

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ALBERTH GOMES WAGNER

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DO
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADO COM O GRUPO SULFÔNICO.**

ALFENAS/MG

2019

ALBERTH GOMES WAGNER

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA DO
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADO COM O GRUPO SULFÔNICO.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica. Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti. Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Alzira M. S. Lucho.

ALFENAS/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Wagner, Alberth Gomes.
W132s Síntese, caracterização e aplicação eletroquímica do
poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo sulfônico / Wagner
Alberth Gomes. – Alfenas/MG, 2019.
63 f.: il. --

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Alfenas, 2019.
Bibliografia.

1. Dimetilpolisiloxano. 2. Ácidos Sulfônicos. 3. Ácido Ascórbico. 4.
Ácido Úrico. 5. Dopamina. 6. Eletrodos. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD- 546

Alberth Gomes Wagner

“Síntese, caracterização e aplicação eletroquímica do poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo sulfônico”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 27/02/2019

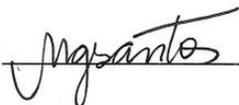
Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura:  _____

Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas -
UNIFAL-MG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Fabiano Magalhães

Instituição: Universidade Federal de Lavras -
UFLA

Assinatura:  _____

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e minha co-orientadora, Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti e Prof^a. Dr^a. Alzira Maria Serpa Lucho, pela orientação, ensinamentos, paciência e dedicação.

Aos colegas do grupo de pesquisa, Ana Cristina, Lucas, Luana, Rafaela, Ricardo, Júlia, Regiane e aos alunos de IC, Luíza, Cíntia, Matheus e Jéssyka por toda ajuda, apoio e companheirismo.

A Júlia Scaff, Henrique, Tarcísio, Luís e Vladimir integrantes de outros grupos de pesquisa que me deram muita ajuda, apoio e muito companheirismo.

Aos funcionários do instituto de química e da Unifal-MG.

Aos meus Pais, Elizabeth e Franz e minhas Irmãs, Ana e Sara, por todo apoio, amor e carinho durante toda minha trajetória.

Aos meus demais familiares.

Aos meus amigos, Alexandre, Estevan, Geraldo, Gilberto e Márcio, por todo apoio, companhia e força em momentos difíceis.

Aos meus animais de estimação que de alguma forma me deram força.

A todo pessoal da Easy English School e especialmente a Gisele, Lucimar e Flávia por toda força, apoio e ensinamentos.

A todos que de alguma forma me ajudaram com este trabalho.

A você que está lendo este texto.

E a Deus por tudo.

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

RESUMO

O desenvolvimento de novos eletrodos de trabalho com características pré-estabelecidas se deve à grande necessidade de testes analíticos simples, rápidos e baratos para determinar qualitativamente e quantitativamente importantes compostos químicos e biológicos em concentrações muito baixas na presença de interferentes, ou determinar de forma simultânea mais de dois compostos. Algumas dessas substâncias são o ácido ascórbico (AA), dopamina (DA) e ácido úrico (AU), que em concentrações anormais no organismo humano podem estar relacionadas com várias doenças. Neste trabalho preparou-se redes poliméricas a partir de poli(dimetilsiloxano) (PDMS), funcionalizando-as com o grupo sulfônico, por meio da oxidação do grupo Tiol com peróxido de hidrogênio, com a finalidade de desenvolver um sensor eletroquímico para detectar ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina. Após ser preparada a rede polimérica foi caracterizada por análise de espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG). A rede polimérica foi nomeada de PDMS/SO₃H. Em seguida o PDMS/SO₃H foi estudado eletroquimicamente pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, analisando o comportamento eletroquímico do material com o intuito de desenvolver um sensor eletroquímico para determinar de forma simultânea ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico em solução. Utilizando a voltametria cíclica obteve-se potenciais de oxidação de +0,19V; +0,48V e +0,64V para AA, DA e AU. Com a voltametria de onda quadrada, obteve-se os potenciais de oxidação de +0,18V; +0,42V e +0,56V para AA, DA e AU, e os limites de detecção de 9,37 μmol L⁻¹, 9,50 μmol L⁻¹ e 0,14 μmol L⁻¹ para AA, DA e AU.

PALAVRAS-CHAVE: Poli(dimetilsiloxano). Grupo sulfônico. Ácido ascórbico. Ácido úrico. Dopamina. Sensor eletroquímico.

ABSTRACT

The development of new working electrodes with pre-established characteristics is due to the great need for simple, quick and inexpensive analytical tests to qualitatively and quantitatively determine important chemical and biological compounds at very low concentrations in the presence of interferentes, or to determine simultaneously more of two compounds. Some of these substances are ascorbic acid (AA), dopamine (DA) and uric acid (AU), which in abnormal concentrations in the human body may be related to various diseases. In this work, polymeric networks were prepared from poly(dimethylsiloxane) (PDMS), functionalizing them with the sulfonic group, through the oxidation that of the thiol group with hydrogen peroxide, with the purpose of developing an electrochemical sensor to detect ascorbic acid, uric acid and dopamine. After being prepared the polymer network was characterized by analysis of infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TG). The polymer network was named PDMS/SO₃H. Then the PDMS/SO₃H was studied electrochemically by the techniques of cyclic voltammetry and square wave voltammetry, analyzing the electrochemical behavior of the material in order to develop an electrochemical sensor to simultaneously determine ascorbic acid, dopamine and uric acid in solution. Using cyclic voltammetry, oxidation potentials of +0,19V; +0,48V and +0,64V were obtained for AA, DA and AU. With square wave voltammetry, the oxidation potentials of +0,18V; +0,42V and +0,56V were obtained for AA, DA and AU, and the detection limits of 9,37μmol L⁻¹, 9,50μmol L⁻¹ and 0,14μmol L⁻¹ for AA, DA and AU.

KEY-WORDS: Poly (dimethylsiloxane). Sulfonic group. Ascorbic acid. Uric acid. Dopamine. Electrochemical sensor.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	- Ácido ascórbico
AU	- Ácido úrico
DA	- Dopamina
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	- Derivada da curva termogravimétrica
E	- Potencial elétrico (V)
i	- Corrente elétrica (A)
i_{pa}	- Corrente de pico anódica (A)
i_{pc}	- Corrente de pico catódica
IR	- do inglês <i>INFRA RED</i>
IV	- Espectroscopia na região do infravermelho
LD	- Limite de detecção
PDMS	- Poli(dimetilsiloxano)
R	- Coeficiente de correlação
t	- Tempo (s)
TG	- Termogravimetria
T_g	- Transição vítrea
THF	- Tetrahidrofurano
VC	- Voltametria cíclica
VOQ	- Voltametria de onda quadrada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura molecular do PDMS.....	14
Figura 2 – Representação de reações de hidrólise e condensação em moléculas tetrafuncionais.....	15
Figura 3 – Representação da estrutura molecular do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	17
Figura 4 – Mecanismo de oxidação do grupo tiol e as etapas para formar o grupo sulfônico.....	18
Figura 5 – Fórmula estrutural do ácido ascórbico.....	18
Figura 6 – Estrutura molecular do ácido úrico.....	19
Figura 7 – Estrutura molecular da dopamina.....	20
Figura 8 – Etapas da biossíntese da dopamina.....	21
Figura 9 – AA, DA e AU e as suas respectivas formas oxidadas.....	23
Figura 10 – Diferença de potencial em função do tempo e o voltamograma da resposta da aplicação do potencial.....	27
Figura 11 – Representação da voltametria de onda quadrada e o seu voltamograma.....	29
Figura 12 – Material sintetizado PDMS/SO ₃ H.....	36
Figura 13 – Representação da reação entre o PDMS e o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano...	37
Figura 14 – Representação da formação do grupo sulfônico na rede polimérica, através da oxidação do grupo sulfônico.....	38
Figura 15 – Espectro de infravermelho do precursor 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	39
Figura 16 – Espectro de infravermelho do PDMS/SO ₃ H em pastilha de KBr.....	40
Figura 17 – Curva termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) do PDMS/SO ₃ H.....	41
Figura 18 – Calorimetria diferencial de varredura do PDMS/SO ₃ H.....	42

Figura 19 – Eletrodo de trabalho preparado, PDMS/SO ₃ H/Grafite.....	43
Figura 20 – Voltamogramas cíclicos A) para o eletrodo PDMS/SO ₃ H/Grafite e B) para o eletrodo contendo somente grafite.....	44
Figura 21 – Estudo de estabilidade do eletrodo PDMS/SO ₃ H/Grafite por ciclagens consecutivas.....	45
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de PDMS/SO ₃ H/Grafite (–) e do eletrodo com pasta de grafite (–).....	46
Figura 23 – A) Voltamogramas cíclicos do PDMS/SO ₃ H/Grafite. B) Curva de calibração com n = 3.....	47
Figura 24 – A) Voltamogramas cíclicos do PDMS/SO ₃ H/Grafite. B) Gráfico da ipa e ipc <i>versus</i> a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	48
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo PDMS/SO ₃ H/Grafite.....	49
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono.....	51
Figura 27 – A) VOQ para o eletrodo PDMS/SO ₃ H/Grafite. B) Curva de calibração da oxidação do AA. C) Curva de calibração da oxidação da DA. D) Curva de calibração da oxidação do AU.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre eletrodos para detectar AA, DA e AU.....	24
Tabela 2 – Comparação entre eletrodos presentes na literatura, com o eletrodo preparado neste trabalho, para detectar simultaneamente AA, DA e AU.....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	REDE POLIMÉRICA	14
2.2	GRUPOS TIOL E SULFÔNICO	16
2.3	ÁCIDO ASCÓRBICO (AA)	18
2.4	ÁCIDO ÚRICO (AU)	19
2.5	DOPAMINA (DA)	20
2.6	DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE AA, DA e AU	21
2.7	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	26
2.7.1	Voltametria cíclica	26
2.7.2	Voltametria de onda quadrada	28
3	OBJETIVOS	30
3.1	OBJETIVO GERAL	30
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4	PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1	PREPARAÇÃO DAS REDES DE POLI(DIMETILSILOXANO)	31
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	32
4.3	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	32
4.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	32
4.5	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	33
4.5.1	Preparação do eletrodo de trabalho	33
4.5.2	Técnicas eletroquímicas	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	PREPARO DAS REDES DE POLI(DIMETILSILOXANO)	35
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	38

5.3	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	40
5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	42
5.5	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	43
5.5.1	Caracterização do comportamento eletroquímico	43
5.5.2	Sensor eletroquímico para ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina	49
6	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, o estudo na síntese de novos materiais aplicados para o desenvolvimento de eletrodos que apresentem características bem estabelecidas e únicas em relação às já existentes é um grande desafio. O interesse pelos novos eletrodos de trabalho com características pré-estabelecidas se deve à grande necessidade de testes analíticos simples, rápidos e baratos para determinação de importantes compostos químicos e biológicos em concentrações muito baixas, em torno de 10 a 160 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Portanto, esses eletrodos tem sido um elemento chave na instrumentação analítica, dispensando, em muitos casos, a utilização de aparelhos e a necessidade de uma enorme infraestrutura de suporte (TONG, Y. et al., 2013). Esses eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções e um dos principais interesses tem sido na área de sensores eletroquímicos. Desenvolver eletrodos com alta seletividade na quantificação de determinados analitos tem como objetivo reduzir a possibilidade de obter-se potenciais de oxido-redução de espécies interferentes durante a análise, não ocorrendo interferência com os potenciais das espécies eletroativas que se deseja analisar. Por meio destes eletrodos é possível determinar qualitativa e quantitativamente espécies eletroativas de interesse em presença de interferentes (YANG, D. et al., 2014).

Os eletrodos podem ser úteis para desenvolver sistemas eletroquímicos para analisar substâncias como ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina de forma simultânea, ou estudar apenas uma delas tendo as outras como interferentes. Há na literatura muitos trabalhos de preparação de sensores eletroquímicos para determinar estas espécies, muitos eletrodos de carbono vítreo contendo óxido de grafeno com vários tipos de modificações, alguns deles são modificados com nanopartículas de ouro, nanocompósitos de ouro e paládio, nanopartículas de liga de ouro com cobalto, óxido de ferro (JIANG; DU, 2014; LIU, et al., 2014; LEE; YU; KIM, 2018; SEE, et al., 2014). Encontram-se também eletrodos de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono com múltiplas paredes, modificado com partículas de ferro e também eletrodos de pasta de carbono modificados com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (FILIK; AVAN; AYDAR, 2015; GHOREISHI, et al., 2014). Eletrodos de carbono vítreo modificado com MoS_2 nanosheets e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (LI, et al., 2016). Eletrodos de pasta de carbono modificados com corante trifenilmetano e outro com lignina (GANESH; SWAMY, 2014; VISHWANATHA; SWAMY; PAI, 2015). Também há eletrodos carbono

sonogel modificados com L-histidina e eletrodos de óxido de estanho de índio modificados com nanopartículas de ouro (ATYAH, et al., 2018; CHOO, et al., 2017).

Neste contexto, as redes poliméricas funcionalizadas com o grupo sulfônico, se apresentam como uma nova opção de material para a confecção de eletrodos, sendo de preparo mais simples e de menor custo do que os outros métodos descritos na literatura. Combinando as boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas do PDMS, com a seletividade do grupo sulfônico, que se torna um sítio ativo na rede polimérica, pode-se confeccionar eletrodos sem o uso de aglomerantes de forma simples, eficiente e seletiva, com as redes poliméricas funcionalizadas com o grupo sulfônico. O material funcionalizado com o grupo sulfônico foi utilizado para analisar eletroquimicamente ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e dopamina (DA), as três substâncias de forma simultânea neste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

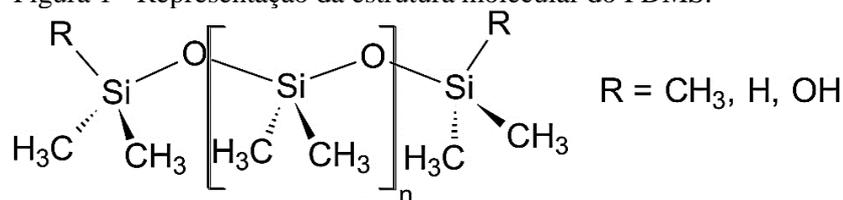
A revisão de literatura descreve informações importantes sobre as redes poliméricas e os seus precursores, os grupos tiol e sulfônico, ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina e as técnicas eletroquímicas utilizadas durante o trabalho.

2.1 REDE POLIMÉRICA

O PDMS é classificado como uma silicona ou poli(organoossiloxanos), que são polímeros inorgânicos sintéticos que possuem uma cadeia principal formada por ligações Si-O-Si e diferentes grupos (R) laterais orgânicos ligados pela ligação Si-C. Os grupos orgânicos da cadeia principal apresentam interações intermoleculares pequenas, o que justifica o caráter líquido viscoso destes polímeros (PAOLI, 2015; EL-NAHHAL; EL-ASHGAR, 2007; PRADO, et al., 2000).

A fórmula mínima do PDMS é $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$. Este composto apresenta como principais características, alta estabilidade térmica e oxidativa, baixa reatividade biológica e química e gera materiais com propriedades elastoméricas (ZHOU, 2017; ZHANG, et al., 2009). A Figura 1 abaixo é uma representação molecular da estrutura do PDMS.

Figura 1 - Representação da estrutura molecular do PDMS.



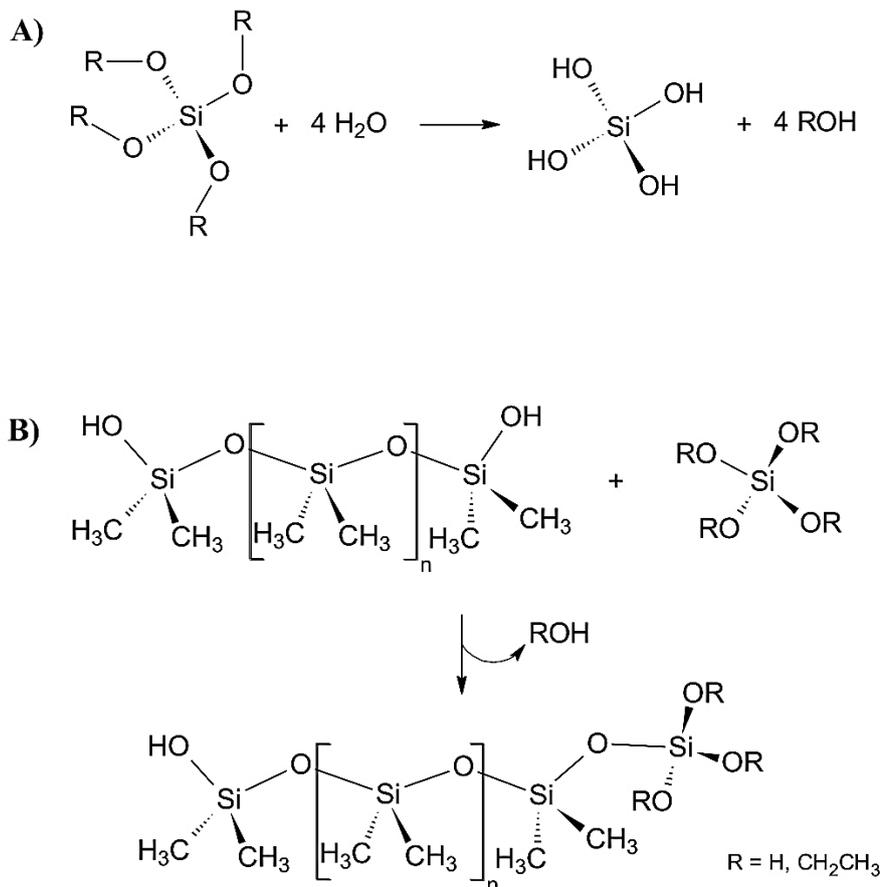
Fonte: SILVA, 2012.

