

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**RICARDO PATRICK DONIZETE SILVA**

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO  
CONTENDO UMA REDE POLIMÉRICA DE POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADA COM O LIGANTE 2-AMINOTIAZOL PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COBRE**

**ALFENAS/MG  
2022**

**RICARDO PATRICK DONIZETE SILVA**

**ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO  
CONTENDO UMA REDE POLIMÉRICA DE POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADA COM O LIGANTE 2-AMINOTIAZOL PARA A  
DETERMINAÇÃO DE COBRE**

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação  
em Química como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Química pela  
Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alzira Maria Serpa Lucho

**ALFENAS/MG**

**2022**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Central

Silva, Ricardo Patrick Donizete.

Eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado contendo uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com o ligante 2-aminotiazol para a determinação de cobre / Ricardo Patrick Donizete Silva.  
- Alfenas, MG, 2022.

96 f. : il. -

Orientador(a): Fábio Luiz Pissetti.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,  
Alfenas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Poli(dimetilsiloxano). 2. 2-aminotiazol. 3. Íons cobre. 4. Eletrodo de pasta de carbono. 5. Sensor eletroquímico. I. Pissetti, Fábio Luiz, orient. II. Título.

## RICARDO PATRICK DONIZETE SILVA

**"ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO CONTENDO UMA REDE POLIMÉRICA DE POLIDIMETILSILOXANO FUNCIONALIZDA COM O LIGANTE 2AMINOTIAZOL PARA A DETERMINAÇÃO DE COBRE"**

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

Aprovado em: 26 de julho de 2022

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL)

Profa. Dra. Regina Massako Takeuchi  
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Leliz Ticona Arenas  
Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)



Documento assinado eletronicamente por **Mariane Gonçalves Santos, Professor do Magistério Superior**, em 26/07/2022, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Luiz Pissetti, Professor do Magistério Superior**, em 27/07/2022, às 09:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Regina Cordeiro, Professor do Magistério Superior**, em 27/07/2022, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Regina Massako Takeuchi, Usuário Externo**, em 27/07/2022, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LELIZ TICONA ARENAS, Usuário Externo**, em 27/07/2022, às 09:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0779083** e o código CRC **2C907C7F**.

*Dedico este trabalho a minha mãe Guiomar que em todos os momentos esteve ao meu lado sempre me apoiando e incentivando, por fim, a memória de um grande homem que me ensinou a lutar pelos meus sonhos e a não desistir diante dos obstáculos, obrigado pai.*

## AGRADECIMENTOS

Começo meus agradecimentos com o seguinte pensamento: “Nada se conquista de graça. Tudo tem um preço. É uma questão de esforço, dedicação e trabalho. Ainda que tenha dificuldades, é importante manter o foco, a fé e seguir adiante.” Buscar o conhecimento científico não é algo rápido e muito menos fácil. Há diversos obstáculos a serem vencidos. A busca é diária. Existem momentos que são tão difíceis e que não estamos preparados. É nesse momento que o desânimo aparece, e as dúvidas surgem. Entretanto, é nessa hora que lembramos que não estamos sozinhos, e que podemos contar com a presença de algumas pessoas. Pessoas especiais que nos motivam a continuar, nos dão força e caminham ao nosso lado. Por essa razão, quero expressar a minha eterna gratidão:

Primeiramente a DEUS, pelo dom da vida, por estar presente comigo em todos os momentos, e principalmente pela capacitação para a realização desse trabalho. “Que darei eu ao SENHOR por todos os benefícios que me tem feito?” (Salmo 116. 12)

Aos meus pais, Guiomar e Geraldo (in memoriam), obrigado por estarem sempre ao meu lado dando amor, apoio, pela compreensão, pelos esforços e me fazendo acreditar que sou capaz! “Mãe, pai, vencemos mais uma vez!” Aos meus irmãos Taisi, Rafael e Beatriz.

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti, e a Prof. Dra Alzira Maria Serpa Lucho por me aceitarem como aluno, durante esses 11 anos, desde o primeiro ano da iniciação científica, até o doutorado. Obrigado pela oportunidade de realização desse trabalho, orientação, paciência e exemplo.

Aos amigos do Laboratório Interdisciplinar de Química da Universidade Federal de Alfenas (LabIQ), em especial a Júlia Scaff e o Henrique Vieira, pelos momentos que sempre dividimos, pelo apoio compartilhado.

A família que me acolheu em Alfenas desde o primeiro momento em que coloquei os pés nessa cidade. Maria Helena, André e Amanda, muito obrigado por tudo. Agradeço a Tereza, pois sem ela, eu não teria conhecido vocês.

Ao Colégio Pontual de Alfenas. Primeiro lugar que me acolheu, e me deu a oportunidade de desempenhar o papel de professor. Muito obrigado por acreditar em mim! Muito Obrigado, Sandra. Em especial, gostaria de agradecer aos professores: Lídia, Valmir, Valdir, Luiza, Marielle, Marcos, Dhenifa, Lilian, Saulo, Frederico, Fagner e Glaucio.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, seja diretamente ou indiretamente.

