



* B R 1 0 2 0 2 2 0 2 2 9 5 1 A 2 *

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102022022951-1 A2

(22) Data do Depósito: 10/11/2022

(43) Data da Publicação Nacional:
21/05/2024

(54) **Título:** SENSOR ELETROQUÍMICO VESTÍVEL PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS

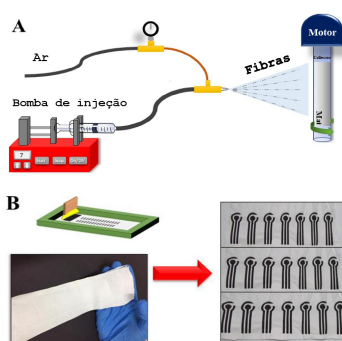
(51) **Int. Cl.:** G01N 27/00; G01N 27/02.

(52) **CPC:** G01N 27/002; G01N 27/02.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP.

(72) **Inventor(es):** PAULO AUGUSTO RAYMUNDO PEREIRA; NATHALIA OEZAU GOMES; RAFAELLA TAKEHARA PASCHOALIN; SERGIO ANTONIO SPINOLA MACHADO; OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR.

(57) **Resumo:** SENSOR ELETROQUÍMICO VESTÍVEL PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS. O monitoramento de pesticidas em alimentos é essencial para atingir a agricultura de precisão pós-colheita, exigindo métodos analíticos não destrutivos para detecção rápida e com um baixo custo. A sinergia entre substratos ecologicamente corretos e dispositivos impressos pode levar a sensores vestíveis para análise descentralizada de agrotóxicos na agricultura de precisão. A presente invenção se refere a um sensor vestível eletroquímico produzido por meio da técnica de serigrafia sobre a superfície de mantas composta por fibras de ácido poli lático (PLA) obtidos pela técnica de fiação por sopro, que permitem a possibilidade de detecção direta e sobre a pele de vegetais, sem exigir o preparo de amostra, o que possibilita análises rápidas e de baixo custo de pesticidas em amostras de alimentos. O referido sensor foi validado na detecção de duas classes de agroquímicos: o carbendazim (carbamato) e o diquat (bipiridínio) em amostras de couve e maçã indicando boa aderência à superfície de vegetais e plantas, corroborando que as análises descentralizadas de pesticidas podem ser feitas especificamente no local da amostra utilizando equipamentos portáteis.



**SENSOR ELETROQUÍMICO VESTÍVEL PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS
EM ALIMENTOS**

Campo da invenção:

[001] A presente invenção se insere no campo da investigação e/ou análise dos materiais pela determinação de suas propriedades químicas ou físicas, especificamente na análise pelo uso de meios eletroquímicos, mais especificamente na detecção de pesticidas em amostras de alimentos advindos de atividades da agricultura.

Fundamentos da invenção:

[002] Atualmente, um dos problemas ambientais mais sérios que o mundo vem enfrentando é a contaminação dos recursos hídricos, alimentos, animais e o meio ambiente devido a presença de substâncias tóxicas como, por exemplo, pesticidas. Pesticidas são substâncias que foram desenvolvidas para combater fungos e pragas de forma a melhorar a produtividade e a qualidade dos alimentos^[19]. No entanto, o uso descontrolado de pesticidas pode levar a seu acúmulo no meio ambiente e nos alimentos podendo causar sérios danos à saúde humana^{[1][20]}. Neste contexto, os carbamatos e organofosforados são duas importantes classes de pesticidas que constituem hoje mais de 50% dos pesticidas consumidos no mundo para a produção de alimentos^[21].

[003] O uso de pesticidas na agricultura tem crescido muito nos últimos anos devido à necessidade de aumentar a produtividade em resposta ao crescimento populacional. No entanto, o uso indiscriminado de agroquímicos pode levar à contaminação de água, alimentos e animais^{[2][3]}. Neste contexto, existe uma demanda urgente por métodos analíticos rápidos e de baixo custo para monitorar a contaminação por

pesticidas e fazer o controle de qualidade de alimentos^[4].

[004] No Brasil, por exemplo, a fiscalização dos pesticidas em alimentos é feita por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) que foi criado em 2001 e é coordenado pela Anvisa^[22]. Os resultados das análises de alimentos produzidos pelo PARA servem para nortear o uso de agrotóxicos no país e encontrar irregularidades quanto aos níveis aceitáveis de pesticidas nos alimentos, que apresentem potencial de causar problemas à saúde humana^[22]. No entanto, os resultados e os relatórios produzidos através das análises do PARA levam anos para serem produzidos e divulgados, ou seja, são disponibilizados somente após o consumo dos alimentos.

[005] Assim sendo, não fornecem informações sobre riscos iminentes relacionados ao consumo de alimentos contaminados com pesticidas. As informações fornecidas pelo PARA auxiliam na tomada de decisão de forma a minimizar os riscos relacionados ao consumo de alimentos contaminados com pesticidas somente a longo prazo^[22].

[006] Atualmente, os métodos mais utilizados para detecção de pesticidas se baseiam em técnicas como cromatografia, espectrofotometria, eletroforese, imunoenaios e ensaios de reação em cadeia da polimerase (PCR)^[5]. No entanto, estas metodologias apresentam um alto custo, demandam mão de obra especializada e um tempo muito longo entre as análises e obtenção dos resultados^[6]. Neste contexto, os sensores eletroquímicos são uma interessante alternativa às técnicas convencionais, pois, a partir de análises confiáveis, simples e robustas fornecem informação analítica rápida, in loco e com um baixo custo^[7].

[007] A determinação dos pesticidas é normalmente realizada por técnicas como a cromatografia com detectores de absorção espectrofotométrica na faixa do ultravioleta (UV). A cromatografia líquida de alto desempenho (CLAD) é um tipo de cromatografia líquida em que o analito dissolvido na amostra é forçado através de uma coluna por um líquido em alta pressão^[23]. A CLAD se tornou uma ferramenta de rotina para a separação de misturas complexas^[24]. No entanto, as informações estruturais sobre as substâncias separadas usando CLAD são limitadas pelo sistema de detector empregado^[23]. Os detectores de CLAD mais comuns são índice de refração, UV, radioquímico, fluorescente ou eletroquímico, porém fornecem pouca ou nenhuma informação estrutural^[23].

[008] Como resultado, a elucidação da estrutura exige o isolamento do analito da amostra, seguido de caracterização espectroscópica. O método de interpretação inclui a possibilidade de variabilidade inter-observadores. Alguns achados da literatura estabelecem a necessidade de diferentes valores de corte. Nestes relatos, existem desvantagens no próprio método padrão de análise^[23]. Além disso, estes métodos de análise são dispendiosos, necessitam de equipe técnica especializada, os equipamentos são caros e conseqüentemente não são encontrados facilmente em laboratórios de análises^[23]. Um dos fatores que fazem com que os resultados obtidos pelo PARA levem tanto tempo para serem divulgados é a utilização do método padrão que demanda muito tempo entre coleta, tratamento da amostra, obtenção e divulgação do resultado. Alternativa ao uso dos métodos de análise considerados padrões são os sensores eletroquímicos, uma vez que tais dispositivos aliam baixo custo,

portabilidade e informações *in situ* em um único dispositivo.

[009] Alguns trabalhos reportam dispositivos eletroquímicos vestíveis para análises de substâncias nocivas em aplicações ambientais, forenses e alimentares^[8]. O emprego de biossensores eletroquímicos para detecção de pesticidas, por exemplo, já foi relatado na literatura. No entanto, ainda existem alguns desafios a serem superados para que apresentem robustez para serem aplicados em amostras ambientais. Uma vez que, o biossensoriamento de pesticidas se baseia na inibição enzimática que pode ser afetada por interferentes como metais e compostos orgânicos levando a falsos positivos, pouca estabilidade do dispositivo com tempo de armazenamento, baixa estabilidade com relação à temperatura e custo elevado.

[0010] Atualmente, são relatados alguns trabalhos nos quais são incorporadas biomoléculas, tais como, enzimas para conferir seletividade a sensores eletroquímicos. No entanto, existem algumas desvantagens neste uso, por exemplo, o fato de se basearem em inibição enzimática que pode ser afetada por interferentes como metais e compostos orgânicos levando a falsos positivos, incorrendo em pouca estabilidade do dispositivo com tempo de armazenamento, baixa estabilidade com relação à temperatura e custo elevado.

[0011] Ainda não há um procedimento simples para a detecção de pesticidas e talvez essa seja a principal razão pela qual os testes para determinação de pesticidas ainda não estão disponíveis para todas as empresas de saneamento, agências de controle ambiental e alimentício ou pelo menos não nos serviços públicos dos países em desenvolvimento. Esse cenário pode mudar se os pesticidas puderem ser

detectados a partir de sensores sensíveis e aderentes à superfície da planta. De fato, dispositivos eletroquímicos têm sido aplicados devido à facilidade com que sensores robustos e sensíveis podem ser obtidos, os quais são passíveis de miniaturização e operação no local de necessidade.