Para preparar redes poliméricas a partir de PDMS e obter um material sólido, é necessário realizar a reticulação das cadeias, processo mais conhecido como cura. Um método utilizado é a reação de condensação dos grupos silanóis terminais da cadeia de PDMS, com agentes reticulantes contendo funções alcóxido ou silanol, liberando ROH ou H₂O como subproduto da reação. Elementos metálicos e semi-metálicos formam alcóxidos que interagem com facilidade com a água, ocorrendo a reação de hidrólise, devido ao forte efeito polarizante

da ligação oxigênio-elemento (FLORIO; RAVICHANDRAN, 2016; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Os agentes reticulantes geralmente são moléculas trifuncionais como o MeSi(OR)_3 ou tetrafuncionais como o Si(OR)_4 , que em contato com umidade atmosférica ou água sofrem hidrólise, gerando grupos silanóis. Estando hidrolisados ou não, estes agentes reticulantes reagem por condensação com os silanóis terminais do PDMS formando as redes poliméricas. Na figura 2-A está uma representação da hidrólise de uma molécula tetrafuncional. A reação de condensação entre o PDMS e a molécula tetrafuncional pode ser catalisada por sais de alquil estanho. Na Figura 2-B tem-se uma representação da reação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional (FLORIO; RAVICHANDRAN, 2016; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; ALONGI, et al., 2012; WAN IBRAHIM, et al., 2011; VANKELECOM, 2002).

Figura 2 - Representação de reações de hidrólise e condensação em moléculas tetrafuncionais.



Fonte: SILVA, 2012.

Nota: A) Reação de hidrólise. B) Reação com o PDMS.

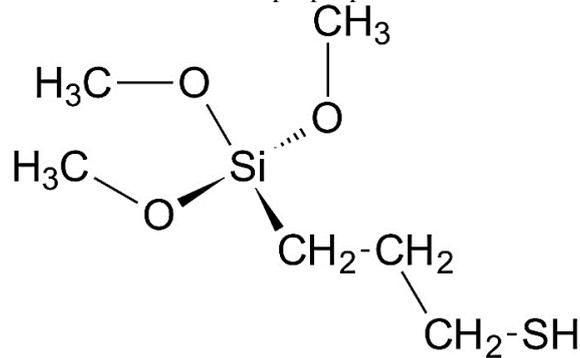
Os agentes reticulantes reagem com os polímeros através dos grupos etóxidos ou pelas hidroxilas, após a adição de água, tendo como produto secundário o etanol ou água e no ponto de reticulação ou nó de rede formam-se ligações Si-O-Si (WAN IBRAHIM, et al., 2011).

O PDMS possui muitas aplicações em áreas distintas, sendo utilizado nas formulações de muitos polímeros, sendo estes empregados nas áreas tecnológicas, na confecção de biomateriais para serem utilizados no corpo humano, biossensores para serem usados em pesquisas bioanalíticas, sensores eletroquímicos para detectar espécies eletroativas em solução, revestimento em sistemas de liberação controlada de medicamentos e também ser usado como revestimento em materiais metálicos para prevenir a oxidação destes pelo contato com fluídos, entre outras aplicações (EDUOK; FAYE; SZPUNAR, 2017; ZHANG; CHIAO, 2015; SOROORY; MASHAK; RAHIMI, 2013; MADHAVAN, et al., 2011; TANG; LEE, 2009).

2.2 GRUPOS TIOL E SULFÔNICO

O grupo tiol quando, introduzido em materiais como as redes poliméricas melhora a propriedade dos materiais poliméricos de adsorver espécies eletroativas, devido a um grande aumento na quantidade de sítios ligantes na estrutura do material (XIA, et al., 2017; LEE, et al., 2015; ZHANG, et al., 2013; ZHUANG, et al., 2010). Esta característica pode ser muito útil para confeccionar eletrodos para análise eletroquímica de soluções, pois é necessário que as espécies eletroativas se adsorvam na superfície do eletrodo, para que estas sofram processos de oxido-redução com os potenciais aplicados no eletrodo de trabalho. O 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, também conhecido pelas siglas, MPTMS ou -SH, é um precursor para funcionalização de redes poliméricas muito utilizado, maximizando a propriedade do material de adsorver espécies eletroativas (ROSTAMIAN, et al., 2011; ZHAI, et al., 2012; MIHELČIČ, et al., 2017). A Figura 3 ilustra a molécula deste composto.

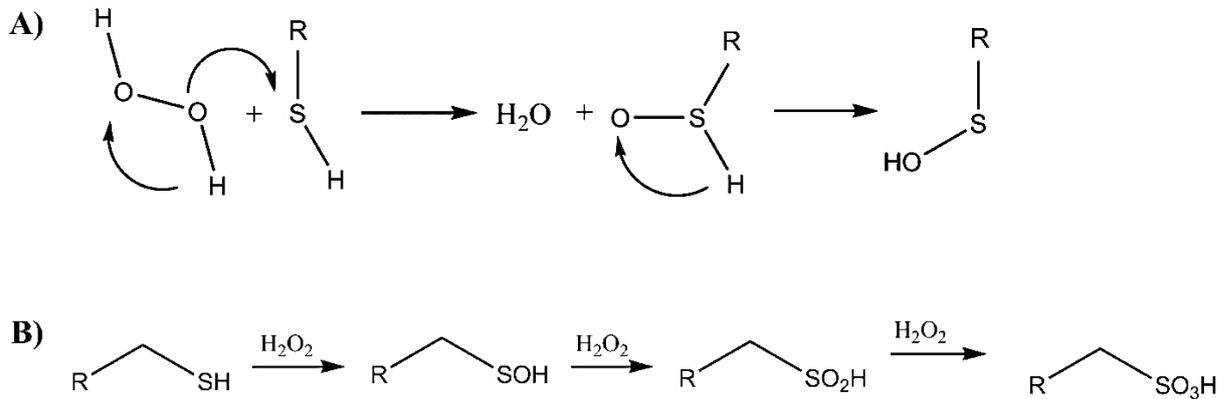
Figura 3 - Representação da estrutura molecular do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: SILVA, 2012.

O grupo sulfônico possui caráter de ácido forte devido ao efeito de ressonância da sua base conjugada e pode ser obtido a partir da oxidação do tiol, sendo também utilizado para a funcionalização das redes poliméricas. O grupo sulfônico quando presente nas redes poliméricas, pode atuar como um adsorvedor de espécies eletroativas. Por ter uma densidade eletrônica maior que a do grupo tiol, o grupo sulfônico adsorve melhor as espécies eletroativas do que o tiol. Logo o grupo sulfônico aumenta a eficiência das redes poliméricas, podendo assim preparar eletrodos de trabalho melhores com o material contendo o grupo sulfônico do que aqueles contendo apenas o grupo tiol em sua estrutura. Pois em análises eletroquímicas, as substâncias eletroativas precisam se adsorver na superfície do eletrodo de trabalho, para sofrerem reações de oxido-redução. O grupo tiol pode ser oxidado pelo peróxido de hidrogênio, em que três oxigênios se ligam ao enxofre do grupo tiol, um de cada vez, liberando uma molécula de água em cada oxigênio que se liga ao enxofre (BERGEN; ROOS; PROFT, 2014; COSTA, et al., 2016; SHYLESH, et al., 2004; TSAI, et al., 2011; NASEF, et al., 2010). A figura 4 demonstra o mecanismo da reação do peróxido de hidrogênio com o enxofre do grupo tiol para formar o grupo sulfônico.

Figura 4 - Mecanismo de oxidação do grupo tiol e as etapas para formar o grupo sulfônico.



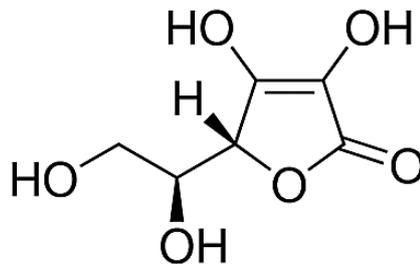
Fonte: Adaptado de BERGEN; ROOS; PROFT, 2014.

Nota: A) Mecanismo de oxidação do grupo tiol. B) Reações para formar o grupo sulfônico.

2.3 ÁCIDO ASCÓRBICO (AA)

O ácido ascórbico, 3-oxo-L- gulofuranolactona, mais conhecido como vitamina C, é uma cetolactona de seis carbonos, sendo estruturalmente relacionado à glicose e outras hexoses. A figura 5 representa a fórmula estrutural do ácido ascórbico.

Figura 5 - Fórmula estrutural do ácido ascórbico.



Fonte: MOREIRA, 2015.

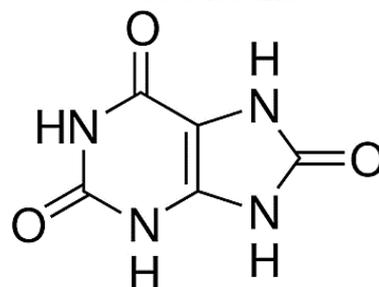
O AA é utilizado pelas células na hidroxilação de várias reações bioquímicas, participando da síntese de colágenos, proteoglicanos e outros constituintes orgânicos da matriz intercelular em diversos tecidos, como os dentes, tendões, paredes dos vasos sanguíneos, ossos e endotélio capilar. Atua também como um antioxidante, podendo transformar radicais livres e radicais livres de oxigênio em formas inertes, prevenindo lesões em tecidos e doenças oriundas da ação dos radicais livres no organismo humano. O AA é utilizado na prevenção e tratamento de gripes e resfriados. Altas concentrações de ácido ascórbico no sistema nervoso central, podem ser explicadas pela necessidade do ascorbato, que é a sua forma ionizada, para realizar

a síntese de neurohormônios e de noradrenalina. O ácido ascórbico também participa no metabolismo do triptofano e dos neurotransmissores, serotonina e dopamina. Como o corpo humano não produz vitamina C, recomenda-se um consumo diário de 75 – 90 mg para adultos. A ingestão diária de vitamina C (AA), pode ser realizada consumindo vegetais e frutas, particularmente frutas cítricas, vegetais de folhas verdes, brócolis, couve-flor, couve de bruxelas, tomates, pimenta, pimentão, batatas, entre outros alimentos que sejam fonte de vitamina C. Baixo nível de ácido ascórbico no corpo humano, pode estar relacionado com pressão sanguínea alta, aumento do risco de ataque cardíaco, aumento no risco de desenvolver catarata, alto risco de certos tipos de câncer, crescimento atrofiado, cicatrização lenta de feridas e fraturas, escorbuto, cárie dentária, desenvolvimento ósseo inadequado, perda de apetite, enfraquecimento das cartilagens, baixa produção de colágeno, hemorragias na pele e digestão prejudicada. Altos níveis de ácido ascórbico no organismo humano, pode causar irritação estomacal e problemas renais (SÁLUSOVÁ, et al., 2017; SKROVANKOVA, S. et al., 2015; TADESE, 2014; GIMENES, 2009).

2.4 ÁCIDO ÚRICO (AU)

O ácido úrico é um ácido fraco com $pK_a = 5,75$. Sua forma ionizada é chamada de urato monossódico e é encontrada no plasma sanguíneo, no líquido extra-celular e na sinóvia, que é um líquido viscoso presente nas articulações. Trata-se do principal produto final produzido pelo metabolismo das purinas. A figura 6 representa a fórmula estrutural do ácido úrico.

Figura 6 - Estrutura molecular do ácido úrico.



Fonte: MOREIRA, 2015.

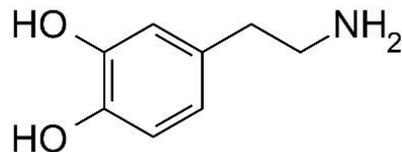
A quantidade de uratos presentes no organismo humano é de 68 mg.L^{-1} , encontrando-se em seu limite de solubilidade na temperatura corpórea normal. O urato de sódio é solúvel a

37°C, mas pode se depositar em lugares onde a temperatura corpórea é mais baixa, causando inflamações nas articulações periféricas, joelhos, tornozelos, calcanhares e artelhos do pé. O ácido úrico pode se depositar em qualquer parte do corpo quando a sua quantidade no plasma sanguíneo é maior que 80 mg.L⁻¹, levando a ocorrência de processos inflamatórios tais como a gota, artrite ou nefrite. Alterações no metabolismo do AU no organismo humano podem ser diagnosticadas pela quantificação do ácido no sangue e na urina, sendo que a quantidade excessiva de AU, a hiperuricemia, está relacionada com várias doenças como, a leucemia, hipertireoidismo, hipertensão e diabetes (GIMENES, 2009).

2.5 DOPAMINA (DA)

A dopamina, 2-(3,4-dihidroxi-fenil)etilamina, é uma catecolamina que apresenta os grupos catecol e amino. Ela atua no cérebro ajudando a transmitir impulsos nervosos de um neurônio para outro, sendo também precursora de outras catecolaminas como a noradrenalina e a adrenalina. A figura 7 apresenta a fórmula estrutural da dopamina.

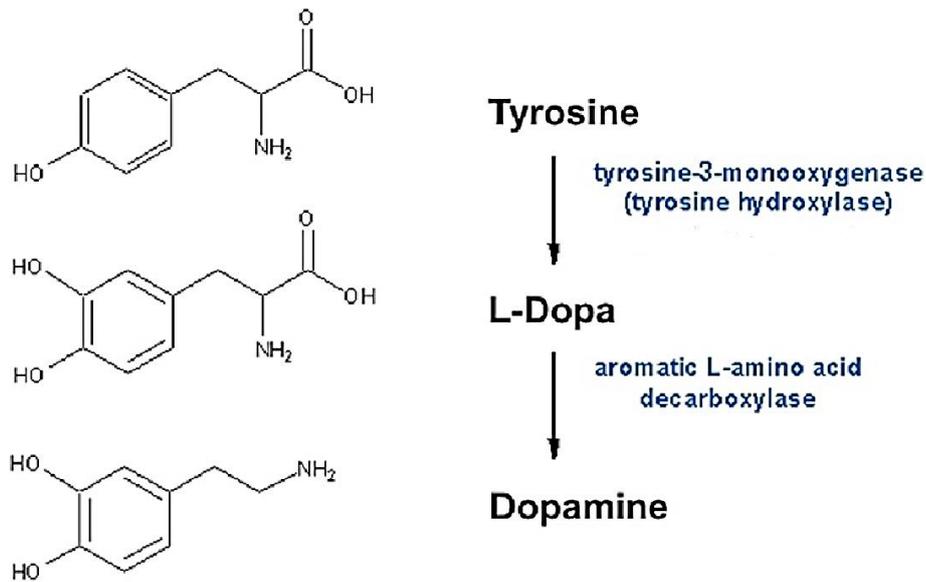
Figura 7 - Estrutura molecular da dopamina.



Fonte: MORAES, 2010.

A DA é sintetizada nos neurônios a partir do aminoácido tirosina, sendo hidrolisado pela enzima tirosina hidroxilase. Após ser descarboxilada a L-Dopa forma a DA pela ação da enzima dopa descarboxilase, sendo armazenada nas vesículas dos terminais pré-sinápticos. No corpo humano a DA pode ser oxidada formando outros produtos. A oxidação da dopamina ocorre, em um processo mediado pela enzima dopamina beta-decarboxilase, formando a noradrenalina. A noradrenalina é metilada em um processo mediado pela enzima, feniletanolamina N-transferase, formando a adrenalina (GIMENES, 2009). A figura 8 descreve a biossíntese da dopamina partindo da tirosina.

Figura 8 - Etapas da biossíntese da dopamina.



Fonte: Adaptado de COSENTINO; MARINO; MAESTRONI, 2015.

Como medicamento a dopamina é administrada via endovenosa, pois pela via oral ela passa por oxidação e metabolização pelo fígado ou pelos rins, interferindo no seu efeito no organismo. Ela é utilizada no tratamento de vários tipos de choques e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, agindo através da dilatação dos vasos sanguíneos renais, aumentando assim o fluxo sanguíneo. Doenças como o Mal de Alzheimer e Parkinson estão relacionadas com os baixos níveis de dopamina (GIMENES, 2009).

