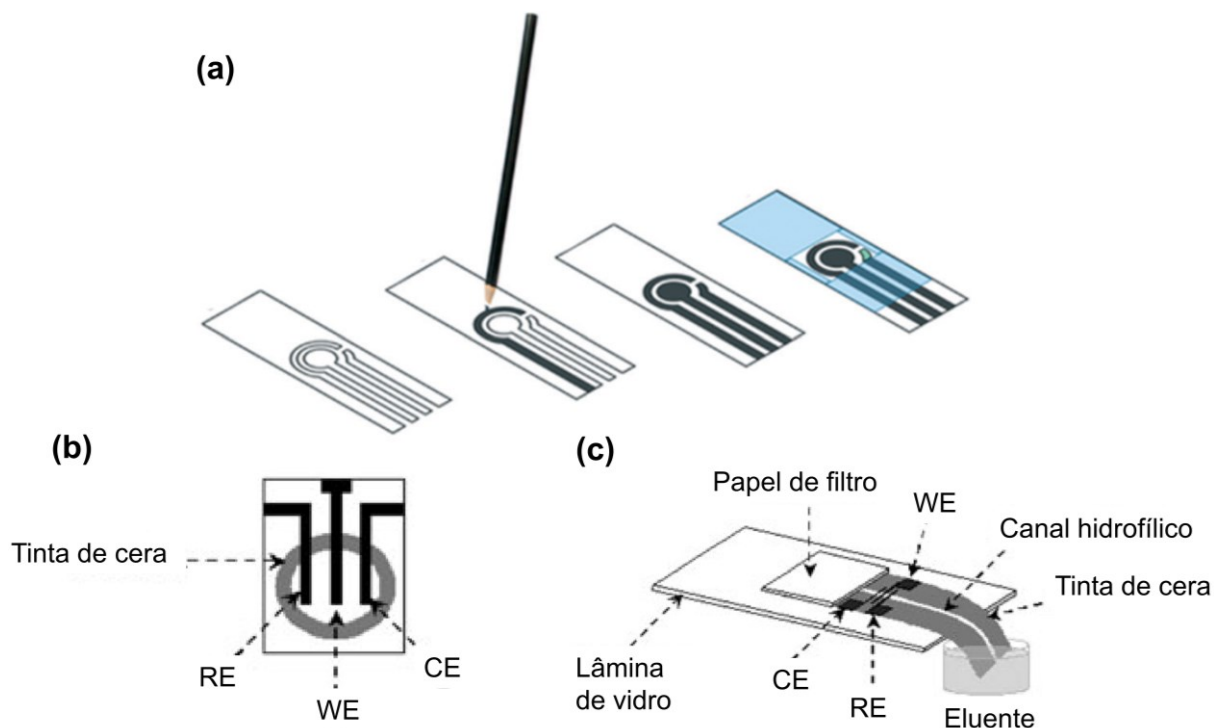


Figura 8. a) Esquema representativo para o processo de *pencil-drawing* para fabricação de eletrodos (NOVIANA et al., 2020b). b) *layout* do eletrodo *pencil-drawn* - dispositivo eletroquímico baseado em papel. c) Sistema microfluídico baseado em papel usado para separação e detecção amperométrica. WE, RE e CE são respectivamente os eletrodos de trabalho, pseudo-referencia e auxiliar feitos à base do método de pencil-drawing (DOSSI et al., 2013).

O grafite é um dos alótropos de carbono de ocorrência natural na forma de minerais em rochas metamórficas como mármore, xisto e gnaiss (KURRA; KULKARNI, 2013). Sua estrutura é laminada, sendo que cada uma dessas lâminas ou camadas (grafeno) são compostas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , formando ligações covalentes com outros três átomos e possuindo um elétron deslocalizado (PIERSON, 1993; DELHAES, 2019). Como a ligação intermolecular, por forças de van der Waals, entre essas camadas é fraca, o grafite pode ser facilmente depositado sobre uma superfície rugosa através da aplicação de uma força relativamente baixa (LIAO et al., 2015). A estrutura para o grafite pode ser visualizada na Figura 5. Uma rugosidade ideal para confecção de um dispositivo eletroquímico através do método de *pencil-drawing* situa-se entre 1-5 μm . Rugosidades acima de 10 μm fazem com que maiores pedaços de grafite sejam depositados com mínima interconectividade, diminuindo a eficiência do dispositivo. Por outro lado, superfícies com baixa rugosidade não são boas o suficiente para ocasionar a esfoliação (KURRA; KULKARNI, 2013). Papel sulfite de escritório, com uma rugosidade típica em torno de

5 μm (SANTHIAGO et al., 2017b) oferece, portanto, condições apropriadas para esfoliar partículas de grafite mantendo boa interconectividade (SANTHIAGO; HENRY; KUBOTA, 2014). Para deposição eficiente de grafite sobre a superfície de papel com objetivo de fabricar um dispositivo de melhor desempenho é necessária a utilização de vários ciclos de *pencil-drawing*.

O grafite dos lápis, na grande maioria dos casos, não ocorre de maneira pura. Na verdade tratam-se de materiais compósitos de partículas de grafite, argila inorgânica (como a caulinita) (NICOLICHE et al., 2020) e agentes de ligação como cera (ácido e álcoois graxos) (ORZARI et al., 2018), polímeros e resinas (ATAIDE et al., 2021). Lápis especiais como os flexíveis podem ser feitos dispersando partículas de grafite em uma matriz de policloreto de vinila (PVC) (LIN et al., 2014). Os principais tipos de lápis comercializados são das classes H, B e HB, variando em uma escala de graduação de 9B a 9H. Esta classificação considera a razão entre a quantidade presente de grafite e de argila, onde H denota por *hardness* (indicativo da maior quantidade de argila na formulação) e B denota de *blackness* (indicativo de maior quantidade de grafite) (ORZARI et al., 2018). Em um estudo, os autores analisaram imagens de traços deixados por diferentes tipos de lápis sobre a superfície de papel através de microscopia óptica e, como descrito, conforme a rigidez (quantidade de argila) diminuía, os traços tornavam-se cada vez mais escuros, indicativo de maior grau de grafite depositado. Esses resultados podem ser observados na Figura 9.

Devido a facilidade de acesso, de transferência do grafite do lápis e devido a possibilidade de controle das características elétricas dadas por suas diferentes composições, dispositivos feitos à base do método de *pencil-drawing* já foram empregados em diversas áreas como em sensores de tensão e dispositivos vestíveis (LIAO et al., 2015), quimiosensores (LIN et al., 2014), sensores para determinação de catecol (ORZARI et al., 2018), supercapacitores (ZHENG et al., 2011) e nanogeradores triboelétricos (ZHANG et al., 2017).

Apesar de possuir diversas vantagens como o fato de ser uma técnica de baixo custo, não requerer a utilização de equipamentos e infraestrutura complexa (ATAIDE et al., 2021), possibilitar controle da área e liberdade estética do eletrodo de trabalho (FOSTER et al., 2016), não requerer estudos extensivos com relação à composição de tintas (SANTHIAGO et al., 2017b), não requerer a realização de processos de cura térmica (NOVIANA et al., 2020b) e não comprometer a estabilidade mecânica do

substrato, nenhum método é livre de desvantagens. *Pencil-drawing* é tipicamente realizado de maneira manual, ocasionando em dificuldade de produzir eletrodos reproduzíveis e em garantir escalabilidade (NOVIANA et al., 2020b). Além disso, lápis comerciais não são fabricados especificamente para fabricação de eletrodos, possuindo aglutinantes orgânicos e agentes de endurecimento que podem impactar negativamente a resposta eletroquímica observada. De modo a melhorar a resposta eletroquímica, métodos de tratamento para eletrodos baseados em *pencil-drawing* já foram desenvolvidos (SANTHIAGO et al., 2017b; ATAIDE et al., 2021) e serão abordados na próxima seção (2.6).

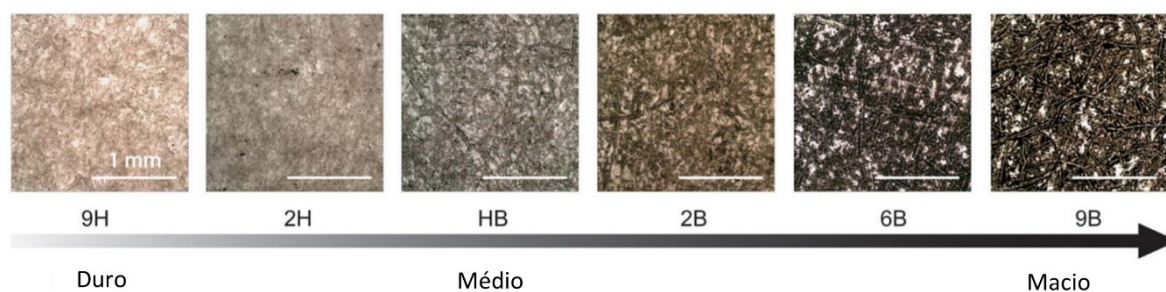


Figura 9. Imagens de microscopia óptica de traços desenhados em papel a partir de lápis com dureza decrescente (LIN et al., 2014).

2.6. Resposta eletroquímica

Um problema inerente a dispositivos eletroquímicos feitos com base na transferência de grafite para o papel através do método de *pencil-drawing* é que, em aplicações para sensoriamento de espécies redox, estes possuem limitação dada por um lento processo de transferência heterogênea de elétrons. Tal processo lento está diretamente relacionado com a composição da matriz dos grafites de lápis comerciais, que envolvem, a presença de argila e agentes de ligação como ceras, polímeros e resinas. Após o processo de transferência, esses materiais juntamente com nanodetrítos de carbono (partículas defectivas com hibridização sp^3) são descritos por ficarem depositados sobre a superfície do dispositivo (SANTHIAGO et al., 2017b; ATAIDE et al., 2021). Dessa maneira, os trabalhos iniciais envolvendo o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos pelo método de *pencil-drawing* tipicamente apresentavam uma baixa corrente e elevados valores de separação de potenciais pico quando investigadas com sondas redox como $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ em solução

de KCl. Como exemplo, no primeiro trabalho descrito na literatura empregando *pencil-drawing*, a partir de lápis comercial, para deposição de trilhas condutoras sobre o papel para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos (DOSSI et al., 2013), os autores encontraram um valor de separação de potencial de pico (ΔE_p) de aproximadamente 240 mV (Figura 10a).

De maneira a melhorar a resposta eletroquímica de dispositivos preparados através da utilização de *pencil-drawing*, melhorando o processo de transferência heterogênea de elétrons decorrente na superfície do eletrodo, alguns métodos já foram propostos. Recentemente, ATAIDE et al., (2021) desenvolveram um processo para o tratamento da superfície gráfica pautado na utilização de laser de CO₂ em uma potência de laser em 6,6 % e velocidade de escaneamento de 25 mm s⁻¹. Antes do tratamento abordado, o valor de ΔE_p avaliado foi de aproximadamente 600 mV. O dispositivo eletroquímico baseado em papel tratado com laser de CO₂ por sua vez, apresentou um decréscimo significativo nesse valor, $\Delta E_p \sim 340$ mV (Figura 10b). Esse melhoramento foi atribuído a uma restauração parcial de ligações C=C e a remoção de uma fina camada de nanodetritos presente em grafite de lápis comercial. Como observado por análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), antes do tratamento, as proporções de Csp² e Csp³ eram de 47 e 30 %, respectivamente. Após o tratamento com laser, essas proporções foram alteradas para 51 e 20 %. Com grande destaque, outro método para tratar superfícies preparadas por *pencil-drawing* em substratos de papel foi descrito por SANTHIAGO et al., (2017a). Nesse trabalho, os autores propuseram a utilização de um método baseado em tratamento eletroquímico com períodos de oxidação (cronoamperometria em potencial de +1,8 V por 180 s) e redução (voltametria cíclica na direção catódica de 0 a -1,5 V em uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹) em meio a solução de tampão fosfato. Ao final do processo, as modificações químicas e estruturais decorrentes na superfície do dispositivo levaram a uma melhora significativa na resposta eletroquímica. Os valores de ΔE_p mudaram de 415 mV para 119 mV antes e após o tratamento eletroquímico, respectivamente (Figura 10c). Essa melhoria foi atribuída a desanexação de nanodetritos e partículas de grafite fracamente aderidas, além de modificações químicas de superfície que levaram ao aumento da proporção de carbono sp². Antes do processo de tratamento, as proporções de Csp² e Csp³ eram de 60 e 35%, respectivamente, e, após, passaram a ~ 85 e <10 % (Figura 10d).

Desse modo, fica evidente que, através da utilização de métodos de tratamento adequados, é possível tornar superfícies de carbono depositadas por *pencil-drawing*, inicialmente com baixas correntes e elevadas diferenças de potenciais de pico, em um material que possui um alto desempenho (corrente de pico mais elevada e menor separação de potenciais). Nesse sentido, o método de tratamento eletroquímico se demonstrou muito promissor, fazendo com que o dispositivo apresentasse grande melhora no desempenho quando avaliados a menor separação de potenciais de picos e aumento no sinal de corrente observada, além de ser descrito como um método rápido e simples.

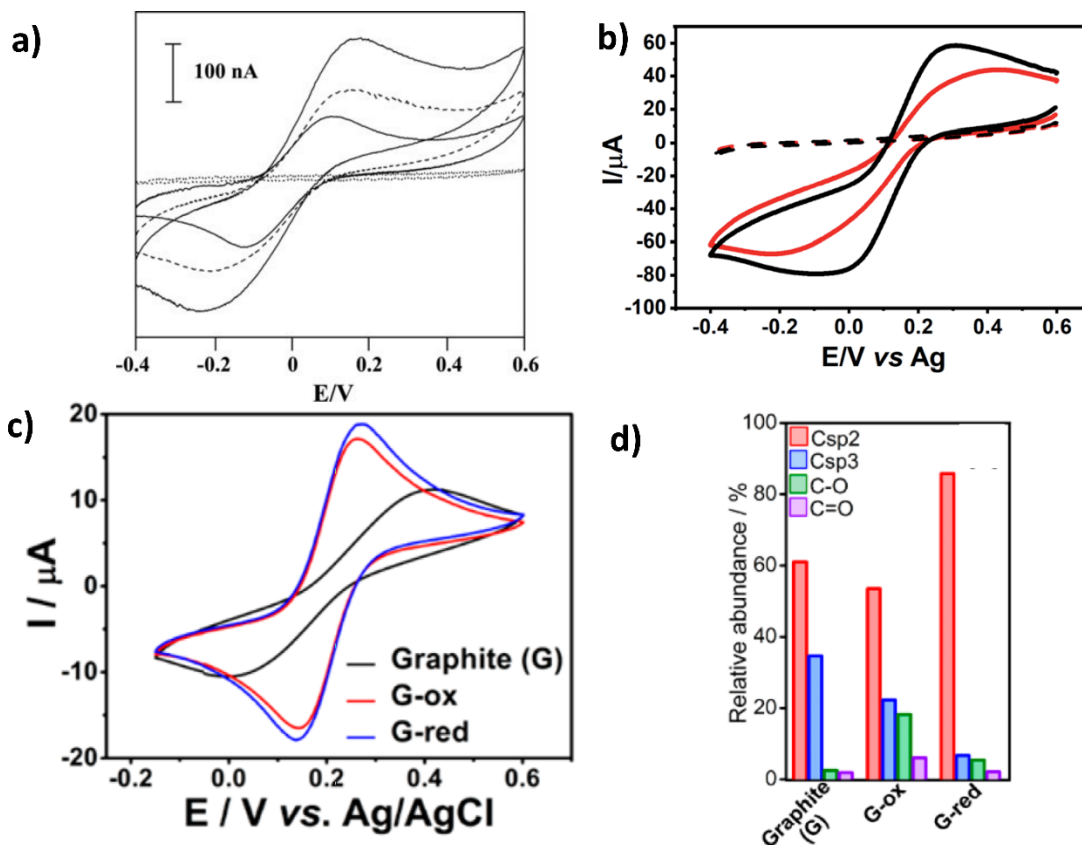


Figura 10. a) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivos *pencil-drawn* a partir de solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.5 mol L^{-1} . Linha sólida mais baixa foi obtida para 1 mmol L^{-1} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a 50 mVs^{-1} . (DOSSI et al., 2013). b) Dispositivos antes e após o processo de tratamento com laser de CO_2 . Voltamogramas foram obtidos em solução 5 mmol L^{-1} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.1 M , velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Tracejado – ausência de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Vermelho – antes; preto – depois do tratamento (ATAIDE et al., 2021). c) Voltamogramas cíclicos representativos da melhora da resposta do dispositivo após o processo de tratamento eletroquímico. Preto – antes do tratamento; azul – após o tratamento. Os voltamogramas foram obtidos na presença de 5 mmol L^{-1} $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em KCl 0.5 mol L^{-1} at 30 mV s^{-1} . (SANTHIAGO et al., 2017b). d) Abundância relativa obtida através de análise de XPS a partir de cada uma das etapas do processo de tratamento eletroquímico (SANTHIAGO et al., 2017b).

Embora dispositivos eletroquímicos feitos à base de carbono possuam grandes vantagens, eles podem ter atividades limitadas para muitas aplicações, requerendo processos de funcionalização para fornecerem novas funcionalidades, garantindo uma maior versatilidade, seletividade, estabilidade e propriedades anti-incrustação para os dispositivos fabricados.

2.7. Funcionalização

A funcionalização de interfaces é amplamente estudada nos campos de química, biologia e ciência dos materiais (ALIVISATOS, 2004; AHN, 2014), tratando-se de um método que visa trazer novas características físicas, químicas ou biológicas ao material e que são diferentes das suas propriedades originais. Tal modificação permite a alteração de características como hidrofiliabilidade (ALEKHIN et al., 2010), carga de superfície (BERTAZZO; REZWAN, 2010), biocompatibilidade (ZAMBUZZI et al., 2009) e estabilidade quanto a agregação (LAU et al., 2019), por exemplo. Atualmente, alguns dos métodos mais empregados para realização de funcionalização de superfícies de materiais se baseiam nas abordagens de *self-assembled-monolayers* (SAM) (KIM et al., 2003), *layer-by-layer assembly* (LbL) (LEE et al., 2008) e filmes de Langmuir-Blodgett (LB) (CHEN et al., 2007) (o primeiro método consiste na interação específica metal-tiolato a partir de alcanotióis com final funcionalizado formando monocamadas ordenadas sobre superfícies de metais nobres. O segundo, consiste em depositar não covalentemente camadas alternadas de materiais com cargas opostas intercaladas com períodos de lavagens. LB por sua vez também consiste em um método não covalente e trata da formação de películas sobre superfícies sólidas fabricadas através da passagem em orientação vertical de um suporte sólido em uma interface líquido-vapor, contendo uma camada de um material anfífilo insolúvel em fase líquida), contudo, estes podem ser métodos substrato-específicos, podem não ser muito adequados para modificar superfícies com baixa energia ou quimicamente inertes, podem requerer processos em multietapas ou equipamentos específicos para sua realização.

Trabalhando especificamente com materiais derivados de carbono, como o grafite, os métodos de funcionalização são principalmente classificados em covalente e não covalente (BILALIS et al., 2014; ZHOU; FANG; RAMASAMY, 2019). Esquemas

representativos para esses dois meios são apresentados na Figura 11. O grafite, apesar de possuir muitas propriedades interessantes como térmica, mecânica e elétrica, é quimicamente inerte o que pode limitar suas aplicações (ALIYEVA et al., 2019). A funcionalização nesse caso, é uma alternativa para contornar essas questões e auxiliar a desenvolver novas propriedades químicas e físicas na superfície desse material. Tipicamente, a funcionalização covalente é descrita por introduzir mudanças na estrutura intrínseca de grafite, causando modificação no estado de hibridização de carbono sp^2 para carbono sp^3 . Essas alterações estruturais afetam diretamente suas propriedades elétricas. Além disso, para que ocorra a inserção do heteroátomo, métodos de funcionalização covalente via química úmida geralmente envolvem condições mais drásticas de reação, como o requerimento de temperaturas relativamente altas, utilização de reagentes químicos perigosos e oxidantes fortes (ALIYEVA et al., 2019). Esses fatores geralmente fazem com que métodos de funcionalização covalente não sejam compatíveis com o desenvolvimento de todos os dispositivos. Alguns exemplos de aplicação de funcionalização covalente são o método de Hummers que faz com que o grafite, condutor elétrico, torne-se um material isolante pela formação de óxido de grafite (ALIYEVA et al., 2019) e tratamento de superfícies em meio a plasma de gases inertes ou fotoquímica vácuo-ultravioleta em atmosfera contendo gases como NH_3 e O_2 para introdução covalente de grupos funcionais (GIRARD-LAURIAULT et al., 2012).

Para garantir a integridade da estrutura intrínseca de grafite e outros derivados de carbono, mantendo seu estado de hibridização sp^2 que confere as boas propriedades elétricas características desses materiais, a funcionalização não covalente baseada na formação de ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, interações de van der Waals, empilhamento π - π e interações eletrostáticas são mais adequados (PUNETHA et al., 2017; ALIYEVA et al., 2019). Alguns exemplos de métodos amplamente utilizados para a funcionalização não covalente de materiais, em um modo geral, são: *self-assembled monolayers* (SAM), *Layer-by-layer assembly* (LbL) e filmes de Langmuir-Blodgett, citados anteriormente. Os principais compostos aplicados para funcionalização não covalente de superfícies de carbono, são baseados em estruturas conjugadas e com anéis aromáticos, por exemplo derivados de pireno (SONG; WAN; ZHANG, 2015) e perileno (NARAYAN et al., 2017), poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (RAJARAM; ANANDHAKUMAR;

MATHIYARASU, 2015), polianilina (MANZOLI et al., 2011; XU et al., 2020) e poli(estireno-alt-anidrido maleico) hidrolisado (CARRILLO et al., 2003). Dessa forma, superfícies gráficas já foram funcionalizadas por filmes poliméricos, onde uma primeira camada de poli(estireno-alt-anidrido maleico) hidrolisado foi crescida inicialmente fornecendo grupos ácido carboxílico, que, em uma segunda etapa, foram explorados para formar ligações covalentes com polietilenoimina (CARRILLO et al., 2003). Em um outro trabalho, foi utilizado perileno tetracarboxilado (PTCA) para interagir com a estrutura do grafite mediante a formação de interações de empilhamento π - π , tal funcionalização poderia ser posteriormente explorada, mediante a ultrassonicação, para realização de esfoliação do grafite e obtenção de grafeno, enquanto que, ao mesmo tempo, a funcionalização garantiria a estabilidade da suspensão (NARAYAN et al., 2017). Superfícies de grafite fabricadas pelo método de *pencil-drawing* já foram funcionalizadas utilizando oligômeros de anilina para fornecer um sensor quimiorresistivo seletivo a espécies oxidantes (HOQUE et al., 2017). Outros métodos de funcionalização para dispositivos baseados em carbono sobre substrato de papel envolveram a utilização de polianilina (XU et al., 2020), polipirrol (HUANG et al., 2018), azul de meldola (SANTHIAGO et al., 2017b) e outros derivados de carbono como nanotubos de carbono oxidados (ZHAO et al., 2017).