[0012] Outro requisito importante para um monitoramento eficaz de agroquímicos em lavouras e alimentos é a capacidade de detecção no local fazendo uso de instrumentos portáteis que podem ser adaptáveis a diferentes tipos de superfícies, como por exemplo, pele de vegetais, hortaliças e legumes^[9]. Na literatura já são reportados diversos trabalhos que exploram a tecnologia dos "wearables" para o monitoramento das condições de saúde, biomarcadores, desempenho de atletas e etc.^{[9];[10];[11];[12]}.

[0013] Alguns dos dispositivos existentes são feitos sobre polímeros plásticos impermeáveis incapazes de se fixar em superfícies irregulares, onduladas e curvas, por exemplo, poliimida (PI), polidimetilsiloxano (PDMS), poliéster (PE) e polietileno tereftalato (PET)^[10]. No entanto, ainda há poucos trabalhos devotados ao desenvolvimento de dispositivos vestíveis para o monitoramento de pesticidas em plantas, o que faz desta tecnologia emergente e promissora. Possivelmente, isto está associado aos desafios atrelados à fabricação/implementação de vestíveis para plantas como, por exemplo, ser aderente à pele do vegetal, ser flexível e resistir a intempéries e mudanças de umidade.

[0014] Algumas plataformas de sensores eletroquímicos e biossensores surgiram como métodos analíticos poderosos para detectar pesticidas devido a

várias vantagens, incluindo aspectos sinérgicos, procedimento sistemático de fabricação, facilidade de detecção, sensibilidade apreciável e seletividade. Além disso, dispositivos eletroquímicos portáteis foram fabricados recentemente para detecção de resíduos de pesticidas in situ, em frutas e vegetais.^[32]

[0015] Diversos métodos eletroquímicos podem ser utilizados com base em uma estratégia amperométrica, cronoamperométrica, voltamétrica cíclica, voltamétrica de onda quadrada, voltamétrica de pulso diferencial, voltamétrica de varredura linear, potenciométrica, espectroscópica de impedância eletroquímica e de imunossensores de impedância. Eletrodos serigrafados são amplamente utilizados no campo da eletroanálise devido à sua ampla gama de potencial de aplicação em comparação com as estratégias eletroanalíticas convencionais baseadas em laboratório.^[32]

[0016] O polímero PLA se configura como um material biodegradável, biocompatível e atóxico, o qual é amplamente utilizado em diversas aplicações, inclusive como camada de detecção em sensores, no entanto, a morfologia e a técnica utilizada para produzir o referido PLA têm significativa influência nas propriedades dele, inclusive influenciando na aderência em superfícies.

[0017] Para superar os desafios relacionados à projeção de dispositivos vestíveis para plantas, as mantas produzidas a partir da fiação por sopro têm se mostrado um material interessante e promissor^[13]. Essas mantas são materiais sustentáveis com baixo custo de produção e impacto ambiental e possuem características relevantes a serem incorporadas

aos sensores vestíveis^[14];[13].

Estado da técnica:

[0018] A busca pelo histórico da invenção em questão resultou na verificação de alguns documentos do estado da técnica relevantes, que, no entanto, apresentam ainda algumas diferenças e deficiências técnicas não resolvidas.

[0019] IN201811006552 revela um novo sensor eletroquímico para detecção ultrabaixa de pesticidas, principalmente organofosfatos em extratos vegetais. A base do transdutor é um material poroso multifuncional sintetizado quimicamente. O método trata do projeto eletroquímico da morfologia anisotrópica de nanopartículas metálicas incorporadas no substrato poroso multifuncional à base de metal revestido por rotação de eletrodo convencional para fabricar uma nova interface de transdução com funcionalidade ajustável, porosidade e taxa de transferência de elétrons.

[0020] IN201811006552 compreende um eletrodo ultrasensível para detecção rápida de pesticidas caracterizado por o eletrodo ser um bioeletrodo esterase compreendendo uma plataforma de transdução na síntese eletroquímica de nanoarquitetura anisotrópica diretamente em leito microporoso ancorado com grande quantidade de grupos funcionais. O projeto melhorou a condutividade elétrica, a taxa de transferência de elétrons, as propriedades eletroquímicas do eletrodo desenvolvido e ajusta a porosidade do eletrodo. A relação de aspecto das nanopartículas metálicas é ajustada com precisão pelos parâmetros de deposição (tempo, potencial e método de deposição) e concentração do precursor, moléculas molde moles etc.

[0021] Salienda-se que no referido documento de patente detectaram-se duas classes de pesticidas, sendo elas carbamatos e organofosforados a partir da inibiçãõ enzimática da esterease, ou seja, o dispositivo atua como um biossensor eletroquímico. Tais dispositivos apresentam pouca estabilidade com relação ao tempo de armazenamento e temperatura, custo elevado e podem sofrer ação de interferentes levando a resultados falso-positivos.

[0022] A detecção no documento IN201811006552 ocorre através da inibiçãõ da atividade da enzima esterease em contato com o analito (organofosforados e carbamatos). Porém, a inibiçãõ também ocorre com outras moléculas da amostra, tais como metais tóxicos, compostos orgânicos e outros pesticidas. O dispositivo da presente invenção supera as desvantagens associadas ao emprego de biossensores eletroquímicos para detecção de pesticidas, em especial, a seletividade. Essa é uma diferença importante entre a presente invenção e o documento supracitado.

[0023] Ressalta-se ainda que o dispositivo de IN201811006552 é construído a partir de *spin coating* do micro material em um substrato sólido seguido pela eletrodeposição de metal e incorporação do elemento biológico. Na presente invenção não foi incorporado nenhum tipo de material ou elemento de reconhecimento biológico à superfície do eletrodo de trabalho. Com isso, o sensor apresentado aqui é de baixo custo e mais simples, e com alto desempenho analítico. Além disso, o princípio de funcionamento da anterioridade é bastante diferente da presente invenção. Em IN201811006552 é necessária a inserção externa dos eletrodos de referência e auxiliar para serem conduzidas as medições

eletroquímicas. Isso exige grandes volumes de amostra (10-20 mL) o que inviabiliza análises in situ de pesticidas em alimentos e impossibilita de acoplá-los à pele do vegetal.

[0024] CN114034682 divulga um método de preparação e aplicação de um sensor SERS (Espalhamento Raman Aprimorado na Superfície) vestível à base de luva/pele ultrafina que pode realizar detecção quantitativa de pesticida de alta sensibilidade na aplicação prática, ou seja, o método de detecção se baseia na interação da matéria com a radiação eletromagnética, não se tratando de um método eletroquímico, e possivelmente, não sendo seletivo para a quantificação de pesticidas em amostras de alimentos.

[0025] O método de preparação do sensor de CN114034682 compreende as etapas de: converter a matriz de molde AAO (Óxido de alumínio anódico) rígida em um filme AAO flexível adotando um método de ataque químico e limpeza física, laminando a matriz de molde AAO flexível e um filme de suporte flexível de fibroína de seda (SF) adotando um método físico para sintetizar um substrato SERS flexível e, em seguida, depositando nanopartículas metálicas na superfície do substrato SERS flexível, para obter um filme SF-AAO-M, em que M representa um Metal.

[0026] Ressalta-se que CN114034682 utilizou uma técnica óptica, ou seja, que utiliza a luz como técnica de detecção tornando essa abordagem inviável para uso em campo devido à necessidade de uma câmara escura para a análise, o que não seria factível para a presente invenção. Além disso, ressalta-se que CN114034682 descreve uma luva de borracha como látex, nitrila ou vinil, sendo materiais não sustentáveis em comparação com o PLA utilizado na presente

invenção. Por fim, um dispositivo fabricado na superfície de uma luva é capaz de fazer análise em tempo real, mas não poderia ser integrado à lavoura e mantido na superfície da planta por dias, pois, para seu funcionamento, é necessário que uma pessoa use a luva.

[0027] O artigo "*Sustainable printed electrochemical platforms for greener analytics*" de SFRAGANO; LASCHI; PALCHETTI (2020) revela o desenvolvimento de plataformas eletroquímicas miniaturizadas para o monitoramento analítico *in situ* de amostras clínicas, ambientais alimentícias e forenses. O objetivo desta revisão do artigo foi descrever algumas das tecnologias de impressão mais utilizadas para a produção de sensores, incluindo serigrafia, impressão a jato de tinta e impressão 3D, e os materiais de baixo impacto que são recentemente propostos para essas técnicas, como o ácido poli lático, celulose, proteínas de seda, *biochar*.

[0028] Especificamente no que tange ao uso do PLA, o referido artigo cita que este foi usado em um estudo como *holder* (suporte) para montar o dispositivo com CE, RE e WE, portanto, não foi usado como substrato, não é flexível e não pode ser usado como sensor vestível. Ressalta-se que os artigos citados nesta revisão se referem à fabricação de substratos de PLA por outras técnicas como evaporação de solução e *spin coating*. Além disso, como o PLA não é condutor, o desempenho analítico de dispositivos fabricados por impressão 3D é limitado, principalmente considerando-se que dispositivos eletroquímicos para amostras de alimentos devem detectar concentrações inferiores a 10^{-7} mol L⁻¹, que é o exigido pela legislação.