À secretaria e à Coordenação do PPGQ pelo suporte, apoio e atenção ao meu acompanhamento acadêmico.

A todos professores que participaram da minha formação acadêmica, obrigada por todo conhecimento, que depositaram nesta linda e desafiadora profissão.

As professoras da banca examinadora por se disporem a avaliar o trabalho.

Aos órgãos de fomento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

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

Deus abençoe a todos.

*"Eu nunca tinha pensado muito no que poderia ser quando "crescesse" - crescer era difícil de imaginar-, mas agora eu sabia: queria ser **químico**."*

(Sacks. O. ***Tio Tungstênio- Memórias de uma infância química***. São Paulo: Companhia das Letras, 2002. p. 50.)

*“Pois Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas. A Ele seja a glória para sempre! Amém. ”*

**(Bíblia Sagrada. Rm 11. 36)**

## RESUMO

Por meio de uma preparação realizada em duas etapas, foi obtido um novo material a base de uma rede polimérica, tendo como os precursores poli(dimetilsiloxano) (PDMS), o tetraetilortosilicato (TEOS), o 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) e grafite. De acordo com a proporção em massa PDMS:CPTMS, os produtos da primeira etapa foram nomeados de C25, C50 e C90. Na segunda parte da síntese, o Cl presente no CPTMS foi substituído pelo ligante 2-aminotiazol (AMTZ), e estes foram denominados A25, A50 e A90. Os materiais preparados foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia na Região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR). Estes dados confirmam a formação da rede polimérica funcionalizada com AMTZ. Com esses materiais foram construídos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificado (C25, A25, A50 e A90). As propriedades condutoras dos eletrodos foram avaliadas por Voltametria Cíclica com a utilização de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  como molécula sonda. O eletrodo A25 foi o que apresentou melhores repostas voltamétricas frente ao estudo com a molécula sonda. Com estes eletrodos foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, mostrando que A25 apresenta maior caráter capacitivo e menor impedância total. Para estudar o comportamento eletroquímico dos eletrodos com relação aos íons cobre, utilizou-se de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada. Os resultados obtidos mostraram que o eletrodo A25 possui características mais adequada para ser aplicado como sensor para cobre, por exemplo, maiores valores de densidade de corrente anódica. Usando o eletrodo A25 na Voltametria de Onda Quadrada com redissolução anódica, em uma faixa de concentração de  $2,00 - 19,60 \mu\text{molL}^{-1}$  de cobre, foi determinado limite de detecção e limite de quantificação de  $0,12$  e  $0,40 \mu\text{molL}^{-1}$ . A aplicação do A25 como sensor eletroquímico para cobre, foi feita com amostra de cachaça comercial, detectando eficientemente o analito. O eletrodo A25 apresenta potencial para ser aplicado como sensor eletroquímico para determinação de íons cobre, tanto em meio aquoso, quanto em meio alcoólico.

**Palavras-chave:** poli(dimetilsiloxano); 2-aminotiazol; íons cobre; eletrodo de pasta de carbono; cachaça; sensor eletroquímico.

## ABSTRACT

Through a preparation carried out in two stages, a new material was obtained based on a polymeric network, having as precursors poly(dimethylsiloxane) (PDMS), tetraethylorthosilicate (TEOS), 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS) and graphite. According to the PDMS:CPTMS mass ratio, the products of the first stage were named C25, C50 and C90. In the second part of the synthesis, the Cl present in the CPTMS was replaced by the 2-aminothiazole ligand (AMTZ), and these were named A25, A50 and A90. The prepared materials were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Spectroscopy in the infrared region with Fourier transform with attenuated total reflectance accessory (FTIR-ATR). These data confirm the formation of the AMTZ functionalized polymeric network. With these materials, chemically modified carbon paste electrodes (C25, A25, A50 and A90) were constructed. The conductive properties of the electrodes were evaluated by Cyclic Voltammetry using  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  as a probe molecule. The A25 electrode showed the best voltammetric responses compared to the study with the probe molecule. With these electrodes, Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements were performed, showing that A25 has a higher capacitive character and lower total impedance. To study the electrochemical behavior of the electrodes in relation to copper ions, Cyclic Voltammetry and Square Wave Voltammetry were used. The results obtained showed that the A25 electrode has characteristics more suitable to be applied as a sensor for copper, for example, higher values of anodic current density. Using the A25 electrode in Square Wave Voltammetry with anodic stripping, in a concentration range of 2.00 – 19.60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  of copper, detection limit and quantification limit of 0.12 and 0.40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  were determined. The application of A25 as an electrochemical sensor for copper was carried out with a commercial cachaça sample, efficiently detecting the analyte. The A25 electrode has the potential to be applied as an electrochemical sensor for the determination of copper ions, both in aqueous and alcoholic environments.