2.6 DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE AA, DA e AU.

A determinação de substâncias como o ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e a dopamina (DA) se deve a importância biológica e farmacêutica das mesmas, porém a sua determinação eletroquímica pode ser dificultada pela presença de interferentes que sofram processos de oxirredução na mesma faixa de potencial, dificultando o estudo da espécie que se quer trabalhar. Os AA, AU e a DA apresentam potenciais de oxidação na mesma região, o que dificulta a análise de apenas um deles tendo o outro como interferente, ou o estudo das três substâncias de forma simultânea, pois as correntes se sobrepõem e a identificação das espécies analisadas não é clara. Logo, o desenvolvimento de sensores que sejam capazes de determinar substâncias que sofrem oxirredução em regiões próximas de potencial é muito interessante. A melhor forma de prepará-los é pela modificação de eletrodos com grupos funcionais, que

tornem os eletrodos mais sensíveis na faixa de oxirredução das substâncias, permitindo estudá-las individualmente tendo as outras como interferentes ou de forma simultânea.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos eletroquímicos com formas diferentes de se determinar AA, DA e AU, tanto individualmente como de forma simultânea. Alguns trabalhos envolvem a determinação de AA em suco de frutas utilizando eletrodo de carbono vítreo (GAVRILAŞ; MUNTEANU, 2017) e eletrodo de pasta de carbono. Este último apresentou um potencial de +0,45V para a oxidação do AA em solução tampão fosfato 0,1M em pH = 5, utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, apresentando limites de detecção e quantificação de 2,21x10⁻⁵ mol L⁻¹ e 7,35 x10⁻⁵ mol L⁻¹ respectivamente (TADESE, 2014). Outro exemplo é o uso de um eletrodo de diamante dopado com boro. Para este eletrodo os potenciais de oxidação do AA foram de +0,87V para a técnica de (VC) com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e +0,7V para a técnica voltametria de pulso diferencial (VPD) com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, utilizando solução tampão Britton-Robinson em pH = 4,0. O limite de detecção de AA foi de 1,1x10⁻⁶ mol L⁻¹ (SÁLUSOVÁ, et al., 2017).

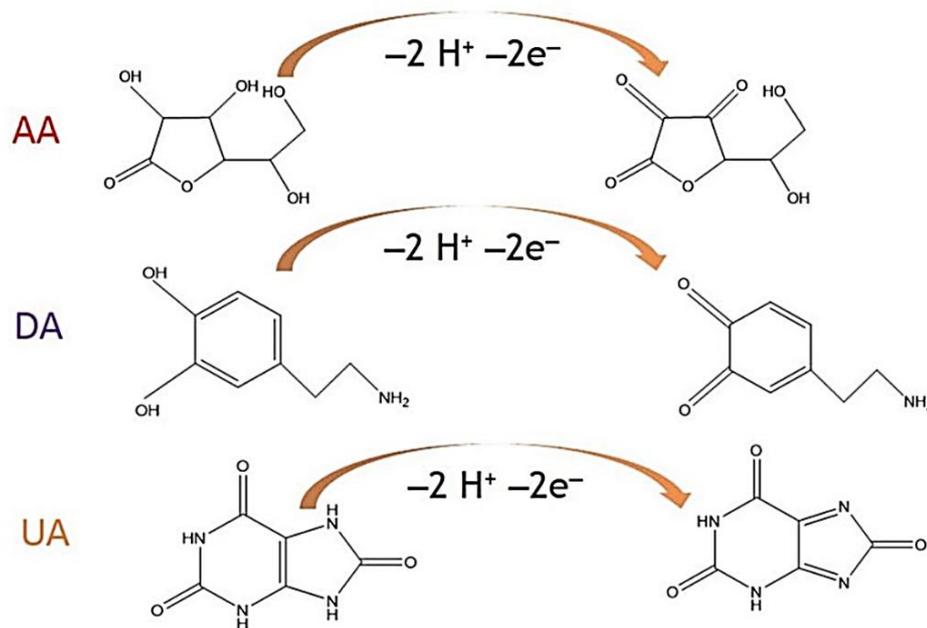
Para a determinação de AU em amostras de urina humana, há um trabalho de preparo de um eletrodo de carbono vítreo modificado com um compósito preparado a partir de nanopartículas bimetalicas de ouro e prata, óxido de grafeno e tionina. A oxidação do AU pôde ser observada em um potencial de +0,46V usando a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). As amostras foram diluídas em solução tampão fosfato 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ em pH = 7,0 e o limite de detecção foi de 3x10⁻⁷ mol L⁻¹ (GAO, et al., 2018). A determinação de AU em soro humano, através de um eletrodo impresso em tela de carbono modificado com nanopartículas de ouro (5nm) e nafion, apresentou o potencial de oxidação do AU em +0,58V, utilizando a técnica eletroquímica de voltametria linear (VL) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. As medidas foram realizadas em amostras diluídas com solução tampão fosfato em pH = 5,0 e o limite de detecção foi de 2,5x10⁻⁷ mol L⁻¹ (STOZHKO, et al., 2018).

Testes eletroquímicos também foram usados para a determinação de DA. O uso de um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) possibilitou a detecção do potencial de oxidação da DA em +0,16V, usando a técnica de (VC). As análises foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e as amostras foram diluídas em tampão fosfato com pH = 7,4. O limite de detecção obtido foi de 1,92x10⁻⁶ mol L⁻¹ (COGAL, 2018). Outro exemplo é um microeletrodo com nanoporos

contendo ouro para detectar DA em amostras de urina, obtendo potenciais de oxidação de +0,1V, pela (VC) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e +0,2V com a voltametria de onda quadrada com parâmetros de 25mV de amplitude e 15Hz de frequência. As amostras foram diluídas em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (SÁENZ, 2018).

Na figura 9 pode-se visualizar a estrutura molecular do ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e dopamina (DA) e as suas respectivas formas oxidadas.

Figura 9 - AA, DA e AU e as suas respectivas formas oxidadas.



Fonte: TIĞ; GÜNENDI; PEKYARDIMCI, 2017.

A determinação eletroquímica simultânea de AA, AU e DA em soro e urina humana foi possível utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno, nanopartículas de ouro e ácido 2,6-piridinodicarboxílico. O potencial de oxidação foi de +0,242V para o AA, +0,396V para a DA e +0,569V para o AU, usando a técnica de VC em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . As análises foram realizadas em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$. Os limites de detecção foram de $1,764 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para AA, DA e AU, respectivamente (TIĞ; GÜNENDI; PEKYARDIMCI, 2017).

Em um outro estudo, um eletrodo de pasta de carbono modificado com poli rutina foi utilizado para a análise em amostras de fluidos biológicos. Pela técnica de VC obteve-se

potenciais de oxidação de +0,0705V para o AA, +0,261V para a DA e +0,455V para o AU, e pela técnica de VPD obteve-se os potenciais de oxidação de +0,03V, +0,199V e +0,357V para o AA, DA e AU, respectivamente. As análises foram realizadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH = 7,0 (MADHURI, 2016). Outro trabalho da literatura encontrou potenciais de oxidação de -0,08V para o AA, +0,190V para a DA e + 0,340V para o AU em urina humana, usando eletrodo de nanofibras de alumina revestido com grafeno e a técnica de VC com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Para a técnica de VPD, com velocidade de 10 mV s⁻¹, obteve-se os potenciais de oxidação de -0,03V para AA, +0,173V para DA e +0,305V para AU. As análises foram realizadas em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH = 7,0, os limites de detecção obtidos foram de 5,9x10⁻⁷ mol L⁻¹, 4,7x10⁻⁷ mol L⁻¹ e 2,8x10⁻⁷ mol L⁻¹ para AA, DA e AU, respectivamente. (TALEB, 2017).

Microeletrodos de platina ou ouro modificados com poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT). Também foram utilizados com sucesso. A técnica de VPD, com velocidade de varredura de 6 mV s⁻¹, forneceu potenciais de oxidação de +0,01V para AA, +0,215V para DA e +0,34V, para o microeletrodo de platina e os potenciais de -0,04V para AA, +0,15V para DA, +0,28V para AU para o microeletrodo de ouro. As análises foram realizadas em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH = 7,0, com limites de detecção de 2,0x10⁻⁷ mol L⁻¹, 1,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ e 5,0x10⁻⁸ mol L⁻¹ para AA, DA e AU (BELAIDI, 2015). A tabela 1 a seguir apresenta os resultados dos trabalhos que estão descritos acima, com o intuito de facilitar a comparação dos resultados dos trabalhos descritos na literatura.

Tabela 1 – Comparação entre eletrodos para detectar AA, DA e AU.

(continua)			
Eletrodo	Técnica voltamétrica / velocidade / Potencial de oxidação do AA, DA e AU	pH	Limite de detecção de AA, DA e AU em $\mu\text{mol L}^{-1}$
Pasta de carbono (Tadese)	Cíclica / 50 mV s ⁻¹ / 0,37V (AA)	5,0	22,1 (AA)
Diamante dopado com boro (Sálusová)	•Cíclica / 100 mV s ⁻¹ / 0,87V (AA) •Pulso diferencial / 10 mV s ⁻¹ / 0,7V (AA)	4,0	1,1 (AA)
Carbono vítreo modificado com compósito (Gao)	Onda quadrada / 0,46V (AU)	7,0	0,3 (AU)

Tabela 1 – Comparação entre eletrodos para detectar AA, DA e AU.

(conclusão)			
Eletrodo	Técnica voltamétrica / velocidade / Potencial de oxidação do AA, DA e AU	pH	Limite de detecção de AA, DA e AU em $\mu\text{mol L}^{-1}$
Tela de carbono com nano de ouro e nafion (Stozhko)	Linear / 50 mV s^{-1} / 0,58V (AU)	5,0	0,25 (AU)
Carbono vítreo modificado com óxido de grafeno (Cogal)	Cíclica / 0,16V (DA)	7,4	1,92 (DA)
Microeletrodo com nanoporos com ouro (Sáenz)	•Cíclica / 100 mV s^{-1} / 0,1V (DA) •Onda quadrada / 0,2V (DA)	---	0,03 (DA)
Carbono vítreo modificado com três substâncias (Tiğ)	Cíclica / 50 mV s^{-1} / 0,242V; 0,396V e 0,569V (AA, DA e AU)	3,0	1,764; 0,017; 0,16 (AA, DA e AU)
Pasta de carbono modificado com polirrutina (Madhuri)	•Cíclica / 0,0705V; 0,261V e 0,455V (AA, DA e AU) •Pulso diferencial / 0,03V; 0,199V e 0,357V (AA, DA e AU)	7,0	---
Nanofibras de alumina revestido com grafeno (Taleb)	•Cíclica / 10 mV s^{-1} / -0,08V; 0,19V e 0,34V (AA, DA e AU) •Pulso diferencial / 10 mV s^{-1} / -0,03V; 0,173V; 0,305V (AA, DA e AU)	7,0	0,59; 0,47; 0,28 (AA, DA e AU)
Microeletrodo de platina modificado com (PEDOT) (Belaidi)	Pulso diferencial / 6 mV s^{-1} / 0,01V; 0,215V e 0,34V (AA, DA e AU)	7,0	0,2; 0,1; 0,05 (AA, DA e AU)
Microeletrodo de ouro modificado com (PEDOT) (Belaidi)	Pulso diferencial / 6 mV s^{-1} / -0,04V; 0,15V e 0,28V (AA, DA e AU)	7,0	0,2; 0,1; 0,05 (AA, DA e AU)

Fonte: TADESE, 2014; SÁLUSOVÁ, et al., 2017; GAO, et al., 2018; STOZHKO, et al., 2018; COGAL, 2018; SÁENZ, 2018; TIĞ; GÜNENDI; PEKYARDIMCI, 2017; MADHURI, 2016; TALEB, 2017; BELAIDI, 2015.

Estes trabalhos presentes na literatura apresentaram resultados satisfatórios, com limites de detecção e quantificação aceitáveis para determinar e quantificar AA, DA e AU. Porém, os trabalhos descritos na literatura, aparentam ser de complexo preparo e utilizam matéria prima de custo elevado para preparar os eletrodos. O sensor eletroquímico com a rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo sulfônico, que foi produzido durante esta dissertação, apresenta fácil preparo com matéria prima de baixo custo e análises rápidas com as técnicas eletroquímicas.

2.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

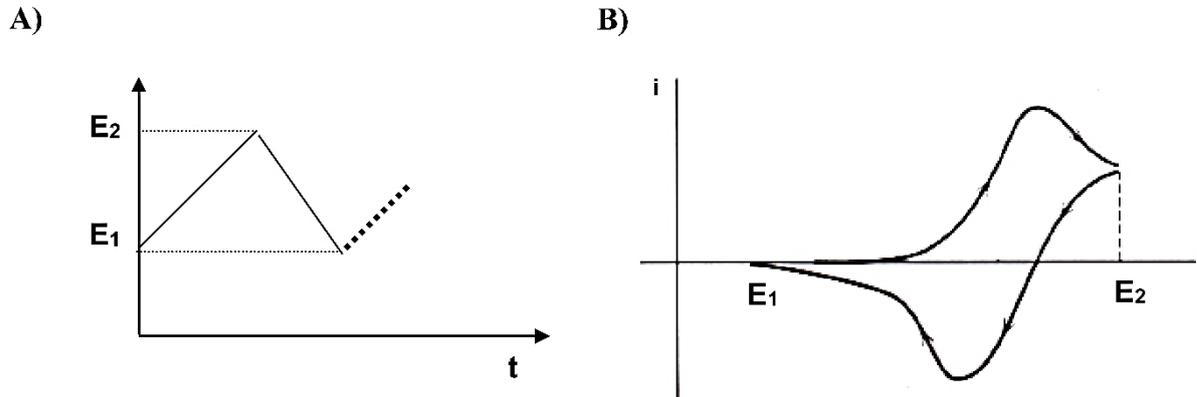
Segue abaixo, algumas informações teóricas sobre as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. Sendo as técnicas utilizadas para realizar os experimentos eletroquímicos, com o eletrodo produzido utilizando, a rede polimérica funcionalizada com o grupo sulfônico.

2.7.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é a técnica mais utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. É uma técnica muito eficiente, pois obtém-se de forma rápida informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (PACHECO, et al., 2013).

Ao iniciar uma análise, primeiramente escolhe-se os parâmetros da análise, o intervalo de potencial, que é o potencial inicial e o final, a velocidade de varredura e o número de ciclos. A medida eletroquímica inicia-se no potencial inicial, onde nenhuma reação de oxido-redução ocorre e vai caminhando até o potencial final. Ao chegar no potencial final ocorre a inversão do sentido da varredura, indo do potencial final até o inicial, completando assim um ciclo. Todo esse processo ocorre na velocidade de varredura escolhida. Abaixo segue a figura 10, descrevendo a aplicação do potencial pelo tempo, processo que é chamado de perturbação do sistema e também o voltamograma obtido da corrente pelo potencial, sendo a corrente a resposta do sistema pelo potencial aplicado.

Figura 10 - Diferença de potencial em função do tempo e o voltamograma da resposta da aplicação do potencial.



Fonte: Adaptado de BARIO FILHO, 2014.

Nota: A) Perturbação do sistema. B) Voltamograma da voltametria cíclica.

Durante o processo, a corrente é constantemente medida em função do potencial que está sendo aplicado, no sentido anódico da varredura, tem-se os picos de oxidação que é o valor máximo de corrente neste sentido da varredura, onde encontra-se a maior quantidade de espécies sofrendo oxidação e depois a quantidade de espécies sendo oxidadas diminui e a corrente também, até chegar no potencial final. Invertendo-se o sentido da varredura para o catódico, surgem os picos de redução, que é o ponto onde as correntes tornam-se mais negativas, onde há a maior quantidade de espécies sofrendo redução. Em seguida a quantidade de espécies sendo reduzidas diminui até a varredura voltar ao ponto inicial. É gerado um gráfico da corrente, obtido pela subtração das correntes anódicas e catódicas, *versus* o potencial aplicado, o mesmo é chamado de voltamograma cíclico ou curva voltamétrica. Pode-se começar a varredura tanto no sentido anódico e invertendo-se para o catódico ou do sentido catódico para o anódico.