Embora a funcionalização não covalente traga vantagens como a manutenção da estrutura intrínseca de carbono, algumas considerações podem ser feitas. Por exemplo, alguns processos podem requerer síntese química em multietapa, podem demandar relativamente um tempo considerável, requerem o uso de reagentes químicos perigosos durante algum estágio de preparação ou partem da utilização de solventes orgânicos durante a etapa de funcionalização (por exemplo, metanol, acetonitrila e dimetilformamida) (RAJARAM; ANANDHAKUMAR; MATHIYARASU, 2015; SONG; WAN; ZHANG, 2015; HOQUE et al., 2017). Entre as diferentes rotas de preparação disponíveis para dispositivos eletroquímicos baseados em papel, é, portanto, interessante utilizar rotas de funcionalização não covalentes, de baixo custo, amigável ao meio ambiente, simples, rápida e em meio aquoso, para trazer novas propriedades à superfície de carbono.

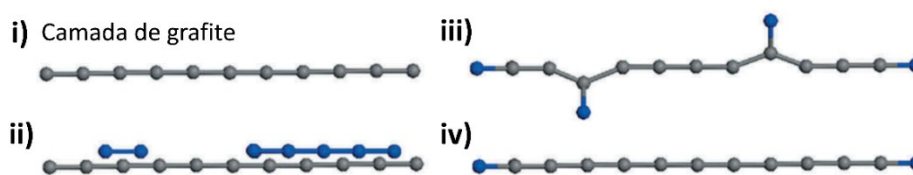


Figura 11. i) Camada de grafite. Funcionalização da superfície de grafite: ii) fisiossorção, iii) funcionalização do plano basal através de quimiossorção, iv) funcionalização seletiva ao plano edge por quimiossorção (ALIYEVA et al., 2019).

Nesse contexto, o revestimento inspirado em mexilhões, mais comumente conhecido como polidopamina, é um material de funcionalização “verde”, formado meio aquoso, de maneira simples, adaptável, versátil e de única etapa (THAKUR et al., 2012), sendo descrito como o primeiro material que pode ser aplicado para funcionalizar qualquer tipo de superfície, independentemente de sua química (LEE et al., 2007). Sua habilidade única de ser depositada como um filme fino sobre, praticamente, todos os tipos de superfícies, sejam elas orgânicas ou inorgânicas, com diferentes formas e tamanhos, por meio de um processo simples de imersão, distingue sua aplicação de outras abordagens para modificação de superfície (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018).

2.8. Polidopamina

A utilização da polidopamina como material para revestimento e modificação de superfícies teve início no ano de 2007, quando LEE et al., (2007) propuseram sua utilização como meio de mimetizar as propriedades adesivas das proteínas Mefp-3 e Mefp-5 secretadas pelos pés de mexilhões (Figura 12). Tais proteínas possuem duas características que inspiraram a utilização da polidopamina. A primeira é o alto conteúdo de catecol, devido a presença do composto 3,4-dihidroxi-L-fenilalanina (DOPA) e, a segunda, pelo alto conteúdo de aminas primárias e secundárias devido a presença de resíduos de lisina e histidina, respectivamente (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018). A alta concentração juntamente a uma associação íntima de grupos catecol e amina seriam características marcantes para as proteínas secretadas por mexilhões e se relacionariam a sua alta capacidade de adesão interfacial (WAITE; QIN, 2001). De maneira geral, a combinação de domínios de DOPA e lisina/histidina permite com que uma grande variedade de interações possa ocorrer como ligação de

hidrogênio, complexação de metais, interações π - π e π -cátion e interações covalentes. Dessa maneira, a polidopamina sendo derivada da dopamina (Figura 12e), constituída por grupos catecol e amina, poderia mimetizar tais propriedades adesivas.

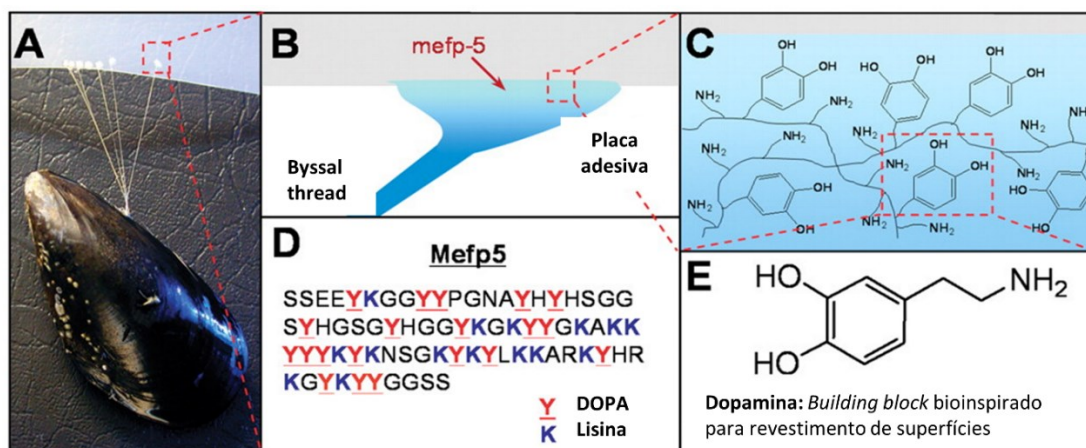


Figura 12. a) Mexilhão aderido a PTFE comercial, b) Ilustração esquemática da localização interfacial de Mefp-5 c) Representação simplificada das características de grupos catecóis e aminas, d) Sequência de aminoácido de Mefp-5, e) Molécula de dopamina (contém tanto grupos amina quanto grupos catecóis). Figura adaptada (LEE et al., 2007).

Apesar do conhecido efeito sinérgico existente entre grupos catecol e amina, é importante destacar que, embora não haja ainda um consenso sobre a estrutura e composição exata da polidopamina, esta é descrita por possuir uma estrutura quimicamente heterogênea, rica, e complexa, sendo que grupos quinona, indol, amina protonada e ácido carboxílico já foram demonstrados (BAI et al., 2016; HONG et al., 2018; SHARIFI et al., 2019). Esta rica diversidade colaboraria não apenas para a interação com superfícies, mas também para formação de interações não covalentes em sua própria estrutura. Interações do tipo π , forças eletrostáticas, forças de van der Waals e interações π -cátion já foram descritas (LEE et al., 2019).

Aproveitando as propriedades adesivas, a rica diversidade química e a facilidade de formação desse filme funcionalizante, desde o trabalho inovador desenvolvido por LEE et al., (2007), muitos trabalhos têm explorado a polidopamina para aplicação em diferentes áreas. Por exemplo, aproveitando as boas propriedades mecânicas oferecidas por filmes finos de polidopamina, pesquisadores formaram uma membrana semi permeável incorporando nanodiscos fosfolipídicos à estrutura desse filme (MARCHESI D'ALVISE et al., 2020b). Tal material fabricado permitiu que, preferencialmente houvesse a permeação e posterior detecção de complexos

carregados positivamente. Filmes de polidopamina depositados sobre fibras de carbono também podem atuar como compatibilizantes permitindo uma melhor dispersão desse reforço em uma matriz como polipropileno, favorecendo o aumento das propriedades mecânicas do compósito final (LIU et al., 2015). Aproveitando a rica química de superfície diferentes aplicações foram dadas à polidopamina. Devido a presença de grupos hidroxila e amina, ela pode interagir com iniciadores de reações de polimerização, para aplicação em polimerização iniciada em superfície gerando estruturas na forma de “escovas” (ZHU; EDMONDSON, 2011). Íons Cu^{2+} também já foram incorporados à estrutura da polidopamina para permitir a modificação de eletrodos para a determinação de teor de ácido úrico sem a interferência de ácido ascórbico (HUANG; JIAO; LI, 2014). Filmes de polidopamina também já foram aplicados com sucesso na incorporação de enzimas e nanopartículas metálicas mediante a exploração de grupos quinona presentes em sua superfície que permitem um processo de pós funcionalização. Enzimas como glicose oxidase e lacase já foram ancoradas com sucesso (ALMEIDA; CORREIA; VIANA, 2018). Essa abordagem permite uma fácil separação do biocatalisador dos produtos e dos reagentes, além de ganho de estabilidade conformacional. Nanopartículas metálicas por sua vez, são conhecidas por sua grande área de superfície, contudo, tendem a se agregar facilmente em solução. Nesse caso a polidopamina pode atuar como material de suporte além de atuar como agente redutor para formação das nanopartículas (BALL, 2018). Outros exemplos relevantes da aplicação de polidopamina estão relacionados a utilização em baterias, onde os autores modificaram um separador de polietileno, fornecendo maior molhabilidade, capacidade de reter eletrólitos e condutividade iônica (RYOU et al., 2011) e em ciências biomédicas, onde polidopamina pode ser explorada por conta das suas características estruturais e biocompatibilidade, sendo aplicadas para processos de adesão celular (KU; LEE; PARK, 2010) e, por conta da sua baixa citotoxicidade, pode ser empregada no desenvolvimento de cápsulas para *drug-delivery* (CUI et al., 2012), onde pode ser modificada a partir da utilização de polímeros com cadeias laterais que fazem a liberação de drogas induzidas pela variação de pH.

2.9. Estrutura e formação do nanofilme de polidopamina

Embora a polidopamina encontre ampla aplicação em diferentes áreas e o número de publicações envolvendo sua utilização vem crescendo ano a ano, o mecanismo por trás da sua formação e sua estrutura final continuam sendo tópico de debate científico (LIU; AI; LU, 2014; LIU et al., 2016; RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018) por conta da sua diversidade e heterogeneidade química (LEE et al., 2019), além da sua natureza insolúvel (DELPARASTAN et al., 2019). De maneira geral, tem sido bem aceito que nos estágios iniciais de formação ocorre um processo de auto-oxidação da dopamina, levando a formação de dopamina quinona que, então, sofre posterior reação de ciclização, dando origem a 5,6-dihidroxiindol (DHI), considerado o principal precursor da polidopamina (LEE et al., 2007; JIANG et al., 2010; JU et al., 2011) (Figura 13a). Contudo, outros estudos já demonstraram a presença de outros intermediários na formação de polidopamina, como derivados de dopamina não ciclizados, indicando que a conversão a DHI não ocorre de maneira completa, (LIEBSCHER et al., 2013) e a presença de derivados da degradação de anéis catecólicos gerando pirrol com ácido carboxílico na estrutura final (DELLA VECCHIA et al., 2013; DING et al., 2014). Com relação a estrutura da polidopamina, estruturas eumelanínicas (Figura 13b), montagens não-covalentes (Figura 13c), estruturas poliméricas lineares (Figura 13d) e uma combinação de polimerização covalente e montagens não covalentes (Figura 13e) já foram propostas.

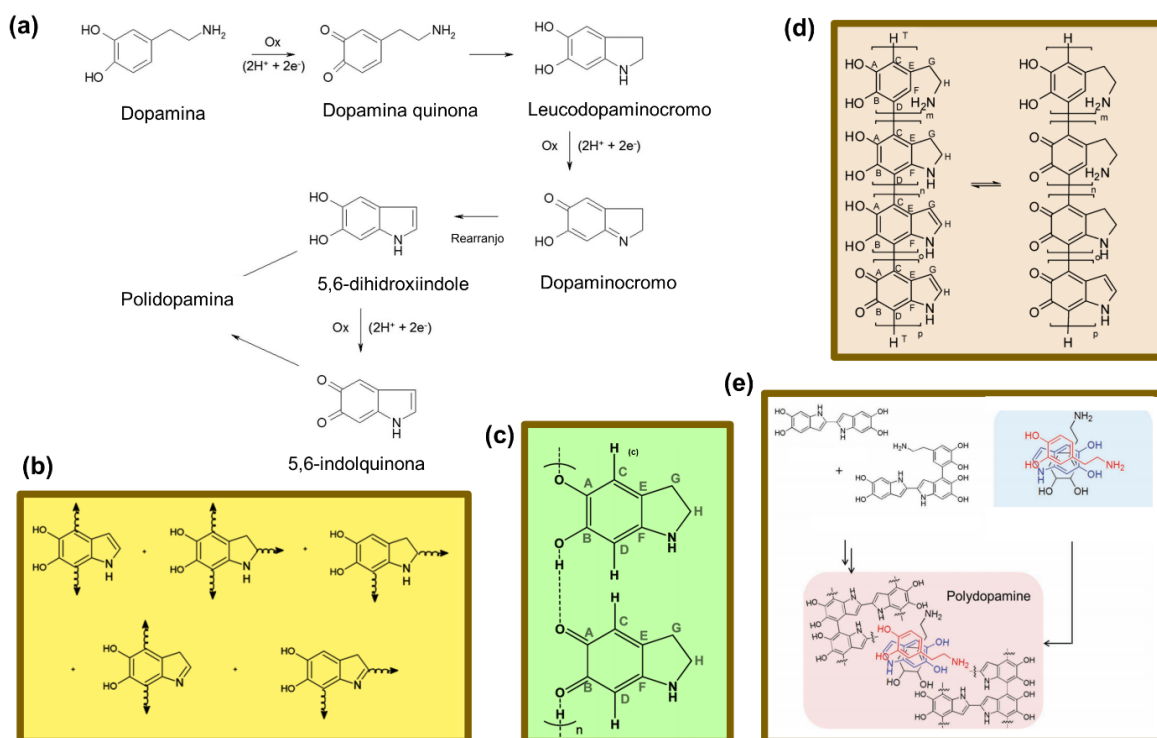


Figura 13. a) Mecanismo de formação de polidopamina a partir de dopamina mostrando intermediários de reação (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). b) Modelo eumelanínico para a estrutura de polidopamina (LIU; AI; LU, 2014). c) Modelo de estrutura baseada na formação de ligações não covalentes (DREYER et al., 2012). d) Modelo de estrutura baseada na formação de uma cadeia polimérica linear baseada na formação de ligações covalentes entre diferentes intermediários de reação (LIEBSCHER et al., 2013). e) Modelo pautado na interação não covalente de estruturas covalentemente ligadas e do complexo trimérico de dopamina₂/DHI (HONG et al., 2012).

Apesar das incertezas com relação a sua estrutura, os métodos de preparo de filmes de polidopamina são bem estabelecidos, podendo eles serem realizados por meio de oxidação em solução, eletropolimerização, oxidação enzimática ou deposição por *spray*. No método de oxidação em solução (LIU; AI; LU, 2014) - o mais empregado (Figura 14a) - é preparada uma solução de hidrocloreto de dopamina em condições alcalinas. Na maioria dos trabalhos são empregadas condições de solução de 2 g L⁻¹ de hidrocloreto de dopamina em meio a tampão TRIS (tris(hidroximetil)aminometano) em pH 8,5 com oxigênio atuando como agente oxidante (BALL, 2018). Nessas condições, a dopamina sofre um processo de auto-oxidação espontânea (LEE et al., 2007, 2019; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). Uma superfície pode então, ser modificada por sua imersão ou pela deposição da solução, sendo que a espessura do filme a ser formado pode ser controlado de acordo com a concentração de dopamina na solução inicial e com o tempo (BALL et al., 2012; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). Para condições típicas para o processo de formação do

filme de polidopamina através do método de oxidação em solução, BERNSMANN et al., (2011) encontraram uma espessura máxima de 50 nm para o filme formado após cerca de 20 h. Para curtos tempos de deposição, ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV (2013) encontraram que em cerca de 30 minutos um filme com espessura de 6 nm seria formado. Além disso, embora o mecanismo de deposição não seja completamente elucidado, sabe-se que em maiores tempos de deposição e maiores concentrações iniciais de dopamina em solução ocorre a formação de filmes com maior rugosidade (BALL et al., 2012). É possível que pequenos agregados formados em solução se difundam à superfície e formem ligações covalentes com o filme de polidopamina já depositado, aumentando a quantidade desses agregados na superfície e a rugosidade do filme. Outra característica dessa rota de preparação é a formação de maiores agregados em solução, caracterizados por uma coloração preta, mas que não possuem relevância com relação a formação do filme de polidopamina depositado sobre superfícies (BALL et al., 2012).

Alternativamente, muitos trabalhos que visam funcionalizar superfícies condutoras de eletricidade optam pela utilização do método de eletropolimerização (Figura 14b). Esse método consiste na aplicação de voltametrias cíclicas consecutivas em uma dada faixa de potencial (por exemplo: $-0,5\text{ V}$ a $+1,5\text{ V}$ vs. Ag/AgCl em tampão Britton-Robinson, pH 7 (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016); $-0,7\text{ V}$ a $+0,7\text{ V}$ vs. SCE em tampão fosfato salino pH 7,2 (KUMAR et al., 2017)) ou a aplicação de pulsos de potencial (por exemplo: $+0,5\text{ V}$ por 2 s; $0,0\text{ V}$ por 2 s; $-0,3\text{ V}$ por 2 s; e $0,0\text{ V}$ vs. Ag/AgCl por 3 s em solução tampão fosfato salino, pH 7,4 (DABOSS et al., 2020)) em meio a solução desoxigenada contendo dopamina (LOGET et al., 2013; LIU; AI; LU, 2014). A utilização desse método permite o controle de espessura do filme de acordo com o número de ciclos de potencial aplicado. Contudo, tal método não é aplicável a superfícies isolantes. Um outro meio que pode ser adotado para formação de filmes de polidopamina, menos explorado, é a deposição por *spray* (Figura 14c) (BALL, 2018), que permite uma rápida oxidação de dopamina à polidopamina e é um método compatível com aplicação industrial em larga-escala. Como descrito por Hong (HONG et al., 2016), esse método consiste na utilização de um sistema de *spray* contendo dois canais que, durante o processo de deposição, realiza a mistura imediata de duas soluções, uma contendo dopamina em água e outra contendo periodato de sódio em meio a solução tampão Tris, formando camadas de polidopamina sobre o substrato

de interesse. Complementarmente, é possível também realizar a oxidação para dar origem a polidopamina através de um processo enzimático, caracterizando um procedimento descrito como sendo ambientalmente benigno (LIU; AI; LU, 2014). No trabalho de Tan (2010), por exemplo, os autores utilizaram a enzima lacase - que é muito empregada como catalisador para degradação de compostos fenólicos em tratamento de água poluída e estudada para realização de polimerização de compostos fenólicos, derivados de fenol e aminas aromáticas – para promover a oxidação da estrutura difenólica da dopamina, seguido pela sua polimerização à polidopamina em meio a solução tampão acetato em pH 6. Esse método de preparação permitiu que após a polimerização, a enzima ficasse aprisionada no filme de polidopamina (Figura 14d), resultando em uma estrutura que poderia ser empregada para aplicações de biosensoriamento para a detecção de hidroquinona e glicose.

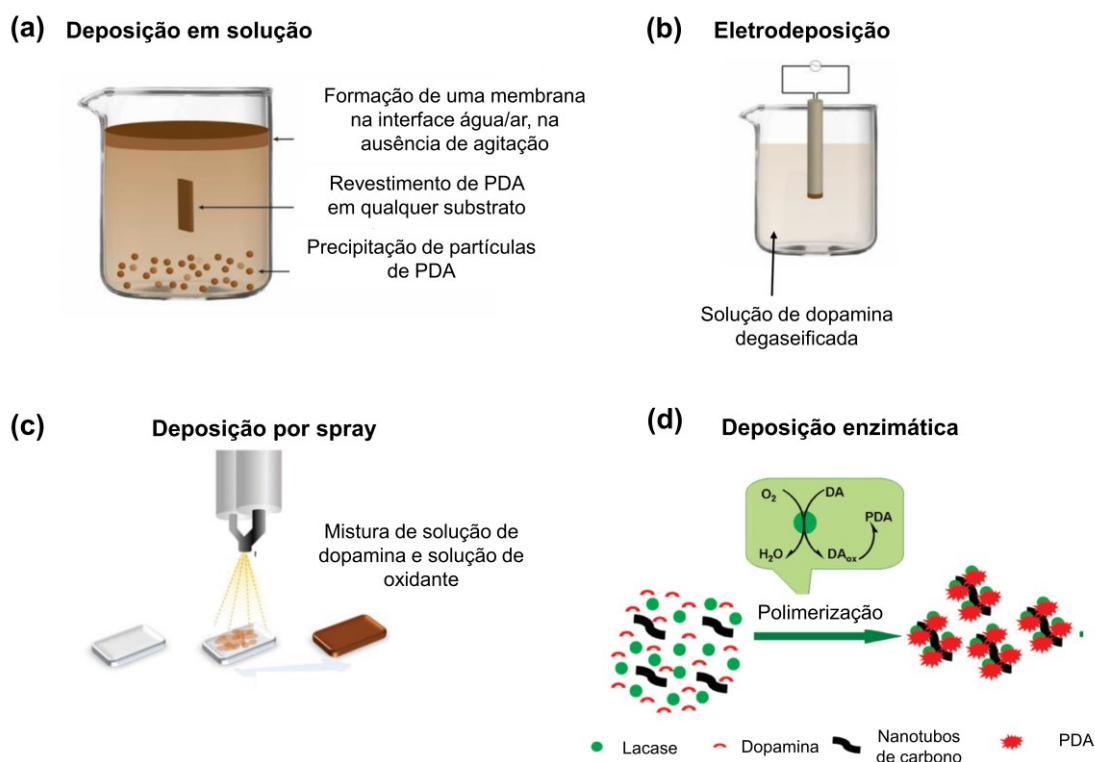


Figura 14. Versatilidade das tecnologias de deposição de polidopamina utilizando a) imersão do substrato em uma solução contendo dopamina e oxidantes, b) através da eletropolimerização a partir de uma solução de dopamina degaseificada, c) a partir da deposição por spray (BALL, 2018) e d) a partir de um processo de polimerização enzimática empregando lacase (TAN et al., 2010).

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos flexíveis de alto desempenho fabricado pelo método de *pencil-drawing*, a partir de dois materiais baratos e comuns ao dia-a-dia como lápis comercial e papel sulfite, e a sua posterior funcionalização com filmes de polidopamina sintetizados a partir da rota química de auto-oxidação. Busca-se então, realizar um estudo a respeito da formação desses filmes funcionalizantes sobre a superfície do eletrodo de carbono em papel, utilizando diferentes técnicas de caracterização, e acompanhar o efeito da modificação realizada na resposta eletroquímica do dispositivo obtido.

3.2. Objetivos específicos

- Conduzir tratamentos eletroquímicos para condicionar o eletrodo de trabalho.
- Investigar e caracterizar de modo complementar as modificações ocorridas na superfície do eletrodo de trabalho durante todas as etapas de desenvolvimento do dispositivo eletroquímico, desde a fabricação, passando pelo processo de tratamento eletroquímico, até a nanofuncionalização com filme de polidopamina, utilizando diversas técnicas como: microscopia de força atômica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal, ângulo de contato e voltametria cíclica;
- Avaliar a influência da presença do filme funcionalizante com relação à resposta eletroquímica do dispositivo.
- Testar propriedades eletrocatalíticas da superfície nanofuncionalizada na oxidação de compostos de interesse biológico.