**Keywords:** polydimethylsiloxane; 2-aminothiazole; copper ion; carbon paste electrode; sugarcane spirit; electrochemical sensor

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 —	Processo de transferência de elétrons eletrodo/ solução para um eletrodo quimicamente modificado .....	20
Figura 2 —	a) Caricatura de Adams desenvolvendo o primeiro eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado. b) Professor Adams e seus alunos de pesquisa.....	21
Figura 3 —	Representação da estrutura molecular de um poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	25
Figura 4 —	Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.....	26
Figura 5 —	Fórmula estrutural de 2-aminotiazol.....	26
Figura 6 —	Fluxo normal de cobre o organismo.....	29
Figura 7 —	Aplicação do potencial na Voltametria Cíclica.....	31
Figura 8 —	Voltamograma cíclico da oxirredução do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .	32
Figura 9 —	Representação esquemática da aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.....	34
Figura 10 —	Voltamograma esquemático de onda quadrada.....	34
Figura 11 —	Representação do diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.....	37
Figura 12 —	Representação do diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	37
Figura 13 —	Etapas da Voltametria de redissolução anódica.....	39
Figura 14 —	Metodologia proposta no início do projeto.....	50
Figura 15 —	Etapas da síntese do híbrido condutor e sua estrutura idealizada.....	52
Figura 16 —	Espectro na região do Infravermelho para PT, C25 e A25.....	53
Figura 17 —	Espectro na região do Infravermelho para A25, A50 e A90.....	54
Figura 18 —	Análise termogravimétrica para as sínteses PT, C25, A25 e grafite.....	55
Figura 19 —	Análise termogravimétrica para as sínteses A25, A50, A90 e C25.....	56
Figura 20 —	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos PT, C25 e A25, somente com eletrólito suporte.....	57

Figura 21 — Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A25, A50 e A90 somente com eletrólito suporte.....	58
Figura 22 — Voltamogramas cíclicos dos eletrodos PT, C25 e A25 em presença da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....	60
Figura 23 — Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A25, A50 e A90 em presença da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....	62
Figura 24 — Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.....	63
Figura 25 — Gráficos das densidades de corrente de pico versus a raiz quadrada das velocidades de varredura de potencial para os eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.....	66
Figura 26 — Diagramas de Bode para os eletrodos: a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.....	69
Figura 27 — Diagramas de Nyquist para os eletrodos: a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.....	72
Figura 28 — Voltamogramas cíclico dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente, na presença de $\text{CuCl}_2$ .....	75
Figura 29 — Formas de interação dos íons $\text{Cu}^{2+}$ com AMTZ no eletrodo A25.....	78
Figura 30 — Voltamogramas de onda quadrada dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente, em meio a $\text{CuCl}_2$ .....	79
Figura 31 — Gráficos da intensidade de densidade de corrente de potencial anódico com a concentração de $\text{Cu}^{2+}$ para os eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.....	82
Figura 32 — Voltamogramas cíclicos do eletrodo A25, em 100 ciclos consecutivos.....	84
Figura 33 — Voltamogramas cíclicos do eletrodo A25, em imersão na solução de $\text{KCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	85
Figura 34 — Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica do eletrodo A25.....	86
Figura 35 — Representação da interação dos íons $\text{Cu}^{2+}$ com a superfície do eletrodo A25 por meio da técnica de Voltametria de Onda Quadrada com redissolução anódica.....	87

Figura 36 — Respostas Voltamétricas do estudo dos interferentes a) $Zn^{2+}$ , b) $Cd^{2+}$ e c) $Hg^{2+}$ , respectivamente.....	89
Figura 37 — Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica para o eletrodo A25 em amostra de cachaça.....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 —	Levantamento histórico de alguns marcos no estudo do desenvolvimento eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.....	21
Tabela 2 —	Reagentes utilizados.....	41
Tabela 3 —	Porcentagens dos reagentes em diferentes sínteses da primeira etapa.....	44
Tabela 4 —	Quantidade dos reagentes em diferentes sínteses da segunda etapa.....	45
Tabela 5 —	Comparação da $\Delta E_p$ e da razão $j_{pa}/j_{pc}$ entre os eletrodos preparados.....	61
Tabela 6 —	Comparação da $\Delta E_p$ e da razão $j_{pa}/j_{pc}$ , entre os eletrodos preparados.....	62
Tabela 7 —	Equações de Regressão Linear para os eletrodos C25, A25, A50, A90.....	68
Tabela 8 —	Dados do circuito equivalente e valores dos elementos para os eletrodos C25, A25, A50 e A90.....	74
Tabela 9 —	Parâmetros eletroanalíticos obtidos sobre o estudo do eletrodo A25 com a técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica.....	87
Tabela 10 —	Detecção de íons $Cu^{2+}$ com EQMs encontrados na literatura.....	88