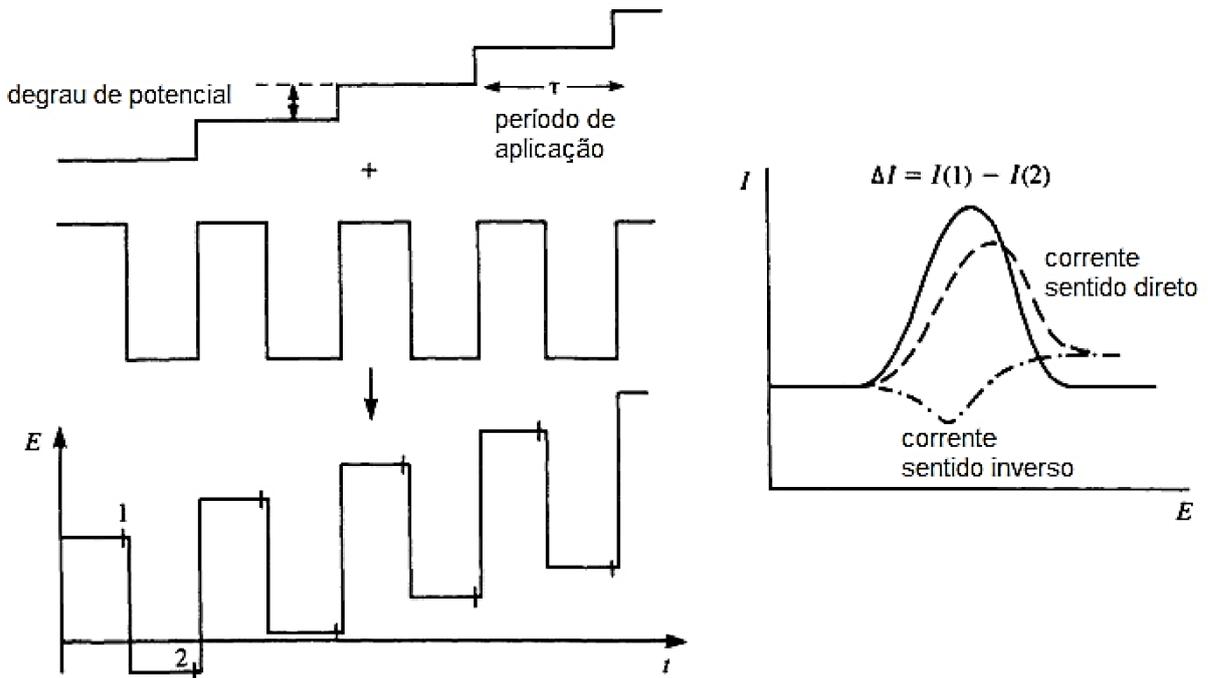
A velocidade de varredura influencia nas correntes e no formato do voltamograma, com velocidades maiores, as correntes de pico também são maiores. A diferença de potencial entre os picos, o ΔE , demonstra a reversibilidade da reação de oxirredução. Valores de ΔE menores que 59 mV/e indicam que o processo de transferência de elétrons no eletrodo é rápido o suficiente para manter o sistema em equilíbrio, sendo o processo de transporte de massa controlado pela difusão, no qual ocorre a movimentação das espécies eletroativas do seio da solução até a superfície do eletrodo por gradiente de concentração (SILVA, 2016). Em processos reversíveis observamos dois picos, sendo que o de redução é das espécies que foram oxidadas. Também pode haver mais dois tipos de processos, o irreversível, em que as espécies que são oxidadas não sofrem redução e o quase-reversível (ou semi-reversível), que se comporta

como um sistema reversível em velocidades de varredura baixas e ao aumentar a velocidade de varredura, ele adquire comportamento de processo irreversível. Espécies não eletroativas ou ativas em intervalo de potencial diferente do que está sendo trabalhado também podem surgir (PACHECO, et al., 2013).

2.7.2 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é baseada na sobreposição de uma onda quadrada, em uma rampa de potencial na forma de escada, aplicada no eletrodo de trabalho. A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro no final do pulso reverso, onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida, uma vez que a corrente capacitiva diminui de forma mais rápida que a faradáica. A diferença de corrente entre as duas amostragens é registrada em função do potencial de rampa em degraus. De modo semelhante à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradáicos, em que a sua altura pode ser proporcional à concentração da espécie eletroativa. A sensibilidade desta técnica é comparável com a da voltametria de pulso diferencial. A maior vantagem da voltametria de onda quadrada é a velocidade em que os dados podem ser obtidos. Frequências de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo permitem o uso de velocidades de varredura extremamente altas. Enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de 1 a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, na voltametria de onda quadrada a velocidade pode variar de 100 a 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, isso pode reduzir muito o tempo de análise sem ter perda da resolução dos picos (SILVA, 2016; PACHECO, et al., 2013). A figura 11 representa a forma que a onda quadrada é sobreposta na rampa de potencial escalonada em degraus e também o pico de corrente em função do potencial.

Figura 11 - Representação da voltametria de onda quadrada e o seu voltamograma.



Fonte: PACHECO, et al., 2013.

A técnica de voltametria cíclica é muito útil para iniciar-se a análise de um sistema eletroquímico, que é o conjunto formado pela célula, eletrodos e soluções. Fornecendo informações sobre os potenciais de oxido-redução, onde pode-se encontrar o intervalo de potencial ideal para se trabalhar, resposta de corrente ao se aplicar um potencial, reversibilidade do sistema, reprodutibilidade, entre outras informações. Para quantificar as espécies eletroativas nas amostras, a técnica de voltametria de onda quadrada é mais sensível do que a voltametria cíclica. Pode-se trabalhar com soluções mais diluídas, identificando espécies eletroativas em concentrações mais baixas do que na voltametria cíclica.

3 OBJETIVOS

Seguem os objetivos geral e específico nos itens abaixo, descrevendo as principais metas realizadas neste trabalho.

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste projeto é sintetizar um material inorgânico com características específicas para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, a partir de uma rede polimérica funcionalizada com grupo sulfônico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Seguem os itens dos objetivos específicos abaixo:

- a) Preparar as redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com o grupo sulfônico;
- b) Caracterizar as redes poliméricas sintetizadas, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e termogravimetria;
- c) Caracterizar o comportamento eletroquímico do material obtido;
- d) Estudar os processos de oxidação do ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU) e dopamina (DA), com as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, utilizando o eletrodo preparado com a rede polimérica com o grupo sulfônico;
- e) Avaliar os parâmetros analíticos na detecção dos analitos propostos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Descreve-se abaixo, a forma de preparo da rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com o grupo sulfônico. As condições das análises realizadas com as técnicas de espectroscopia na região de infravermelho, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. As condições dos experimentos realizados em eletroquímica, o preparo dos eletrodos e as técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

4.1 PREPARAÇÃO DAS REDES DE POLI(DIMETILSILOXANO)

As redes elastoméricas de PDMS modificadas com o grupo sulfônico foram preparadas a partir do PDMS contendo silanóis terminais ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) com viscosidade de 65 cSt (Sigma-Aldrich), do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano ($-\text{SH}$) (Sigma-Aldrich) e do solvente tetrahidrofurano (THF) (Cinética[®]). À mistura reacional com as seguintes proporções de PDMS:SH:THF de 1:0,5:1 massa:massa:volume, foi adicionado peróxido de hidrogênio 30% com uma proporção reacional de SH:H₂O₂ de 1:5, massa:volume. Dibutildilaurato de estanho foi utilizado como catalisador em uma proporção de 3% em massa do PDMS. O peróxido de hidrogênio foi necessário para oxidar o grupo tiol formando assim o grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) na rede polimérica.

Foram adicionados primeiramente ao becker de TeflonTM, o PDMS, o solvente THF, o tiol e o catalisador. A mistura foi agitada por 90 minutos. Em seguida foi inserido o peróxido de hidrogênio e a mistura permaneceu em agitação por mais 60 minutos. A solução resultante foi depositada em placa de Petri de TeflonTM e logo em seguida conduzida para a estufa a 100 °C por 24 horas para ocorrer a cura. Após ser retirado da estufa, o material foi lavado com o solvente THF durante 60 minutos e em seguida lavado com etanol por 60 minutos, depois o material foi seco a vácuo por 24 horas a 60 °C. Este recebeu o nome de PDMS/SO₃H e foi reservado para uso posterior nos testes de caracterização.

4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, foi utilizada para se efetuar a caracterização da estrutura molecular do material preparado, a partir da análise dos modos vibracionais relacionados aos grupos funcionais presentes na estrutura do PDMS/SO₃H. As medidas de IV do PDMS/SO₃H, foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr contendo entre 0,5 e 1% em massa do material. Também foram realizadas medidas de IV do precursor 3-mercaptopropiltrimetoxisilano. O espectrofotômetro de infravermelho utilizado foi o Shimadzu Prestige, com uma resolução de 4 cm⁻¹, sendo realizada com 64 varreduras em uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise termogravimétrica do material foi realizada com o objetivo analisar a perda de massa, com o aumento da temperatura das redes, dando informações sobre as faixas limites de temperatura de uso e o grau de reticulação das mesmas.

A análise termogravimétrica do material foi realizada no aparelho SDT-Q600 da TA instruments. A medida foi efetuada em atmosfera inerte, sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C.

4.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada usando o equipamento DSC Q20, da TA Instruments em atmosfera de nitrogênio, com temperatura inicial de -150 °C indo até 0°C. Velocidade de resfriamento de 20 °C min⁻¹, resfriando de 0°C até -150 °C. Velocidade de aquecimento de 20 °C min⁻¹, aquecendo de -150 °C até a temperatura de 0 °C.

4.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

O material obtido foi caracterizado eletroquimicamente utilizando-se um equipamento potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302N (Eco chemie). A célula eletroquímica foi composta de três eletrodos: o eletrodo de trabalho contendo o PDMS/SO₃H/Grafite, o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl (3M)) como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo.

4.5.1 Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi preparado mecanicamente, com uma mistura de PDMS/SO₃H e grafite em pó, na proporção em massa de 2:3 respectivamente, ou seja, duas partes do PDMS/SO₃H e três partes do grafite em pó. Uma quantidade de 30 mg da mistura foi inserida numa cavidade de Teflon™, com profundidade de 1,0 mm, que possui internamente um disco de platina com 5,0 mm de diâmetro, em contato elétrico com um fio de cobre.

4.5.2 Técnicas eletroquímicas

O eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite teve o seu comportamento eletroquímico avaliado pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. Como eletrólito suporte foram utilizados KCl 0,1 mol L⁻¹ e tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. O tampão fosfato foi preparado com fosfato de sódio monobásico anidro (Neon) e fosfato de sódio dibásico anidro (Neon), com a adição de gotas de ácido fosfórico com o intuito de acidificar o tampão no momento da análise (pH = 2,0 medido com fita de papel de tornassol). Como o ácido ascórbico possui pH em torno de 2,4-2,8, logo, usa-se o tampão fosfato em pH = 2,0, já que esta é a primeira região de tamponamento deste tampão. Como a segunda região de tamponamento possui pH em torno de 6,9, isto torna a segunda região do tampão muito básica para o ácido ascórbico, explicando a utilização do tampão em pH ácido, evitando que o AA fique desprotonado, facilitando os processos de oxi-redução do AA. Foram preparadas soluções de ácido ascórbico (Isofar) (200 µmolL⁻¹), ácido úrico (Sigma-Aldrich) (100 µmolL⁻¹) e dopamina (Fluka) (200 µmolL⁻¹), utilizando como solvente a solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. Utilizando

estas concentrações de AA, DA e AU, devido ao fato do AU apresentar uma corrente de pico muito elevada, comparada com o AA e a DA em análises de voltametria cíclica.

As análises do PDMS/SO₃H apenas em eletrólito suporte, foram realizadas com a técnica de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de 0,00V até 1,2V. Este intervalo de potencial, devido ser a região onde se encontram os picos de oxidação e redução do ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Os testes com ferricianeto de potássio, foram realizados em velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de -0,4 até 0,8V, sendo o intervalo de potencial ideal, para verificar-se os picos de oxidação e redução da molécula sonda. Também foram feitos testes com a molécula sonda, variando a concentração e utilizando velocidade de varredura de 20mV s⁻¹ e variando a velocidade de varredura de 5 até 100 mV s⁻¹ mantendo a concentração de 260 µmol L⁻¹. As medidas de AA, DA e AU em voltametria cíclica, foram realizadas em intervalo de potencial de 0,0V até 1,2V, com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As medidas de AA, DA e AU em voltametria de onda quadrada, foram realizadas em intervalo de potencial de 0,0V até 1,2V, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. E para calcular o limite de detecção, foi utilizado três vezes o desvio padrão do branco, vezes o coeficiente angular da reta. Realizando os experimentos em triplicata para se calcular os limites de detecção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

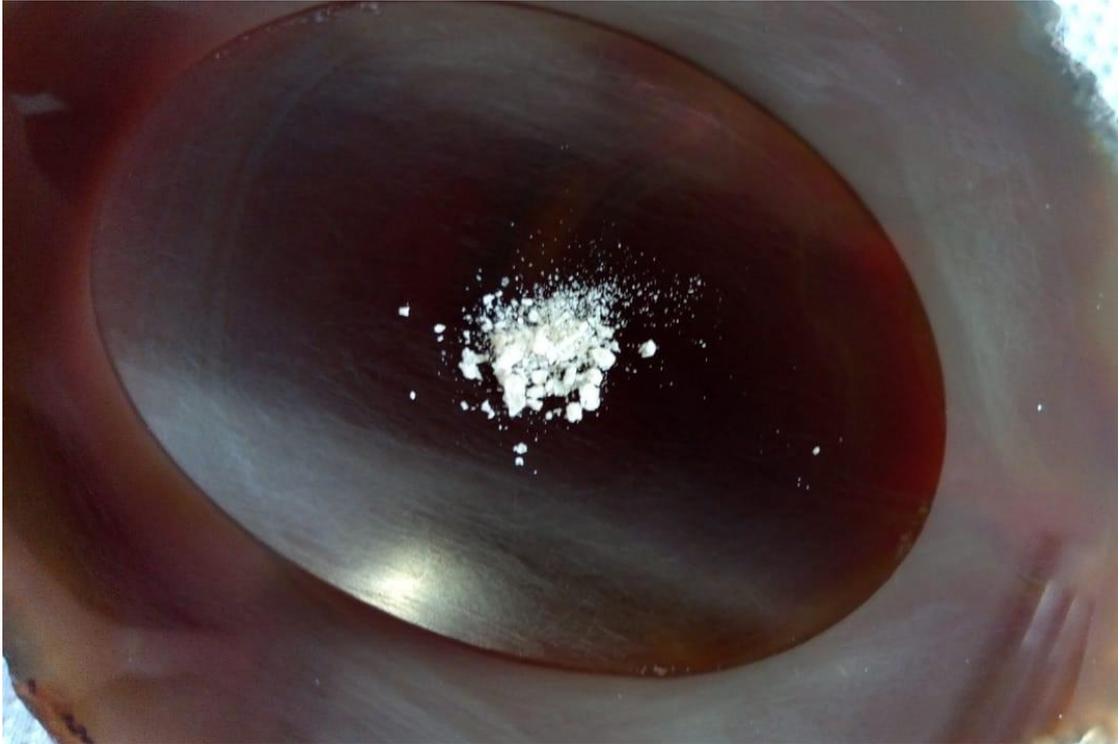
Segue abaixo os resultados e discussões sobre, o preparo das redes poliméricas de PDMS funcionalizadas com o grupo sulfônico, a espectroscopia na região do infravermelho, a termogravimetria, a calorimetria diferencial de varredura. E as medidas eletroquímicas, que são a caracterização do comportamento eletroquímico do PDMS/SO₃H e a aplicação deste material como um sensor eletroquímico, para as moléculas de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico.

5.1 PREPARO DAS REDES DE POLI(DIMETILSILOXANO)

Foram realizadas 17 sínteses, variando as proporções dos reagentes e o modo de preparo, até se obter o material esperado, cujo ponto central é oxidar o grupo tiol e obter o grupo sulfônico na rede polimérica. A variável que afetou o resultado foi o modo de secagem do material após a reação, que influenciou no processo de cura da rede polimérica. A síntese 17, com secagem na estufa à 100°C por 24h foi a que apresentou um resultado satisfatório.

Na síntese adicionou-se primeiramente no Becker de TeflonTM, o PDMS, o solvente THF, o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (-SH) e o catalisador. O peróxido de hidrogênio foi inserido após 90 minutos de agitação. Após esta adição, o preparado teve aumento gradativo de viscosidade e ao chegar a 60 minutos de agitação, após a adição do peróxido de hidrogênio, o conteúdo estava muito viscoso e a barra magnética de agitação apresentava dificuldade para agitar. O aumento de viscosidade está relacionado com a catálise da reticulação do PDMS com o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (SILVA, 2012). No processo de lavagem observou-se intumescimento, mas a rede polimérica permaneceu estável e o solvente cristalino, indicando que não houve decomposição da rede polimérica. Após isto, o material apresentava aparência uniforme e homogênea com coloração levemente amarelada. A figura 12 apresenta uma foto do material obtido sobre almofariz de ágata.