4. Metodologia

4.1. Fabricação do dispositivo

4.1.1. Tratamento do papel com cera

Como abordado na seção 2.3, o papel sulfite possui uma estrutura mais compacta e menos porosa se comparado a papéis cromatográficos, contudo, esse material ainda possui exposição de grupos hidroxila e em contato com moléculas de água podem ocorrer modificações na maneira como as fibras de celulose interagem entre si, podendo ocasionar perda de desempenho durante as medidas realizadas em meio aquoso. Diante esse fato, de modo a evitar qualquer tipo de complicação, inicialmente, de modo a garantir a integridade do dispositivo ao trabalhar com soluções aquosas, fez-se necessária a deposição de uma camada de cera sobre a superfície de um papel sulfite A4, Gimba, SP. Neste processo, um padrão de cera (Xerox ColorQube ink black 108R00940), cujo layout fora determinado a partir do *software* Power Point utilizando padrão retangular (190 x 260 mm) com coloração padrão RGB (0,0,0), foi impresso sobre o papel com auxílio de uma impressora Xerox ColorQube 8570. O papel com a cera impressa foi então submetido a um tratamento térmico em uma chapa, Tecnal, a 120 °C por um período de aproximadamente 120 segundos. Essa etapa é necessária para garantir que a cera permeie entre as fibras de celulose que compõem o papel. A coloração preta, além de neutra, auxilia na visualização de possíveis falhas de impressão e avaliação da qualidade do tratamento térmico. Um esquema representando o processo de tratamento com cera pode ser visto na Figura 15. O material preparado foi armazenado em envelope plástico em condições de temperatura ambiente.

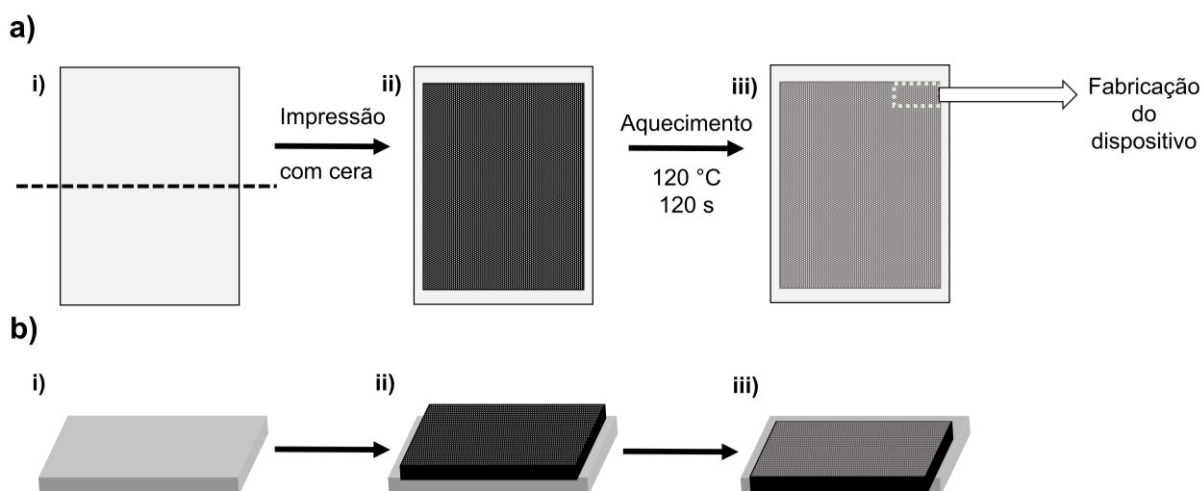


Figura 15. a) Esquema representando o processo de impressão com cera. b) Visão transversal do processo de impressão com cera (corte realizado na região traceja em (a-i)).

4.1.2. Eletrodo de trabalho

A partir do papel tratado com cera deu-se a confecção do eletrodo de trabalho (WE). Para tal, camadas de grafite foram depositadas sobre a sua superfície, através do método *pencil-drawing*, utilizando um lápis 4B General's Pencil Company, NJ, Estados Unidos. O processo de deposição ocorreu por um período de 1 minuto. Para garantir maior reprodutibilidade para os dispositivos fabricados, a resistência elétrica da superfície condutora tomada a uma distância de 2 mm entre os terminais elétricos foi adotada como parâmetro de controle. Neste trabalho, todos os dispositivos apresentaram um valor abaixo de $100\ \Omega$ nas condições descritas. Após a deposição, um jato de gás nitrogênio foi utilizado para remover partículas restantes da superfície do papel.

A partir da região delimitada de grafite, uma tinta prata, SPI Supplies, PA, Estados Unidos, foi utilizada para preparar uma trilha condutora de modo a definir um contato elétrico. A secagem da tinta foi dada com o auxílio de um soprador térmico HL 1800-E. Por fim, a área correspondente ao eletrodo de trabalho foi delimitada utilizando uma fita adesiva 3M com um furo de 2 mm realizado com auxílio de um perfurador circular, Kolplast. Um esquema contendo as etapas de preparação do

eletrodo de trabalho pode ser encontrada na Figura 16a. Uma fotografia do eletrodo de trabalho pode ser vista na Figura 16b.

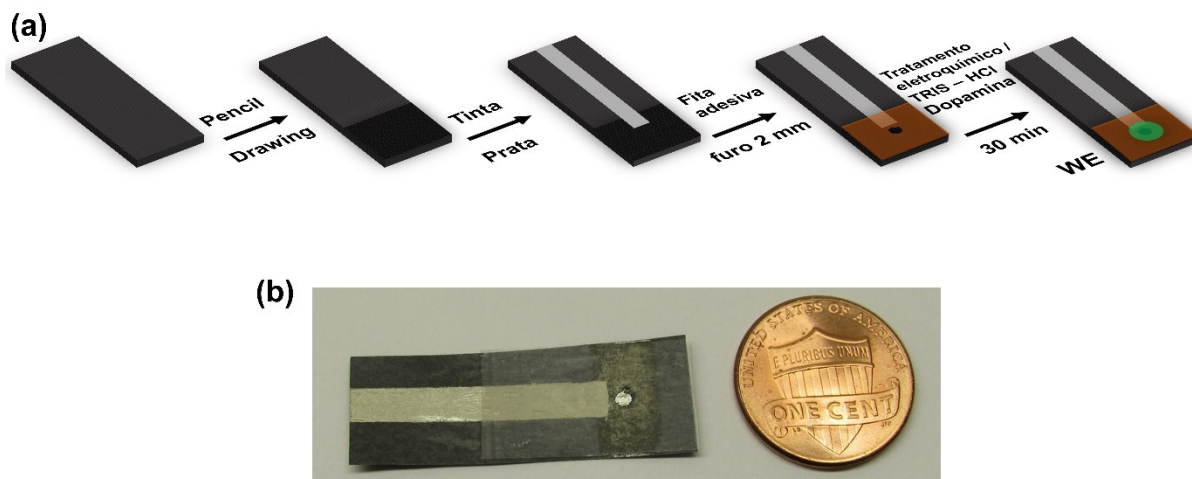


Figura 16. a) Esquema de preparação do eletrodo de trabalho. b) Fotografia do eletrodo de trabalho confeccionado.

4.1.3. Eletrodo de referência e Contra eletrodo

O eletrodo de referência (RE) e o contra eletrodo (CE) foram confeccionados utilizando um mesmo pedaço da folha de papel tratada com cera. Em uma das faces, grafite foi depositado pelo método de *pencil-drawing* para definir a região do contra eletrodo, assim como no processo descrito anteriormente para o eletrodo de trabalho (seção 4.1.2). No seu verso, uma tinta de prata foi depositada em um padrão quadrado para definir a região do eletrodo de referência.

Em ambos os lados, trilhas com tinta prata foram depositadas para definir os contatos elétricos para ambos os eletrodos. Após essa etapa, uma gota de 2,5 % m/v de solução de hipoclorito de sódio (Bufalo, SP) foi depositada na região contendo o padrão quadrado de prata, por um período de 10 minutos e, então, foi enxaguada com água deionizada (18.2 MΩ.cm, Elga Veolia model Purelab Option-Q, UK). Na região central da camada de grafite depositada no lado do contra eletrodo, um furo de 2 mm de diâmetro foi feito utilizando um perfurador circular. As regiões correspondentes a RE e CE foram então delimitadas utilizando uma fita adesiva 3M contendo um furo de 4 mm. Os furos de 4 mm da fita e de 2 mm em RE/CE foram mantidos concêntricos. Um esquema do processo de fabricação para o RE/CE pode ser visualizado na Figura

17a, assim como as fotos dos lados do contra eletrodo (Figura 17b) e do eletrodo de referência (Figura 17c).

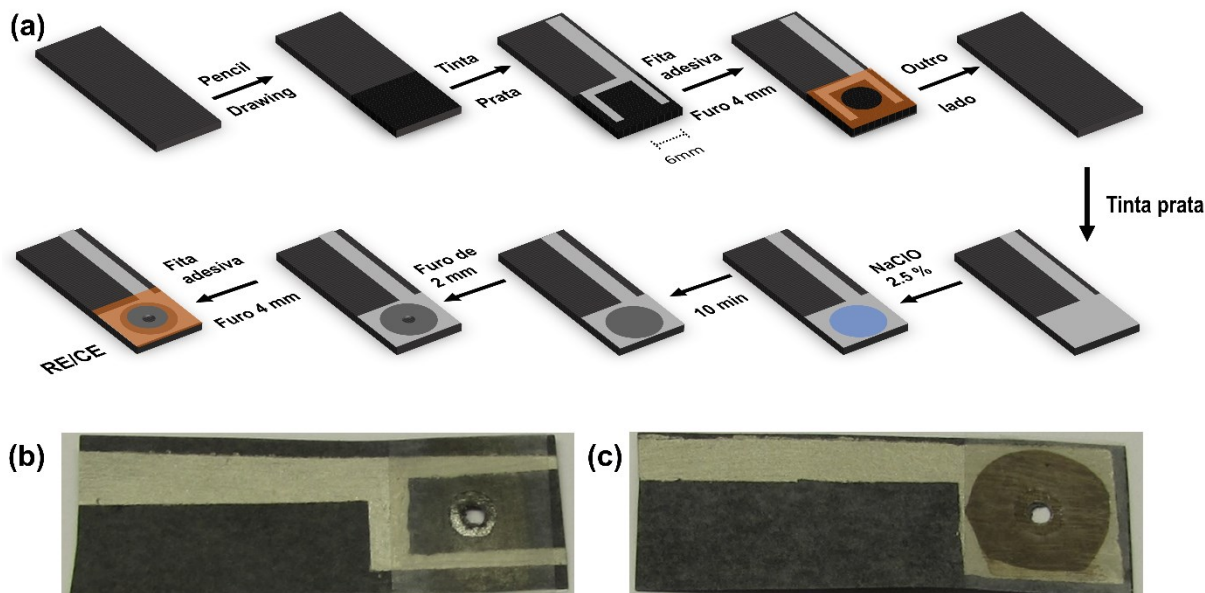


Figura 17. a) Esquema de preparação do eletrodo de referência/contra eletrodo (RE/CE). b) Fotografia do contra eletrodo. c) Fotografia do eletrodo de referência.

4.1.4. Montagem final do dispositivo

O dispositivo eletroquímico foi montado anexando o lado do eletrodo de referência de RE/CE ao eletrodo de trabalho, utilizando um pequeno pedaço de papel tratado com cera, envolto por fita 3M de dupla face e perfurado em seu centro com um perfurador de 4 mm como espaçador. A Figura 18 apresenta um esquema das seções transversais para o processo de fabricação do dispositivo (mesmas etapas mostradas nas Figuras Figura 16 e Figura 17 da seção 4.1.2 e 4.1.3), onde é destacada a influência da polidopamina no aumento de molhabilidade da superfície. A montagem esquemática do dispositivo pode ser visualizada nas Figuras Figura 18d e Figura 19a. Fotos do dispositivo integrado podem ser vistas nas Figuras Figura 18g, Figura 19b e Figura 19c.

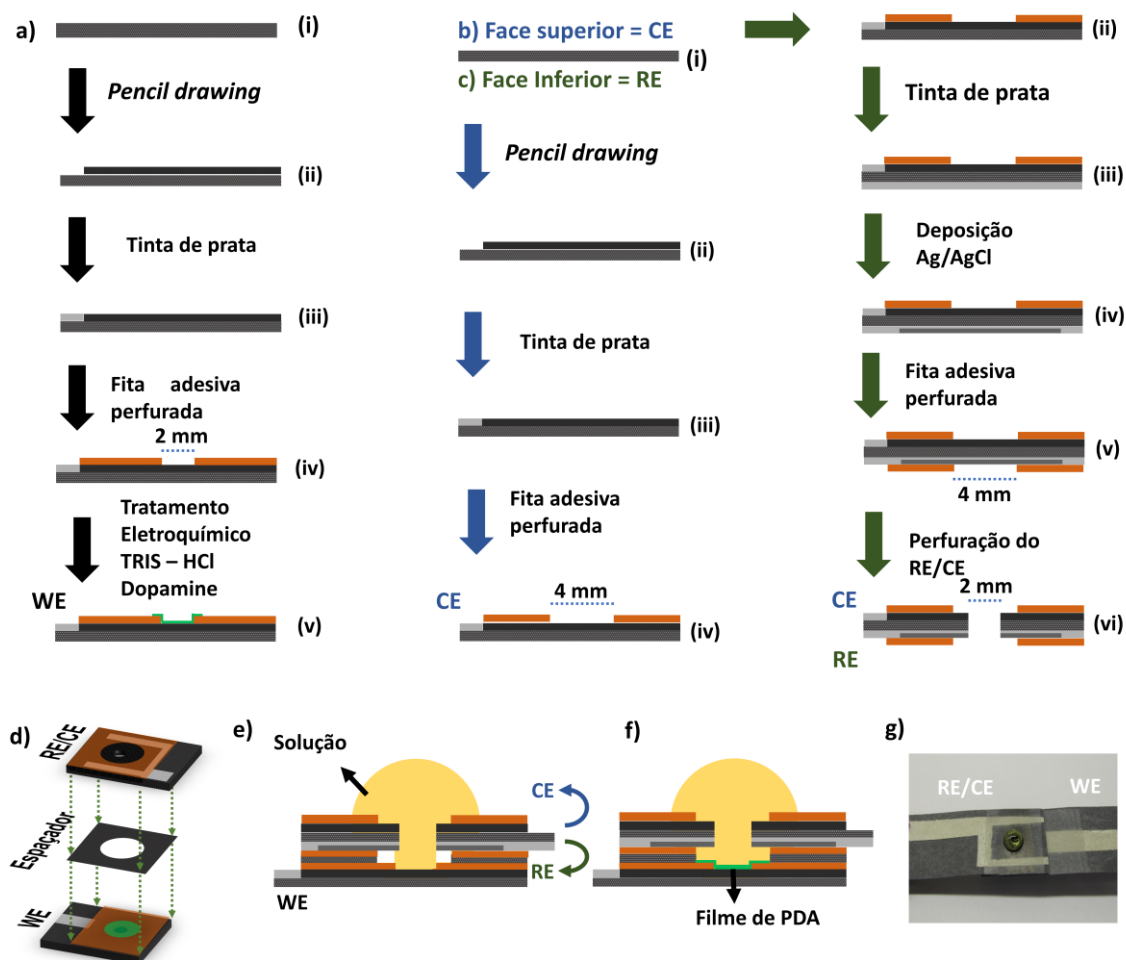


Figura 18. Seção transversal do processo de fabricação a) eletrodo de trabalho; b) contra eletrodo; c) eletrodo de referência. d) Montagem do dispositivo. e) Seção transversal do dispositivo eletroquímico integrado. f) Após o processo de deposição de PDA a molhabilidade do dispositivo aumenta. g) Fotografia do dispositivo eletroquímico integrado com solução de eletrólito de suporte.

4.2. Tratamento eletroquímico e Nanofuncionalização

4.2.1. Tratamento eletroquímico

De modo a melhorar a eficiência do processo de transferência de carga do dispositivo eletroquímico fabricado, o eletrodo de trabalho (WE) foi submetido a um tratamento eletroquímico consistindo em etapas de oxidação e redução. Tal tratamento foi previamente proposto por SANTHIAGO et al. (2017a). Neste processo, são utilizados um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de fio de platina, juntamente ao WE, imersos em solução tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

pH 7,4 (fosfato de sódio dibásico - 99 %; fosfato de sódio monobásico – 99 %, Sigma-Aldrich, SP) compondo a célula eletroquímica. O processo de oxidação ocorre com a aplicação de potencial de +1,8 V vs. Ag/AgCl por um período de 450 s. Após esse passo, ocorre a realização do processo de redução, consistindo em realizar um único escaneamento de potencial na direção catódica a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ de 0 V a -1,5 V.

A caracterização eletroquímica do eletrodo de trabalho foi realizada utilizando uma solução 5,0 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} (ferricianeto de potássio 99 %; ferrocianeto de potássio trihidratado 99 %, Sigma-Aldrich, SP) em 0,5 mol L⁻¹ de KCl (cloreto de potássio - 99 %, Sigma-Aldrich, SP).

O dispositivo após o tratamento eletroquímico recebeu o nome de EpTe – eletrodo baseado em papel e tratado eletroquimicamente.

4.2.2. Nanofuncionalização

O processo de nanofuncionalização da superfície do eletrodo de trabalho, bioinspirado em proteínas adesivas secretadas por mexilhões (Figura 19d), foi realizado a partir da utilização de hidrocloreto de dopamina (Sigma-Aldrich, SP). Uma solução de 2 mg mL⁻¹ de hidrocloreto de dopamina foi preparada em solução tampão TRIS (tris(hidroximetil)aminometano) 10 mmol L⁻¹ pH 8,6 (Trizma base - 99.9%, Sigma-Aldrich, SP). Então, 50 µL desta solução foram depositadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho por um período de 30 minutos. Após esse processo, o eletrodo foi lavado com água deionizada e cuidadosamente seco por capilaridade com auxílio de um lenço de papel.

O dispositivo eletroquímico após o processo de nanofuncionalização recebeu o nome de EpTe + PDA.

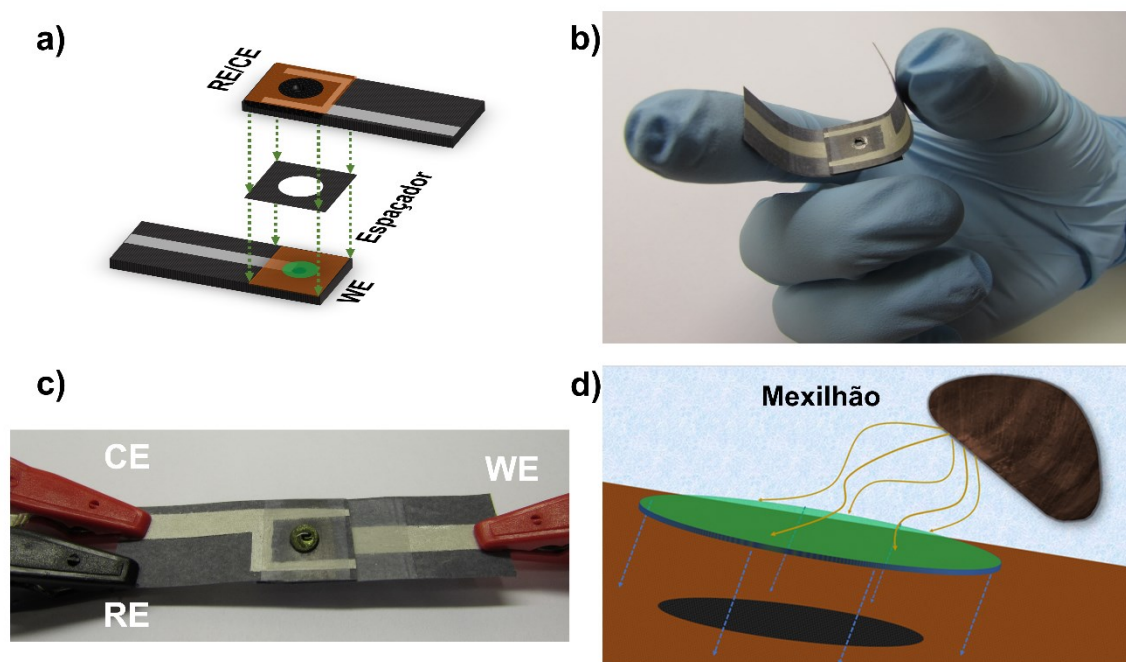


Figura 19. a) Processo de montagem do dispositivo eletroquímico utilizando um pedaço de papel tratado com cera como espaçador. Fotografias do dispositivo integrado. b) Demonstração da flexibilidade do dispositivo. c) Dispositivo em operação. d) Esquema para a nanofuncionalização com polidopamina, bioinspirada em proteínas adesivas secretadas por mexilhões.

4.3. Caracterização

Todas as análises foram realizadas em dispositivos recém-preparados. No caso das análises por microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal a laser, todos os imageamentos se deram após cada uma das etapas envolvidas no estudo, a partir de um mesmo dispositivo e a partir da mesma região da amostra, permitindo uma melhor comparação das modificações decorrentes após cada uma das etapas realizadas. Nomeadamente, as etapas são: após a deposição do grafite (BG – *Bare graphite*), após a etapa de oxidação do tratamento eletroquímico (Oxidada), EpTe e EpTe + PDA.

4.3.1. Eletroquímica

Um potenciostato PGSTAT302N AutoLab, Eco Chemie, Holanda, foi utilizado para realizar processos de cronoamperometria e voltametria cíclica. Processo cronoamperométrico foi utilizado na etapa de oxidação do tratamento eletroquímico

em meio a solução de tampão fosfato, assim como explicado na seção 4.2.1. A utilização da voltametria cíclica no passo de redução é explicada nessa mesma seção. Utilizando as mesmas condições experimentais e um escaneamento de -0,3 V a +0,5 V, foi possível eletroquimicamente confirmar a presença do filme de polidopamina sobre a superfície do eletrodo de trabalho nanofuncionalizado.

4.3.2. Ângulo de contato

Um tensiômetro, Attension THeTa L, Finlândia, foi utilizado para estudar o ângulo de contato (AC) estático das amostras antes e após a deposição do filme de polidopamina. Nesse estudo, as amostras foram fixadas sobre lâminas de vidro através da utilização de uma fita adesiva de dupla face 3M. Em seguida, uma gota de 10,7 μL de água deionizada foi depositada na superfície do eletrodo de trabalho e o ângulo de contato foi medido após 10 s com o auxílio do *software* OneAttension. Para cada uma das amostras os dados obtidos são resultado do cálculo da média do ângulo obtido entre os lados direito e esquerdo e com relação a 3 eletrodos distintos.

4.3.3. Microscopia de força atômica

Microscopia de força atômica (AFM) em modo de contato intermitente foi utilizado para obter imagens topográficas e de gradiente de capacitância, além da medida da espessura do nanofilme formado. Um microscópio Park Systems NX-10 foi utilizado com uma ponteira de silício FMR NanoWorld (frequência de ressonância nominal = 75 kHz e constante de força nominal de $2,8 \text{ N m}^{-1}$). Mapas $\partial C/\partial z$ (gradiente de capacitância) foram obtidos utilizando uma sonda de silício com revestimento de PtIr5 PPP-EFM NanoSensors (frequência de ressonância nominal = 75 kHz e constante de força nominal de $2,8 \text{ N m}^{-1}$).

Para a medida da espessura do filme formado, solução de dopamina foi depositada sobre a superfície de um substrato de vidro, mantendo as mesmas condições de deposição com relação à nanofuncionalização do WE (seção 4.2.2). Posteriormente, utilizando uma pinça de teflon, um risco foi feito na região onde ocorreu a deposição do filme, possibilitando que a sua espessura pudesse ser determinada.

4.3.4. Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando um microscópio FEI-Helios NanoLab 660 com uma voltagem de operação de 5 kV. Os estudos por MEV permitem a análise da morfologia e das alterações decorrentes na superfície do eletrodo após cada uma das etapas envolvidas no processo de fabricação.