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 —	Procedimentos realizados para as sínteses da primeira etapa.....	43
Fotografia 2 —	Fotos do procedimento realizado na segunda etapa da síntese.....	45
Fotografia 3 —	Etapas da preparação dos eletrodos.....	46
Fotografia 4 —	Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas.....	48
Fotografia 5 —	Resultados insatisfatórios obtidos nas sínteses dos materiais.....	51

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EPCQM).....	19
2.2	POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS).....	24
2.3	2-AMINOTIAZOL.....	26
2.4	COBRE.....	28
2.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	30
<b>2.5.1</b>	<b>Voltametria cíclica.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Voltametria de Onda Quadrada.....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</b>	<b>35</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Voltametria de Redissolução Anódica.....</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>40</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>41</b>
4.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	41
4.2	PREPARAÇÃO DA REDE POLIMÉRICA MODIFICADA COM 2-AMINOTIAZOL.....	42
<b>4.2.1</b>	<b>Primeira etapa da preparação do material condutor (rede polimérica).....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Segunda etapa da preparação do material condutor.....</b>	<b>44</b>
4.3	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS.....	46
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO....	47
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	47
4.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	47
4.7	ESTUDO COM SOLUÇÃO DE COBRE.....	48
4.8	DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE EM CACHAÇA.....	49
4.9	ESTUDO DE ESTABILIDADE E INTUMESCIMENTO.....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
5.1	SÍNTESE DO MATERIAL.....	50

5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	53
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS.	57
5.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.	69
5.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA NA PRESENÇA DOS ÍONS COBRE (II).....	74
5.5.1	<b>Voltametria Cíclica.....</b>	<b>75</b>
5.5.2	<b>Voltametria de Onda Quadrada.....</b>	<b>79</b>
5.6	APLICAÇÃO COMO SENSOR DE COBRE.....	84
5.6.1	<b>Estabilidade e Intumescimento.....</b>	<b>84</b>
5.6.2	<b>Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica..</b>	<b>86</b>
5.6.3	<b>Estudos de seletividade.....</b>	<b>89</b>
5.6.4	<b>Aplicação do eletrodo A25 na determinação de íons cobre (II) em cachaça.....</b>	<b>91</b>
6	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da atividade industrial e o avanço tecnológico têm contribuído para o aumento significativo nas concentrações de íons metálicos nos efluentes e a presença no lixo eletrônico. A poluição por metais pesados é atualmente um grande problema ambiental, pois são altamente tóxicos, não degradáveis, e tendem a se bioacumular como consequência da cadeia alimentar humana (AYANGBENRO; BABALOLA, 2017; ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021). Mesmo no solo, esses íons são bastante perigosos para flora e fauna, pois são absorvidos pelas plantas, podendo atingir animais e humanos (MALIK *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2014).

Os impactos dessa poluição levam os pesquisadores a desenvolver técnicas adequadas para o monitoramento, quantificação e identificação desses metais. Muitas técnicas têm sido utilizadas para a detecção desses íons podendo ser divididas em três categorias principais; detecção espectroscópica, detecção eletroquímica e detecção óptica (ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021).

No entanto, as técnicas espectroscópicas têm custo elevado e requerem pessoal treinado para trabalhar em equipamentos complexos, além da preparação de múltiplas amostras envolvendo procedimentos analíticos difíceis. Além disso, essas técnicas são adequadas apenas para análises quantitativas e precisam ser acopladas a outras técnicas cromatográficas para realizar a especiação de íons metálicos. Isso pode levar ao risco de alterações da amostra durante o armazenamento e manuseio. Os métodos ópticos também envolvem equipamentos caros e complexos como lasers, fotodetectores, que exigem operações de alta precisão, sendo estes não adequados para aplicações em campo. Portanto, o desenvolvimento de técnicas rápidas, de baixo custo, simples e confiáveis, adequadas para medições *in situ* de íons desses íons é uma área de pesquisa em andamento (ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021).

As técnicas eletroquímicas são mais econômicas, fáceis de usar, confiáveis e adequadas para aplicações em campo. Elas permitem procedimentos simples e apropriados para fabricação de pequenos circuitos na forma de dispositivos portáteis, eletrodos, sensores, para monitoramento *in situ* de amostras contaminadas, além de serem rápidas em termos de tempo analítico, em comparação com as outras técnicas citadas (ZAMORA-LEDEZMA *et al.*, 2021).

Assim sendo, estas técnicas vêm ganhando grande destaque nos últimos anos em diversas áreas de pesquisas, principalmente aquelas em que a varredura de potenciais gera sinais analíticos na forma de correntes podendo ser utilizadas na determinação de diversos analitos. (ALI *et al.*, 2014; MAAROF; DAUD; AROUA, 2017)

Uma das linhas de pesquisa de maior interesse na eletroquímica, é a construção de novos sensores eletroquímicos, ou seja, eletrodos de trabalho que por meio da modificação permitem um melhor desempenho na determinação de diferentes analitos, como por exemplo, íons metálicos. Na literatura, é possível encontrar eletrodos modificados utilizados na detecção de mercúrio, cobre, zinco, cobalto, cádmio, chumbo, entre outros (GHALEBI; ZARE-SHAHABADI; PARHAM, 2019; KOUDELKOVA *et al.*, 2017; TANG; YAN; ZHENG, 2013; YANG; JIANG, 2014). Dessa forma, esses eletrodos têm sido um elemento chave na instrumentação analítica (BANSOD *et al.*, 2017).