[0029] Em contrapartida, na presente invenção, a técnica

de fiação por sopro de solução produz materiais com elevada área superficial, boa elasticidade, elevada porosidade. Essas características singulares possibilitaram desenvolver sensores eletroquímicos vestíveis para a detecção eletroquímica de *carbendazim* e *diquat* em amostras de alimentos. Em suma, somente a sinergia destas propriedades aliada à técnica de serigrafia possibilitou introduzir seletividade e alto desempenho analítico, o que é essencial para sensores eletroquímicos.

[0030] O artigo "Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications" de KATSELI; ECONOMOU; KOKKINOS (2019) revela a fabricação de um dispositivo eletroquímico funcional e totalmente integrado, fabricado por meio de uma abordagem de impressão 3D de etapa única e sua aplicabilidade de prova de conceito ao sensoriamento eletroquímico. O dispositivo possui três eletrodos de polímero condutor (trabalho, contador, pseudo-referência) impressos a partir de um filamento condutor de ácido poli lático (PLA) carregado de carbono e um porta-eletrodo impresso a partir de um filamento não condutor de PLA.

[0031] O artigo supracitado utiliza um filamento de PLA não condutivo ao qual foi incorporado carbono e foi fabricado um dispositivo eletroquímico para a detecção de mercúrio, cafeína e glicose como prova de conceito. Com relação à técnica de fabricação, a impressão 3D apresenta desvantagens com relação à serigrafia que afetam de maneira significativa a qualidade do dispositivo e o campo de aplicação, são elas: baixa resolução na impressão, matérias-primas limitadas, difícil de modificar a superfície e os filamentos são

difíceis de serem usados, com exceção dos materiais de matriz polimérica. Além disso, é difícil produzir eletrodos integrados e miniaturizados, ficando o desempenho analítico limitado.

[0032] Ressalta-se que o processamento 3D fornece dispositivos rígidos, com tamanho limitado, sólidos, sem flexibilidade e aderência à superfície do vegetal, ou seja, incapazes de fazer análises de pesticidas de forma *in situ* ou na pele do vegetal como alcançado pela presente invenção.

[0033] CN104090013 se refere a um método de preparação de um sensor eletroquímico para detecção de pesticidas residuais. Um novo sensor eletroquímico de malha de fios baseado em um eletrodo modificado com grafeno é preparado usando uma tecnologia de serigrafia. O sensor eletroquímico fornecido pela invenção pode realizar a detecção simultânea de isoproturon e carbendazim através de simples medição de gotejamento de amostra.

[0034] As principais diferenças entre CN104090013 e a presente invenção são: (i) design do dispositivo; (ii) composição dos sensores: o eletrodo de CN104090013 é modificado com grafeno; (iii) o eletrodo de CN104090013 foi impresso na superfície de PVC que é um polímero de origem sintética que leva anos para se decompor no meio ambiente.

[0035] Em contrapartida a presente invenção mostra a fabricação do dispositivo eletroquímico em mantas de fibras de PLA obtidas pela técnica de fiação por sopro de solução. O substrato de PLA incorporou características únicas ao dispositivo como biocompatibilidade, biodegradabilidade e flexibilidade. O sensor de CN104090013, portanto, não pode ser usado como sensor vestível na lavoura.

[0036] A simples substituição do PVC do documento CN104090013 por PLA, por exemplo, não levaria a um sensor similar à presente invenção, uma vez que a composição química é distinta. As mantas de fibras de PLA possuem a função de atuar como substrato para suportar a impressão dos eletrodos que compõem os sensores. As mantas de fibras de PLA apresentam vantagens como alta área superficial, porosidade, molhabilidade, flexibilidade, adaptabilidade para recobrir superfícies irregulares como folhas de vegetais. Em contrapartida, essas características não podem ser obtidas com filmes de PLA, o que inviabilizaria seu uso como sensor vestível.

[0037] Em suma, a matéria descrita não pode ser realizada pela junção das descrições citadas nos documentos considerados na busca de anterioridade porque em nenhum dos documentos foram usadas mantas de fibras de PLA obtidas por fiação por sopro, nem o PLA foi usado como substrato (folha) para impressão de eletrodos por serigrafia. Notou-se que o PLA aparece como componente de outros materiais, como filamento e com materiais de carbono para impressão 3D. Este tipo de dispositivo é rígido e inflexível, não podendo ser usado como sensor vestível. Nesses casos, o PLA é parte componente dos eletrodos, enquanto na presente invenção, ele é simplesmente o substrato usado ao invés de plásticos de origem petroquímica. Os sensores obtidos na presente invenção são moldáveis a superfícies irregulares e facilmente usáveis como sensores vestíveis e os eletrodos impressos de carbono não contêm PLA em sua composição.

[0038] Além disso, a otimização das condições de trabalho, como intervalo de varredura de potenciais, da

técnica eletroquímica escolhida para detecção de cada pesticida foi imprescindível para distinguir/discriminar as duas classes de pesticida: carbamatos e bupiridínio. A detecção de duas classes de pesticidas, com baixo custo e sem interferências, não seria observada em nenhum dos documentos citados e nem pela união de dois ou mais documentos citados.

[0039] Desse modo, a presente invenção resolve o problema técnico específico relacionado à dificuldade de obter sensores vestíveis com flexibilidade e adesão adequada para utilização na superfície de alimentos, devido à necessidade de se consolidar uma sinergia de propriedades do substrato, principalmente referente à área superficial, porosidade, molhabilidade, flexibilidade e adaptabilidade. O referido problema é resolvido por meio da fabricação de sensores vestíveis utilizando a técnica de serigrafia sobre a superfície de mantas composta por fibras de ácido poliláctico (PLA) obtidos pela técnica de fiação por sopro.

Breve descrição da invenção:

[0040] O monitoramento de pesticidas em alimentos é essencial para atingir a agricultura de precisão pós-colheita, exigindo métodos analíticos não destrutivos para detecção rápida e com um baixo custo. A sinergia entre substratos ecologicamente corretos e dispositivos impressos pode levar a sensores vestíveis para análise descentralizada de agrotóxicos na agricultura de precisão. A presente invenção se refere a um sensor vestível eletroquímico produzido por meio da técnica de serigrafia sobre a superfície de mantas composta por fibras de ácido poliláctico (PLA) obtidos pela técnica de fiação por sopro, que

permitem a possibilidade de detecção direta e sobre a pele de vegetais, sem exigir o preparo de amostra, o que possibilita análises rápidas e de baixo custo de pesticidas em amostras de alimentos. O referido sensor foi validado na detecção de duas classes de agroquímicos: o carbendazim (carbamato) e o diquat (bipiridínio) em amostras de couve e maçã indicando boa aderência à superfície de vegetais e plantas, corroborando que as análises descentralizadas de pesticidas podem ser feitas especificamente no local da amostra utilizando equipamentos portáteis.

Breve descrição das figuras:

[0041] Na Figura 1 revela-se: (A) Representação esquemática da configuração utilizada para a produção de mantas de PLA utilizando a técnica *SB-spinning*; (B) Imagem das mantas PLA antes e depois de realizar a impressão pela técnica de serigrafia.

[0042] Na Figura 2 representa-se: (C) Imagem do sensor vestível produzido. C(i). Imagem de MEV obtida em uma magnificação de 5.000x para o eletrodo de trabalho. C(ii). Imagem MEV com uma ampliação de 2.000x da superfície da manta de PLA; (D) Fotografia em 2D de uma gota de água nas superfícies do PLA, PLA/SPE e PLA/SPE pré-tratados e os respectivos valores do ângulo de contato. A medição foi reproduzida em três amostras e a barra de erro representa o desvio padrão; (E) Espectros de fotoelétrons de raios X de alta resolução de O1s e C1s da manta de PLA, PLA/SPE e PLA/SPE pré-tratados.

[0043] Na Figura 3 revelam-se: (A) voltamogramas de pulso diferencial para a detecção do carbendazim usando SPE feito sobre as mantas de PLA e sobre PE com as correspondentes

curvas analíticas para o intervalo de concentração de 0,1 a 1,4 μM ; (B) Voltamogramas de onda quadrada para diquat usando SPE feito sobre as mantas de PLA e sobre PE com suas curvas analíticas no intervalo de concentração de 0,1 a 1,4 μM . Condições experimentais: solução tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹), pH 7,0; (C) Voltamogramas cíclicos para SPE em (a) PE e (b) mantas de PLA em solução de cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (pH = 7,0 e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). Espectros de impedância para o SPE feito sobre (a) PE e (b) mantas de PLA em solução de cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Condições experimentais: faixa de frequência entre 0,1 Hz e 100 kHz, e amplitude de tensão AC 10 mV; (D) Imagem MEV em seção transversal do eletrodo de trabalho para o SPE feito sobre PE e PLA. (E) Imagens LSCM de uma região de 0,62 mm² no eletrodo de trabalho para SPE fabricado em PE e mantas de PLA.

[0044] Na Figura 4 revelam-se voltamogramas de pulso diferencial e curva analítica para a detecção de carbendazim com concentrações de 0,1 a 1,4 μM em presença de 0,6 μM de diquat em (A) Voltamogramas de onda quadrada e curva analítica para o diquat com concentrações de 0,1 a 1,4 μM em presença de 0,6 μM de carbendazim; em (B) condições experimentais: solução tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹), pH 7,0.