4.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada em um equipamento Thermo Scientific com fonte $K\alpha$ micro-focada monocromatizada com uma resolução de 0,100 eV, *pass energy* de 50 eV, com um *spot size* de 300 μm e 10 varreduras. Esses estudos foram úteis para determinação dos grupos funcionais e espécies químicas presentes na superfície do dispositivo após os processos realizados.

4.3.6. Microscopia confocal

O microscópio confocal a laser de escaneamento 3D, Keyence modelo VK-X200, Osaka, Japão, foi usado para obter informações sobre a rugosidade de superfície do eletrodo de trabalho. A utilização da microscopia confocal permite a análise de uma área de superfície maior, se comparada ao AFM e sem limitação no eixo z. Os *softwares* VK Viewer e VK Analyzer foram utilizados para realizar o imageamento e as análises, respectivamente.

4.4. **Estudo de propriedades eletrocatalíticas**

Os dispositivos nanofuncionalizados tiveram suas propriedades eletrocatalíticas investigadas com relação ao processo de eletro-oxidação da espécie biológica nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH). Uma solução 5 mmol L^{-1} de NADH (Sigma-Aldrich, SP) foi preparada em meio a tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} pH 7,4.

Voltametrias cíclicas na presença e na ausência de NADH foram então, realizadas a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} entre os potenciais de -0,15 a +0,6 V. Cronoamperometria foi realizada fixando o potencial em +0,1 V por um período de 15 s. Todos os estudos foram realizados em eletrodos recém preparados.

5. Resultados e Discussão

5.1. Estudos eletroquímicos

O dispositivo eletroquímico integrado e recém preparado, feito com base em papel tratado com cera e grafite, não apresenta uma resposta eletroquímica satisfatória frente ao uso de uma sonda redox de ferricianeto/ferrocianeto, possuindo uma cinética lenta de transferência de elétrons. De modo a aumentar o desempenho eletroquímico dos eletrodos preparados (aumento de corrente e diminuição de ΔE_p), uma etapa de tratamento eletroquímico foi realizada antes do processo de nanofuncionalização, assim como reportado no trabalho de SANTHIAGO et al. (2017a). Dessa forma, uma etapa de oxidação seguida por uma etapa de redução em meio a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pH 7,4 foram realizadas. Voltamogramas cíclicos obtidos na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ antes e após o tratamento eletroquímico são apresentados na Figura 20a. A amostra anterior ao tratamento eletroquímico foi denominada como BG (*bare graphite*) e a amostra após o processo eletroquímico foi denominada como EpTe (eletrodo baseado em papel e tratado eletroquimicamente). O voltamograma para BG mostra uma grande separação de potenciais pico ($\Delta E_p = 140 \text{ mV}$) para o par redox sugerindo uma cinética lenta para a transferência de elétrons. Após o tratamento eletroquímico, há uma melhoria significativa nesse processo de transferência de elétrons, com uma diminuição do valor de ΔE_p (80 mV), demonstrando um aumento na cinética de transferência de carga. Além disso, é importante notar o aumento da corrente de pico para EpTe, relacionado tanto a melhoria cinética observada quanto ao aumento de rugosidade de superfície como será demonstrado por mapeamentos de microscopia eletrônica de varredura (5.4) e microscopia confocal a laser (5.5). Como descrito na literatura, o processo de *pencil-drawing* deixa nanodetritos (LIN et al., 2014) e placas ou partículas de carbono fracamente aderidas na superfície do eletrodo. O processo de oxidação pode então, contribuir para a remoção desses materiais fracamente aderidos (SANTHIAGO et al., 2017b). Por exemplo, durante a eletrólise da água, bolhas de gás oxigênio são formadas e ajudam a expelir partículas fracamente adsorvidas da superfície do eletrodo.

Para o processo de nanofuncionalização, o eletrodo de trabalho foi recoberto com solução 2 mg mL^{-1} de hidrocloreto de dopamina em tampão TRIS pH 8,6 por um período de 30 minutos. Nessas condições, a dopamina sofre um processo de auto-oxidação para formar filmes de polidopamina autoaderentes, com uma espessura em torno de $6 \pm 2 \text{ nm}$ (seção 5.6). Após o processo de nanofuncionalização, os eletrodos são montados em configuração de sanduíche como apresentado na Figura 19a e necessitam de apenas $50 - 70 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de eletrólito para realização de experimentos. Nos experimentos apresentados, um volume em torno de $70 \text{ }\mu\text{L}$ foi utilizado.

A Figura 20b apresenta voltamogramas cíclicos obtidos para dispositivos tratados eletroquimicamente antes e após o processo de nanofuncionalização (EpTe e EpTe + PDA respectivamente). Esses voltamogramas foram obtidos em meio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ em pH 7,4. Como pode ser verificado, dois picos redox podem ser observados no voltamograma cíclico após o processo de nanofuncionalização, indicando a presença de um filme eletroativo. Baseado nos resíduos catecol presentes no nanofilme de PDA, é possível atribuir o par redox observado, picos (i) e (ii), ao par catecol/quinona. Caracterizações químicas que confirmam a presença de grupos carbonila e derivados de nitrogênio vão ser demonstrados mais adiante (seção 5.2).

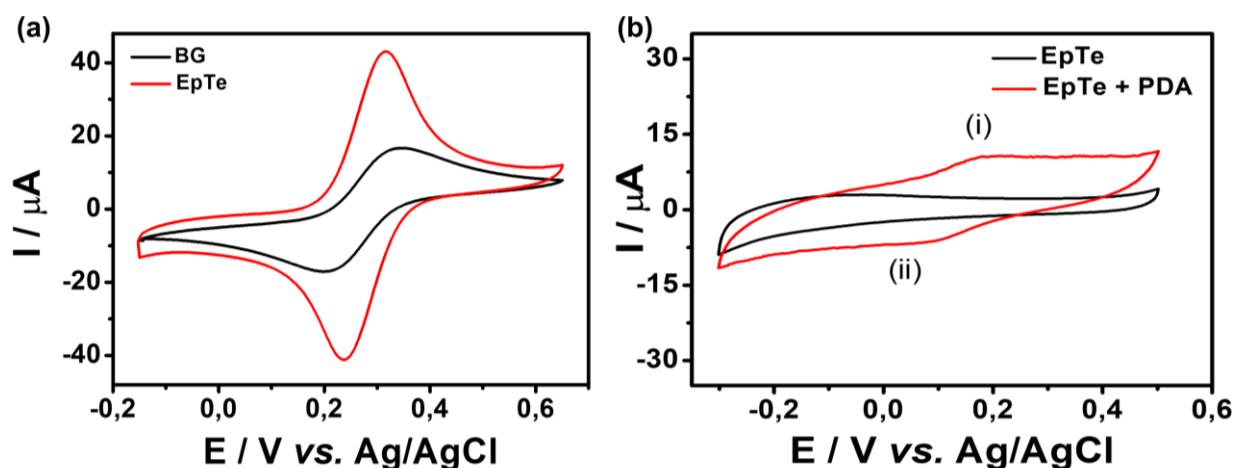


Figura 20. a) Voltamogramas cíclicos para amostras BG (preto) e EpTe (vermelho) utilizando solução $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl a um velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} . b) Voltamogramas cíclicos em meio a solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ pH 7,4 a uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} para dispositivos EpTe e EpTe + PDA. (i) processo anódico; (ii) processo catódico.

Para investigar os efeitos do processo de nanofuncionalização na cinética de transferência de elétrons, voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura ($10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) foram realizadas na presença de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, utilizando dispositivos EpTe e EpTe + PDA, como mostrado nas Figura 21a e Figura 21c, respectivamente. Voltamogramas cíclicos bem definidos foram observados para todas as velocidades de varredura. Em adição, deslocamentos graduais nos potenciais de pico também podem ser observados, indicando um processo quasi-reversível. As correntes de pico para os processos redox (anódico e catódico) de ambos os dispositivos são diretamente proporcionais a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), indicando que o transporte de massa é controlado por difusão (Figura 21b e Figura 21d)(BARD; FAULKNER, 2000; DAMASCENO et al., 2019), excluindo um processo eletroquímico controlado por adsorção.

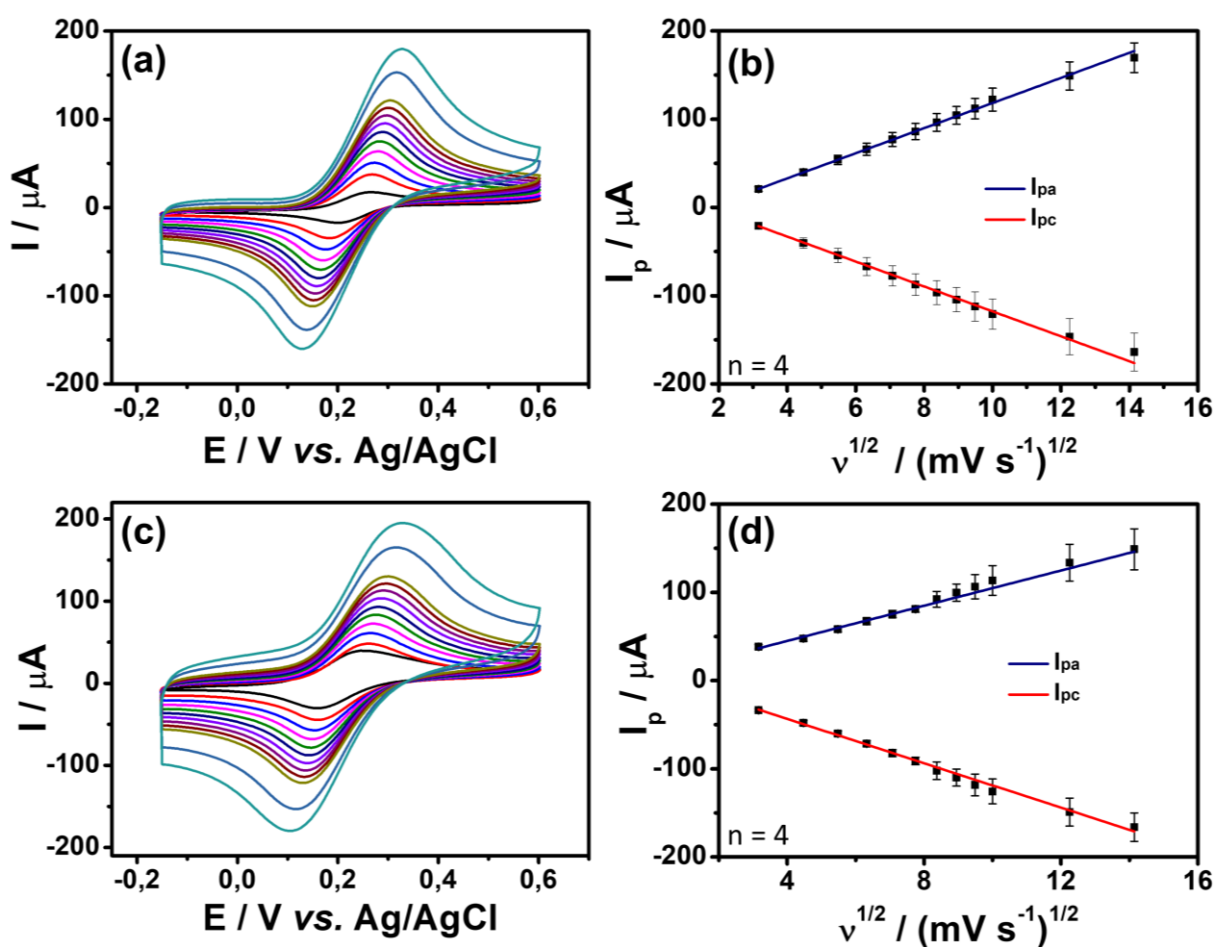


Figura 21. a) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivo EpTe em diferentes velocidades de varredura ($10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) na presença de $5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. b) Gráfico de corrente de pico (I_p) $\times v^{1/2}$. c) Voltametrias cíclicas obtidas para dispositivo EpTe + PDA em diferentes velocidades de varredura ($10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) na presença de $5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. d) Gráfico de corrente de pico (I_p) $\times v^{1/2}$.

Através da medida da separação de potenciais de pico (ΔE_p) para os voltamogramas das Figura 21a e 21c, foi possível obter as constantes heterogêneas de transferência de elétrons (k_s) para EpTe e EpTe + PDA, utilizando o método de Nicholson (NICHOLSON, 1965). Os valores de (ΔE_p) foram utilizados para encontrar seus correspondes parâmetros ψ utilizando a curva trabalho apresentada na Figura 22a. A partir da Equação 1 foi possível então, construir um gráfico de $\psi \times v^{-1/2}$ (Figura 22b) e, por conseguinte, determinar a constante heterogênea de transferência de elétrons.

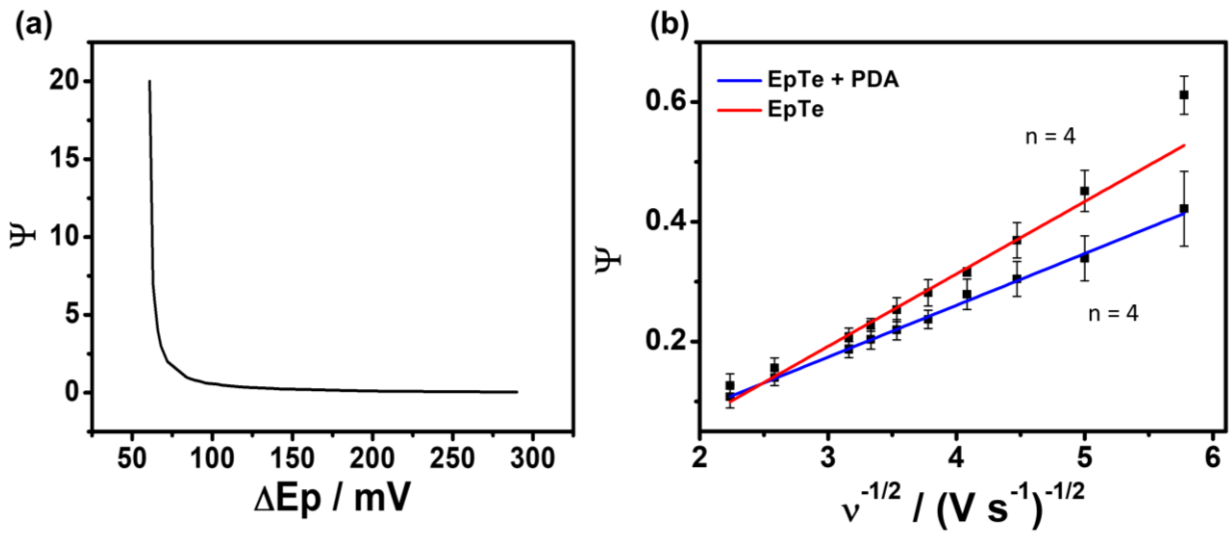


Figura 22. a) Curva trabalho - método de Nicholson (NICHOLSON, 1965). b) Gráfico de $\psi \times v^{-1/2}$ para EpTe (em vermelho) e EpTe + PDA (em azul).

$$\psi = \frac{\sqrt{\frac{D_0}{D_r}}^{-\alpha}}{\sqrt{\frac{nFD_0}{RT}v}} k_s$$

Equação 1

Onde,

D_0 ($= 7,70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão da espécie oxidada (BAUR, 2007)

D_r ($= 6,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão da espécie reduzida (BAUR, 2007)

n ($=1$) o número de elétrons

F ($=96485 \text{ C mol}^{-1}$) é a constante de Faraday

R ($= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) é a constante dos gases ideais

T ($=298 \text{ K}$) é a temperatura

ν é a velocidade de varredura

α ($\approx 0,5$) é o coeficiente de transferência

k_s é a constante heterogênea de transferência de elétrons

Aqui, o valor obtido para o k_s de EpTe foi de $3,5 (\pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ enquanto para EpTe + PDA foi de $2,5 (\pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, assim, em ambos os casos os processos podem ser classificados como quasi-reversíveis ($0.3 > k_s > 2 \times 10^{-5}$) (NOEL; VASU, 1990). Ambos os valores de k_s estão entre os melhores reportados na literatura para dispositivos baseados em papel, além disso, valores de ΔE_p também se encontram entre os melhores para dispositivos revestidos com polidopamina, sugerindo um rápido processo de transferência de elétrons, demonstrando que o filme de polidopamina minimamente impacta o processo eletroquímico ocorrendo na interface do eletrodo. De fato, o método de polimerização pela rota química leva a formação de um filme heterogêneo possuindo *gaps* ou *pinholes* (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013) em sua estrutura, fazendo com que em regiões mais finas ocorra a transferência de elétrons entre a sonda redox e o eletrodo. Em trabalhos anteriores já reportados pelo grupo de pesquisa, foi demonstrado que em curtos tempos de formação do filme de PDA através da rota química a espessura é compatível com a encontrada aqui (6 nm, como será demonstrado na seção 5.6) (DAMASCENO et al., 2019). Como descrito, o aumento da espessura do filme leva a uma diminuição da área ativa do eletrodo (ALMEIDA; CORREIA; VIANA, 2018). Contudo, devido à característica heterogênea de formação do filme funcionalizante, mesmo após 24 h do processo de polimerização foi verificado que a superfície eletroativa não foi totalmente bloqueada, demonstrando, como citado anteriormente, que a sonda redox ainda é capaz de trocar elétrons com o eletrodo em regiões mais finas do nanofilme (DAMASCENO et al., 2019). Sendo assim, é possível verificar que as condições de polimerização utilizadas aqui, em relação ao tempo e a baixa espessura do filme formado, permitem a introdução de novas funcionalidades ao eletrodo sem impactar significativamente o processo de troca de elétrons com a sonda redox. A Tabela 1 traz uma comparação de valores de k_s e ΔE_p com alguns trabalhos da literatura.

Tabela 1. Comparação de valores de constante heterogênea de transferência de elétrons e separação de potencial de pico com trabalhos da literatura.

Entrada	ΔE_p / mV** (velocidade de varredura mV / s⁻¹)	k_s / cm s⁻¹
A (METERS et al., 2013)	-	$7,26 \times 10^{-4}$
B (DAS et al., 2016)***	~700(10)	-
C (TAO et al., 2016)***	-	$1,72 \times 10^{-3}$
D (FOSTER; METTERS; BANKS, 2013)***	320(100)	-
E (SANTHIAIGO et al., 2017b)***	153(300)	$5,1 \times 10^{-3}$
F (DOSSI et al., 2014)***	200(50)	-
G (BOONKAEW et al., 2019)***	540(100)	-
H(KUMAR et al., 2017)****	~211(50)	-
I(LIU et al., 2019)****	~118(50)	-
J(ALMEIDA; CORREIA; VIANA, 2018)****	~230(25)	-
K(ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013)*****	~170	-
L(STÖCKLE et al., 2014)*****	~350(20)	-
M(MARCHESI D'ALVISE et al., 2020a)*****	~94	-
Este trabalho*		
EpTe	92(10), 103(20), 127(50), 161(100)	$3,5 \times 10^{-3}$
EpTe + PDA	110(10), 127(20), 159(50), 192(100)	$2,5 \times 10^{-3}$

* Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 0,5 mol L⁻¹ de KCl contendo 5 mmol L⁻¹ [Fe(CN)₆]^{3-/4-}.

** Valores de ΔE_p obtidos utilizando [Fe(CN)₆]^{3-/4-} como sonda redox.

*** Dispositivos baseados em papel.

**** Eletrodos baseados em carbono revestidos com PDA.

***** PDA em um substrato de ouro (eletrodo)

5.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

Para um conhecimento mais aprofundado com relação às modificações químicas promovidas pelas etapas envolvidas ao longo do processo de fabricação do dispositivo, análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas na superfície do eletrodo de trabalho. Na Tabela 2, temos os valores percentuais para a composição da superfície do dispositivo obtidos a partir do espectro exploratório. A partir desses dados, é possível verificar que a superfície apresentou um aumento na proporção de oxigênio após a etapa de oxidação, decorrente da formação de grupos oxigenados durante essa etapa. Tal proporção diminui após a etapa de redução (EpTe). Essas observações serão melhores visualizadas posteriormente, durante a discussão dos espectros de alta resolução de C 1s. Outro ponto importante a ser salientado é com relação a presença de átomos de nitrogênio. Sua concentração é desprezível nas etapas iniciais do processo, contudo, após a nanofuncionalização sua abundância aumenta consideravelmente. Esse fato é condizente com a deposição do filme de polidopamina, que apresenta este átomo em sua estrutura. Outra observação que pode ser feita se relaciona a presença de átomos de silício desde o início das etapas de preparação do dispositivo. Sua presença evidencia seu emprego como componente de argila inorgânica presente na formulação do grafite do lápis. Resultados que demonstram a presença de tal elemento no grafite do lápis empregado para fabricação dos eletrodos, serão apresentados mais adiante (seção 5.4). Alumínio e magnésio também já foram descritos na composição de grafite de lápis (LIN et al., 2014).

Tabela 2. Composição da superfície do eletrodo de trabalho após cada etapa envolvida no processo de fabricação. n = 3.

Elemento	BG %	Oxidada %	EpTe %	EpTe + PDA %
C	87,9 ($\pm 0,2$)	61,9($\pm 0,4$)	67,3($\pm 2,3$)	65,4($\pm 1,5$)
O	7,3($\pm 0,2$)	25,6($\pm 0,7$)	20,5($\pm 0,6$)	21,8($\pm 0,8$)
Si	4,1($\pm 0,3$)	10,0($\pm 1,5$)	11,2($\pm 1,7$)	9,5($\pm 1,8$)
N	-	-	-	2,9($\pm 0,4$)

As Figura 23a – d apresentam espectros de alta resolução de XPS na região de C 1s para amostras BG, Oxidada, EpTe e EpTe + PDA, respectivamente. Para a amostra BG (Figura 23a), é possível perceber uma grande quantidade de carbono com hibridização sp² (284,3 eV), o que era esperado, uma vez que na estrutura grafítica os átomos de carbono são arranjados com essa hibridização, formando ligações π responsáveis pela sua condutividade elétrica. Após o processo de oxidação (Figura 23b) ocorre um aumento na proporção de grupos oxigenados, C-O e C=O (286,3 e 288,3 eV, respectivamente). A existência de uma abundância relativa de cerca de 25 % de carbono com hibridização sp³, como verificado na Figura 23e (para BG), pode ser justificada pela presença de aglutinantes orgânicos, bem como estruturas defectivas de carbono (SANTHIAGO et al., 2017b). Após a redução eletroquímica (EpTe - Figura 23c) picos em 284,5, 285,0, 286,6 e 288,0 eV podem ser atribuídos a C sp², C sp³, C-O e C=O respectivamente (NAVRATIL et al., 2016; ZHENG et al., 2016; SANTHIAGO et al., 2017b; WESTER et al., 2017). Na Figura 23e (para EpTe) é possível então, verificar um aumento na proporção de C sp², responsável pela condutividade elétrica do dispositivo. Esse fato está diretamente relacionado a melhor resposta eletroquímica observada após o tratamento realizado, como demonstrado na Figura 20a. Após a deposição de PDA na superfície do eletrodo de trabalho (EpTe + PDA), é possível verificar um grande aumento na proporção de C-O/C-N, como pode ser observado nas Figura 23d e 23e. O grande aumento na abundância relativa observada para esses grupos funcionais prova a deposição do filme de polidopamina na superfície do eletrodo, uma vez que seu monômero possui grupos catecol (C-O-H) e amina (C-NH). Os picos relacionados às energias de ligação correspondem a valores previamente reportados na literatura para polidopamina, nomeadamente 284,9 eV (CH_x/C-NH₂), 286,0 eV (C-O/C-N) e 288,0 eV (C=O) (CLARK et al., 1990; LIEBSCHER et al., 2013; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013).