O estudo das diferentes formas de preparação de materiais eletródicos abre grandes possibilidades para o campo da eletroquímica, tendo como exemplo, a construção de novos eletrodos de trabalho utilizando materiais porosos tais como sílica, que teve um grande desenvolvimento, e tem-se expandido até os dias atuais (AFKHAMI *et al.*, 2013; DAI *et al.*, 2014; DANTAS, 2012; LACHOWICZ *et al.*, 2019; SACARA *et al.*, 2019).

Assim, o eletrodo confeccionado no presente trabalho de pesquisa contém um material a base de uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com o ligante 2-aminotiazol que contém grafite em seus interstícios, gerando um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM) para desempenhar a função de um sensor eletroquímico na detecção de Cu (II).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

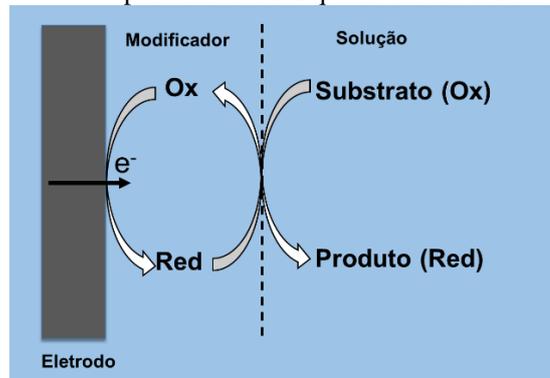
A revisão bibliográfica discorre sobre o que são os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM), o precursor PDMS, e o ligante 2-aminotiazol, utilizados na síntese da rede polimérica proposta, além de uma breve descrição sobre o analito estudado. Também apresenta um resumo dos fundamentos teóricos das técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Voltametria de Redissolução Anódica.

### 2.1 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EPCQM)

A denominação de eletrodos quimicamente modificados (EQM) foi sugerida por Murray na década de 70 para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas devidamente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O EQM é construído adicionando-se espécies quimicamente ativas imobilizadas no substrato do eletrodo, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo normalmente confere a este as características físico-químicas (reatividade e seletividade) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações, como por exemplo, determinação e detecção de metais em ambientes de contaminação, determinação de fármacos, entre outros (CAZULA; LAZARIN, 2017; JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007).

No processo eletroquímico, o analito de interesse interage com a superfície eletródica, resultando na transferência de elétrons. Entretanto, se a transferência é muito lenta ou não ocorre, é possível realizar uma modificação na superfície eletródica a fim de melhorar a resposta final, onde o analito irá interagir diretamente com o agente modificante, fazendo com que o modificador seja um transportador de elétrons entre o eletrodo e o analito (Figura 1). Há várias formas pelos quais um eletrodo quimicamente modificado pode melhorar aplicações analíticas, como por exemplo, acelerar a reação de transferência de elétrons, acumulação preferencial, baixo limite de detecção e quantificação, entre outros. (BELLIDO-MILLA *et al.*, 2013).

**Figura 1** - Processo de transferência de elétrons eletrodo/ solução para um eletrodo quimicamente modificado.



Fonte: Adaptado de (ALEXANDRU CIUCU, 2014)

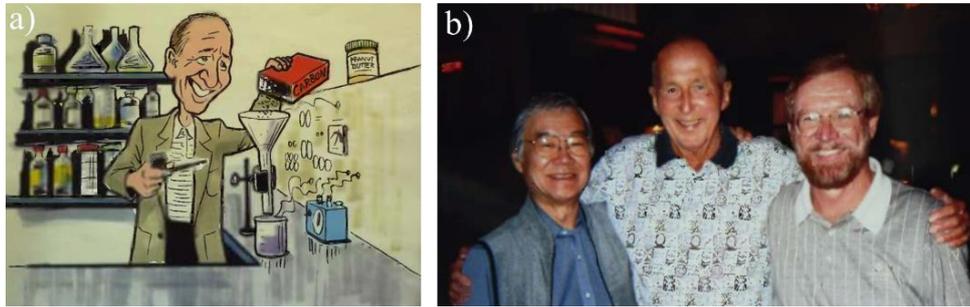
Em termos analíticos, a sensibilidade de uma determinação deve ser aumentada com a utilização de um EQM para que o emprego deste seja justificado. Em geral a obtenção de sensibilidades mais altas ocorre por pré-concentração da espécie de interesse(SOUZA, 1997).