[0045] Na Figura 5 revelam-se sensores vestíveis para detecção in situ de agrotóxicos diretamente na superfície da maçã (A) e da couve (B). Também são mostrados os voltamogramas de pulso diferencial e onda quadrada para a quantificação de carbendazim e diquat. As concentrações foram estimadas por interpolação em C onde a dependência da

concentração é mostrada para carbendazim (usando DPV) e para o diquat (usando SWV). Condições experimentais: 1000 µL de solução tampão fosfato (0,1 mol L⁻¹), pH 7,0. Todas as análises foram feitas em triplicata.

[0046] Na Figura 6 revelam-se voltamogramas de pulso diferencial obtidos para carbendazim em A e voltamogramas de onda quadrada obtidos para o diquat em B na presença do sulfato, nitrato, tebuconazol e piraclostrobina usando os sensores vestíveis para plantas. As concentrações dos compostos de interferência eram $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, enquanto a concentração das moléculas-alvo eram $6,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Descrição detalhada da invenção:

[0047] A presente invenção se refere a um sensor eletroquímico vestível para detecção de pesticidas em alimentos que compreende:

pelo menos um substrato constituído preferencialmente de uma manta de fibras de ácido poli-lático (PLA) tendo molhabilidade variando de 120° até 140°, porosidade de 20 a 30% e diâmetro das fibras de PLA variando de 354 a 776, sendo o diâmetro médio de 565 nanômetros; a referida manta fabricada preferencialmente por meio de fiação por sopro a uma taxa de fluxo da solução de PLA de 5 a 10 mL/h, rotação do coletor de 160 a 200 rpm e gás transportador (ar comprimido) a uma pressão de 0,1 MPa;

pelo menos dois eletrodos impressos por serigrafia na referida manta preferencialmente utilizando tinta condutiva de carbono, sendo pelo menos um eletrodo auxiliar (AE), um eletrodo de trabalho (WE);

pelo menos um eletrodo de referência (RE) impresso por serigrafia na referida manta preferencialmente utilizando

tinta de prata;

pelo menos um meio de conexão com equipamento coletor de medidas eletroquímicas.

[0048] As referidas mantas de PLA são preferencialmente produzidas usando a configuração experimental da Figura 1A que consiste em um sistema injetor de uma solução polimérica, uma fonte de ar comprimido e um sistema de coleta de fibra.

[0049] Inicialmente, a solução de PLA é dispersa em uma mistura contendo clorofórmio:acetona (3:1 v/v) e mantida sob agitação vigorosa à temperatura ambiente (25 °C) por pelo menos 2h.

[0050] Posteriormente, pode ser transferida para seringas de vidro de 25mL e colocada em uma bomba de seringa a uma taxa de fluxo de 7 mL/h. Outros volumes podem ser utilizados mantendo-se a proporção de fluxo em relação ao volume.

[0051] Em uma condição de laboratório, o gás transportador foi comprimido a 0,1 MPa. As fibras de PLA foram depositadas no coletor a uma rotação de 180 rpm posicionado a uma distância fixa de trabalho de 25 cm do sistema de bocal. A produção das mantas de PLA foi realizada a 30 °C e umidade de 35%.

[0052] É possível ainda desenvolver materiais compósitos a partir da adição de partículas de carga na matriz polimérica de PLA, que podem ser escolhidas dentre: nanomateriais a base de carbono (nanotubos de carbono de paredes simples ou multiparedes, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanodiamante, negro de fumo, nanoesferas de carbono), nanopartículas metálicas (ouro, platina, níquel, cobre, vanádio, cobalto, rutênio).

[0053] Também podendo ser incorporadas biomoléculas, como

enzimas, proteínas, aptâmeros, antígenos, anticorpos, RNA e DNA. A deposição de filmes orgânicos ou biológicos, compostos por moléculas orgânicas, inorgânicas ou proteicas, sobre os eletrodos citados podem ser feitas utilizando técnicas de automontagem molecular por adsorção física, automontagem por adsorção química, centrifugação (*spin coating*), *casting*, gotejamento (*dip coating*), técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

[0054] Além disso, pode-se fornecer uma matriz compreendendo uma blenda ou um copolímero de PLA compreendendo adicionalmente um ou mais polímeros escolhidos dentre: polietilenoglicol, SEBS, polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina, quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas e nanonofibras de celulose.

[0055] O desenho dos sensores eletroquímicos foi projetado com o auxílio do *software* AutoCAD® (Autodesk, EUA) e transferidos para uma malha de monofilamento de poliéster 77 fios por centímetro revestida com uma foto-emulsão, que se refere a um parâmetro da tela de serigrafia.

[0056] Para a fabricação dos eletrodos impressos é utilizado o processo de serigrafia que consiste em dispersar uma tinta condutiva de carbono sobre a tela e transferir com o auxílio de um rodo constituído de poliuretana com dureza de 75 *shores*. Uma fita isolante (Scotch, 3M) de policloreto de vinila (PVC) flexível foi utilizada para delimitar a área dos eletrodos.

[0057] Durante o processo de serigrafia, a manta de PLA é colocada sob a tela, fixada na mesa, e o rodo mantido com uma inclinação de aproximadamente 45° como ilustrado na Figura 1B. Após o processo de impressão, os eletrodos são

preferencialmente levados a estufa a uma temperatura de 90 °C por um período de 30 minutos para realização da cura térmica da tinta.

[0058] Posteriormente, os eletrodos de referência são feitos com o auxílio de uma tinta condutora de prata, com secagem a temperatura 90 °C por 30 minutos.

[0059] Inicialmente, os eletrodos impressos nas mantas de PLA são submetidos a um pré-tratamento eletroquímico para melhorar o desempenho do dispositivo. O emprego deste tipo de procedimento em eletrodos de carbono é conhecido por promover modificações químicas na superfície provocando uma melhora na cinética de transferência eletrônica.

[0060] Mais especificamente, foram realizados dois ciclos de voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -2,5 a +2,5 V a uma velocidade de varredura de potenciais entre 50 e 100 mV s⁻¹, seguido opcionalmente por uma etapa de lavagem com água destilada.

[0061] É possível ainda aplicar na superfície dos eletrodos baseados nas mantas de PLA materiais em escala nanométrica para melhoria de propriedades específicas. Dentre eles, pode-se citar nanomateriais a base de carbono (grafeno, fulereno, negro de fumo, carbono printex, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de paredes simples e/ou múltiplas, nanodiamante, negro de fumo), nanopartículas metálicas (platina, ouro, paládio, níquel, cobre, rutênio, entre outros), polímeros condutores (polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina), polímeros de fontes naturais (quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas e nanonofibras) e nanocompósitos polímero/cerâmica.

[0062] Saliencia-se que todos os processos eletroquímicos/químicos que são responsáveis por produzir um sinal analítico mensurável ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, sendo que o referido eletrodo de trabalho produzido apresenta uma área geométrica de pelo menos 12,56 mm².

[0063] O sensor da presente invenção compreende ainda meios de conexão com equipamento coletor de medidas eletroquímicas, o qual monitora a interação entre as moléculas de pesticidas e as superfícies, podendo ser um potenciostato ou um galvanostato.

[0064] As medidas mostram variação na corrente ou impedância ou resistência de transferência de carga, ocorridas devido à oxidação ou redução ou adsorção dos pesticidas na superfície dos sensores.

[0065] Alternativamente, a detecção pode ser feita por diversas técnicas eletroquímicas tais como espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial.

[0066] A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização eletroquímica e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas.

[0067] Em particular, a EIE serve para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo; em

outras palavras, é uma técnica de estado estacionário. A resposta da aplicação de um pequeno sinal alternado (de corrente alternada, ac), feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.

[0068] Os experimentos baseados em medidas eletroquímicas por voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial se caracterizam por processos que resultam de reações redox, que possam ocorrer num eletrodo de trabalho nanoestruturado, por efeito da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais, E_i e E_f .

[0069] A varredura do potencial é realizada a uma velocidade constante (v). Como resposta da análise, obtém-se uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E). Há uma varredura do potencial a partir de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f), regressando ao potencial inicial, obtendo-se assim uma curva I vs. E , designada de voltamograma cíclico (VC).

[0070] Na voltametria de varredura linear tem-se apenas a etapa de varredura do potencial a partir de um potencial inicial (E_i) até um potencial final (E_f).

[0071] A voltametria de pulso diferencial é baseada em medidas de corrente originadas por uma programação de potencial composta por uma sequência de pulsos de potencial. O tempo de duração é constante e os pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial. A corrente é medida antes de o pulso ser aplicado e no final do pulso.

Estas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica. Obtém-se, então, um gráfico do potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial.

[0072] Na voltametria de onda quadrada, a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais, E_i e E_f , com uma amplitude de pulso de potencial, que varia de acordo com uma escada de potencial com largura a (amplitude do pulso de potencial) e duração t (período). Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ($t/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f , dada por $(1/t)$. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial.

[0073] O referido dispositivo pode ser usado preferencialmente em frutas, verduras, legumes, sucos e processados. Os sensores vestíveis podem ser usados em superfícies planas, curvas e irregulares de folhas, vegetais e frutas.