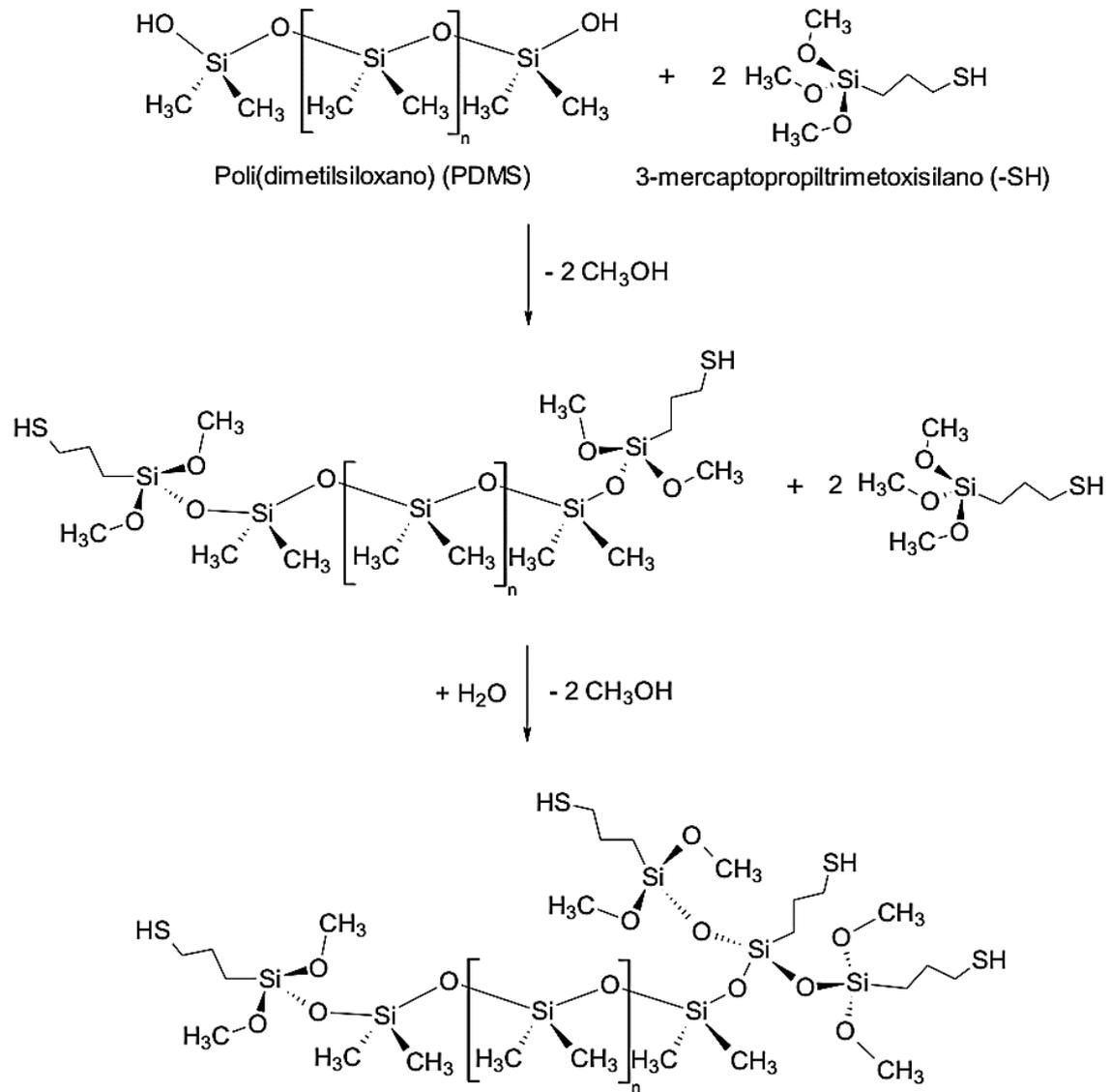
Figura 12 - Material sintetizado PDMS/SO₃H.



Fonte: Do autor.

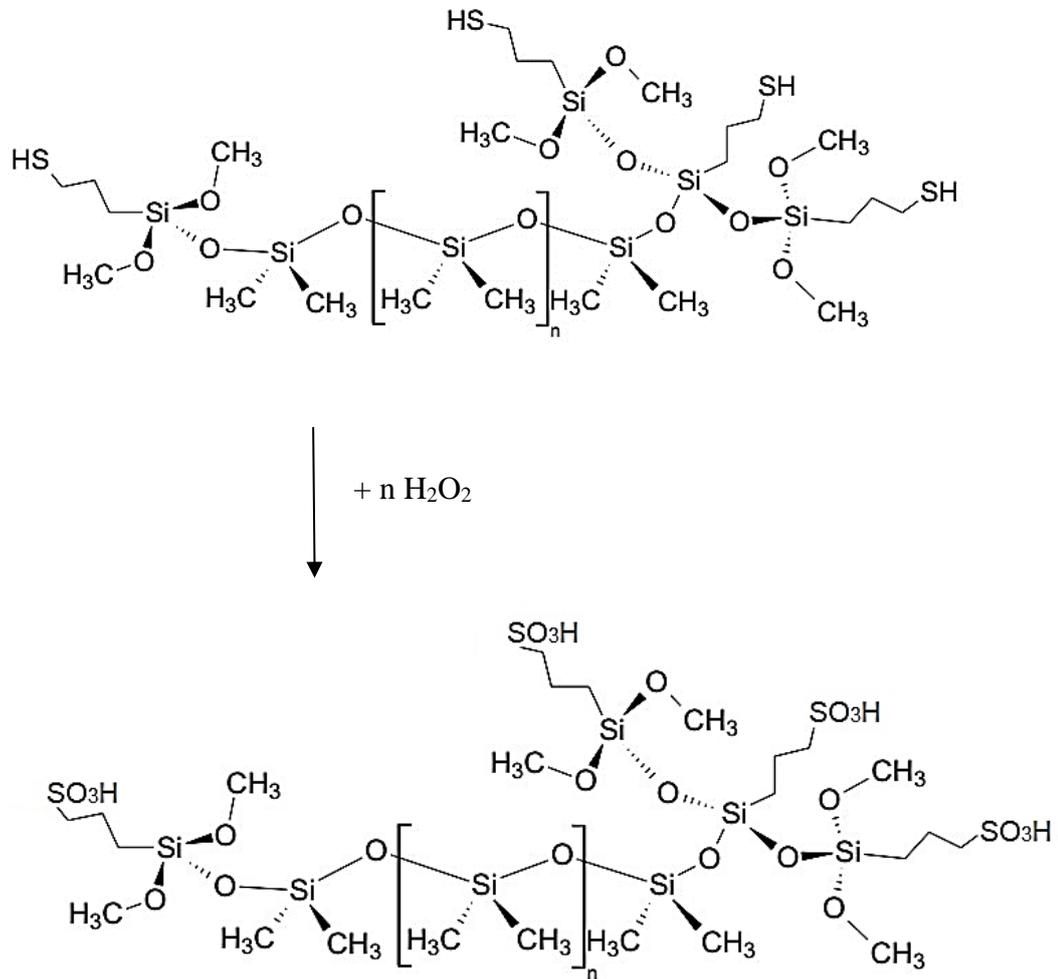
Uma representação das reações que ocorrem durante a síntese do material se encontra nas figuras 13 e 14. As reações envolvidas são entre o PDMS e o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, com posterior formação do grupo sulfônico na rede pela oxidação do grupo tiol através do peróxido de hidrogênio.

Figura 13 - Representação da reação entre o PDMS e o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: SILVA, 2012.

Figura 14 - Representação da formação do grupo sulfônico na rede polimérica, através da oxidação do grupo sulfônico.

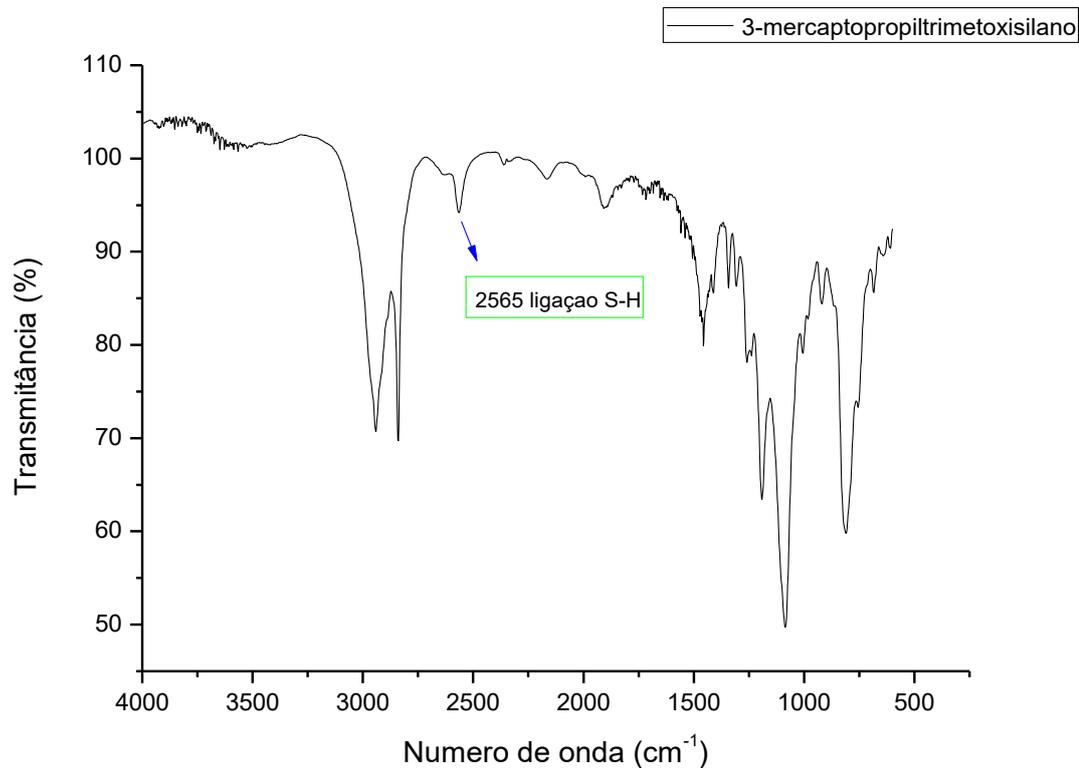


Fonte: Adaptado de SILVA, 2012.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O espectro de IV do precursor 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, feito com pastilha de KBr segue na figura 15. Esta análise, foi realizada unicamente com o intuito de, observar a banda de absorção, referente a ligação S-H que se encontra em 2565 cm^{-1} . Esta banda de absorção, do (-SH) que se encontra no precursor, não deve estar presente no IV do PDMS/SO₃H. Pois após a oxidação do grupo (-SH) com o peróxido de hidrogênio, ocorre a formação do grupo sulfônico.

Figura 15 - Espectro de infravermelho do precursor 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.



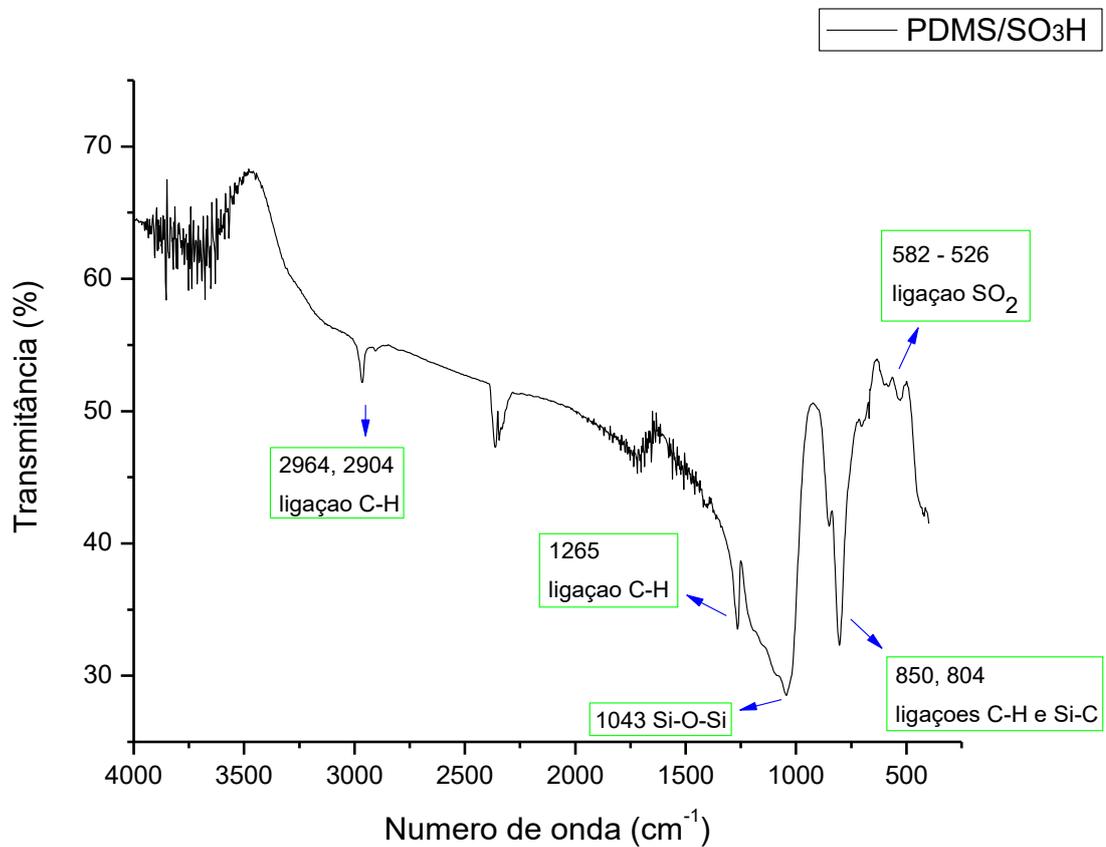
Fonte: Do autor.

A espectroscopia na região do infravermelho do PDMS/SO₃H foi realizada para observar as bandas de absorção referentes ao material analisado. Na figura 16 segue o espectro de IV, o qual apresenta bandas de absorção em 2964 cm⁻¹ e 2904 cm⁻¹, que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico (ν_a) e ao estiramento simétrico (ν_s) da ligação C-H dos grupos Si(CH₃)₂ e a banda em 1265 cm⁻¹, que se refere a deformação assimétrica (δ_a) da ligação C-H do mesmo grupo. Em 1043 cm⁻¹ encontra-se a banda do estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, que é característica de cadeias lineares de polisiloxanos. As bandas em 850 cm⁻¹ e 804 cm⁻¹ referem-se à deformação angular tipo balanço (ρ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C (SILVA, 2012).

As bandas referentes ao grupo sulfônico se encontram como duas bandas fracas entre 582 – 526 cm⁻¹ que devem estar relacionadas com a deformação (δ) de SO₂. Uma outra banda que também indicaria a presença do grupo sulfônico seria por volta de 1193 cm⁻¹, mas esta provavelmente deve estar sobreposta pela banda atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (SILVA, 2012). Também não se observa a banda referente à ligação S-H, entre 2560 a 2650 cm⁻¹ (SHYLES, et al., 2004), o que indica que a maior parte do grupo (-SH) presente no

material foi oxidado formando o grupo sulfônico, isso indica que o processo de oxidação foi realizado com sucesso.

Figura 16 - Espectro de infravermelho do PDMS/SO₃H em pastilha de KBr.



Fonte: Do autor.

Com os resultados dos espectros de infravermelho, pode-se concluir que a rede polimérica foi obtida com a oxidação do grupo (-SH) para formar o grupo sulfônico.

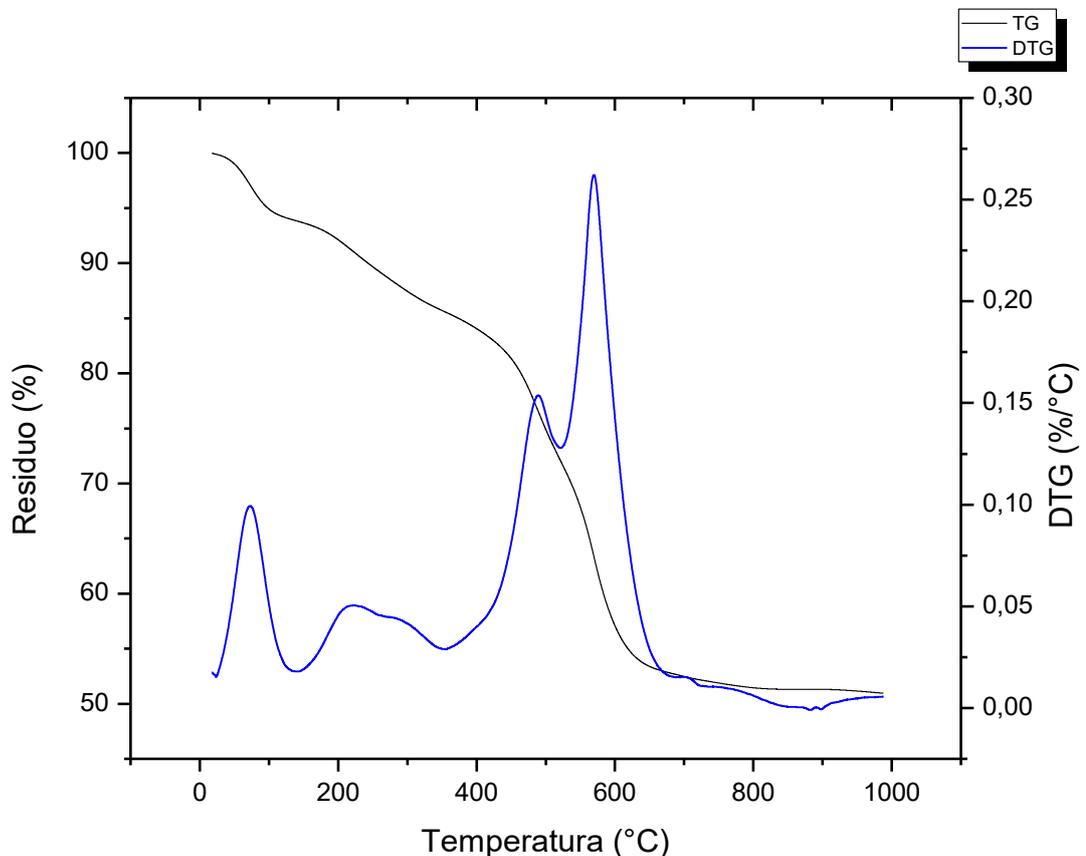
5.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Os dados de TG e DTG do PDMS/SO₃H são apresentados na figura 17. Pelo que se pode observar na curva termogravimétrica, ocorre uma perda inicial de massa de 6% no intervalo de 36°C até 140°C, essa perda de massa, nessa faixa de temperatura, pode ser atribuída a água proveniente de umidade contida no material. A temperatura para retirada da água é alta devido as ligações de hidrogênio entre a água e os oxigênios do grupo sulfônico (SILVA, 2012). Após esse processo, observou-se uma perda de massa de 22% no intervalo de 145°C até 521°C

que pode estar relacionada com a degradação do grupo sulfônico (WILSON, 2002). A última perda de massa é de 19% que ocorre no intervalo de 522°C até 680°C. Esta possivelmente pode ser atribuída a degradação das redes poliméricas de PDMS (SILVA, 2012). Por último restou um resíduo de 51%, provavelmente oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) (WÓJCIK-BANIA, et al., 2017; PISSETTI, et al., 2015). A degradação térmica das redes de PDMS, ocorrem pelos ataques nucleofílicos dos oxigênios aos silícios da cadeia de PDMS, inicialmente, não acontece a quebra das ligações Si-C ou C-H. São formados oligômeros do tipo D₃ $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3$ e D₄ $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$, através de rearranjos intercadeias e/ou intracadeias, provocando o consumo das cadeias longas do polímero (SILVA, 2012).