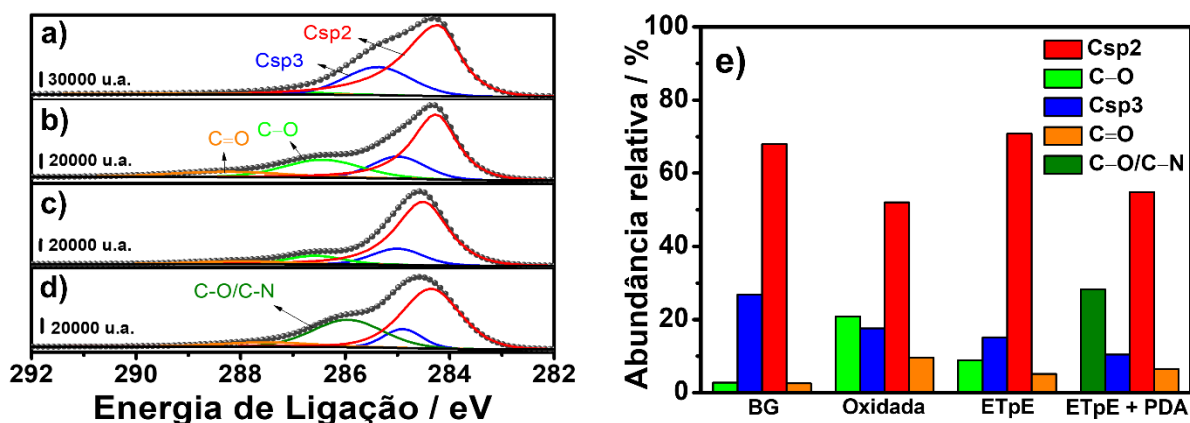


Figura 23. Espectros de XPS de alta resolução de C1s das amostras a) BG; b) Oxidada; c) EpTe; d) EpTe + PDA. e) Abundância química relativa de diferentes espécies de carbono na superfície a cada etapa de fabricação.

Analisando o espectro de alta resolução de N 1s após a nanofuncionalização, Figura 24a, é possível observar a formação de ligações =N-R, outra consequência da presença do nanofilme de PDA e que não é evidenciada em seu monômero. Um esquema representando os primeiros passos de reação que levam a formação da polidopamina é representado na Figura 24b. Durante a formação de PDA, espécies indólicas intermediárias como 5,6-dihidroxi-indol e seus tautômeros são formados e eles têm sido considerados por estarem presentes na estrutura final de polidopamina (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013; LIU; AI; LU, 2014). Além disso, nitrogênio oriundo de grupos amino protonados como -NH_2^+ (YANG et al., 2018) e -R-NH_3^+ também já foram observados para a estrutura de PDA. Este último foi reportado por ter uma energia de ligação ao redor de 401,6 eV (HONG et al., 2018; SALOMÄKI et al., 2019), similar a grupos -R-NH_2 na estrutura da polidopamina (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). Dessa forma, picos em 398,6 eV, 399,6 eV e 401,5 eV foram atribuídos a =N-R, R-NH-R e R-NH₂/R-N⁺ respectivamente. Estes valores estão em concordância com os previamente descritos para PDA (CLARK et al., 1990; ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013).

De acordo com o espectro de alta resolução de N 1s, foi realizada uma estimativa para a composição do filme de polidopamina formado. Amina primária é relacionada a dopamina e intermediários não ciclizados, amina secundária se relaciona a presença de intermediários ciclizados do processo de autooxidação e amina terciária a espécies tautoméricas de 5,6-dihidroxi-indol (Figura 24b) e 5,6-indolquinona (ZANGMEISTER; MORRIS; TARLOV, 2013). Aqui, foram encontradas proporções de:

59,7 %, 27,4 % e 12,9 % para R-NH-R, R-NH₂/R-N⁺ e =N-R, respectivamente. Esse resultado é coerente com a ocorrência do processo de polimerização, levando a uma maior proporção de espécies ciclizadas intermediárias da autooxidação de dopamina. De fato, como descrito na literatura, estruturas moleculares em qualquer etapa do mecanismo de autooxidação podem compor o filme de polidopamina (LIEBSCHER et al., 2013; LEE et al., 2019).

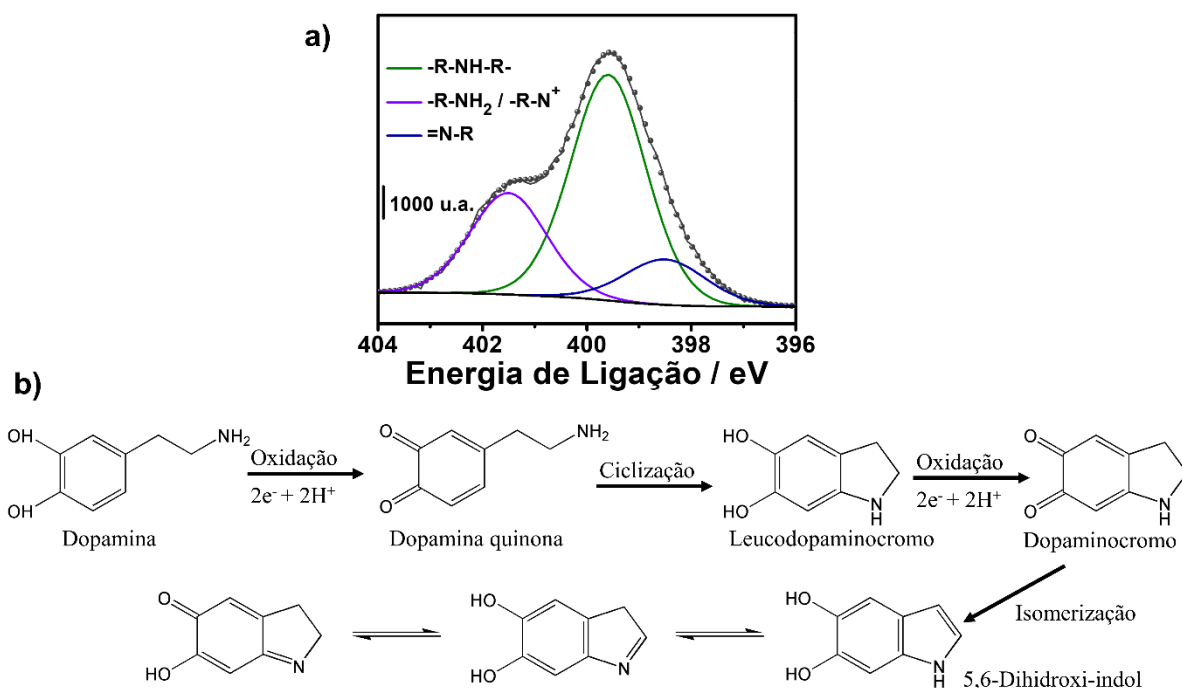


Figura 24. a) Espectro de XPS de alta resolução de N1s para a amostra EpTe + PDA. b) Representação química da espécie intermediária 5,6-dihidroxiindol e seus tautômeros.

5.3. Ângulo de contato

Ângulo de contato estático (AC_{est}) de amostras EpTe e EpTe + PDA são mostradas nas Figura 25a e Figura 25b respectivamente, revelando as diferenças ocasionadas na molhabilidade da superfície do eletrodo de trabalho após o processo de nanofuncionalização. Tais diferenças estão diretamente relacionadas à deposição do nanofilme de PDA sobre a superfície do eletrodo, que, como visto na seção anterior através das análises por XPS (seção 5.2), introduzem grupos funcionais que alteram a molhabilidade de superfície. As medidas realizadas em EpTe revelaram um valor médio de 72°, que diminuiu a 48° após a nanofuncionalização (diminuição de 33 %).

Inicialmente, pode ser observado que a superfície eletroquimicamente tratada é hidrofílica ($AC < 90^\circ$) devido a presença de funcionalidades ricas em oxigênio e fatores envolvendo a rugosidade, como microfissuras na superfície de carbono. Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter são geralmente adotados para descrever a molhabilidade de superfícies rugosas. No primeiro modelo o líquido segue a rugosidade de superfície enquanto que, para o segundo, o líquido se deposita sobre protusões da superfície, sendo que bolhas de ar são confinadas abaixo da gota depositada (DENG et al., 2020). Os dois modelos incluem parâmetros de rugosidade, onde maiores ângulos de contato são esperados para superfícies hidrofóbicas mediante ao aumento de rugosidade. De fato, já foi reportado na literatura (SANTHIAGO et al., 2017b) que após o processo de oxidação do tratamento eletroquímico ocorre uma diminuição do ângulo de contato devido a formação de microfissuras e introdução de grupos oxigenados na superfície, levando a um valor de 74° . Após a etapa de redução, grupos oxigenados foram em parte reduzidos, contudo, o ângulo de contato se manteve praticamente estável, 77° . Dessa forma, foi descrito que as microfissuras formadas (mantidas após a redução eletroquímica) estariam atuando como microcanais promovendo um melhor espalhamento da gota de água depositada (SANTHIAGO et al., 2017b). Após a deposição do nanofilme de polidopamina, a introdução de grupos C-O/C-N e C=O que contribuem para aumentar a molhabilidade (KIM et al., 2011) da superfície do eletrodo foi verificada. A introdução de tais grupos se relaciona diretamente com a diminuição no valor de ângulo de contato observado (HASIMOTO et al., 2021).

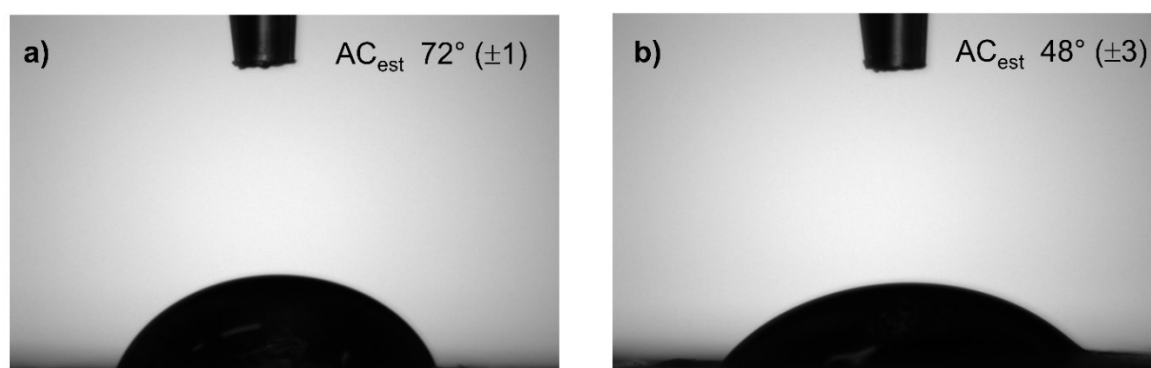


Figura 25. Ângulo de contato estático de a) EpTe; b) EpTe + PDA.

Tendo discutido o aumento da molhabilidade de superfície, é possível brevemente retomar a Figura 18 onde é destacada a influência da polidopamina na

molhabilidade do dispositivo. Como é possível observar nas Figura 18e e Figura 18f, o filme de PDA ajuda a aumentar a molhabilidade do dispositivo. Durante o processo de deposição, parte do nanofilme é formado fora da região delimitada para o eletrodo de trabalho, ou seja, o nanofilme é formado na região isolante, como ilustrado na Figura 18a(v). Isso faz com que toda a área em contato com a polidopamina seja hidrofílica e uma hipótese que pode ser formulada é que o potencial de circuito aberto pode se estabilizar mais rapidamente, uma vez que a polidopamina ajuda a molhar a região entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, como mostrado nas Figura 18e e Figura 18f.

5.4. Microscopia eletrônica de varredura

Para investigar as modificações físicas decorridas na superfície do dispositivo durante cada uma das etapas envolvidas no processo de fabricação, foram realizadas análises a partir de diferentes técnicas. A Figura 26 mostra imagens de MEV obtidas a partir da mesma região de um mesmo dispositivo após cada uma das etapas realizadas. Nomeadamente: BG, oxidada, EpTe e EpTe + PDA. Essas condições são verdadeiras também para os estudos de microscopia confocal (seção 5.5) e microscopia de força atômica (seção 5.6).

Para todas as análises de MEV, é possível verificar a presença de placas de grafite sobrepostas, indicada pela seta vermelha na Figura 26a. Não foi observado o desprendimento de placas maiores, indicando uma boa adesão do filme condutor de carbono sobre o substrato baseado em celulose. Nessa mesma figura, são indicados pela seta verde, riscos característicos do processo de *pencil-drawing*. Após o processo de oxidação, é possível perceber que ocorre a formação de microfissuras na superfície (seta amarela na Figura 26b), que estão diretamente relacionadas a liberação de bolhas de gás oxigênio a partir das camadas de grafite da região da interface durante essa etapa (SANTHIAGO et al., 2017b). Tais características são mantidas após a realização do processo de redução (Figura 26c). Após o processo de nanofuncionalização (Figura 26d), é possível conferir um aumento da largura da microfissura. A natureza hidrofílica do nanofilme, observada por análises de ângulo de contato (seção 5.3), pode atuar facilitando o acesso de moléculas de água a

regiões mais internas da microfissura e, conseqüentemente, ocasionando sua expansão (HASIMOTO et al., 2021).

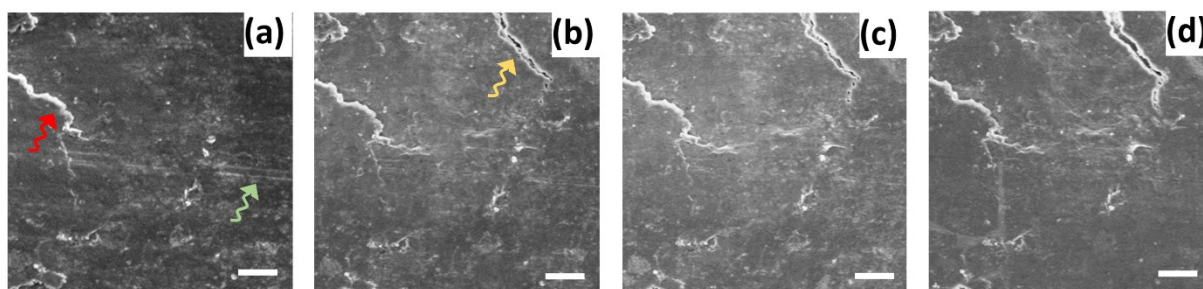


Figura 26. Imagens de MEV para as amostras a) BG; b) Oxidada; c) EpTe; d) EpTe + PDA. As barras de escala têm 5 µm. Seta vermelha indicam áreas com placas de grafite sobrepostas enquanto que a seta verde indica riscos característicos do processo de *pencil-drawing*. A seta amarela indica a região de formação de microfissura após a etapa de oxidação do tratamento eletroquímico.

Diante da observação de quantidades expressivas de silício durante análises por XPS (seção 5.2, Tabela 2), foram conduzidas análises de microscopia eletrônica de varredura em conjunto a mapeamentos de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) de modo a elucidar a origem da presença de tal elemento na superfície do dispositivo eletroquímico fabricado. Para tal, foram analisadas amostras do papel utilizado para fabricação do dispositivo, papel tratado com cera e a ponta do grafite do lápis empregado. Nas Figura 27a e Figura 27c é possível verificar imagens obtidas a partir de detector de elétrons retroespalhados das amostras de papel sulfite e papel sulfite recoberto com cera, respectivamente. A partir dessas imagens é possível claramente verificar a estrutura de fibras de celulose que compõem o material em meio a presença de aglomerados de partículas relacionadas a aditivos da formulação do papel. De modo a ganhar maiores informações com relação a esses aditivos, foram obtidos espectros de EDS. Inicialmente, para o papel sulfite, uma análise realizada para a área demonstrada na Figura 27a, revelou uma presença de 55,8 % de carbono, 40,0 % de oxigênio e 2,9 % de cálcio, como apresentado na Tabela 3. A grande presença de carbono e oxigênio é coerente com o esperado, uma vez que estão presentes na composição da celulose, componente majoritário do papel. A presença de cálcio por sua vez se relaciona a presença de aditivos da formulação do papel. De modo a garantir maiores informações com relação a esses aditivos, foram obtidos espectros pontuais em uma região de aglomerados de partículas como representado nas Figura 27b e Figura 27d, referentes a regiões das imagens de papel sulfite e papel

sulfite com cera, respectivamente. A partir dessas análises, desconsiderando a presença de oxigênio e carbono, foram observadas proporções de cálcio de até 96,8 %. A presença de cálcio na composição de papel sulfite revela o emprego de substâncias como carbonato de cálcio (VICENTE et al., 2017), utilizada como preenchimento e revestimento, na fabricação do papel. Vale a pena destacar que a presença de tais substâncias não devem impactar o funcionamento do dispositivo eletroquímico, uma vez que, como demonstrado em experimentos de XPS, seção 5.2, após a deposição da camada de grafite sobre o papel tratado com cera, a presença de cálcio na superfície do dispositivo é insignificante. Na Figura 27e é apresentada uma imagem da amostra de grafite do lápis utilizado para confecção dos dispositivos. A partir da área da região apresentada, foi obtido um espectro de EDS, Figura 27f. A proporção dos elementos identificados na amostra pode ser visualizada na Tabela 3. Notavelmente, a partir da amostra de ponta do lápis foi possível observar presença significativa de silício, indicando ser do grafite do lápis a proveniência de tal elemento, identificado na superfície do dispositivo através de análises por XPS.

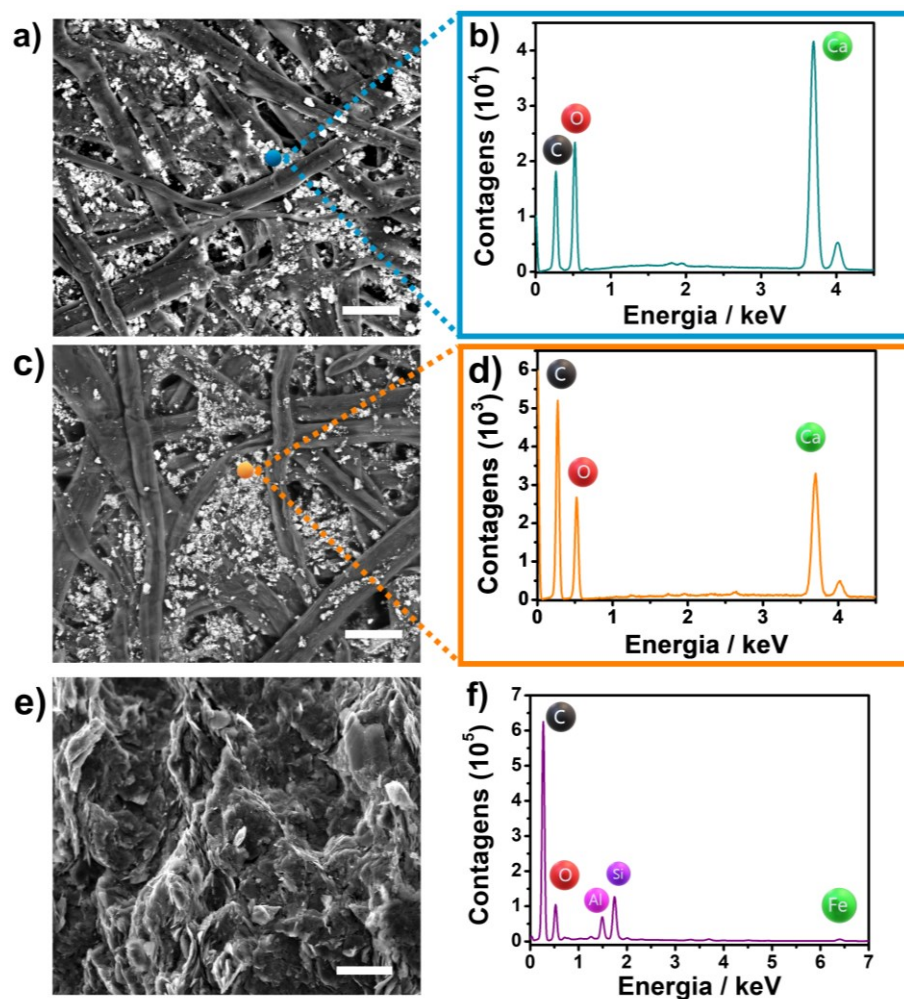


Figura 27. Imagens obtidas por MEV de a) papel sulfite, c) papel sulfite + cera e e) grafite de lápis. b e d) apresentam espectros de EDS obtidos a partir das regiões indicadas nas imagens. f) Apresenta o espectro da área apresentada em e. Barras de escala são referentes a 25 μm .

Tabela 3. Composição elementar das áreas e pontos analisados por EDS – Figura 27.

Elemento	Papel – área (%)	Grafite – área (%)	Papel – aglomerado (%)	Papel + cera – aglomerado (%)
C	55,8	81,8	x	x
O	41,0	13,5	x	x
Ca	2,9	0,1	96,7	96,8
Si	0	2,4	0	0,8

5.5. Microscopia confocal a laser

A rugosidade da superfície dos eletrodos foi medida utilizando a técnica de microscopia confocal a laser, como mostrado na Figura 28. Essa técnica permite obter mapas a partir de uma área relativamente grande dos eletrodos e levar em consideração a contribuição das microfissuras nos valores de rugosidade. Similar ao imageamento por MEV, as imagens de microscopia confocal a laser também foram obtidas a partir de um mesmo eletrodo e a partir de uma mesma região. A Tabela 4 apresenta valores de rugosidade obtidas a partir das regiões de microfissuras indicadas pelos quadrados pontilhados e tracejados na Figura 28. A Tabela 5 mostra valores médios de rugosidade para os mapas apresentados a partir de cada etapa de fabricação. As setas pretas na Figura 28 indicam características de superfícies de carbono fabricadas pelo processo de *pencil-drawing* (SANTHIAGO et al., 2017b; HASIMOTO et al., 2021) e que também foram observadas por MEV (Figura 26).

A partir da análise dos dados é possível verificar que uma grande variação no valor de rugosidade ocorre após a etapa de oxidação, com um aumento em cerca de 68 % (Tabela 5). Esse resultado se deve principalmente a formação de microfissuras na superfície do eletrodo após essa etapa (Figura 28). Como observado na Tabela 4, os aumentos mais pronunciados de rugosidade (cerca de 100 %) ocorrem nas regiões onde essas microfissuras são formadas. Outro aspecto que pode ser destacado é que as modificações ocasionadas pela etapa de oxidação são irreversíveis (formação de microfissuras), uma vez que o processo de redução atua predominantemente na química de superfície, como observado através dos resultados obtidos por XPS. Dessa forma, pode ser estabelecido que o processo de redução possui grande atuação nas modificações químicas de superfície (ocasionando a redução da proporção de grupos oxigenados C-O e C=O formados durante a etapa de oxidação e o aumento relativo de C sp² – Figura 23), enquanto que o processo de oxidação causa modificações físicas e químicas (ocasionando tanto a formação de microfissuras na superfície – Figuras 26 e 28, quanto o aumento da proporção de grupos oxigenados como C-O e C=O e diminuição na abundância relativa de C sp² – Figura 23).