Um aspecto importante na preparação de um EQM é a escolha do material para o eletrodo base, que terá sua superfície modificada. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de modificação selecionado. Entre os materiais convencionais estão: ouro, platina, carbono vítreo, fibras de carbono e pasta de carbono (BELLIDO-MILLA *et al.*, 2013).

Um EQM consiste em duas partes, isto é, o eletrodo base e um modificador químico. A forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é definida pelas características analíticas desejadas do sensor. Um exemplo clássico de EQM, são as modificações em eletrodos de pasta de carbono. O uso da pasta de carbono está associado à algumas vantagens em relação a outros eletrodos base, como simplicidade no preparo, fácil renovação e modificação da superfície, baixa corrente capacitiva, grande área superficial, estabilidade química (SATPATI; BARD, 2012).

A introdução da pasta de carbono e suas primeiras aplicações em sensores eletroquímicos estão relacionadas com o grupo de Adams (Figura 2) que estudou algumas características básicas e algumas aplicações para usá-lo como eletrodo de trabalho, dando início aos estudos dos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados (EPCQM) (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

**Figura 2** - a) Caricatura de Adams desenvolvendo o primeiro eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado. b) Professor Adams e seus alunos de pesquisa.



Fonte: (SVANCARA *et al.*, 2012)

No final da década de 70 surgiram vários trabalhos empregando modificações dos eletrodos, sendo o início dos anos 80 um marco na história dos EPCQM, quando se desenvolveu um sensor modificado com dimetilglioxima para a determinação de íons Ni(II) (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). Alguns marcos históricos na modificação de eletrodos de pasta de carbono são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Levantamento histórico de alguns marcos no estudo do desenvolvimento eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.

(Continua)

Data	Marco histórico
<b>1958</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primeira pasta de carbono (mistura de 1 grama de grafite com 7 mL de bromofórmio, aplicada na oxidação de iodeto em uma solução de <math>1 \times 10^{-4}</math> M de <math>H_2SO_4</math>)</li> </ul>
<b>1959 – 1963</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propostas, caracterização e aplicações iniciais da pasta de carbono.</li> <li>• Substituição de líquidos halogenados pelo óleo mineral, como aglutinante da pasta de carbono.</li> <li>• Primeira análise quantitativa, de ouro e prata, por meio de eletrodo de pasta de carbono</li> </ul>
<b>1964 – 1965</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Introdução de novas pastas de carbono modificadas contendo 50% (m/m) de sólido surfactante dissolvido em aglutinante.</li> </ul>
<b>1965 – 1975</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Expansão dos eletrodos de pasta de carbono em laboratório de eletroquímica.</li> <li>• Primeiras análises de compostos biológicos e voltametria de sólidos.</li> </ul>

**Tabela 1**– Levantamento histórico de alguns marcos no estudo do desenvolvimento eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.

(Continuação)

---

<b>1976 – 1980</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Modificação química da pasta de carbono.</li> <li>• Imobilização do grupo amino nas partículas de grafite, para determinação de Ag.</li> <li>• Protótipo de biosensor de pasta de carbono (imobilização de NAD<sup>+</sup>)</li> </ul>
<b>1981 - 1988</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ano dos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados (EPCQM).</li> <li>• Introdução do termo “eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificado”.</li> <li>• Método revolucionário: incorporação de agente modificador na pasta de carbono.</li> <li>• Aplicação dos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados em análises farmacêuticas, poluentes orgânicos.</li> </ul>
<b>1988 – 1995</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difusão mundial de pastas de carbono com enzimas como um novo tipo de biosensor (pasta de carbono como substrato para incorporação de modificadores biológicos – enzimas, coenzimas ou tecidos).</li> <li>• Ascensão das pastas de carbono biologicamente modificadas.</li> <li>• Biosensor para detecção de glicose: pasta de carbono com incorporação de glicose oxidase.</li> </ul>
<b>1996 - 2000</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Início da competição da tradicional pasta de carbono com sensores screen-printed e outros compósitos de carbono (estudos de eletrodos do tipo screen-printed, compósito de mistura de grafite com fenantreno derretido).</li> </ul>
<b>2000 - 2001</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pasta de carbono e novas tecnologias (novos modificadores: complexos, mediadores para biosensores, organometálicos, nanomateriais).</li> <li>• Desenvolvimento de novos estudos de eletroanálises com pasta de carbono.</li> </ul>

---

**Tabela 1**– Levantamento histórico de alguns marcos no estudo do desenvolvimento eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.