A DTG demonstra, a variação de massa em relação a temperatura de cada processo, que ocorre durante a análise. O evento que ocorre no intervalo de temperatura de 36°C até 140°C, está relacionado com a perda de umidade. Ocorrem três eventos nos intervalos de 145°C até 259°C, 260°C até 354°C e 355°C até 521°C, que estão relacionados com a degradação do grupo sulfônico. O intervalo de 522°C até 680°C, está relacionado com a degradação das redes poliméricas.

Figura 17 - Curva termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) do PDMS/SO₃H.

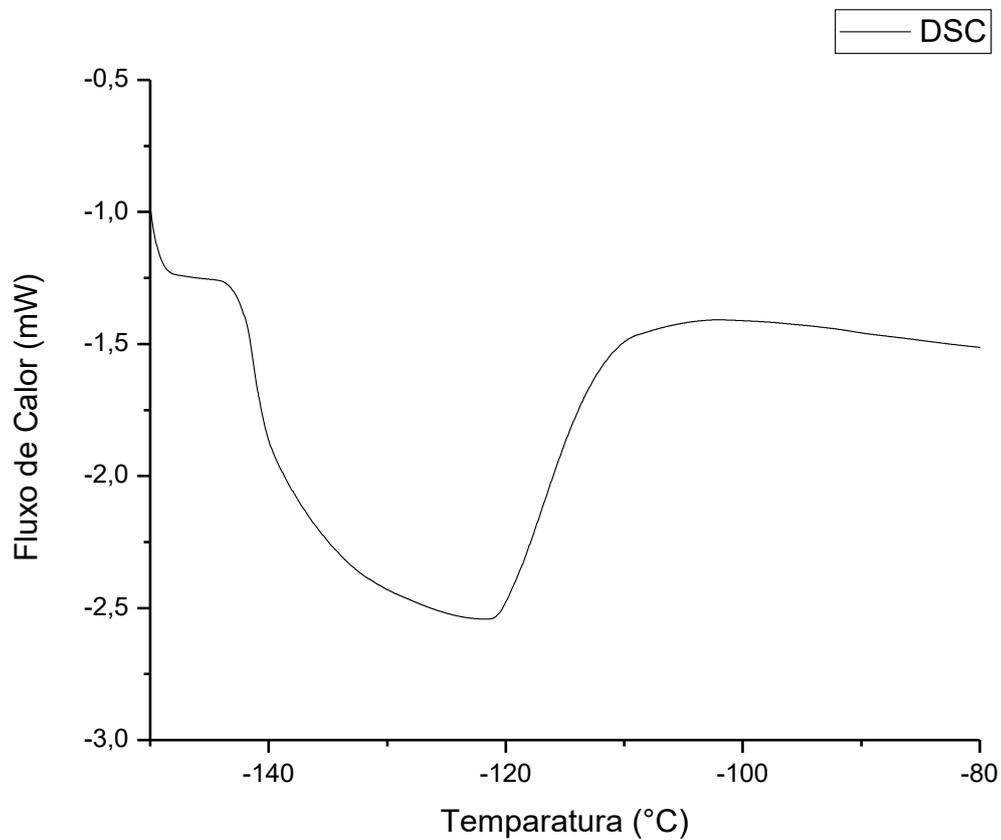


Fonte: Do autor.

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os dados da análise de DSC se encontram na figura 18, onde observa-se uma temperatura de transição vítrea, T_g , em aproximadamente $-115\text{ }^\circ\text{C}$. Este evento é associado com a transição do estado rígido (vítreo) para um estado em que as cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade (viscoelástico). Esse aumento de mobilidade é relacionado com o comportamento elastomérico do material (SILVA, 2012). A partir de $-108\text{ }^\circ\text{C}$ o fluxo de calor permaneceu constante até a temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 18 - Calorimetria diferencial de varredura do PDMS/SO₃H.



Fonte: Do autor.

5.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas, foram realizadas com o intuito de caracterizar o comportamento eletroquímico do PDMS/SO₃H, para verificar se é um bom material para se confeccionar eletrodos de trabalho. Após a caracterização, aplicou-se o material como um sensor eletroquímico, para as moléculas de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Como descrito na seção experimental o material sintetizado PDMS/SO₃H foi utilizado na preparação do eletrodo de trabalho. Na figura 19 é mostrado o eletrodo de trabalho, PDMS/SO₃H/Grafite.

Figura 19 - Eletrodo de trabalho preparado, PDMS/SO₃H/Grafite.

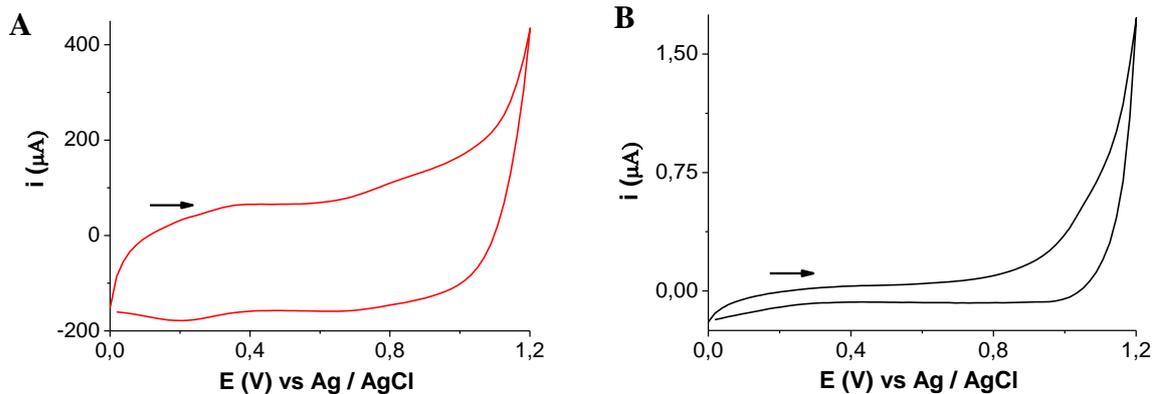


Fonte: Do autor.

5.5.1 Caracterização do comportamento eletroquímico

A seguir são mostrados os resultados eletroquímicos obtidos para o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite. Primeiramente as medidas foram realizadas com o intuito de caracterizar o comportamento eletroquímico do material, como a estabilidade do mesmo frente a perturbação de potencial, características condutoras, dupla camada elétrica e a preparação do eletrodo sem a adição de agente aglutinante. A figura 20 mostra o perfil voltamétrico do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ e uma comparação do mesmo com um eletrodo preparado apenas com grafite.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos A) para o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite e B) para o eletrodo contendo somente grafite.

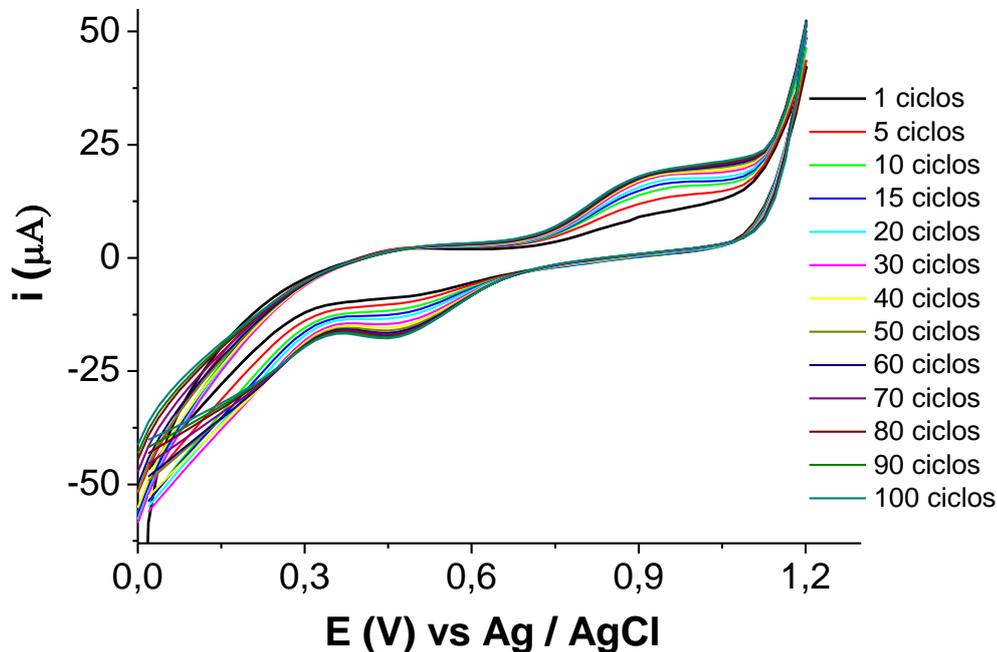


Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de 50 mVs^{-1} .

Verifica-se que o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite apresenta boa estabilidade eletroquímica dentro do intervalo de potencial aplicado e não apresenta processos faradaicos bem definidos. O que se observa é uma pequena alteração de corrente em torno de $+0,38 \text{ V}$ e $+0,9 \text{ V}$ que pode ser atribuído a presença do grupo sulfônico. Quando se compara os perfis voltamétricos do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite e do mesmo sistema contendo apenas grafite na cavidade, verifica-se um aumento significativo nas correntes capacitivas. Este aumento pode ser atribuído as características do PDMS, que apresenta características hidrofóbicas, por ser constituído por cadeias apolares. Na figura 21 pode-se observar o estudo de estabilidade do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite.

Figura 21 - Estudo de estabilidade do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite por ciclagens consecutivas.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ e velocidade de 50 mVs⁻¹.

Através das ciclagens consecutivas do eletrodo, PDMS/SO₃H/Grafite, pode se observar que com a perturbação do sistema ocorre uma intensificação das correntes atribuídas a presença do grupo sulfônico em torno de +0,45V e +0,9 V. Pode se perceber que as correntes de pico de oxidação e redução estão relacionadas ao mesmo processo, pois com o aumento de ciclos ambos os picos de corrente aumentam e tende a se estabilizar em torno de 30 ciclos. Esse resultado mostra que com a perturbação do sistema, a cada ciclagem, mais sítios ativos de SO₃ são disponibilizados em virtude do contato com o eletrólito.

Como em muitos trabalhos, realizou-se o estudo eletroquímico do material PDMS/SO₃H/Grafite com a molécula de ferricianeto de potássio, chamada de molécula sonda, pois o processo de oxido-redução desta é bem definido, envolvendo apenas um elétron, como mostrado na equação 1 a seguir:

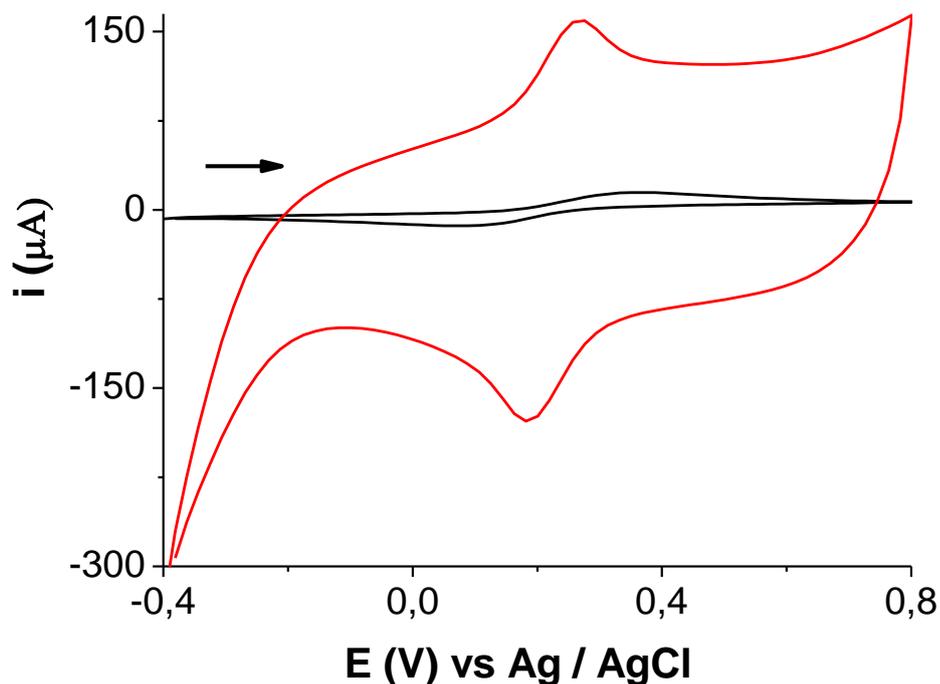


Este estudo com a molécula sonda nos possibilita avaliar o processo de transferência de elétron que ocorre na interface eletrodo com a solução, ou seja, entre o PDMS/SO₃H/Grafite e

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Os parâmetros e os resultados obtidos nesse estudo permitem avaliar as características eletroquímicas do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite.

A figura 22, mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos PDMS/SO₃H/grafite e do eletrodo contendo grafite na presença da molécula sonda.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de PDMS/SO₃H/Grafite (—) e do eletrodo com pasta de grafite (—).



Fonte: Do autor.

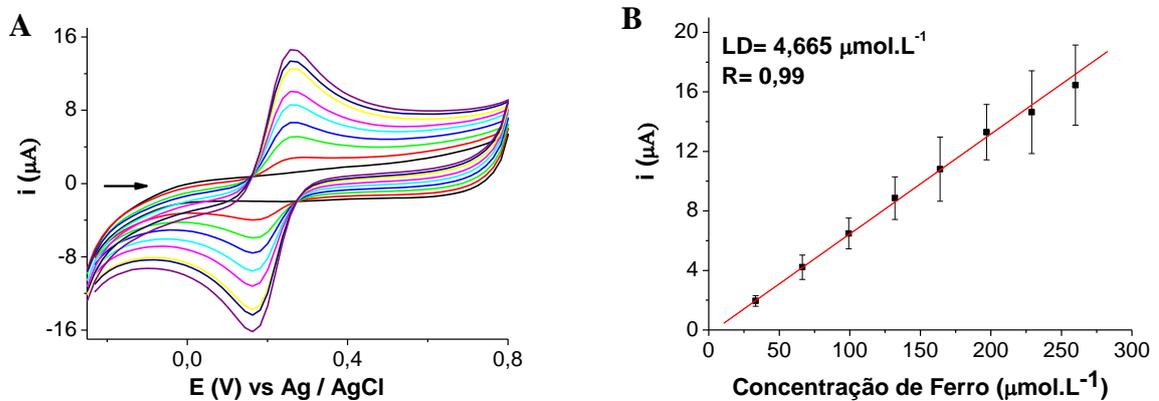
Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹, velocidade de 50 mVs⁻¹, na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0,2 mmol L⁻¹.

Inicialmente observa-se a presença das correntes dos processos de oxidação e redução da molécula sonda em ambas as superfícies dos eletrodos. Considerando que ambos os eletrodos foram preparados utilizando o mesmo sistema e a mesma massa de material sintetizado e de grafite, verificou-se que o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite apresentou correntes faradaicas bem mais intensas. Ao comparar-se os valores de ΔE_p dos dois sistemas, +93,85 mV e +300,3 mV. Verifica-se um menor valor para o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite, o que significa que realmente a alteração do perfil do voltamograma não se deve apenas ao possível efeito de área e sim as características químicas do material sintetizado.