Testes de concretização da invenção

[0074] Foram produzidas mantas de PLA e dispositivos conforme descrito nos parágrafos anteriores, e assim foi analisada, na referida manta, a molhabilidade, os tamanhos das fibras e a porosidade.

[0075] No que tange a molhabilidade da manta, valores do ângulo de contato médio da água deionizada na superfície das fibras foram obtidos por meio do equipamento CAM 101 (KSV Instruments, Monroe, USA) equipado com uma câmera CCD modelo

KGV-5000. Em cada medida uma gota de aproximadamente 2 μL de água deionizada foi gotejada sobre a superfície das membranas e as imagens coletadas automaticamente em função do tempo. A partir das imagens obtidas, foi escolhida a imagem no tempo de 5 segundos, e o ângulo de contato médio foi calculado utilizando o software (KGV-500). Todas as medidas foram realizadas em triplicata a uma temperatura ambiente de 25°C.

[0076] No que tange a medição de diâmetro das fibras e porosidade, salienta-se que estes foram mensurados com software analisador de imagens Image J (disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij>; desenvolvido por: Wayne Rasband, National Institutes of Health, Bethesda, MD). A distribuição do diâmetro médio foi determinada a partir das micrografias, onde foram analisadas 100 fibras aleatórias. A porosidade das mantas de fibras de PLA foi medida a partir de três imagens representativas utilizando a ferramenta plugin ND no software Image J. A porosidade foi considerada como os espaços entre as fibras e expressa a fração da área total em porcentagem.

[0077] Posteriormente, no dispositivo consolidado, foi verificada a detecção de carbedazim e diquat em amostras de alimentos. O carbendazim (metil 2-benzimidazolecarbamato) é um fungicida do grupo carbamato utilizado contra fungos em culturas de citros e cereais, sendo considerado tóxico e com potencial carcinogênico humano^{[15][16]}. O diquat, ou dibrometo de diquat, é um herbicida de contato não seletivo do grupo bipyridil utilizado no controle de plantas daninhas em frutas e hortaliças e na pré-colheita de algumas sementes e plantas forrageiras como arroz, girassol e soja^{[17][18]}. Foi comparado também o desempenho analítico do sensor feito sobre as fibras

de PLA com um sensor fabricado no substrato de poliéster já consolidado no estado da técnica.

[0078] A detecção eletroquímica do carbendazim foi realizada com a técnica de voltametria de pulso diferencial enquanto a voltametria de onda quadrada foi empregada para fazer a detecção do diquat. Os limites de detecção (LD) foram de $4,3 \times 10^{-8}$ e $5,7 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para o carbendazim e diquat, respectivamente.

[0079] A detecção eletroquímica dos pesticidas é realizada a partir de soluções de carbendazim e diquat preparadas com diferentes concentrações, por exemplo, entre $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,4 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, em solução contendo tampão fosfato. A voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada são as técnicas utilizadas com o potenciostato/galvanostato *Autolab* PGSTAT 204 equipado com módulo *FRA*, gerenciado pelo software NOVA.

[0080] As voltametrias de pulso diferencial foram realizadas em um intervalo de potencial de 0,1 até 0,8 V para análise de carbendazim com amplitude de pulso de 50 mV, tempo de modulação de 50 ms e passo de potencial de 1 mV. Já para a quantificação do diquat foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada utilizando um intervalo de potencial de -1,1 até -0,4 V, com passo de potencial de 3 mV, amplitude de pulso de 50 mV, frequência de 10 Hz e tempo de equilíbrio de 5 s.

[0081] As medidas para otimização do sensor e construção das curvas de calibração foram realizadas em uma cela eletroquímica com um volume de 20 mL a 25°C contendo solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7, no qual foi feita a imersão dos eletrodos (Figuras 3 e 4).

[0082] O carbendazim e o diquat foram analisados em amostras de couve e maçã para ilustrar a aplicação do sensor vestível como indicado na Figura 5A e 5B. No caso das análises em amostras reais, inicialmente as folhas de couve e maçã foram pulverizadas com soluções de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de carbendazim (ou diquat) e deixadas secar em temperatura ambiente. Posteriormente, a análise foi feita diretamente na superfície das folhas de couve e da maçã apenas com adição $1000 \mu\text{L}$ de solução tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 (Figura 5A, 45 e 5C e Tabela 1), sendo feita a conexão entre os sensores vestíveis e a superfície da maçã e da couve com um conector projetado para se adequar a toda superfície de alimentos, mostrado na Figura 5.

[0083] Basicamente, o sensor estava em contato com a amostra de alimento durante a análise. Para confirmar os resultados e mostrar a versatilidade dos sensores vestíveis, realizaram-se experimentos usando o método tradicional em uma célula eletroquímica. Para esses experimentos, as amostras de couve (9 g) e maçã (100 g) foram lavadas com solução tampão fosfato e a quantificação eletroquímica foi feita pelo método de adição padrão com as técnicas DPV e SWV (Tabela 1).

[0084] A detecção foi realizada por voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada com limites de detecção de 43 e 57 nM para carbendazim e diquat, respectivamente.

[0085] Na Tabela 1, apresentam-se os resultados de recuperação dos pesticidas:

Tabela 1 - Recuperações para amostras de couve e maçã
(n = 3)

	Carbendazim			Diquate		
	Contaminado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)	Contaminado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Testado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado (%)
Couve	0,300	0,271±0.007	90±2,1	0,300	0,321±0,008	107±2,5
Maçã	0,300	0,314±0.04	105±7,8	0,300	0,309±0,01	103±4,3

[0086] As caracterizações químicas e morfológicas do dispositivo fabricado podem ser observadas na Figura 1 e 2. Enquanto, os resultados da detecção dos pesticidas usando o sensor vestível são mostrados nas Figuras 3, 4 e 5. Além disso, são apresentados os testes de seletividade do sensor que demonstram seu potencial de aplicação em amostras de alimentos (Figura 6).

[0087] A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada utilizando o software FRA2 com amplitude de 10 mV nas frequências entre 0,01Hz a 100 kHz, sob potencial de circuito aberto, utilizando $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solubilizada em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl. Os gráficos de Nyquist foram ajustados usando o circuito equivalente de Randles [$R_s(\text{CPE} [R_{ct}Z_W])$], onde R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga, Z_W é a impedância de Warburg e CPE é um elemento de fase constante. As micrografias MEV foram registradas usando um microscópio LEO 440 (Zeiss-Leica, modelo 7060) operado a 20 kV. As amostras foram analisadas sem metalização.

[0088] O sensor não enzimático vestível pode discriminar e quantificar carbendazim e diquat na pele de maçã e couve sem interferência de outros pesticidas. O uso dos sensores vestíveis pode ser estendido a outros agroquímicos, inclusive com a incorporação de biocamadas ativas para

monitoramento online de qualquer tipo de produtos agrícolas e alimentos.

[0089] Estes resultados demonstram a viabilidade em se utilizar mantas feitas com ácido poli-lático na projeção de sensores vestíveis, especialmente na produção de dispositivos eletroquímicos aderentes a pele de vegetais e frutas para se fazer o monitoramento no local dos níveis de pesticidas. Este é um efeito técnico pioneiro que demonstra que tecnologias de baixo custo baseadas em sensores feitos sobre mantas de PLA podem ser utilizados como ferramenta para fazer detecção de pesticidas.

[0090] Os resultados oferecidos por esta tecnologia emergente são promissores e podem trazer importantes avanços científico/tecnológicos na fabricação de sensores e sua aplicação. Esta invenção se enquadra na área ambiental, da saúde e controle da qualidade de alimentos, pois alimentos contaminados com excesso de pesticidas são prejudiciais à saúde humana.

[0091] O dispositivo e metodologias propostos aqui podem ser empregados na análise descentralizada de pesticidas no local da amostra sendo passível de serem conduzidas em supermercados, indústria de processamento de alimentos e em qualquer outro local em que os alimentos estejam condicionados.

[0092] A presente invenção apresenta pelo menos as seguintes vantagens que permitem levar à produção em larga escala de sensores vestíveis em mantas de PLA:

- Aderência à pele de frutas e vegetais possibilitando análise *in loco*;
- Sensor constituído de materiais biodegradáveis;

- Simples manuseio;
- Desempenho analítico superior;
- Custo reduzido em relação a outras técnicas;
- Possibilita análises qualitativa e quantitativa.