(Conclusão)

---

<b>2002 - 2003</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pasta de carbono e o conceito de Química Verde (aplicação de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados na determinação de metais pesados, como por exemplo, mercúrio, chumbo, cádmio, entre outros.</li> <li>• Eletrodo de pasta de carbono com filme de bismuto.</li> </ul>
<b>2003 - 2010</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Novas pasta de carbono (novas sínteses de pasta de carbono: misturas de pasta de carbono)</li> <li>• Adição de nanotubos de carbono em substituição do grafite em pasta de carbono.</li> <li>• Adição de líquidos iônicos em pasta de carbono.</li> </ul>

---

Fonte: (SVANCARA *et al.*, 2012)

Em geral, um eletrodo de pasta de carbono é modificado pela adição de diferentes classes de compostos a uma mistura de pó de grafite e um aglutinante ou mesmo pela modificação do “bulk” do material que irá gerar a pasta, isto é, a adição do modificador (líquido ou sólido), diretamente à pasta de carbono no momento do seu preparo. O agente aglutinante pode ser constituído por óleo vegetal ou mineral, sendo que os mais comumente usados são NUJOL® e óleo de rícino. A função do agente aglutinante é transformar a mistura de pó de grafite e o agente modificador em uma pasta compacta e consistente, para fixar a pasta de carbono ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e isolar o mesmo do contato com soluções aquosas, mantendo a estabilidade da pasta de carbono. É importante salientar que a massa excessiva de óleo pode contribuir fortemente para o aumento da resistividade do eletrodo, tornando-se uma dificuldade na preparação de eletrodos de pasta de carbono. O agente aglutinante é também responsável pela limitada resistência mecânica de pastas de carbono convencionais (BELLIDO-MILLA *et al.*, 2013; ŠVANCARA *et al.*, 2009; SVANCARA *et al.*, 2012)

O estudo de diferentes modificadores, como nanomateriais, polímeros condutores, aminoácidos, ligantes orgânicos e compostos inorgânicos são encontrados na literatura, permitindo uma ampla utilização de eletrodos de pasta de carbono na determinação de analitos, por exemplo, em alimentos, águas residuais e drogas (BAIG; SAJID; SALEH, 2019)

Como exemplos dos diversos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados encontrados na literatura, podem ser citados os seguintes trabalhos: eletrodo de pasta de carbono

modificado com nanotubos de carbono de parede múltiplas imobilizado com tionina, usado na determinação voltamétrica simultânea de ácido ascórbico acetaminofeno e isoniazida (SHAHROKHIAN; ASADIAN, 2010); o eletrodo de pasta de carbono modificado com o polímero poli(estireno) divinilbenzeno funcionalizado com 1-3-aminopropilimidazol para a determinação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  (BAYRAKTAR; CANKURTARAN; SENKAL, 2018); e por fim, o eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com nanopartículas de ouro empregado na detecção de cetoconazol (SALEH; ALAQAD; RAHIM, 2018).

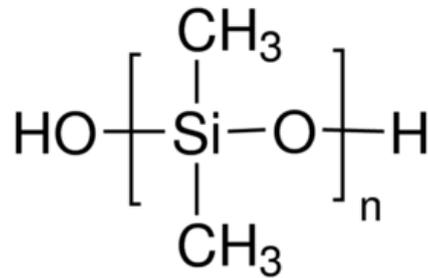
Neste trabalho, os eletrodos desenvolvidos podem ser considerados um eletrodo de pasta de carbono que tem seu “bulk” modificado, sem a necessidade do uso de qualquer agente aglutinante, pois um dos precursores utilizados na síntese da rede polimérica, o PDMS, promove uma mistura compacta e consistente para ser colocada e fixada ao eletrodo.

## 2.2 POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

Os poli(organosiloxanos), são polímeros inorgânicos sintéticos representados pela fórmula mínima  $\text{R}_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$ , em que o n descrito na fórmula pode variar de 1 a 3, e m tem que ser maior ou igual a 2. Os polímeros descritos apresentam uma cadeia principal formada por ligações Si-O-Si e diferentes grupos (R) laterais orgânicos ligados ao silício (SILVA; PISSETTI, 2014).

Os polissiloxanos ou siliconas, são os mais estudados e utilizados em escala comercial. Estes apresentam propriedades bem diferenciadas dos polímeros orgânicos, principalmente por possuírem uma alta resistência térmica e a oxidação. Dentro dessa classe, o mais estudado é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (Figura 3), que possui o maior número de aplicações descritas (LEI; LEE; LEE, 2013; OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013; SOULAS; SANOPOULOU; PAPADOKOSTAKI, 2013)

**Figura 3** - Representação da estrutura molecular de um poli(dimetilsiloxano) (PDMS).



Fonte: Do Autor.

O PDMS está presente em muitos materiais utilizados no dia-dia, além de possuir várias aplicações nas áreas médicas, na liberação controlada de drogas, formulações de elastômeros, adesivos, repelentes de água, dentre outros (VARGÜN; USANMAZ, 2010).