Após o processo de funcionalização é possível verificar que o valor médio de rugosidade para as áreas mostradas nas Figura 28c e Figura 28d tem uma pequena

variação ($< 1\%$). Entretanto, nas regiões contendo microfissuras, a rugosidade pode aumentar em até 25 %, como apresentado na Tabela 4. As variações associadas ao processo de funcionalização estão em concordância com o que foi observado por MEV (Figura 26). Como previamente explicado esse aumento de rugosidade nas áreas selecionadas de microfissuras pode estar relacionado a natureza hidrofílica do filme de polidopamina que pode atuar facilitando o acesso de moléculas de água às regiões mais internas das microfissuras. Além disso, o grande aumento dos valores de rugosidade nas regiões de microfissuras deve ser a principal causa do leve aumento geral observado para a rugosidade após a funcionalização. É importante destacar que tais microfissuras minimamente impactam o desempenho eletroquímico dos dispositivos flexíveis como foi demonstrado na Figura 20a.

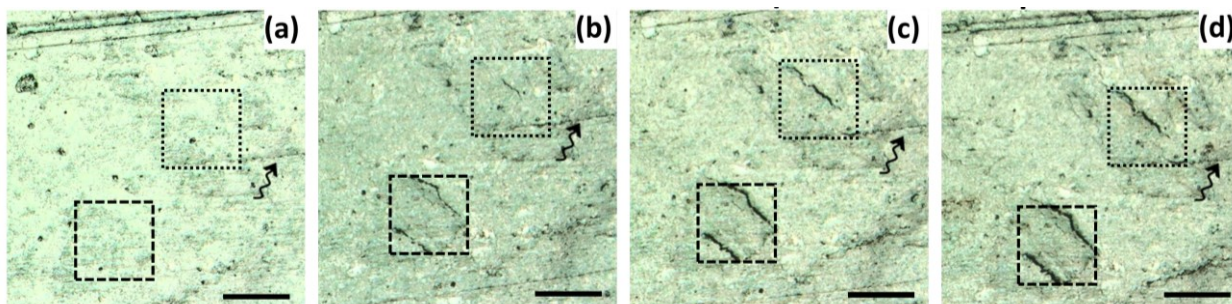


Figura 28. Imagens de microscopia confocal obtidas para o dispositivo a partir de cada uma das etapas do processo de fabricação. a) BG, b) Oxidada, c) EpTe e d) EpTe + PDA. Barras de escala equivalem a 25 μm .

Tabela 4. Rugosidade média para as regiões contendo microfissuras delimitadas na Figura 28.

	BG / μm	Oxidada / μm	EpTe / μm	EpTe + PDA / μm
Quadrado tracejado	0,4	0,8	0,9	1,0
Quadrado pontilhado	0,2	0,4	0,4	0,5

Tabela 5. Rugosidade média dos mapas apresentados na Figura 28.

Amostra	Rugosidade / μm
BG	$1,32 \pm 0,35$
Oxidada	$2,22 \pm 0,46$
EpTe	$2,37 \pm 0,61$
EpTe + PDA	$2,39 \pm 0,84$

5.6. Microscopia de força atômica

Para obter informações com resolução em nanoescala das superfícies em investigação e estimar a espessura do filme de polidopamina formado, foi utilizada microscopia de força atômica (AFM). Na Figura 29, é apresentada uma medida da espessura do filme de PDA formado sobre uma lâmina de vidro e riscada com uma pinça de teflon (STÖCKLE et al., 2014). Lâmina de vidro foi utilizada por possuir baixa rugosidade e por apresentar uma superfície rígida que permite a realização do “risco” sobre o filme de PDA sem que a lâmina seja riscada. Caso o processo fosse realizado sobre a superfície baseada em carbono, a camada condutora também seria riscada inviabilizando a determinação da espessura do filme funcionalizante. A partir do método descrito, a espessura foi tomada a partir de 3 regiões distintas desse “risco” e o valor obtido foi de 6 ± 2 nm.

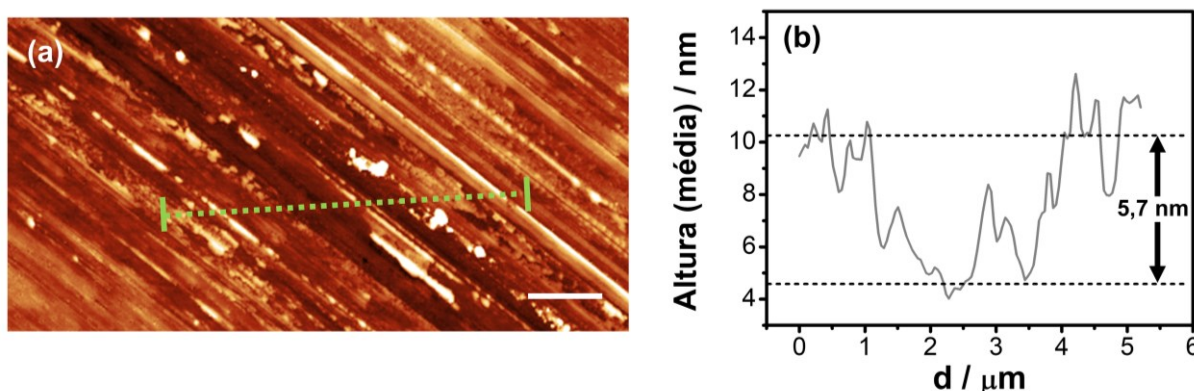


Figura 29. Espessura do filme de polidopamina formado: a) mapa topográfico de um filme de polidopamina formado utilizando condições padrão sobre superfície de lâmina de vidro. Barra de escala equivale a 1 μm . b) Medida de espessura a partir da região indicada pela linha tracejada verde no mapa topográfico (a).

A Figura 30a contém mapas topográficos obtidos após cada uma das etapas envolvidas no processo de fabricação. Como foi anteriormente citado, todos os mapas apresentados foram obtidos a partir de uma mesma região do eletrodo de trabalho. Os valores de rugosidade média para os mapas obtidos são apresentados na Tabela 6. Analisando os valores de rugosidade é possível verificar uma diminuição após o processo de oxidação (de 80,94 para 68,51 nm). Essa observação pode inicialmente parecer incoerente com o esperado, uma vez que, como analisado por MEV e microscopia confocal a laser, essa etapa introduz microfissuras na superfície e sua formação se relaciona a um aumento de rugosidade. De fato, por AFM é analisada uma área pequena do dispositivo levando a uma análise menos abrangente com relação às modificações decorrentes. Além disso, os mapeamentos realizados provavelmente não devem estar levando em consideração regiões de formação de microfissuras onde, como observado por microscopia confocal, são os locais que mais favorecem o aumento de rugosidade. Com relação ao processo de deposição do nanofilme de PDA, é difícil observar alterações significativas nos mapas topográficos após o processo de nanofuncionalização (Figura 30a(iii) e Figura 30a(iv)). A superfície de carbono eletroquimicamente tratada é rugosa e não permite uma distinção adequada da altura quando EpTe e EpTe + PDA são comparadas. Uma baixa variação de altura também foi observada na caracterização por AFM de grafeno funcionalizado utilizando a rota de Diels-Alder (LI et al., 2016). Para superar essas questões, os autores combinaram análise de topografia com potencial de superfície para claramente destacar regiões funcionalizadas e não funcionalizadas. No presente trabalho, gradiente de capacitância ($\partial C/\partial z$) foi utilizado para demonstrar o processo de nanofuncionalização.

Mapas de $\partial C/\partial z$ fornecem informação complementar relacionada às superfícies eletroquimicamente tratadas e nanofuncionalizadas. Em amostras heterogêneas, o contraste nas medidas de $\partial C/\partial z$ é diretamente relacionado à variação da constante dielétrica local e à espessura da amostra (CADENA et al., 2013). Por exemplo, pela medida do modo $\partial C/\partial z$ em um filme de nanotubos de carbono contendo polímero isolante como dispersante (poliimida), os autores observaram que o gradiente de capacitância diminuía conforme a espessura do polímero era progressivamente aumentada. Além disso, a resolução do modo $\partial C/\partial z$ foi maior para identificar redes percolantes de estruturas de carbono em um polímero isolante do que modos

topográfico e potencial de superfície (CASTAÑEDA-URIBE et al., 2015). Dessa maneira, foi possível obter um bom contraste entre as imagens obtidas durante as etapas de fabricação. Inicialmente, observando o mapa apresentado na Figura 30b(i), para BG, é possível observar vários pontos com baixo sinal de $\partial C/\partial z$ sugerindo a presença de aglutinantes orgânicos da formulação do grafite ou nanodetritos de carbono. Essas partículas tem tamanho aproximado de 360 nm. Levando em consideração as regiões delimitadas pelos quadrados tracejados, foi possível estimar um decréscimo em cerca de 66,7 % em suas quantidades após a etapa de oxidação como observado na Figura 30b(ii), situação que persiste após a redução eletroquímica (Figura 30b(iii)). Após o processo de nanofuncionalização (Figura 30b(iv)) o sinal de $\partial C/\partial z$ significativamente diminui, indicando a presença de um filme fino que blinda o acoplamento capacitivo com a superfície de grafite. Mais precisamente, como apresentado na Tabela 6, é possível observar uma diminuição de 6,52 para 3,30 u.a. após o processo de funcionalização (~50 %). Ademais, o mapa de $\partial C/\partial z$ obtido é homogêneo após a nanofuncionalização.

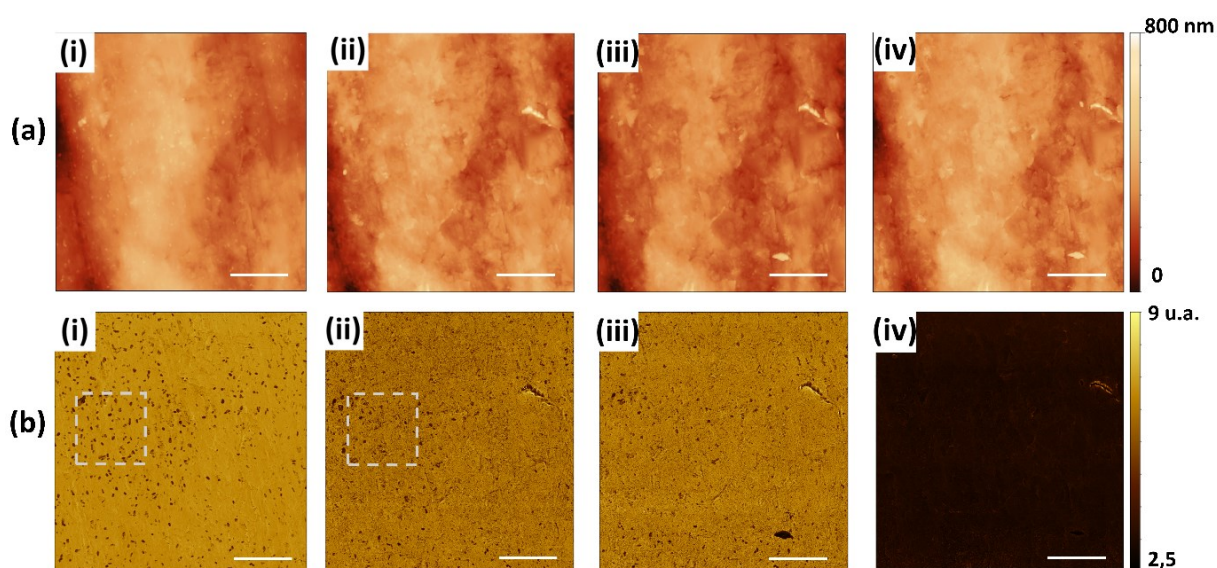


Figura 30. Caracterização de superfície utilizando microscopia por força atômica: a) topografia; b) Kelvin probe force microscopy $\partial C/\partial z$ para i) BG; ii) Oxidada; iii) EpTe; iv) EpTe + PDA. Todas as barras de escala tem 5 μm de comprimento.

Tabela 6. Informações quantitativas relacionadas aos mapeamentos obtidos por AFM apresentados na Figura 30.

	BG	Oxidado	EpTe	EpTe + PDA
Rugosidade média quadrática (nm)	80,94	68,51	63,87	71,22
$\partial C/\partial z$ médio (u.a.)	6,98	6,38	6,56	3,30

5.7. Propriedades eletrocatalíticas

Apesar de muitos trabalhos utilizarem o método de oxidação em solução para produção de um nanofilme de polidopamina, poucos abordam suas propriedades eletrocatalíticas em superfícies de carbono. Um maior foco é dado a incorporação de nanopartículas (TAMAKLOE et al., 2019), enzimas (ALMEIDA; CORREIA; VIANA, 2018), aptâmero (ZHANG et al., 2018), nitrogênio como dopante (LIU et al., 2017) e também na investigação de molhabilidade de superfície (QU et al., 2017), biocompatibilidade (LI et al., 2014; GAN et al., 2016) e propriedades mecânicas (WU et al., 2017) da polidopamina. Além disso, a formação de polidopamina nas superfícies de eletrodos de carbono é principalmente realizada utilizando o método de eletropolimerização, que, como anteriormente citado, requer que o substrato utilizado seja um condutor elétrico (KANYONG; RAWLINSON; DAVIS, 2016; KUMAR et al., 2017; LI et al., 2019b). A rota química, de oxidação em solução, por sua vez, não requer a utilização de um substrato condutor nem de equipamentos. Além disso, pode aumentar a molhabilidade da superfície e das regiões contidas entre os eletrodos. O método de oxidação em solução também introduz grupos quinona (RYU; MESSERSMITH; LEE, 2018; SAIZ-POSEU et al., 2019) na superfície, como demonstrado através de análises conduzidas por XPS (Figura 23) e esses grupos podem apresentar atividade eletrocatalítica. Por exemplo, muitos compostos contendo grupos quinona já foram utilizados com relação à eletro-oxidação de substâncias biologicamente relevantes (MILCZAREK, 2009; CORRÊA et al., 2011; GANDHI et al., 2018; REBÍŠ et al., 2018).

A atividade eletrocatalítica de polidopamina sobre superfícies de carbono já foi explorada a partir de filmes formados pela rota eletroquímica. KUMAR et al., (2017)

por exemplo, estudaram com sucesso, a redução eletrocatalítica de cloro, mediado por polidopamina sobre um eletrodo de carbono vítreo/óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido. LI et al., (2019), por sua vez, estudaram um eletrodo de *single-walled carbon nanotubes* (SWCNTs) modificado com polidopamina para análise eletroquímica de glicose e ácido ascórbico. Em outro estudo, KANYONG; RAWLINSON; DAVIS (2016) estudaram a eletrocatalise mediada por polidopamina sobre a superfície de um eletrodo impresso de carbono para detecção de guanina. Esses estudos comprovam a possibilidade de utilização da polidopamina para aplicações em processos eletrocatalíticos mediados sobre a superfície de eletrodos baseados em carbono.

De grande interesse em aplicação para biossensoriamento é a biomolécula de nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH), que possui atividade redox relevante biologicamente, tendo participação em mais de 450 reações biológicas envolvendo enzimas da classe das oxidorreduções (ZHANG et al., 2016). Entretanto, um problema relacionado com a oxidação de NADH em eletrodos convencionais é o requerimento de um alto sobrepotencial, que possibilita a oxidação de espécies que poderiam interferir na oxidação de NADH, e a formação de dímeros de NAD^+ e outros produtos oxidados, que poderiam ser adsorvidos sobre a superfície do eletrodo. Para diminuir os problemas envolvendo a eletro-oxidação de NADH, mediadores redox tem sido propostos para reduzir o sobrepotencial necessário (RAJARAM; ANANDHAKUMAR; MATHIYARASU, 2015). Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo (RAJARAM; ANANDHAKUMAR; MATHIYARASU, 2015) e superfícies modificadas com azul de Meldola (SANTHIAGO et al., 2017b; DAMASCENO et al., 2019), por exemplo, já foram demonstradas por possuírem atividade eletrocatalítica com relação a oxidação de NADH. Embora diferentes materiais já tenham sido explorados, há ainda, uma grande demanda para novos materiais que possam minimizar os efeitos negativos apresentados. Uma vez que a polidopamina possui atividade redox ativa (como apresentado na Figura 20b) e aplicação na área de eletrocatalise, como abordado anteriormente, ela também poderia desempenhar um papel relevante com relação a mediação do processo de transferência de elétrons na eletro-oxidação de NADH. Uma ilustração sobre o processo de catálise mediada por polidopamina pode ser visualizado na Figura 31.

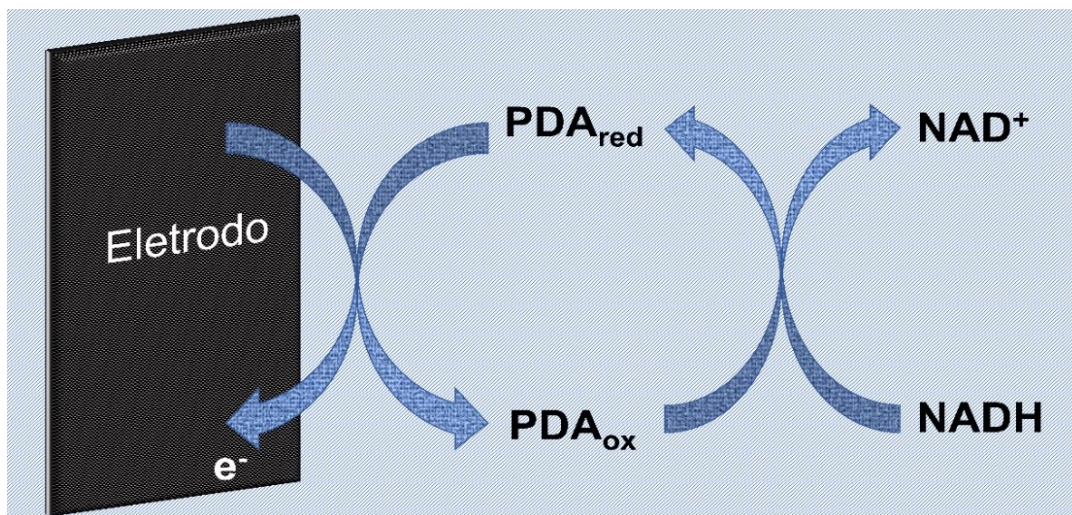


Figura 31. Esquema exemplificando a atuação do nanofilme de polidopamina como mediador redox para a eletro-oxidação de NADH.

O mecanismo ECE (eletroquímico – químico – eletroquímico) é geralmente aceito para oxidação eletrocatalítica de NADH com relação a aceptores de 2 prótons e 2 elétrons, como quinonas, fenazinas, fenoxazinas e nitroaromáticos. Com relação às quinonas, Q, (grupo redox ativo presente na estrutura da polidopamina) de acordo com a literatura (REBÍŠ et al., 2021), o mecanismo eletrocatalítico pode ser representado como se segue:

- Inicialmente, durante a varredura em sentido anódico, o mediador é levado a sua forma oxidada, que é cataliticamente ativa:

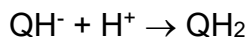
$$QH_2 \rightarrow Q + 2H^+ + 2e^-$$
- NADH vai então, difundir em direção à superfície do eletrodo e inicialmente um complexo de transferência de carga é formado. Em seguida, um radical cátion é formado através da doação de um elétron ao mediador

$$NADH + Q \leftrightarrow [NADH - Q] \leftrightarrow [NADH^{*\bullet} - Q^{\bullet-}] \text{ etapa determinante de velocidade}$$
- Em uma segunda etapa, a transferência de prótons ácidos acontece ao mediador no complexo, resultando na formação de radical NAD[•]

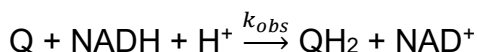
$$[NADH^{*\bullet} - Q^{\bullet-}] \rightarrow [NAD^{\bullet} - QH^{\bullet}] \text{ etapa intermediária}$$
- Na última etapa, o radical NAD[•], no complexo, é imediatamente oxidado a NAD⁺



- Posteriormente, a seguinte etapa ocorre para quinonas em meio prótico:



- De modo geral, o processo como um todo, pode então ser descrito como:



Como prova de conceito, polidopamina, contendo grupos funcionais quinona com atividade redox (DABOSS et al., 2020), foi aplicada como uma camada eletrocataliticamente ativa com relação à eletro-oxidação de NADH em baixos potenciais. Como pode ser visto na Figura 32a, para eletrodos EpTe + PDA, dois picos redox em +0,06 e -0,01 V descritos para o par redox catecol/quinona podem ser vistos. Na presença de 3 mmol L⁻¹ de NADH, um deslocamento catódico de aproximadamente 200 mV é observado para o eletrodo revestido com PDA quando comparado a EpTe (262 mV para EpTe e 60 mV para EpTe + PDA). Além disso, a corrente de pico anódica na presença de NADH para eletrodos revestidos com PDA é mais que 30 vezes maior quando comparado a eletrodos de grafite nas mesmas condições experimentais (2,44 e 0,076 μA, respectivamente). A partir do voltamograma para EpTe + PDA na ausência de NADH, foi também estimada a cobertura de superfície do eletrodo funcionalizado com o filme de PDA de acordo com a equação 2 (KUMAR et al., 2017; REBIŠ et al., 2018; THIRUPPATHI et al., 2019):

$$Q = nFA\Gamma \quad \text{Equação 2}$$

Onde Q é a média da carga obtida integrando os picos anódico e catódico (7,4 x 10⁻⁸ C), n é o número de elétrons transferidos (2), F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A é a área do eletrodo (0,03 cm²) e Γ é a cobertura de superfície. Dessa forma, para o dispositivo desenvolvido, Γ é de aproximadamente 1,3 x 10⁻¹¹ mol cm⁻².

Verificado a diminuição do sobrepotencial necessário para realização do processo de eletro-oxidação de NADH, foi realizado um estudo a partir da obtenção

de voltamogramas cíclicos na ausência e na presença soluções com diferentes concentrações de NADH (de 1 a 10 mmol L⁻¹), como pode ser observado na Figura 32b. A partir dos voltamogramas apresentados, é possível verificar que a corrente anódica aumenta em função do aumento da concentração de NADH. Além disso, a partir dos voltamogramas apresentados, a Figura 32c mostra uma relação linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de NADH para a faixa estudada.