[0093] Os versados na técnica valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Referências

[0094] P.A. Raymundo-Pereira, N.O. Gomes, F.M. Shimizu, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, Selective and sensitive multiplexed detection of pesticides in food samples using wearable, flexible glove-embedded non-enzymatic sensors, Chem. Eng. J. 408 (2021) 127279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127279>.^[1]

[0095] P. Hashemi, N. Karimian, H. Khoshshafar, F. Arduini, M. Mesri, A. Afkhami, H. Bagheri, Reduced graphene oxide decorated on Cu/CuO-Ag nanocomposite as a high-performance material for the construction of a non-enzymatic sensor: Application to the determination of carbaryl and fenamiphos pesticides, Mater. Sci. Eng. C. 102 (2019) 764-772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.05.010>.^[2]

[0096] F. Arduini, S. Cinti, V. Scognamiglio, D. Moscone, G. Palleschi, How cutting-edge technologies impact the design of electrochemical (bio)sensors for environmental analysis. A review, Anal. Chim. Acta. 959 (2017) 15-42. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.035>.^[3]

[0097] B. Ertan, T. Eren, I. Ermiş, H. Saral, N. Atar, M.L. Yola, Sensitive analysis of simazine based on platinum nanoparticles on polyoxometalate/multi-walled carbon

nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 470 (2016) 14–21.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.036>. ^[4]

[0098] V. Scognamiglio, F. Arduini, G. Palleschi, G. Rea, Biosensing technology for sustainable food safety, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 62 (2014) 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.07.007>. ^[5]

[0099] F. Arduini, M. Forchielli, A. Amine, D. Neagu, I. Cacciotti, F. Nanni, D. Moscone, G. Palleschi, Screen-printed biosensor modified with carbon black nanoparticles for the determination of paraoxon based on the inhibition of butyrylcholinesterase, *Microchim. Acta.* 182 (2014) 643–651.
<https://doi.org/10.1007/s00604-014-1370-y>. ^[6]

[00100] R. Attaallah, A. Antonacci, V. Mazzaracchio, D. Moscone, G. Palleschi, F. Arduini, A. Amine, V. Scognamiglio, Carbon black nanoparticles to sense algae oxygen evolution for herbicides detection: Atrazine as a case study, *Biosens. Bioelectron.* 159 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112203>. ^[7]

[00101] H. Teymourian, M. Parrilla, J.R. Sempionatto, N.F. Montiel, A. Barfidokht, R. Van Echelpoel, K. De Wael, J. Wang, Wearable Electrochemical Sensors for the Monitoring and Screening of Drugs, *ACS Sensors.* 5 (2020) 2679–2700. ^[8]

[00102] C. Dincer, R. Bruch, E. Costa-Rama, M.T. Fernández-Abedul, A. Merkoçi, A. Manz, G.A. Urban, F. Güder, Disposable Sensors in Diagnostics, Food, and Environmental Monitoring, *Adv. Mater.* 31 (2019).
<https://doi.org/10.1002/adma.201806739>. ^[9]

[00103] K. Mahato, J. Wang, Electrochemical sensors: From the bench to the skin, *Sensors Actuators, B Chem.* 344 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130178>. ^[10]

[00104] J.R. Sempionatto, V.R.-V. Montiel, E. Vargas, H. Teymourian, J. Wang, Wearable and Mobile Sensors for Personalized Nutrition, ACS Sensors. 6 (2021) 1745-1760. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c00553>. ^[11]

[00105] J. Min, J.R. Sempionatto, H. Teymourian, J. Wang, W. Gao, Wearable electrochemical biosensors in North America, Biosens. Bioelectron. 172 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112750>. ^[12]

[00106] R.T. Paschoalin, B. Traldi, G. Aydin, J.E. Oliveira, S. Rütten, L.H.C. Mattoso, M. Zenke, A. Sechi, Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility, Acta Biomater. 51 (2017) 161-174. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2017.01.020>. ^[13]

[00107] P.I.C. Claro, I. Cunha, R.T. Paschoalin, D. Gaspar, K. Miranda, O.N. Oliveira, R. Martins, L. Pereira, J.M. Marconcini, E. Fortunato, E. Fortunato, L.H.C. Mattoso, Ionic Conductive Cellulose Mats by Solution Blow Spinning as Substrate and a Dielectric Interstrate Layer for Flexible Electronics, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 26237-26246. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c06274>. ^[14]

[00108] L. Ruiyi, J. Yanhong, W. Qinsheng, Y. Yongqiang, L. Nana, S. Xiulan, L. Zaijun, Serine and histidine-functionalized graphene quantum dot with unique double fluorescence emission as a fluorescent probe for highly sensitive detection of carbendazim, Sensors Actuators, B Chem. 343 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130099>. ^[15]

[00109] X. Xu, J. Chen, B. Li, L. Tang, Carbendazim residues in vegetables in China between 2014 and 2016 and a

chronic carbendazim exposure risk assessment, *Food Control*.
91 (2018) 20–25.

<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.03.016>.^[16]

[00110] L.C.S. de Figueiredo-Filho, M. Baccarin, B.C. Janegitz, O. Fatibello-Filho, A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples, *Sensors Actuators, B Chem.* 240 (2017) 749–756.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.157>.^[17]

[00111] G.M. Jones, J.A. Vale, Mechanisms of toxicity, clinical features, and management of diquat poisoning: A review, *J. Toxicol. - Clin. Toxicol.* 38 (2000) 123–128. <https://doi.org/10.1081/CLT-100100926>.^[18]

[00112] A. Özcan, F. Hamid, A.A. Özcan, Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection, *Talanta*. 222 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121591>.^[19]

[00113] P.A. Raymundo-Pereira, N.O. Gomes, J.H.S. Carvalho, S.A.S. Machado, O.N. Oliveira, B.C. Janegitz, Simultaneous Detection of Quercetin and Carbendazim in Wine Samples Using Disposable Electrochemical Sensors, *ChemElectroChem*. 7 (2020) 3074–3081.
<https://doi.org/10.1002/celec.202000788>.^[20]

[00114] K. Vikrant, D.C.W. Tsang, N. Raza, B.S. Giri, D. Kukkar, K.-H. Kim, Potential Utility of Metal-Organic Framework-Based Platform for Sensing Pesticides, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 8797–8817.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b00664>.^[21]

[00115] ANVISA, Relatório das análises de mostras

monitoradas no período de 2013 a 2015, Programa Análise Resíduos Agrotóxicos Em Aliment. - Para. (2016) 246. http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relatório+PARA+2013-2015_VERSÃO-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8. [22]

[00116] C.G.A. da Silva, C.H. Collins, Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes, *Quim. Nova.* 34 (2011) 665-676. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>. [23]

[00117] M. Sandvoss, B. Bardsley, T.L. Beck, E. Lee-Smith, S.E. North, P.J. Moore, A.J. Edwards, R.J. Smith, HPLC-SPE-NMR in pharmaceutical development: Capabilities and applications, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) 762-770. <https://doi.org/10.1002/mrc.1615>. [24]

REINVIDICAÇÕES

1. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS **caracterizado por** compreender:

pelo menos um substrato constituído preferencialmente de uma manta de fibras de ácido poli-lático (PLA) tendo molhabilidade de 120 a 140°, porosidade de 20 a 30% e diâmetro das fibras de PLA de 354 a 776 nanômetros; a referida manta fabricada preferencialmente por meio de fiação por sopro a uma taxa de fluxo da solução de PLA de 5 a 10 mL/h e rotação do coletor de 160 a 200 rpm;

pelo menos dois eletrodos impressos por serigrafia na referida manta preferencialmente utilizando tinta condutiva de carbono, sendo pelo menos um eletrodo auxiliar (AE), um eletrodo de trabalho (WE);

pelo menos um eletrodo de referência (RE) impresso por serigrafia na referida manta preferencialmente utilizando tinta de prata;

pelo menos um meio de conexão com equipamento coletor de medidas eletroquímicas.

2. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o referido substrato poder ser constituído alternativamente de um compósito de matriz de PLA a partir da adição de partículas de carga escolhidas dentre: nanotubos de carbono de paredes simples ou multiparedes, grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanodiamante, negro de fumo, nanoesferas de carbono, nanopartículas metálicas de ouro, de platina, de níquel, de cobre, de vanádio, de cobalto, e de rutênio.

3. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o referido

substrato poder ser incorporado de biomoléculas escolhidas dentre: enzimas, proteínas, aptâmeros, antígenos, anticorpos, RNA e DNA.

4. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o referido substrato poder ser constituído de uma matriz compreendendo uma blenda ou um copolímero de PLA compreendendo adicionalmente um ou mais polímeros escolhidos dentre: polietilenoglicol, SEBS, polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina, quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas e nanonofibras de celulose.

5. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de os referidos eletrodos poderem ser funcionalizados superficialmente com nanomateriais escolhidos dentre: grafeno, fulereno, negro de fumo, carbono printex, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de paredes simples e/ou múltiplas, nanodiamante, negro de fumo, nanopartículas metálicas de platina, de ouro, de paládio, de níquel, de cobre, de rutênio.

6. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de os referidos eletrodos poderem ser funcionalizados superficialmente com polímeros condutores escolhidos dentre polianilina, polipirrol, poliortometoxianilina ou polímeros de fontes naturais escolhidos dentre quitosana, ácido hialurônico, celulose, féculas, nanonofibras, ou nanocompósitos polímero/cerâmica.

7. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o eletrodo de

trabalho produzido apresentar uma área geométrica de pelo menos 12,56 mm².

8. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o eletrodo de trabalho produzido apresentar uma área geométrica de pelo menos 12,56 mm².

9. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o referido equipamento coletor de medidas eletroquímicas ser um potenciostato ou um galvanostato.

10. SENSOR VESTÍVEL ELETROQUÍMICO, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a detecção no equipamento coletor poder ser feita por diversas técnicas eletroquímicas tais como espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, voltametria de varredura linear, voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial.