Os valores da razão de i_{pa}/i_{pc} foram respectivamente, 1,07 para somente o grafite e 0,90 para o PDMS/SO₃H/Grafite. Significando assim, que a superfície do eletrodo apresenta

condições mais favoráveis para a interação da molécula sonda e a transferência de carga na interface eletrodo/solução. Este resultado evidencia que o material sintetizado apresenta condições físicas e químicas mais favoráveis para um processo reversível de transferência de elétron. Com o objetivo de avaliar de forma mais consistente os processos de transferência foram realizadas medidas com diferentes concentrações de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ e também foram realizadas medidas em diferentes velocidades de varredura de potencial. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 23 e 24.

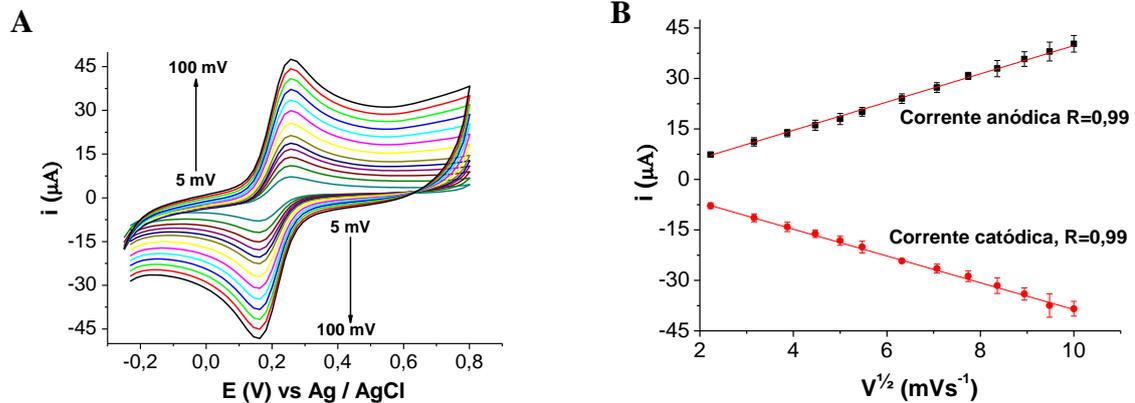
Figura 23 – A) Voltamogramas cíclicos do PDMS/SO₃H/Grafite. B) Curva de calibração com n=3.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de 20 mVs^{-1} , na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em concentrações diferentes de $33,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $260 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 24 – A) Voltamogramas cíclicos do PDMS/SO₃H/Grafite. B) Gráfico da *i*_{pa} e *i*_{pc} versus a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹, velocidade de 20 mVs⁻¹, na presença de 260 μmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, em diferentes velocidades de varredura de potencial, de 5 à 100 mV s⁻¹.

Com os dados obtidos verifica-se que com o aumento da concentração de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} na célula eletrolítica ocorre um aumento linear das *i*_{pa} e *i*_{pc}. Este resultado mostra que o processo de interação da molécula sonda com a superfície do eletrodo é um processo que depende da adsorção e dessorção da espécie eletroativa. Este fato mostra que não ocorre bloqueio dos sítios ativos e que o eletrodo preparado, PDMS/SO₃H/Grafite, apresenta características condutoras adequados para um processo de transferência eletrônica, sendo possível utilizá-lo como material base para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico. Este fato se confirma quando se analisa os resultados obtidos em diferentes velocidades de varredura de potencial, fig. 23. Verifica-se que com o aumento de velocidade de varredura de potencial ocorre um aumento nas correntes faradaicas e que o gráfico de *i*_{pa} e *i*_{pc} versus a raiz quadrada de velocidade de varredura de potencial apresentam uma relação linear, com uma equação de regressão linear igual a $y_{ipa} = -2,167 + 4,193x$ com $r = 0,99$ e $y_{ipc} = -3,978 + 1,110x$ com $r = 0,99$ seguindo a equação de Randles-Sevcik para 25°C, que se encontra na equação 2.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde **n** é o número de elétrons envolvidos na semi-reação, **I_p** é a corrente de pico, **A** corresponde à área do eletrodo em cm², **D** refere-se ao coeficiente de difusão em cm²/s, **C₀** equivale à concentração em mol/cm³ e **v** é a velocidade de varredura de potencial em V/s.

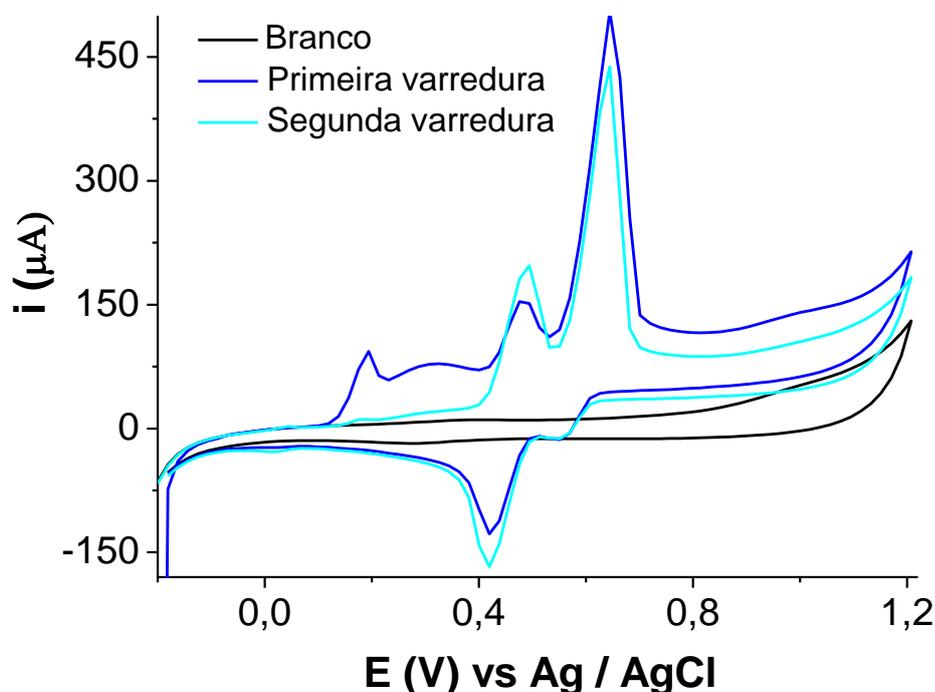
O fato do sistema seguir a equação de Randles-Sevcik significa que o processo é limitado pela difusão da molécula sonda e não pela cinética, assim sendo o processo de

transferência eletrônica é facilitado pela presença do sítio ativo na rede de PDMS, indicando assim que o eletrodo apresenta uma boa condutividade também.

5.5.2 Sensor eletroquímico para ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade do material sintetizado para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, foram realizadas algumas medidas na presença dos analitos AA, AU e DA, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH=2,0, inicialmente por VC. A figura 25 mostra os resultados obtidos.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite.



Fonte: Do autor.

Nota: Em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH=2,0, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, na ausência e na presença de ácido ascórbico (200 μmolL^{-1}); dopamina (200 μmolL^{-1}) e ácido úrico (100 μmolL^{-1}). Considerando a primeira e a segunda varredura de potencial.

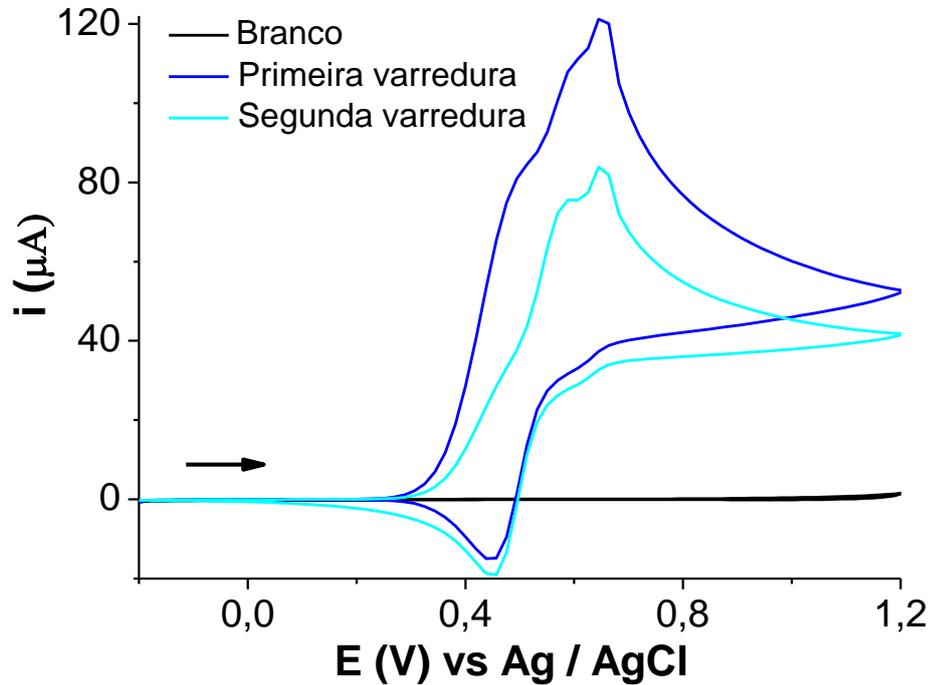
Observa-se quando se compara as curvas voltamétricas na ausência dos três analitos e na presença dos mesmos, na primeira varredura de potencial, ocorre o surgimento de três picos de correntes em +0,19, +0,48 e +0,64 V, bem definidos. Estes podem ser atribuídos aos processos de oxidação do AA, DA e AU, respectivamente conforme relatado na literatura

(MORAIS, et al., 2012). Sabe-se que o meio reacional pode afetar estes valores de potencial de pico, isto principalmente para o potencial de pico de oxidação do AA. Este sofre variações com o aumento do pH, provocando o deslocamento do potencial de pico para regiões mais negativas. Este processo pode ser explicado devido a etapa de desprotonação envolvida no processo de oxidação que é facilitada com o aumento do pH.

Observa-se que durante o segundo ciclo consecutivo o pico de corrente atribuído ao AA diminui consideravelmente e o pico atribuído a DA aumenta. Essas alterações de corrente ocorrem porque a dopamina oxidada reage com o produto da oxidação do AA para se regenerar e, conseqüentemente, consome o AA do meio (PARAJULI, et al., 2007).

Em estudos da literatura foi observado que quando se utiliza eletrodos convencionais, como os eletrodos de carbono vítreo e platina, o potencial de oxidação do ácido ascórbico é bem mais anódico, em torno de +0,7 V (ECS) e quando as três espécies estão presentes na célula o resultado é uma sobreposição dos picos de correntes, impossibilitando a análise simultânea dos mesmos. Com o intuito comparativo e em virtude do eletrodo de trabalho apresentar carbono grafite na sua composição foram realizadas medidas na presença das três espécies, AA, DA e AU sobre o eletrodo de pasta de grafite, o qual mais se assemelha ao sistema em estudo. O resultado é apresentado na figura 26.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono.



Fonte: Do autor.

Nota: Em tampão fosfato $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=2,0$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Na ausência e na presença de AA ($200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$), DA ($200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$) e AU ($100 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$). Considerando a primeira e a segunda varredura.

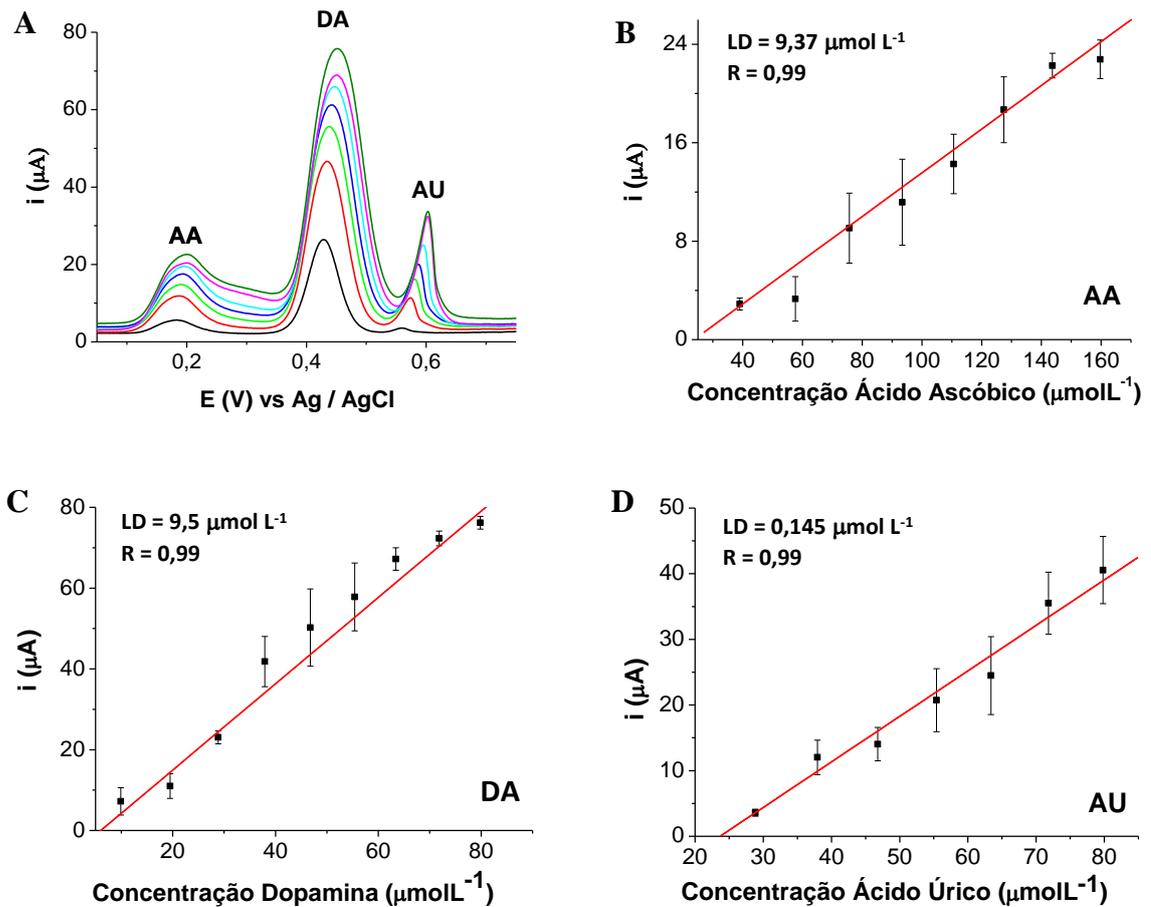
Na comparação das curvas voltamétricas, na ausência e na presença dos três analitos, observa-se que surgem correntes faradaicas, as quais podem ser atribuídas aos processos de oxidação das espécies eletroativas, mas que os picos de correntes não ficam bem definidos e que ocorre uma sobreposição dos mesmos. Quando se compara a primeira e a segunda varredura de potencial ocorre um decréscimo de todas as correntes anódicas, em todo o intervalo de potencial aplicado, diferentemente do observado na figura 24. Este fenômeno pode indicar a adsorção das espécies sobre o grafite e conseqüentemente o bloqueio da superfície.

Através da comparação dos resultados obtidos para o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite e o eletrodo de pasta de carbono é notável a diferença de comportamento eletroquímico entre os dois na presença dos analitos. Assim fica claro a possibilidade de aplicar o material sintetizado, PDMS/SO₃H no desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

Com o objetivo de analisar de forma mais completa essa aplicabilidade foram realizadas medidas utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). Estas medidas se justificam, pois como já discutido anteriormente o material apresenta uma dupla camada

elétrica considerável e sabe-se que a técnica de VOQ, em função de seu fundamento de aplicar pulsos de potencial, diminui a dupla camada, tornando-se uma técnica mais sensível. A figura 27 mostra os resultados obtidos com diferentes concentrações dos analitos em função do comportamento individual de cada um.

Figura 27 – A) VOQ para o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite. B) Curva de calibração da oxidação do AA. C) Curva de calibração da oxidação da DA. D) Curva de calibração da oxidação do AU.



Fonte: Do autor.

Nota: Análise realizada em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Variando a concentração dos três analitos, nas curvas de calibração em 39 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 154 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para AA, 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para DA e 29 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para AU.

Tendo como base o resultado das curvas de corrente *versus* potencial da VOQ verifica-se que todas as espécies eletroativas apresentam picos bem definidos com potenciais de oxidação bem característicos e apresentam o mesmo comportamento, com relação ao aumento da concentração, ou seja, ocorre um aumento linear da corrente de pico, todas as regressões lineares com $R = 0,99$. E os limites de detecção foram de 9,37, 9,50 e 0,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$

respectivamente para o AA, DA e AU. Com esses valores fica evidente que o eletrodo preparado apresenta uma melhor sensibilidade para o AU em função de que o processo de oxidação do AA e da DA estão associados.