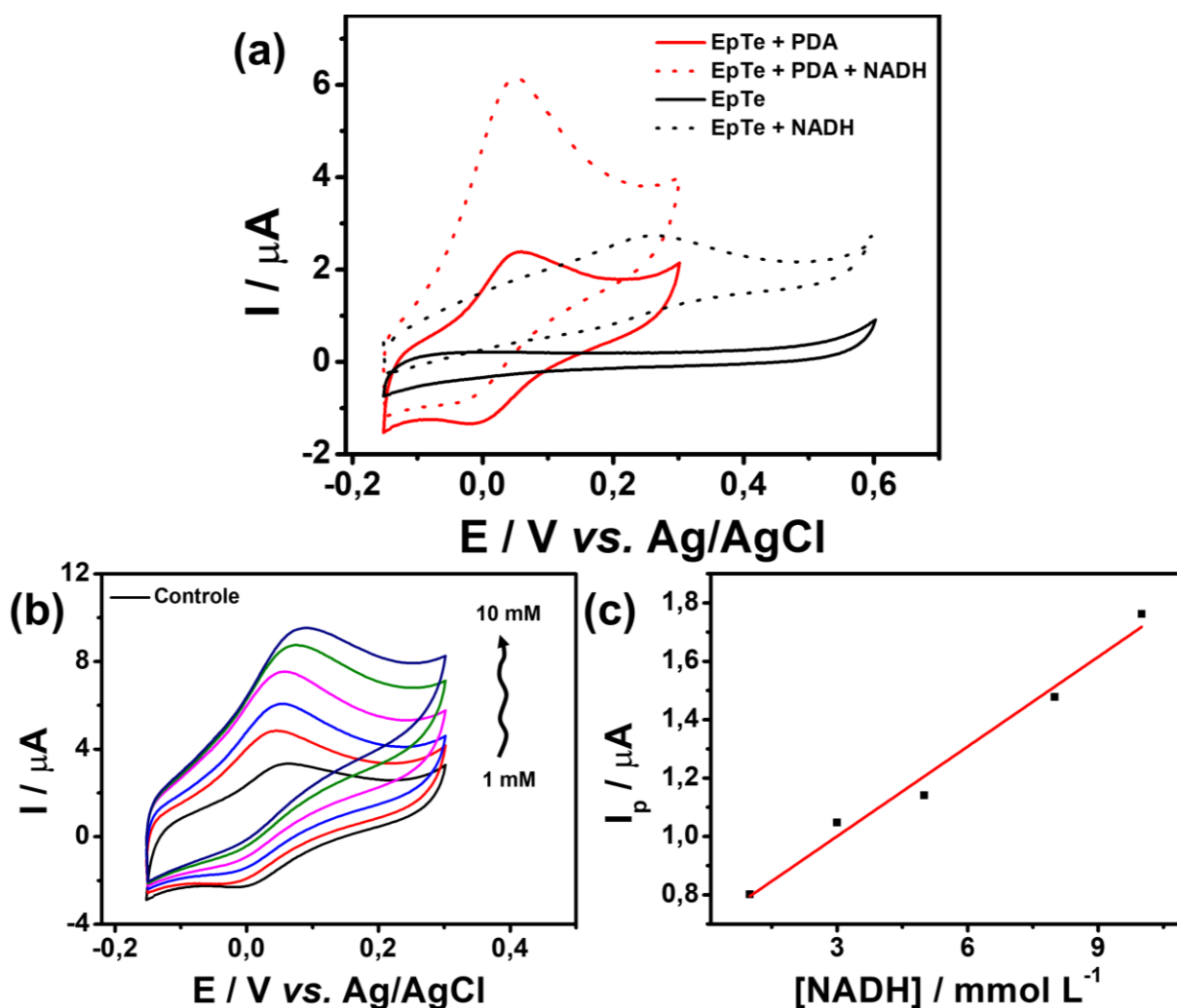


Figura 32. a) Voltamogramas cíclicos obtidos para EpTe e EpTe + PDA na presença e na ausência de 3 mmol L⁻¹ de NADH. b) Voltamogramas cíclicos obtidos na ausência e na presença de diferentes concentrações de NADH (1 a 10 mmol L⁻¹). Todos os voltamogramas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. c) Gráfico de corrente de pico anódica (I_{pa}) x concentração de NADH medidos a partir dos dados contidos na Figura 31b. O eletrólito utilizado nas medidas realizadas foi uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de H₂PO₄/HPO₄²⁻.

De modo a obter maiores informações sobre o processo eletrocatalítico ocorrendo, foram realizadas medidas de cronoamperometria, estabelecendo um potencial de +0,1 V, na presença e na ausência de NADH, em concentrações que variaram de 0,3 a 5 mmol L⁻¹ para eletrodos EpTe + PDA. As medidas cronoamperométricas podem ser vistas na Figura 33a. A partir dos cronoamperogramas obtidos e a partir das correntes apresentadas após o período de 15 s de potencial aplicado, um gráfico de variação de corrente (ΔI - corrente em diferentes concentrações menos corrente do controle) x concentração de NADH foi obtido e demonstrou uma relação linear entre esses parâmetros (Figura 33b). Além disso, tal relação permitiu a observação de uma sensibilidade de 0,41 $\mu\text{A mM}^{-1}$ (coeficiente angular). A partir das medidas cronoamperométricas, foi possível também, calcular a constante eletrocatalítica (k_{obs}) de NADH para EpTe + PDA, utilizando a equação 2, de acordo com um procedimento previamente descrito na literatura (SANTHIAGO et al., 2010).

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2} (k_{obs} C t)^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

Aqui, I_{cat} é a corrente catalítica obtida para EpTe + PDA na presença de NADH e I_L é a corrente limitante obtida na ausência de NADH, C é a concentração de NADH na solução e t é o tempo em segundos. Inicialmente, os coeficientes angulares dos gráficos de $\frac{I_{cat}}{I_L} \times t^{1/2}$ (Figura 33c) foram obtidos para cada uma das concentrações. Então, obtendo um gráfico relacionando esses coeficientes angulares em função de $[\text{NADH}]^{1/2}$ (Figura 33d), foi possível estimar o valor de k_{obs} . Neste trabalho, um valor de $8,2 (\pm 0,6) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi obtido.

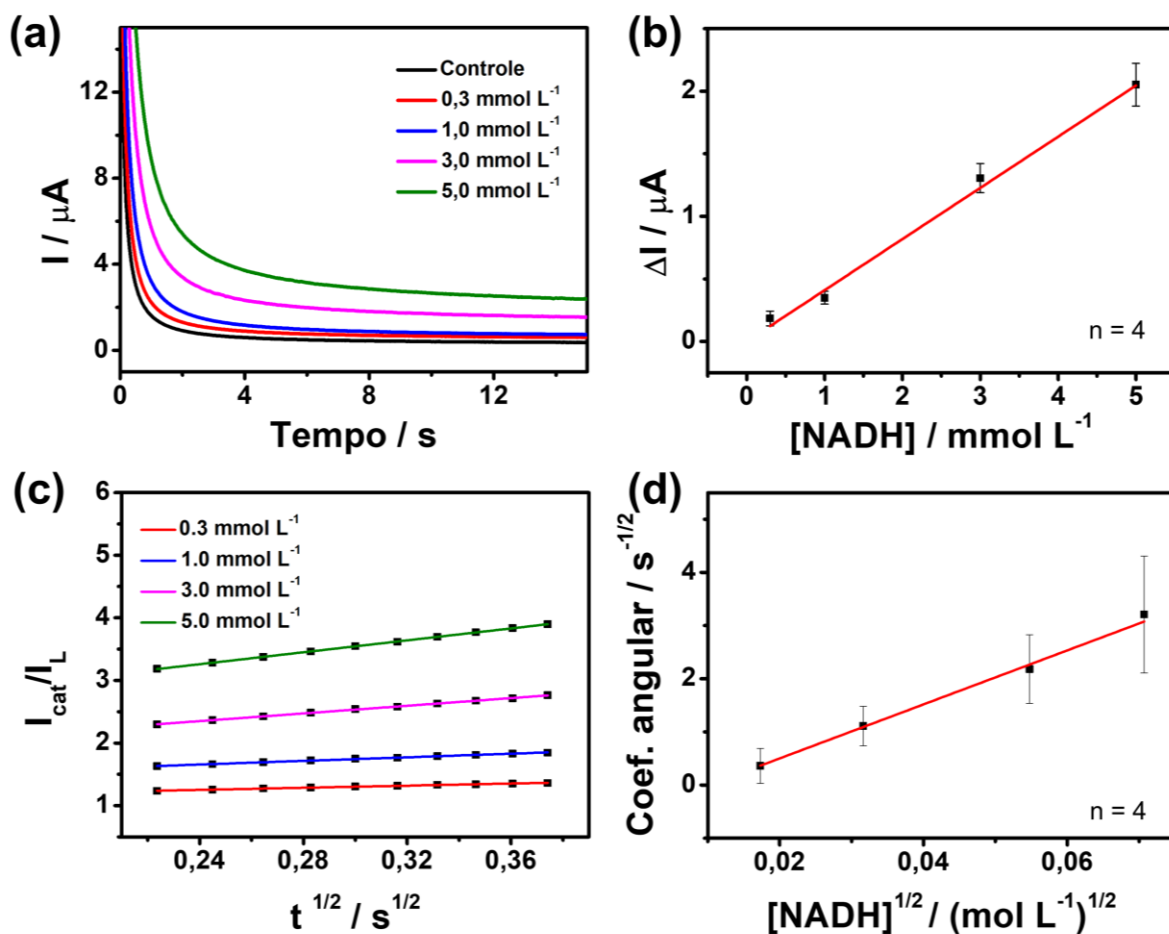


Figura 33. Cronoamperogramas obtidos para EpTe + PDA em soluções de concentrações de 0,3 a 5 mmol L⁻¹ de NADH. O potencial foi fixado em +0,1 V. O eletrólito de suporte utilizado nas medidas realizadas foi uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ em pH 7,4. b) Gráfico de variação de corrente (ΔI) x concentração de NADH. c) I_{cat}/I_L vs. $t^{1/2}$ para 0,3; 1,0; 3,0 e 5,0 mmol L⁻¹ de NADH. d) Gráfico dos coeficientes angulares obtidos em função da raiz quadrada da concentração de NADH.

Os valores de k_{obs} e de sensibilidade obtidos para eletrodos EpTe + PDA são menores quando comparados a maioria dos eletrodos convencionais e rígidos, como apresentado na Tabela 7. Entre outros fatores, isso se relaciona tanto à área de superfície do eletrodo fabricado, que é menor do que o reportado em outros trabalhos da literatura e se relaciona diretamente às correntes obtidas em medidas eletroquímicas, quanto à cobertura de superfície estimada para o filme de PDA sobre os eletrodos baseados em carbono que, como apresentado também é menor do que valores obtidos para outros modificadores sobre eletrodos de carbono visando promover a eletro-oxidação de NADH. Entretanto, deve ser notado que o filme de PDA não é um condutor elétrico e maiores áreas cobertura de superfície poderiam acarretar em uma perda de resposta eletroquímica do dispositivo (ZANGMEISTER; MORRIS;

TARLOV, 2013). Como foi observado através desse trabalho, as condições de formação do filme de PDA utilizadas permitem a introdução de funcionalidades ricas em nitrogênio e oxigênio e não comprometem a resposta eletroquímica, uma vez que foi obtido um dos maiores valores de constante heterogênea de elétrons para eletrodos baseados em papel. Além disso, é importante mencionar que o potencial de pico tem uma grande importância para o desenvolvimento de sensores e biosensores eletroquímicos. Com relação a isso, EpTe + PDA apresentou um dos menores potenciais de pico para a eletro-oxidação de NADH. Notavelmente, o baixo potencial de detecção encontrado deve desempenhar um papel muito importante no desenvolvimento de sensores e biosensores visando a minimização de correntes faradaicas de interferentes potenciais. Além disso, comparado a Entrada [H] que utiliza contra eletrodos feitos à base de ouro, este trabalho apresenta contra eletrodos feitos à base de carbono utilizando o mesmo processo de *pencil-drawing* descrito para fabricação dos eletrodos de trabalho. Em adição, PDA faz com que toda a superfície do eletrodo seja hidrofílica, fazendo com que seja mais fácil molhar o dispositivo. Consequentemente, dispositivos baseados em papel devem ser úteis para aplicações que demandam eletrodos flexíveis, baixos volumes de amostra e baixos potenciais de detecção.

Tabela 7. Comparação entre dispositivos eletroquímicos para eletro-oxidação de NADH.

Entrada	Potencial de pico / mV	$k_{obs} / M^{-1} s^{-1}$	Rígido ou Flexível (R ou F)	Coefficiente angular da curva analítica ($\mu A \text{ mmol L}^{-1}$)	Área / cm^2	Cobertura de superfície / $mol \text{ cm}^{-2}$
A (MOHAMMAD MAZLOUM-ARDAKANI, 2020)	240**	$1,67 \times 10^4$	R	528	0,01	$6,8 \times 10^{-10}$
B (RAJARAM; ANANDHAKUMAR; MATHIYARASU, 2015)	432***	$1,09 \times 10^2$	R	26,2	-	-
C (THIRUPPATHI et al., 2019)	150***	$6,17 \times 10^3$	R	7,02	0,2	$3,84 \times 10^{-9****}$
D (REBIŠ et al., 2021)	-50***	$1,8 \times 10^3$	R	1,38	-	-
E (REBIŠ et al., 2018)	~ 25***	-	R	13,9	0,07	$4,1 \times 10^{-9*****}$
F (WANG; KAN, 2018)	380**	-	F	-	0,025	-
G (METTERS et al., 2013)	600**	-	F	15	0,07	-
H (SANTHIAIGO et al., 2017b)	-150***	$1,7 \times 10^5$	F	-	0,03	-
Este trabalho: EpTe + PDA	60***	$8,2 \pm (0,6) \times 10^2$	F	0,41*	0,03	$1,3 \times 10^{-11}$

*De acordo com a Figura 33b.

**Eletrodo de referência: Eletrodo saturado de calomelano

***Eletrodo de referência: Prata/cloreto de prata

****Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}

*****Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}

6. Conclusões

Neste trabalho, foi demonstrado que nanofilmes simples e de baixo-custo de polidopamina podem ser aplicados a eletrodos flexíveis baseados em carbono, aumentando a versatilidade química e não bloqueando a superfície eletroativa. Os eletrodos modificados com nanofilmes bioinspirados nas proteínas adesivas de mexilhões apresentaram alta constante heterogênea de transferência de elétrons ($2,5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$), que é um parâmetro essencial para muitas aplicações eletroquímicas. Tal valor encontra-se entre os melhores reportados na literatura. Funcionalidades ricas em oxigênio e nitrogênio foram identificadas através de medidas de XPS e foi demonstrado que esses grupos são responsáveis pelo aumento de molhabilidade das superfícies de carbono, como observado por medidas de ângulo de contato (72° para 48°). Entre tais grupos, carbonílicos (catecol/quinona) são descritos por serem responsáveis pelo par redox observado após a nanofuncionalização. Análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram modificações estruturais decorrentes ao longo dos processos envolvendo o desenvolvimento do dispositivo, permitindo observar que o processo de oxidação é o que mais afeta a estrutura do filme condutor ocasionando a formação de microfissuras. A partir das análises por microscopia confocal foi possível demonstrar que a formação dessas microfissuras é o principal fator relacionado ao aumento de rugosidade da superfície. Através das imagens topográficas de microscopia de força atômica foi demonstrado uma dificuldade em visualizar a formação do nanofilme de polidopamina, contudo, mapas de $\partial C/\partial z$ claramente demonstraram a formação do nanofilme e revelaram acoplamento capacitivo homogêneo após a nanofuncionalização. Aproveitando a eletroatividade demonstrada para o nanofilme de polidopamina formado, como prova de conceito, foram exploradas suas propriedades eletrocatalíticas com relação a eletro-oxidação de NADH. Como demonstrado, o dispositivo funcionalizado apresentou um reposta linear na faixa de $0,3$ a 5 mmol L^{-1} e 1 a 10 mmol L^{-1} de concentração de NADH utilizando as técnicas de cronoamperometria e voltametria cíclica, respectivamente, além disso apresentou um valor de constante eletrocatalítica de $8.2 \pm (0.6) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esses resultados possuem um impacto direto no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de alto desempenho que utilizam grupos carbonila como pontos de ancoramento para modificação de superfície. A partir do trabalho

desenvolvido, é possível verificar a possibilidade de utilizar a polidopamina para realização de métodos de codeposição (polidopamina + catalisadores) em muitas superfícies para combinar hidrofiliabilidade e propriedades eletrocatalíticas.

7. Referências

- ADHYAPAK, P. V. et al. Application of electrochemically prepared carbon nanofibers in supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 109, n. 1, p. 105–110, 2002.
- AHN, J. Heterogeneous Three-Dimensional. v. 1754, n. 2006, 2014.
- ALEKHIN, A. P. et al. Synthesis of Biocompatible Surfaces by Nanotechnology Methods. v. 5, n. ii, p. 696–708, 2010.
- ALIVISATOS, P. The use of nanocrystals in biological detection. v. 22, n. 1, p. 47–52, 2004.
- ALIYEVA, S. et al. Recent developments in edge-selective functionalization of surface of graphite and derivatives—a review. **Soft Materials**, v. 17, n. 4, p. 448–466, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/1539445X.2019.1600549>>.
- ALMEIDA, L. C.; CORREIA, J. P.; VIANA, A. S. Electrochemical and optical characterization of thin polydopamine films on carbon surfaces for enzymatic sensors. **Electrochimica Acta**, v. 263, p. 480–489, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.077>>.
- ATAIDE, V. N. et al. Enhanced performance of pencil-drawn paper-based electrodes by laser-scribing treatment. **RSC Advances**, v. 11, n. 3, p. 1644–1653, 2021.
- AVOURIS, P.; CHEN, Z.; PEREBEINOS, V. Carbon-based electronics. p. 605–615, 2007.
- BAI, G. et al. UV-Triggered Surface-Initiated Polymerization from Colorless Green Tea Polyphenol-Coated Surfaces. **Macromolecular rapid communications**, v. 37, n. 15, p. 1256–1261, 2016.
- BALL, V. et al. Kinetics of polydopamine film deposition as a function of pH and dopamine concentration: Insights in the polydopamine deposition mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 386, n. 1, p. 366–372, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.030>>.
- BALL, V. Polydopamine films and particles with catalytic activity. **Catalysis Today**, v. 301, p. 196–203, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.031>>.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications**. 2nd ed. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- BAUR, J. E. In **Handbook of Electrochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2007.
- BEATRIZ, M. R. Inkjet and screen printing for electronic applications. **TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)**, n. September, p. 1–225, 2016. Disponível em: <www.tdx.cat>.
- BERNSMANN, F. et al. Dopamine–Melanin Film Deposition Depends on the Used Oxidant and Buffer Solution. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 2819–2825, 15 mar. 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la104981s>>.
- BERTAZZO, S.; REZWAN, K. Control of γ -Alumina Surface Charge with Carboxylic Acids. v. 26, n. 26, p. 3364–3371, 2010.
- BILALIS, P. et al. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers. **RSC Advances**, v. 4, n. 6, p. 2911–2934, 2014.
- BLUHM, T. L.; SARKO, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. V. Crystal structures of two polymorphs of pachyman triacetate. **Biopolymers**, v. 16, n. 9, p. 2067–2089, 1977.
- BOONKAEW, S. et al. An origami paper-based electrochemical immunoassay for the C-reactive protein using a screen-printed carbon electrode modified with graphene and gold nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 3, 2019.

BRITO DE MORAIS, V. et al. Wearable binary cooperative polypyrrole nanofilms for chemical mapping on skin. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 10, p. 5227–5233, 2019.

CADENA, M. J. et al. Sub-surface imaging of carbon nanotube-polymer composites using dynamic AFM methods. **Nanotechnology**, v. 24, n. 13, 2013.

CARRILLO, A. et al. Noncovalent Functionalization of Graphite and Carbon Nanotubes with Polymer Multilayers and Gold Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 3, n. 10, p. 1437–1440, 2003.

CASTAÑEDA-URIBE, O. A. et al. Depth-sensitive subsurface imaging of polymer nanocomposites using second harmonic Kelvin probe force microscopy. **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 2938–2947, 2015.

CHEN, C.; HU, L. Nanocellulose toward Advanced Energy Storage Devices: Structure and Electrochemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 12, p. 3154–3165, 2018.

CHEN, X. et al. Langmuir-blodgett patterning: A bottom-up way to build mesostructures over large areas. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 6, p. 393–401, 2007.

CHOI, K. H. et al. All-inkjet-printed, solid-state flexible supercapacitors on paper. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 9, p. 2812–2821, 2016.

CLARK, M. B. et al. Solid-State Analysis of Eumelanin Biopolymers by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 9, p. 949–956, 1990.

CORRÊA, C. C. et al. Synthesis and electrochemical characterization of poly(2-methoxy-4-vinylphenol) with MWCNTs. **Electroanalysis**, v. 23, n. 11, p. 2562–2568, 2011.

CUI, J. et al. Immobilization and intracellular delivery of an anticancer drug using mussel-inspired polydopamine capsules. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 8, p. 2225–2228, 2012.

DABOSS, S. et al. Redox Switchable Polydopamine-Modified AFM-SECM Probes: A Probe for Electrochemical Force Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 12, p. 8404–8413, 2020.

DAMASCENO, S. et al. Delayed Capillary Flow of Elastomers: An Efficient Method for Fabrication and Nanofunctionalization of Flexible, Foldable, Twistable, and Stretchable Electrodes from Pyrolyzed Paper. **Advanced Electronic Materials**, v. 1900826, p. 1–10, 2019.

DAS, S. R. et al. 3D nanostructured inkjet printed graphene: Via UV-pulsed laser irradiation enables paper-based electronics and electrochemical devices. **Nanoscale**, v. 8, n. 35, p. 15870–15879, 2016.

DE ARAUJO, W. R.; PAIXÃO, W. R. Fabrication of disposable electrochemical devices using silver ink and office paper. **Analyst**, v. 139, n. 11, p. 2742–2747, 2014.

DELHAES, P. **Graphite and Precursors**. 1st. ed. [s.l.] CRC Press, 2019.

DELLA VECCHIA, N. F. et al. Building-block diversity in polydopamine underpins a multifunctional eumelanin-type platform tunable through a quinone control point. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 10, p. 1331–1340, 2013.

DELPARASTAN, P. et al. Direct Evidence for the Polymeric Nature of Polydopamine. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 4, p. 1077–1082, 2019.

DENG, Y. et al. Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation. **Journal of Cleaner Production**, v. 266, p. 121624, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121624>>.

DIAS, A. A. et al. Environmentally Friendly Manufacturing of Flexible Graphite Electrodes for a Wearable Device Monitoring Zinc in Sweat. **ACS Applied Materials**

and Interfaces, v. 11, n. 43, p. 39484–39492, 2019.

DING, Y. et al. Insights into the Aggregation/Deposition and Structure of a Polydopamine Film. **Langmuir**, v. 30, n. 41, p. 12258–12269, 2014.

DOSSI, N. et al. Pencil-drawn paper supported electrodes as simple electrochemical detectors for paper-based fluidic devices. **Electrophoresis**, v. 34, n. 14, p. 2085–2091, 2013.

DOSSI, N. et al. Doped pencil leads for drawing modified electrodes on paper-based electrochemical devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 722–723, p. 90–94, 2014.

DREYER, D. R. et al. Elucidating the structure of poly(dopamine). **Langmuir**, v. 28, n. 15, p. 6428–6435, 2012.

DU, X. et al. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. **Nano Energy**, v. 35, p. 299–320, 2017.

DUNGCHAI, W.; CHAILAPAKUL, O.; HENRY, C. S. Electrochemical detection for paper-based microfluidics. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 14, p. 5821–5826, 2009.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

FOSTER, C. W. et al. Pencil it in: Pencil drawn electrochemical sensing platforms. **Analyst**, v. 141, n. 13, p. 4055–4064, 2016.

FOSTER, C. W.; METTERS, J. P.; BANKS, C. E. Ultra flexible paper based electrochemical sensors: Effect of mechanical contortion upon electrochemical performance. **Electroanalysis**, v. 25, n. 10, p. 2275–2282, 2013.