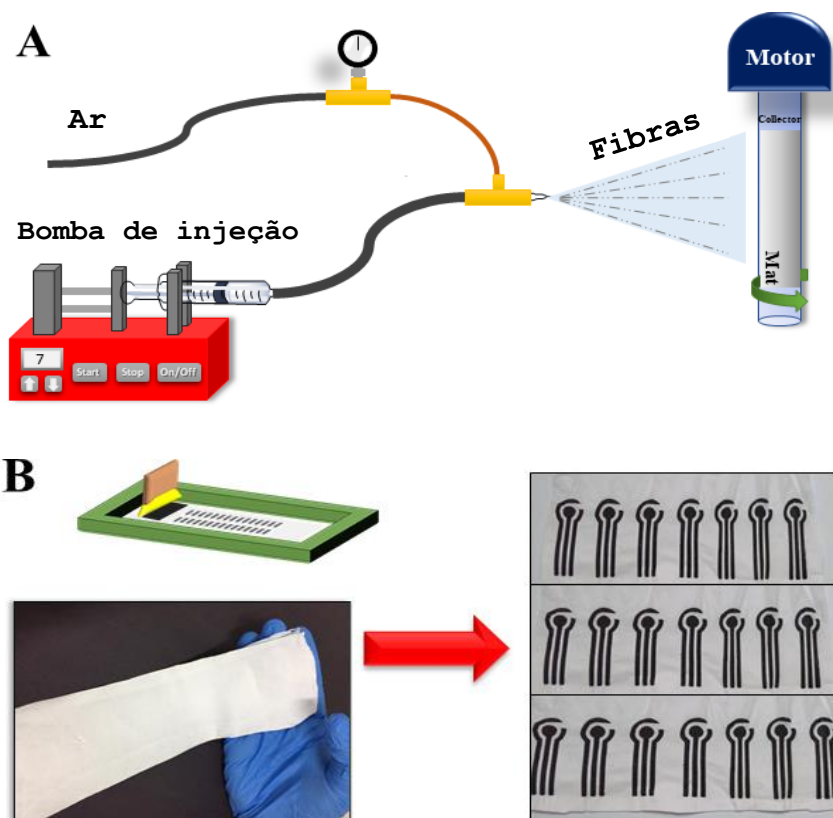


FIGURA 1

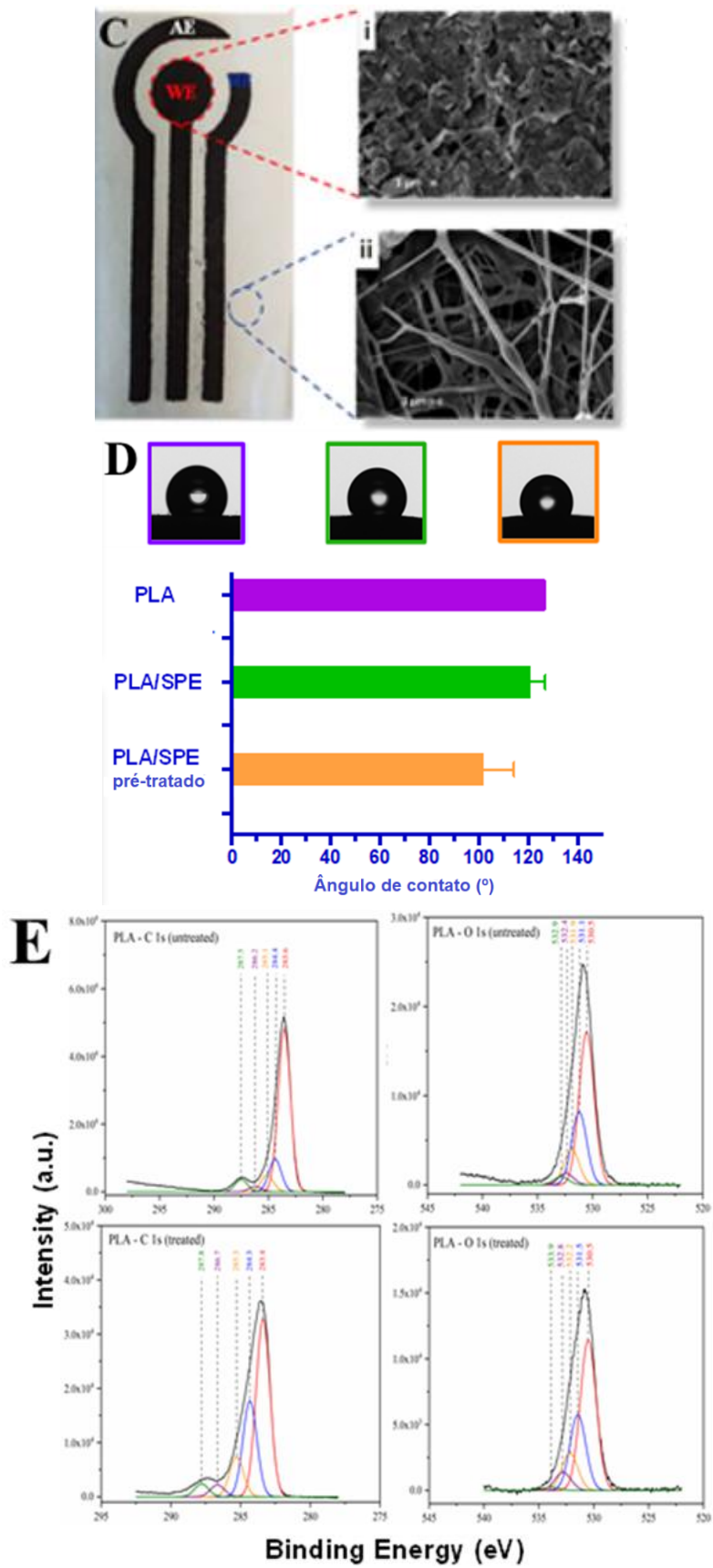


FIGURA 2

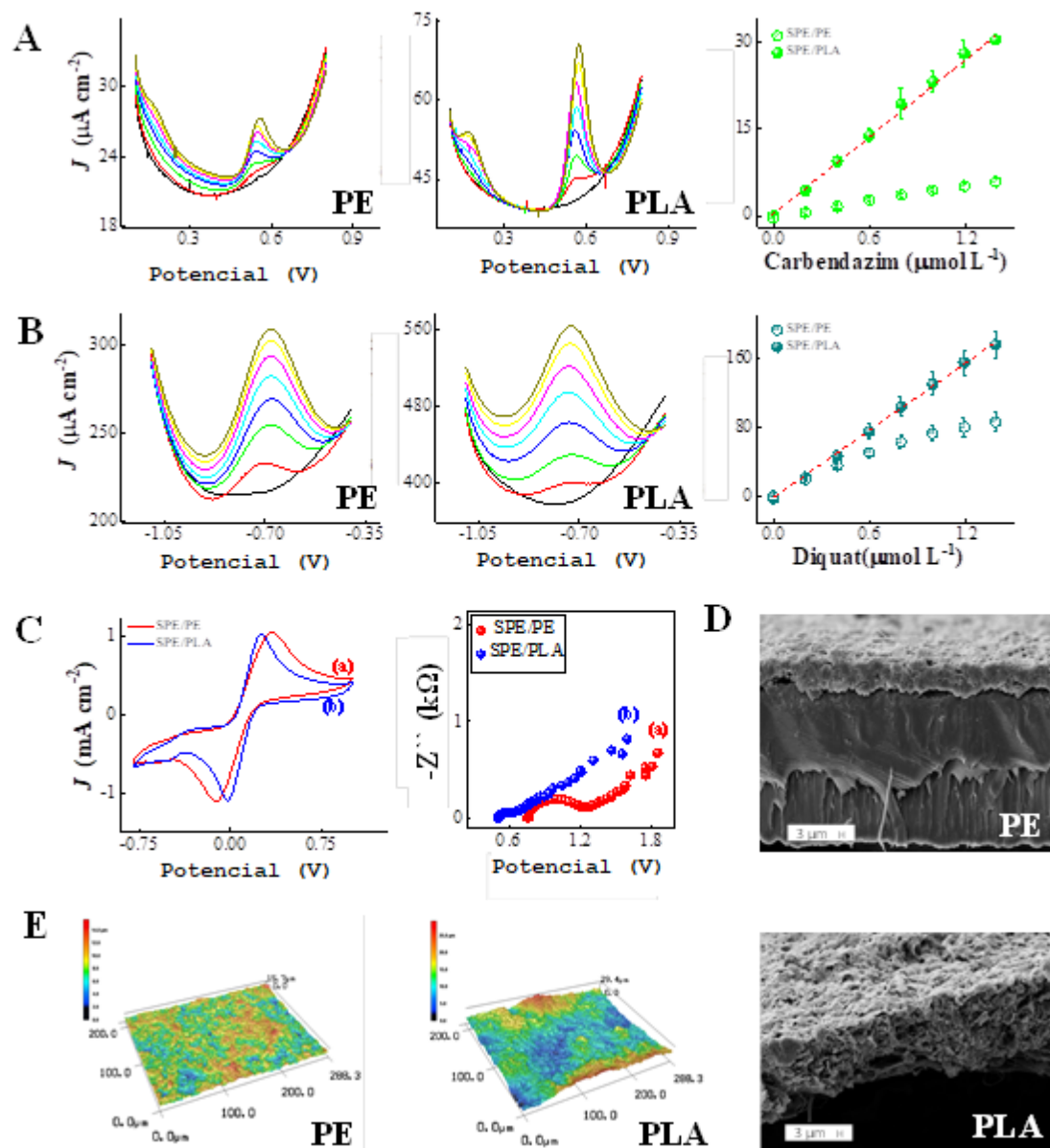


FIGURA 3

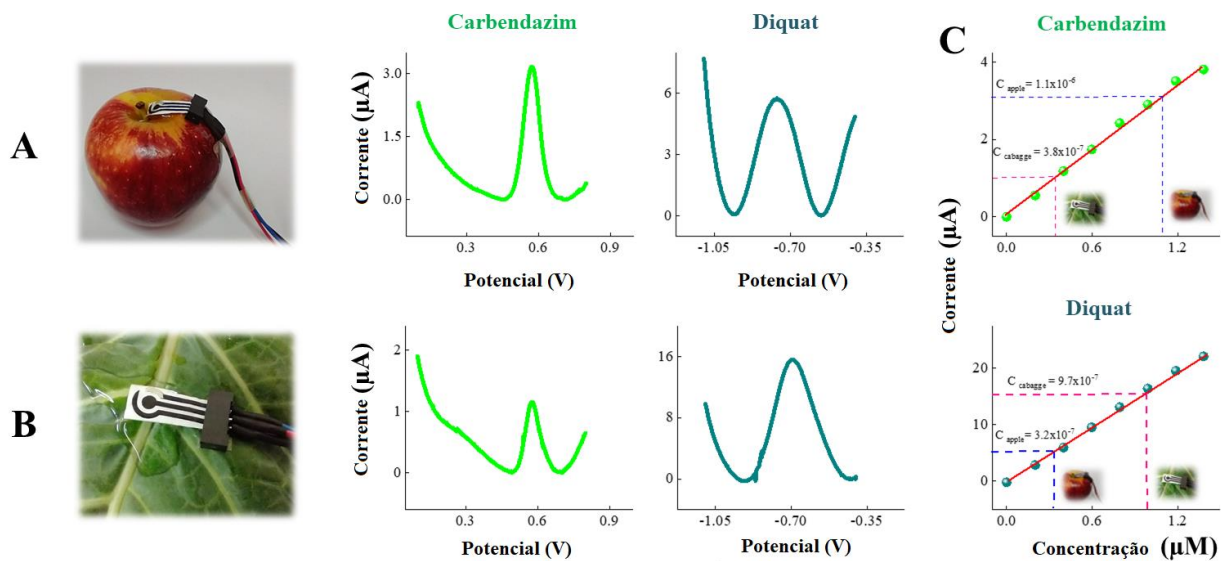


Figura 4

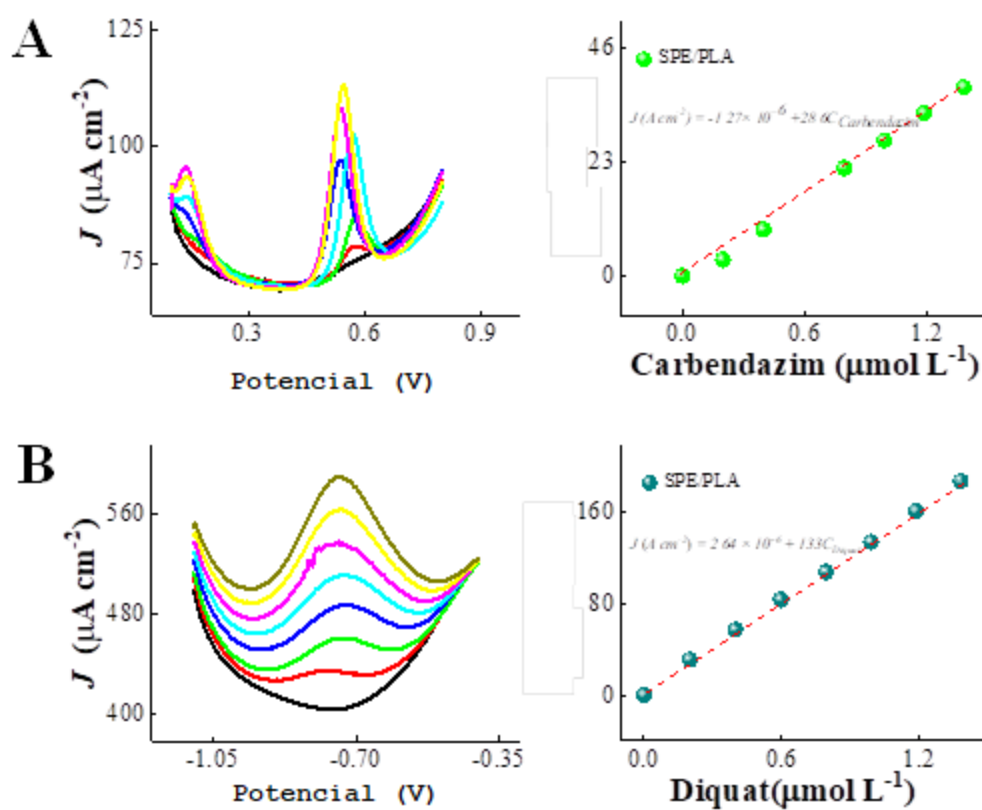


FIGURA 5

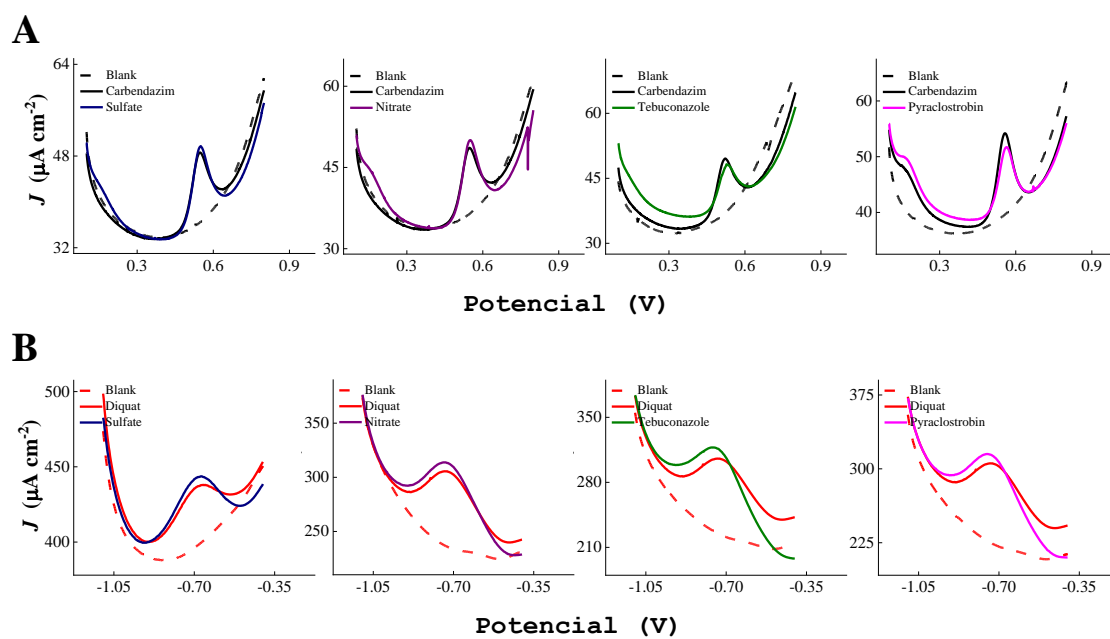


FIGURA 6

Resumo**SENSOR ELETROQUÍMICO VESTÍVEL PARA DETECÇÃO DE PESTICIDAS
EM ALIMENTOS**

O monitoramento de pesticidas em alimentos é essencial para atingir a agricultura de precisão pós-colheita, exigindo métodos analíticos não destrutivos para detecção rápida e com um baixo custo. A sinergia entre substratos ecologicamente corretos e dispositivos impressos pode levar a sensores vestíveis para análise descentralizada de agrotóxicos na agricultura de precisão. A presente invenção se refere a um sensor vestível eletroquímico produzido por meio da técnica de serigrafia sobre a superfície de mantas composta por fibras de ácido poli láctico (PLA) obtidos pela técnica de fiação por sopro, que permitem a possibilidade de detecção direta e sobre a pele de vegetais, sem exigir o preparo de amostra, o que possibilita análises rápidas e de baixo custo de pesticidas em amostras de alimentos. O referido sensor foi validado na detecção de duas classes de agroquímicos: o carbendazim (carbamato) e o diquat (bipiridínio) em amostras de couve e maçã indicando boa aderência à superfície de vegetais e plantas, corroborando que as análises descentralizadas de pesticidas podem ser feitas especificamente no local da amostra utilizando equipamentos portáteis.