Quando se compara os resultados obtidos para as três espécies estudadas, o eletrodo PDMS/SO₃H/Grafite apresenta boa sensibilidade quando comparada com os outros trabalhos da literatura. Sendo também um material menos complexo, que envolve na sua preparação um número menor de etapas e menos reagentes, como mostrado na tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Comparação entre os eletrodos presentes na literatura, com o eletrodo preparado neste trabalho, para detectar simultaneamente AA, DA e AU.

(continua)

Eletrodo de trabalho	Técnica eletroquímica	Potencial de oxidação AA, DO e AU (V)	Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	pH	Limite de detecção AA, DO e AU (µmol L ⁻¹)
Lamina de vidro modificada com tinta de grafeno (30min de imersão) (Fu)	VOQ	-0,05; 0,22; 0,38 vs Ag/AgCl (KCl 3,0M)	20	7,4	17,8; 1,44 e 0,29
Nanocomposito de Au-SiO ₂ (Immanuel)	VPD	- - -; 0,30 e 0,55 vs Ag/AgCl (KCl 3,0M)	100	7,4	- - -; 1,98 e 2,54
Fibra de carbono/nanotubo de carbono (Zhao)	VPD	-0,05; 0,22; 0,38 vs Ag/AgCl (KCl 3,0M)	50	7,0	10,0; 0,03 e 0,6
Hidrogel de polipirrol (Wang)	VOQ	-0,08; 0,12; 0,22 vs Calomelano saturado	20	7,4	1,28; 0,044 e 0,046

Tabela 2 - Comparação entre os eletrodos presentes na literatura, com o eletrodo preparado neste trabalho, para detectar simultaneamente AA, DA e AU.

(conclusão)

Eletrodo de trabalho	Técnica eletroquímica	Potencial de oxidação AA, DO e AU (V)	Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	pH	Limite de detecção AA, DO e AU (μmol L ⁻¹)
SiO ₂ /MPTS/Au (Morais)	VOQ	0,18; 0,45 e 0,57 vs Calomelano saturado	10	2,0	50,4; 0,438 e 0,623
PDMS/SO ₃ /Grafite (Eletrodo preparado neste trabalho)	VOQ	0,18; 0,42 e 0,56 vs Ag/AgCl (KCl 3,0M)	20	2,0	9,37; 9,50 e 0,14

Fonte: FU, et al., 2018; IMMANUEL, et al., 2019; ZHAO, et al., 2018; WANG, et al., 2019; MORAIS, et al., 2012.

Pode se observar que o eletrodo, PDMS/SO₃/Grafite, obteve resultados semelhantes aos outros eletrodos descritos na literatura. Tendo como vantagem, fácil preparo, quantidade menor de reagentes para produzir o PDMS/SO₃, reagentes de baixo custo em comparação com os materiais dos outros eletrodos. E as análises utilizando as técnicas voltamétricas, são muito rápidas e a instrumentação é mais barata, comparando com análises não eletroquímicas, para determinar ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. Com a voltametria cíclica, o tempo de análise do branco é de quatro minutos, mais quatro minutos para cada varredura com as amostras de AA, DA e AU. Com a voltametria de onda quadrada, o tempo de análise foi de 40 segundos para o branco e mais 40 segundos para cada varredura contendo as amostras de AA, DA e AU. O sensor eletroquímico PDMS/SO₃/Grafite, possui potencial para ser aplicado em amostras reais, para detectar ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. O que pode ser testado em trabalhos posteriores, reduzindo tempo e o custo das análises.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho preparou-se a rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com o grupo sulfônico. Através das medidas de infravermelho foi possível confirmar a formação do polímero com a presença dos grupos SO_3H . A caracterização por análise térmica do produto indicou que o mesmo possui uma elevada estabilidade térmica e que as cadeias permanecem íntegras até 140°C no material obtido.

As características físicas do PDMS auxiliaram na imobilização do material no eletrodo, conferindo maior estabilidade física. O mesmo apresentou uma dupla camada elétrica maior, que a do eletrodo de grafite, em função de apresentar características hidrofóbicas.

Através das medidas de voltametria cíclica foi possível verificar que o eletrodo preparado apresenta boa estabilidade eletroquímica e é eletroativo em função da presença do grupo sulfônico.

Na caracterização eletroquímica do eletrodo, PDMS/ SO_3H /Grafite, na presença da molécula sonda, foi possível verificar que os processos de oxidação e redução são limitados pela difusão das espécies eletroativas em solução e não pela cinética da transferência de elétrons. Assim é possível afirmar que o sistema possibilita a transferência de elétrons na interface eletrodo/solução de forma rápida.

As características do eletrodo PDMS/ SO_3H /Grafite evidenciam que o mesmo pode ser utilizado no desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

O estudo eletroquímico com os analitos, AA, DA, AU, de forma simultânea, mostrou que as espécies apresentaram picos bem definidos, com potenciais de oxidação diferentes. O limite de detecção obtido para o AA e a DA foram semelhantes, já o AU teve um limite de detecção 67 vezes menor, indicando que o eletrodo preparado consegue analisar os três analitos de forma simultânea, mas possui uma maior sensibilidade para o ácido úrico.

Em comparação com os trabalhos da literatura os limites de detecção dos analitos são similares. E o eletrodo preparado com a rede de PDMS funcionalizada apresentou como maiores vantagens, sua menor complexidade para preparação, baixo custo e análises rápidas comparando com os outros eletrodos e com os outros métodos de análise.

REFERÊNCIAS

ALONGI, J., et al. Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxy silane precursor. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 627-635, 2012.

ATYAH, M. B., et al. Selective and sensitive detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at a Sonogel-Carbon L-Histidine modified electrode. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 1, p. 66-76, 2018.

BARION FILHO, J. R. **Preparação de eletrodo contendo poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo tiol aplicado à detecção eletroquímica de metais**. 2014. 62f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

BELAIDI, F. S., et al. PEDOT-modified integrated microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Sensors and Actuators B: Chemical Elsevier**, v. 214, p. 1-9, 2015.

BERGEN, L. A. H. V.; ROOS, G.; PROFT, F. D. From Thiol to Sulfonic Acid: Modeling the Oxidation Pathway of Protein Thiols by Hydrogen Peroxide. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 6078-6084, 2014.

CHOO, S. S. et al. Electrochemical Detection of Dopamine Using 3D Porous Graphene Oxide/Gold Nanoparticle Composites. **Sensors**, v. 17, n. 861, p. 1-11, 2017.

COGAL, S. Electrochemical Determination of Dopamine Using a Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Reduced Graphene Oxide-Modified Glassy Carbon Electrode. **Analytical Letters**, v. 51, n. 11, p. 1666-1679, 2018.

COSENTINO, M.; MARINO, F.; MAESTRONI, G. J. M. Sympathoadrenergic modulation of hematopoiesis: a review of available evidence and of therapeutic perspectives. **Frontiers in Cellular Neuroscience**, v. 9, n. 302, p. 1-12, 2015.

COSTA, B. O. D. et al. Sulfonic functionalized SBA-15 catalysts in the gas phase glycerol dehydration. Thermal stability and catalyst deactivation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 66-75, 2016.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, 2016.

EDUOK, U.; FAYE, O.; SZPUNAR, J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 124-163, 2017.

EL-NAHHAL, I. M. E.; EL-ASHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 14, p. 2861-2886, 2007.

FILIK, H.; AVAN, A. A.; AYDAR, S. Simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan with Azure A-interlinked multi-walled carbon nanotube/gold nanoparticles composite modified electrode. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 3, p., 471-480, 2015.

FLORIO, J.; RAVICHANDRAN, R. Non – tin catalysts: for crosslinkable silane terminated polymers. **CoatingsTech**, p. 46-57, 2016.

FU, L. et. al. Defects regulating of graphene ink for electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Talanta**, v. 180, p. 248-253, 2018.

GANESH, P. S.; SWAMY, B. E. K. Voltammetric Resolution of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly (Brilliant Blue) Modified Carbon Paste Electrode. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 6, n. 229, 2014.

GAO, X. et al. A bimetallic nanoparticles/graphene oxide/thionine composites-modified glassy carbon electrode used as a facile ratiometric electrochemical sensor for sensitive uric acid determination. **New Journal fo Chemistry**, v. 42, n. 18, p. 14876-14804, 2018.

GAVRILAȘ, S.; MUNTEANU, F. D. Determination of ascorbic acid in fruit juices. **Scien. Tech. Bull-Chem. Food Sci. Eng**, v. 14, p. 33-37, 2017.

GHOREISHI, S. M. et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid in the presence of sodium dodecyl sulphate using a multiwalled carbon nanotube modified carbon paste electrode. **RSC Advances**, v. 4, n. 72, p. 37979-37984, 2014.

GIMENES, D. T. **Desenvolvimento de metodologias analíticas usando FIA com detecção amperométrica: análise de dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico**. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Jul. 2009.

IMMANEUL. S. et. al. A facile preparation of Au—SiO₂ nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of dopamine and uric acid. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 82–91, 2019.

JIANG, J.; DU, X. Sensitive electrochemical sensors for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid based on Au@Pd-reduced graphene oxide nanocomposites. **Nanoscale**, v. 6, n. 19, p. 11303-11309, 2014.

LEE, C. S.; YU, S. H.; KIM, T. H. One-Step Electrochemical Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Nanocomposite-Modified Electrode for Simultaneous Detection of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid. **Nanomaterials**, v. 8, n. 17, 2018.

LEE, J. Y., et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous sílica. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v. 13, n. 1, p. 65-76, 2015.

LI, Y. et al. A glassy carbon electrode modified with MoS₂ nanosheets and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Microchim Acta**, v. 183, n. 9, p. 2517-2523, 2016.

LIU, Z. et al. Using AuCo alloy nanoparticles/HS-graphene modified electrode for the selective determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Analytical Methods**, v. 6, n. 22, p. 9059-9065, 2014.

MADHAVAN, K., et al. Poly(dimethylsiloxane-urethane) membranes: effect of linear siloxane chain and caged silsesquioxane on gas transport properties. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1851-1861, 2011.

MADHURI, C. et al. Electrochemical Behavior of Poly (rutin) Modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid and Dopamine. **Chemical Science Review and Letters**, v. 5, n. 18, p. 136-143, 2016.

MIHELČIČ, M., et al. Spectroscopical and Electrochemical Characterisation of a (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane – Based Protective Coating on Aluminium Alloy 2024. **Croatica Chemica Acta**, v. 90, n. 2, p. 169-175, 2017.

MORAES, F. C. de. **Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos**. 2010. 126f. Tese (Doutorado em química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORAIS, A. de., et al. Gold nanoparticles on a thiol-functionalized silica network for ascorbic acid electrochemical detection in presence of dopamine and uric acid. **J Solid State Electrochem**, v. 16, n. 9, p. 2957-2966, 2012.

MOREIRA, D. A. R. **Determinação de colchicina em formulações farmacêuticas e urina por amperometria de múltiplos pulsos em sistema FIA usando eletrodo de diamante dopado com boro**. 2015. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Jul. 2015.

NASEF, M. M., et al. Removal of metal ions from aqueous solutions using crosslinked polyethylene-graft-polystyrene sulfonic acid adsorbent prepared by radiation grafting. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, n. 4, p. 421-427, 2010.

PACHECO, W. F. et al. Voltametria uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PAOLI, F. **Measuring polydimethylsiloxane (PDMS) mechanical properties using flat punch nanoindentation focusing on obtaining full contact.** 2015. 89f. Dissertation (Master of Science in Mechanical Engineering) – College of Engineering, University of South Florida, Tampa, 2015.

PARAJULI, R. R. et al. The Interference of Ascorbic Acid in Sensitive Detection of Dopamine by a Non-Oxidative Sensing Approach. **NSTI-Nanotech**, v. 2, p. 523-526, 2007.

PISSETTI, F. L., et al. Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) Networks Functionalized with Imidazole or Benzimidazole for Copper(II) Removal from Water. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 26, n. 2, p. 266-272, 2015.

PRADO, L. A. S. D. A., et al. Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and morphological characterization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 9, p. 1580-1589, 2000.

ROSTAMIAN, R., et al. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1004-1011, 2011.

SÁENZ, H. S. C. et al. Electrochemical dopamine sensor using a nanoporous gold microelectrode: a proof-of-concept study for the detection of dopamine release by scanning electrochemical microscopy. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 8, 2018.

SÁLUSOVÁ, I. et al. Electrochemical and analytical performance of boron-doped diamond electrode for determination of ascorbic acid. **Acta Chimica Slovaca**, v. 10, n. 1, p. 21-28, 2017.

SEE, T. P. et al. Simultaneous Electrochemical Detection of Dopamine and Ascorbic Acid Using an Iron Oxide/Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. **Sensors**, v. 14, n. 8, p. 15227-15243, 2014.

SHYLES, S., et al. Silica functionalised sulphonic acid groups: synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, n. 1-2, p. 219-228, 2004.

SILVA, F. A. B. **Redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com grupo tiol ou sulfônico para adsorção de íons cádmio em solução etanólica.** 2012. 63f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2012.

SILVA, R. P. D. **Preparação de eletrodo contendo poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo amina para determinação de cobre.** 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

SKROVANKOVA, S. et al. Determination of Ascorbic Acid by Electrochemical Techniques and other Methods. **International Journal of ELETROCHEMICAL SCIENCE**, v. 10, p. 2421-2431, 2015.

SOROORY, H.; MASHAK, A.; RAHIMI, A. Application of PDMS-based coating in drug delivery systems using PVP as channeling agent. **Iran Polym J**, v. 22, n. 11, p. 791-797, 2013.

STOZHKO, N. et al. A Nanostructured Sensor Based on Gold Nanoparticles and Nafion for Determination of Uric Acid. **Biosensors**, v. 8, n. 21, 2018.

TADESE, A. et al. Electrochemical determination and comparison of ascorbic acid in freshly prepared and bottled fruit juices: A cyclic voltammetric study. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, n. 5, p. 880-888, 2014.

TALEB, M. et al. Ultra-sensitive voltammetric simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid based on a graphene-coated alumina electrode. **Microchim Acta**, v. 184, n. 12, p. 4603-4610, 2017.

TANG, L. E.; LEE, N. Y. Micro-perforated elastomeric poly(dimethylsiloxane) mask fabricated using high-aspect-ratio micro-pillar arrays for spatially defined surface modification: an unconventional method for establishing a microarray platform. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 394, n. 4, p. 1227-1232, 2009.

TIĞ, G. A.; GÜNENDI, G.; PEKYARDIMCI, S. A selective sensor based on Au nanoparticles-graphene oxide/poly(2,6-pyridinedicarboxylic acid) composite for simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **J Appl Electrochem**, v. 47, n. 5, p. 607-618, 2017.

TONG, Y. et al. Electrochemical cholesterol sensor based on carbon nanotube@molecularly imprinted polymer modified ceramic carbon electrode. **Biosensors & bioelectronics**, v. 47, n. 1, p. 553–558, 2013.

TSAI, H. H. G., et al. Synthesis and solid-state NMR characterization of cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with sulfonic acid groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 86-94, 2011.

VANKELECOM, I. F. J. Polymeric membranes in catalytic reactors. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3779-3810, 2002.

VISHWANATHA, C. C.; SWAMY, B. E. K.; PAI, K. V. Electrochemical Studies of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Lignin Modified Carbon Paste Electrode by Cyclic Voltammetric. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 6, n. 237, 2015.

WAN IBRAHIM, W. A., et al. Preparation and characterization of a new sol–gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 3, p. 602-611, 2011.

WANG, M. et al. Highly dispersed conductive polypyrrole hydrogels as sensitive sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 832, n. 1, p. 174–181, 2019.

WILSON, K., et al. Structure and reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p., 127–133, 2002.

WÓJCIK-BANIA, M., et al. Poly(methylhydrosiloxane) networks of different structure and content of Si-H groups: Physicochemical properties and transformation into silicon oxycarbide ceramics. **Polymer**, v. 130, p.170-181, 2017.

XIA, Z., et al. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 565-573, 2017.

ZHAI, S. R., et al. Facile sol-gel synthesis of thiol-functionalized materials from TEOS-MPTMS-PMHS system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 23-33, 2012.

ZHANG, H.; CHIAO, M. Anti-fouling coatings of poly(dimethylsiloxane) devices for biological and biomedical applications. **J. Med. Biol. Eng**, v. 35, n. 2, p. 143-155, 2015.

ZHANG, S. et al. Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 30-38, 2013.

ZHANG, X., et al. Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5414-5421, 2009.

ZHAO, Y. et. al. Carbon nanotube/carbon fiber electrodes via chemical vapor deposition for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

ZHOU, B. et al. Facile preparation of superhydrophobic PDMS with patternable and controllable water adhesion characteristics. **J Mater Sci**, v. 52, n. 19, p. 11428-11441, 2017.

ZHUANG, X., et al. Multi-constituent co-assembling ordered mesoporous thiolfunctionalized hybrid materials: synthesis and adsorption properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 22, p. 4715-4724, 2010.