GAN, C. et al. Construction of portable electrochemical immunosensors based on graphene hydrogel@polydopamine for microcystin-LR detection using multi-mesoporous carbon sphere-enzyme labels. **RSC Advances**, v. 6, n. 57, p. 51662–51669, 2016.

GANDHI, M. et al. In Situ Immobilized Sesamol-Quinone/Carbon Nanoblack-Based Electrochemical Redox Platform for Efficient Bioelectrocatalytic and Immunosensor Applications. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 10823–10835, 2018.

GAO, W. et al. Flexible Electronics toward Wearable Sensing. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 3, p. 523–533, 2019.

GHOSH, A.; LEE, Y. H. Carbon-based electrochemical capacitors. **ChemSusChem**, v. 5, n. 3, p. 480–499, 2012.

GIRARD-LAURIAULT, P. L. et al. Surface functionalization of graphite and carbon nanotubes by vacuum-ultraviolet photochemical reactions. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 22, p. 8448–8454, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.012>>.

GOMES NUNES, T. F. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**; Universidade de Coimbra. 2014. Universidade de Coimbra, 2014.

GRADES (TYPES) OF PAPER. Disponível em: <<http://www.paperonweb.com/grade.htm#a>>.

GUO, H. et al. Ultralight Cut-Paper-Based Self-Charging Power Unit for Self-Powered Portable Electronic and Medical Systems. **ACS Nano**, v. 11, n. 5, p. 4475–4482, 2017.

HAMED, M. M. et al. Integrating Electronics and Microfluidics on Paper. **Advanced Materials**, v. 28, n. 25, p. 5054–5063, 2016.

HASIMOTO, L. H. et al. Polydopamine nanofilms for high-performance paper-based electrochemical devices. **Biopolymers**, n. August, 2021.

HATALA, M. et al. The effect of the ink composition on the performance of carbon-based conductive screen printing inks. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 2, p. 1034–1044, 2019. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-0372-7>>.

HE, P. et al. Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 35, p. 32225–32234, 2019.

HONG, S. et al. Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4711–4717, 2012.

HONG, S. et al. Progressive fuzzy cation- assembly of biological catecholamines. **Science Advances**, v. 4, n. 9, p. 1–11, 2018.

HONG, S. H. et al. Sprayable Ultrafast Polydopamine Surface Modifications. **Advanced Materials Interfaces**, v. 3, n. 11, p. 1–6, 2016.

HOQUE, E. et al. Pencil-Drawn Chemiresistive Sensor for Free Chlorine in Water. **IEEE Sensors Letters**, v. 1, n. 4, p. 1–4, 2017.

HUANG, L. et al. Paper electrodes coated with partially-exfoliated graphite and polypyrrole for high-performance flexible supercapacitors. **Polymers**, v. 10, n. 2, 2018.

HUANG, L.; JIAO, S.; LI, M. Determination of uric acid in human urine by eliminating ascorbic acid interference on copper(II)-polydopamine immobilized electrode surface. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 233–239, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.158>>.

J. HUANG, X. MA, G. YANG, A. D. “Introduction to Nanocellulose”. In J. Huang, A. Dufresne N. Lin. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. LGA, 2019, pp. 1-15. In: [s.l: s.n.]

JIANG, J. H. et al. Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1–2, p. 194–202, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.017>>.

JIANG, Q. et al. An: In situ grown bacterial nanocellulose/graphene oxide composite for flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 27, p. 13976–13982, 2017.

JORNET-MARTÍNEZ, N. et al. Trends for the Development of In Situ Analysis Devices. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–23, 2017.

JU, K. Y. et al. Bioinspired polymerization of dopamine to generate melanin-like nanoparticles having an excellent free-radical-scavenging property. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 3, p. 625–632, 2011.

KANYONG, P.; RAWLINSON, S.; DAVIS, J. Fabrication and electrochemical characterization of polydopamine redox polymer modified screen-printed carbon electrode for the detection of guanine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 233, p. 528–534, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.099>>.

KIM, B. H. et al. Mussel-inspired block copolymer lithography for low surface energy materials of Teflon, graphene, and gold. **Advanced Materials**, v. 23, n. 47, p. 5618–5622, 2011.

KIM, S. O. et al. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. p. 411–414, 2003.

KU, S. H.; LEE, J. S.; PARK, C. B. Spatial control of cell adhesion and patterning through mussel-inspired surface modification by polydopamine. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15104–15108, 2010.

KUMAR, D. R. et al. Polydopamine@electrochemically reduced graphene oxide-modified electrode for electrochemical detection of free-chlorine. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 240, p. 818–828, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.025>>.

KUMAR, S.; MURTHY, J. Y.; ALAM, M. A. Percolating conduction in finite nanotube networks. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 6, p. 3–6, 2005.

KURRA, N.; KULKARNI, G. U. Pencil-on-paper: Electronic devices. **Lab on a Chip**, v. 13, n. 15, p. 2866–2873, 2013.

KWON, O. S. et al. Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper. **Carbon**, v. 58, p. 116–127, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.039>>.

LASRADO, D.; AHANKARI, S.; KAR, K. Nanocellulose-based polymer composites for energy applications—A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 27, p. 1–14, 2020.

LAU, Y. J. et al. **Chapter 10 - Functionalized carbon nanomaterials for wastewater treatment**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

LEE, B. H. et al. Substrate-Independent Layer-by-Layer Assembly by Using Mussel-Adhesive-Inspired Polymers **. p. 1619–1623, 2008.

LEE, H. et al. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 19 out. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1147241>>.

LEE, H. A. et al. Material-Independent Surface Chemistry beyond Polydopamine Coating. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 3, p. 704–713, 2019.

LI, D. et al. Novel phenolic biosensor based on a magnetic polydopamine-laccase-nickel nanoparticle loaded carbon nanofiber composite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5144–5151, 2014.

LI, H. Y. et al. Flexible Room-Temperature NH₃ Sensor for Ultrasensitive, Selective, and Humidity-Independent Gas Detection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 33, p. 27858–27867, 2018.

LI, J. et al. Click and Patterned Functionalization of Graphene by Diels-Alder Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 24, p. 7448–7451, 2016.

LI, Q. et al. Review of printed electrodes for flexible devices. **Frontiers in Materials**, v. 5, n. January, p. 1–14, 2019a.

LI, X. et al. Fabrication of ordered polydopamine-coated carbon nanotube arrays and their electrocatalytic activities towards synergistically enhanced oxidation of ascorbate-monosaccharides and reduction of oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 312, p. 272–281, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.181>>.

LI, Z. et al. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. **Nature Materials**, v. 12, n. 10, p. 925–931, 2013.

LIAO, X. et al. Flexible and highly sensitive strain sensors fabricated by pencil drawn for wearable monitor. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 16, p. 2395–2401, 2015.

LIEBSCHER, J. et al. Structure of polydopamine: A never-ending story? **Langmuir**, v. 29, n. 33, p. 10539–10548, 2013.

LIMA, R. S.; STRAUSS, M.; SANTHIAGO, M. **Flexible Carbon-Based Electrochemical Devices: Exploring the Three-Dimensional Architecture of Paper**. [s.l.] Elsevier Inc., 2021.

LIN, C. W. et al. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–6, 2014.

LIU, M. et al. Recent developments in polydopamine: An emerging soft matter for surface modification and biomedical applications. **Nanoscale**, v. 8, n. 38, p. 16819–16840, 2016.

LIU, Y. et al. Bio-inspired polydopamine functionalization of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 130, p.

107652–107661, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA20045H>>.

LIU, Y. et al. High-Performance Oxygen Reduction Electrocatalyst Derived from Polydopamine and Cobalt Supported on Carbon Nanotubes for Metal–Air Batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 12, 2017.

LIU, Y. et al. A highly sensitive and selective electrochemical sensor based on polydopamine functionalized graphene and molecularly imprinted polymer for the 2,4-dichlorophenol recognition and detection. **Talanta**, v. 195, p. 691–698, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.052>>.

LIU, Y.; AI, K.; LU, L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 9, p. 5057–5115, 2014.

LOGET, G. et al. Electrodeposition of polydopamine thin films for DNA patterning and microarrays. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 21, p. 9991–9995, 2013.

MANZOLI, A. et al. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness. **Sensors**, v. 11, n. 6, p. 6425–6434, 2011.

MARCHESI D'ALVISE, T. et al. Ultrathin Polydopamine Films with Phospholipid Nanodiscs Containing a Glycophorin A Domain. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 21, 2020a.

MARCHESI D'ALVISE, T. et al. Ultrathin Polydopamine Films with Phospholipid Nanodiscs Containing a Glycophorin A Domain. **Advanced Functional Materials**, v. 2000378, 2020b.

MARTINEZ, A. W. et al. Patterned Paper as a Platform for Inexpensive , Low-Volume , Portable. p. 1318–1320, 2007.

METTAKOONPITAK, J. et al. Electrochemistry on Paper-based Analytical Devices: A Review. **Electroanalysis**, v. 28, n. 7, p. 1420–1436, 2016.

METTERS, J. P. et al. Paper-based electroanalytical sensing platforms. **Analytical Methods**, v. 5, n. 1, p. 103–110, 2013.

MILCZAREK, G. Lignosulfonate-modified electrodes: Electrochemical properties and electrocatalysis of NADH oxidation. **Langmuir**, v. 25, n. 17, p. 10345–10353, 2009.

MITTAL, N. et al. Multiscale Control of Nanocellulose Assembly: Transferring Remarkable Nanoscale Fibril Mechanics to Macroscale Fibers. **ACS Nano**, v. 12, n. 7, p. 6378–6388, 2018.

MOHAMMAD MAZLOUM-ARDAKANI, A. M. D.-T. and F. S. Selective Electrochemical Nanosensor based on Modified Carbon Paste Electrode for Determination of NADH in the presence of Uric Acid. **Anal. Bioanal. Electrochem.**, v. 12, n. 2, p. 277–288, 2020.

MULE, A. R. et al. Wearable Single-Electrode-Mode Triboelectric Nanogenerator via Conductive Polymer-Coated Textiles for Self-Power Electronics. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 19, p. 16450–16458, 2019.

MULLER, R. H.; CLEGG, D. L.; YORK, N. Automatic Paper Chromatography. p. 1123–1125, 1949.

NARAYAN, R. et al. Perylene tetracarboxylate surfactant assisted liquid phase exfoliation of graphite into graphene nanosheets with facile re-dispersibility in aqueous/organic polar solvents. **Carbon**, v. 119, p. 555–568, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.071>>.

NAVRATIL, R. et al. Polymer lead pencil graphite as electrode material: Voltammetric, XPS and Raman study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 783, p. 152–160, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.030>>.

NERY, E. W.; KUBOTA, L. T. Sensing approaches on paper-based devices: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7573–7595, 2013.

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1965.

NICOLICHE, C. Y. N. et al. Converging Multidimensional Sensor and Machine Learning Toward High-Throughput and Biorecognition Element-Free Multidetermination of Extracellular Vesicle Biomarkers. **ACS Sensors**, v. 5, n. 7, p. 1864–1871, 2020.

NIE, Z. et al. Electrochemical sensing in paper-based microfluidic devices. **Lab on a Chip**, v. 10, n. 4, p. 477–483, 2010.

NISHIYAMA, Y. Molecular interactions in nanocellulose assembly Subject Areas: 2017.

NOEL, M.; VASU, K. I. **Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry**. London: Aspect Publications, 1990.

NOVIANA, E. et al. Microfluidic Paper-Based Analytical Devices: From Design to Applications. 2020a.

NOVIANA, E. et al. Electrochemical paper-based devices: Sensing approaches and progress toward practical applications. **Lab on a Chip**, v. 20, n. 1, p. 9–34, 2020b.

NYHOLM, L. et al. Toward flexible polymer and paper-based energy storage devices. **Advanced Materials**, v. 23, n. 33, p. 3751–3769, 2011.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018431705579>>.

ORZARI, L. O. et al. Disposable electrode obtained by pencil drawing on corrugated fiberboard substrate. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 264, p. 20–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.162>>.

PEINADO, P.; SANGIAO, S.; DE TERESA, J. M. Focused Electron and Ion Beam Induced Deposition on Flexible and Transparent Polycarbonate Substrates. **ACS Nano**, v. 9, n. 6, p. 6139–6146, 2015.

PIERSON, H. O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes**, p. 43–69, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815513391500086>>.

PUNETHA, D.; KAR, M.; PANDEY, S. K. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2020.

PUNETHA, V. D. et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. **Progress in Polymer Science**, v. 67, p. 1–47, 2017.

QIU, W. et al. An electron beam evaporated TiO₂ layer for high efficiency planar perovskite solar cells on flexible polyethylene terephthalate substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 45, p. 22824–22829, 2015.

QU, K. et al. Polydopamine-Inspired, Dual Heteroatom-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Overall Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 9, 2017.

RAJARAM, R.; ANANDHAKUMAR, S.; MATHIYARASU, J. Electrocatalytic oxidation of NADH at low overpotential using nanoporous poly(3,4)-ethylenedioxythiophene modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 746, p. 75–81, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.028>>.

RASHIDI, R. et al. Graphite-on-paper-based resistive sensing device for aqueous chemical identification. **Chemical Papers**, v. 73, n. 11, p. 2845–2855, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11696-019-00836-4>>.

REBIŚ, T. et al. An approach for electrochemical functionalization of carbon

nanotubes/1-amino-9,10-anthraquinone electrode with catechol derivatives for the development of NADH sensors. **Electrochimica Acta**, v. 260, p. 703–715, 2018.

REBIŠ, T. et al. Design and fabrication of low potential NADH-sensor based on poly(cafeic acid)@multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 386, 2021.

RENAULT, C.; ANDERSON, M. J.; CROOKS, R. M. Electrochemistry in hollow-channel paper analytical devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 12, p. 4616–4623, 2014.

RYOU, M. H. et al. Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries. **Advanced Materials**, v. 23, n. 27, p. 3066–3070, 2011.

RYU, J. H.; MESSERSMITH, P. B.; LEE, H. Polydopamine Surface Chemistry: A Decade of Discovery. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 9, p. 7523–7540, 2018.

SAHIN, H. T.; ARSLAN, M. B. A study on physical and chemical properties of cellulose paper immersed in various solvent mixtures. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 1, p. 78–88, 2008.

SAIZ-POSEU, J. et al. The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 3, p. 696–714, 2019.

SALIM, M. et al. Airborne contamination of graphite as analyzed by ultra-violet photoelectron spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 235, n. June, p. 8–15, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.06.001>>.

SALOMÄKI, M. et al. Polydopamine Nanoparticles Prepared Using Redox-Active Transition Metals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 123, n. 11, p. 2513–2524, 2019.

SANTHIAGO, M. et al. An amperometric sensor for l-cysteine based on nanostructured platform modified with 5,5'-dithiobis-2-nitrobenzoic acid (DTNB). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 146, n. 1, p. 213–220, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.051>>.

SANTHIAGO, M. et al. Construction and electrochemical characterization of microelectrodes for improved sensitivity in paper-based analytical devices. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 10, p. 5233–5239, 2013.

SANTHIAGO, M. et al. Flexible and Foldable Fully-Printed Carbon Black Conductive Nanostructures on Paper for High-Performance Electronic, Electrochemical, and Wearable Devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 28, p. 24365–24372, 2017a.

SANTHIAGO, M. et al. Direct Drawing Method of Graphite onto Paper for High-Performance Flexible Electrochemical Sensors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11959–11966, 2017b.

SANTHIAGO, M. et al. Versatile and Robust Integrated Sensors to Locally Assess Humidity Changes in Fully Enclosed Paper-Based Devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 41, p. 35631–35638, 2018.

SANTHIAGO, M.; HENRY, C. S.; KUBOTA, L. T. Low cost, simple three dimensional electrochemical paper-based analytical device for determination of p-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 771–777, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.109>>.

SHARIFI, M. et al. Cancer diagnosis using nanomaterials based electrochemical nanobiosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 126, n. July 2018, p. 773–784, 2019.

SHEN, L. L. et al. Paper-based microfluidic aluminum-air batteries: Toward next-

generation miniaturized power supply. **Lab on a Chip**, v. 19, n. 20, p. 3438–3447, 2019.

SHIROMA, L. Y. et al. Separation and electrochemical detection of paracetamol and 4-aminophenol in a paper-based microfluidic device. **Analytica Chimica Acta**, v. 725, p. 44–50, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.011>>.

SONG, S.; WAN, C.; ZHANG, Y. Non-covalent functionalization of graphene oxide by pyrene-block copolymers for enhancing physical properties of poly(methyl methacrylate). **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79947–79955, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA14967C>>.

STÖCKLE, B. et al. Precise control of polydopamine film formation by electropolymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 346, n. 1, p. 73–81, 2014.

TAMAKLOE, W. et al. Polydopamine-induced surface functionalization of carbon for Pd deposition enabling enhanced catalytic activity for the oxygen reduction and evolution reactions nanofibers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 13, p. 7396–7405, 2019.

TAN, Y. et al. Polymeric bionanocomposite cast thin films with in situ laccase-catalyzed polymerization of dopamine for biosensing and biofuel cell applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 15, p. 5016–5024, 2010.

TAO, C. B. et al. Analytical performance of paper electro-biosensor detection platform for point-of-care diagnosis. **Cellulose**, v. 23, n. 6, p. 3799–3808, 2016.

THAKUR, V. K. et al. Novel polymer nanocomposites from bioinspired green aqueous functionalization of BNNTs. **Polymer Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 962–969, 2012.

THIRUPPATHI, M. et al. Simple aminophenol-based electrochemical probes for non-enzymatic, dual amperometric detection of NADH and hydrogen peroxide. **Talanta**, v. 200, n. March, p. 450–457, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.083>>.

VICENTE, A. T. et al. Optoelectronics and Bio Devices on Paper Powered by Solar Cells. **Nanostructured Solar Cells**, v. 007688, n. 264687, 2017.

WAITE, J. H.; QIN, X. Polyphosphoprotein from the adhesive pads of *Mytilus edulis*. **Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 2887–2893, 2001.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3rd. ed. [s.l: s.n.]

WANG, M.; KAN, X. Multilayer sensing platform: gold nanoparticles/prussian blue decorated graphite paper for NADH and H₂O₂ detection. **Analyst**, v. 143, n. 21, p. 5278–5284, 2018.

WANG, T. et al. Flexible Transparent Electronic Gas Sensors. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 12, n. 28, p. 3748–3756, 2016.

WANG, X. et al. Cellulose-Based Nanomaterials for Energy Applications. **Small**, v. 13, n. 42, p. 1–19, 2017.

WANG, Z. et al. Flexible freestanding Cladophora nanocellulose paper based Si anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 27, p. 14109–14115, 2015.

WANG, Z. et al. Nanocellulose Structured Paper-Based Lithium Metal Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 1, n. 8, p. 4341–4350, 2018.

WESTER, N. et al. Partially Reduced Graphene Oxide Modified Tetrahedral Amorphous Carbon Thin-Film Electrodes as a Platform for Nanomolar Detection of Dopamine. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 8153–8164, 2017.

WU, F. et al. Gluing Carbon Black and Sulfur at Nanoscale: A Polydopamine-Based “Nano-Binder” for Double-Shelled Sulfur Cathodes. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 3, p. 1–10, 2017.

XU, Y. et al. Pencil-paper on-skin electronics. **Proceedings of the National Academy**

of Sciences of the United States of America, v. 117, n. 31, p. 18292–18301, 2020.

XUAN, X.; YOON, H. S.; PARK, J. Y. A wearable electrochemical glucose sensor based on simple and low-cost fabrication supported micro-patterned reduced graphene oxide nanocomposite electrode on flexible substrate. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 109, n. February, p. 75–82, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.02.054>>.

YANG, H. C. et al. Dopamine: Just the Right Medicine for Membranes. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 8, p. 1705327, 2018.

YANG, Y. et al. Paper-Based Microfluidic Devices: Emerging Themes and Applications. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 1, p. 71–91, 2017.

YAO, B. et al. Paper-based solid-state supercapacitors with pencil-drawing graphite/polyaniline networks hybrid electrodes. **Nano Energy**, v. 2, n. 6, p. 1071–1078, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.09.002>>.

YE, R.; JAMES, D. K.; TOUR, J. M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. **Advanced Materials**, v. 31, n. 1, p. 1–15, 2019.

YOON, J. et al. Flexible electrochemical glucose biosensor based on GOx/gold/MoS₂/gold nanofilm on the polymer electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 140, n. May, p. 111343, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111343>>.

ZAMBUZZI, W. F. et al. Bioactivation of alumina by surface modification : a possibility for improving the applicability of alumina in bone and oral repair. p. 288–293, 2009.

ZANGMEISTER, R. A.; MORRIS, T. A.; TARLOV, M. J. Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine. **Langmuir**, v. 29, n. 27, p. 8619–8628, 2013.

ZHANG, F. et al. A facile electrochemical aptasensing platform based on a polydopamine@graphene composite for protein detection. **Analytical Methods**, v. 10, n. 46, p. 5547–5553, 2018.

ZHANG, J. et al. Dose-Dependent Response of Personal Glucose Meters to Nicotinamide Coenzymes: Applications to Point-of-Care Diagnostics of Many Non-Glucose Targets in a Single Step. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 2, p. 732–736, 2016.

ZHANG, Q. et al. Dispersion and theological aspects of SWNTs in ultra high molecular weight polyethylene. **2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show - NSTI Nanotech 2006 Technical Proceedings**, v. 1, p. 206–209, 2006.

ZHANG, R. et al. Cellulose-Based Fully Green Triboelectric Nanogenerators with Output Power Density of 300 W m⁻². **Advanced Materials**, v. 32, n. 38, p. 1–8, 2020.

ZHANG, X. S. et al. Penciling a triboelectric nanogenerator on paper for autonomous power MEMS applications. **Nano Energy**, v. 33, n. January, p. 393–401, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.053>>.

ZHANG, Z. et al. A versatile, cost-effective, and flexible wearable biosensor for in situ and ex situ sweat analysis, and personalized nutrition assessment. **Lab on a Chip**, v. 19, n. 20, p. 3448–3460, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9LC00734B>>.

ZHAO, H. et al. Drawn on Paper: A Reproducible Humidity Sensitive Device by Handwriting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 33, p. 28002–28009, 2017.

ZHENG, G. et al. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing method. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3368–3373, 2011.

ZHENG, L. et al. Li[(FSO₂)(n-C₄F₉SO₂)N] versus LiPF₆ for graphite/LiCoO₂ lithium-ion cells at both room and elevated temperatures: A comprehensive understanding

with chemical, electrochemical and XPS analysis. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 169–188, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.152>>.

ZHOU, S. et al. Cellulose Nanofiber @ Conductive Metal-Organic Frameworks for High-Performance Flexible Supercapacitors. **ACS Nano**, v. 13, n. 8, p. 9578–9586, 2019.

ZHOU, Y.; FANG, Y.; RAMASAMY, R. P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 2, 2019.

ZHU, B.; EDMONDSON, S. Polydopamine-melanin initiators for Surface-initiated ATRP. **Polymer**, v. 52, n. 10, p. 2141–2149, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.027>>.

ZOU, M. et al. Flexible devices: From materials, architectures to applications. **Journal of Semiconductors**, v. 39, n. 1, 2018.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives Characterization and Structures**. [s.l.] Springer Series in Wood Science, 2008.