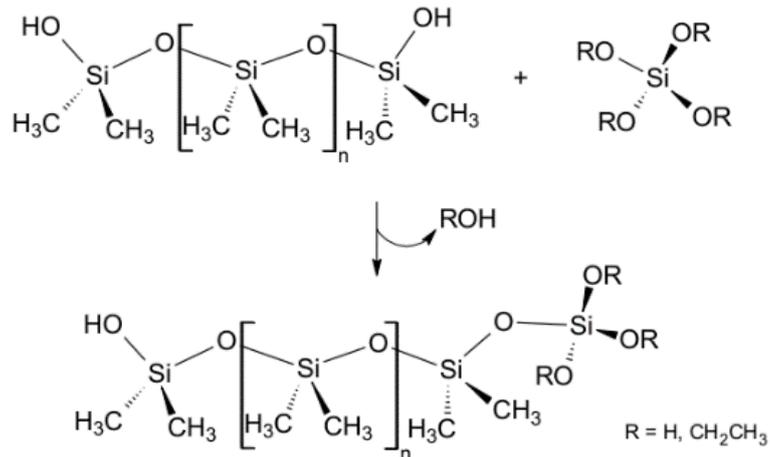
Na área de pesquisa, encontram-se vários trabalhos científicos em diversas aplicações utilizando o PDMS, entre elas como membranas, empregadas em processos de separação como consequência da alta permeabilidade a gases, de boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas (GUIMONT *et al.*, 2013; MIGLIACCIO; LAZARUS, 2015; OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013; SOULAS; SANOPOULOU; PAPADOKOSTAKI, 2013; YU *et al.*, 2012)

A maioria dos poli(organossiloxanos) se apresentam como um fluído de viscosidade variada devido a pequena interação intermolecular provocada pelos grupos metilas na cadeia principal desse polímero. Para se obter uma rede polimérica a base de PDMS, é necessário a reticulação das cadeias, também conhecido como cura, para assim atingir características de borracha.

A síntese das redes poliméricas a partir de poli(organossiloxanos), pode ser feita de diversas formas, um dos principais métodos utilizados para esta preparação é baseado na reação de condensação dos grupos silanóis terminais da cadeia de PDMS com agentes reticulantes contendo, por exemplo, funções alcóxido ou silanol, liberando ROH ou H<sub>2</sub>O, respectivamente. Tais agentes reticulantes podem ser moléculas trifuncionais, como MeSi(OR)<sub>3</sub>, ou tetrafuncionais, como Si(OR)<sub>4</sub>, que em presença de umidade do ar ou de água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis. (PISSETTI *et al.*, 2007, 2008) No trabalho proposto, os agentes reticulantes utilizados foram o alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS) e o alcoxisilano 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS).

A Figura 4 retrata, em um esquema simplificado a reação de condensação onde o PDMS reage com uma molécula funcionalizada que contém um alcóxido, liberando *ROH* como subproduto.

**Figura 4** - Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.



Fonte: Do autor.

A literatura reporta o uso de PDMS em eletrodos, como sendo substrato ou base para chips ou sensores (SAENSAK *et al.*, 2012), além disso revestimento para superfícies de eletrodos sólidos (GÖKÇEÖREN; ERBIL, 2011). Entretanto, não se encontra trabalhos que usam o PDMS na composição da pasta de carbono, apenas o trabalho desenvolvido por esse grupo, que obteve uma pasta de carbono modificada com uma rede polimérica a base de PDMS com 3-aminopropiltrimetoxisilano. (SILVA; LUCHO; PISSETTI, 2018)

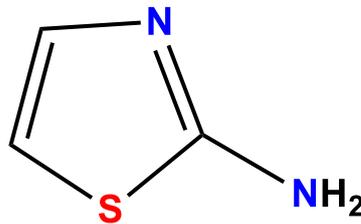
No presente trabalho, o PDMS é usado na forma de precursor para a obtenção de uma rede polimérica funcionalizada. Esta rede pode ser considerada o modificador do eletrodo de pasta de carbono proposto e possibilita a montagem do eletrodo sem o uso de qualquer agente aglutinante (CRESPILHO; REZENDE, 2004; SVANCARA *et al.*, 2012).

### 2.3 2-AMINOTIAZOL (AMTZ)

O 2-aminotiazol é um importante e versátil ligante que é utilizado em diferentes ramos da Química. Apresenta afinidade em relação a certos íons de metais de transição, devido às ligações covalentes coordenadas estabelecidas entre esses íons e o grupo amino, ou o tiazol. (DAS; SIKDAR; BAIRAGI, 2016).

Como pode ser visto na Figura 5, a presença dos heteroátomos no núcleo tiazol (unidade heterocíclica de cinco membros com enxofre e nitrogênio, em posições 1,3), enxofre e nitrogênio, com dois e um par de elétrons livres, respectivamente, além de um grupo amina, permite a coordenação com os íons metálicos. Juntamente a esse fator, a ligação C=N apresenta propriedade básica, ou seja, disponibilidade de elétrons. (DAS; SIKDAR; BAIRAGI, 2016; MISTRY *et al.*, 2014; NALAWADE *et al.*, 2013; YIN *et al.*, 2008)

**Figura 5** - Fórmula estrutural de 2-aminotiazol.



Fonte: Do autor.

Os grupos orgânicos que contêm átomos de nitrogênio e enxofre são os mais utilizados para essa funcionalização, devido a capacidade que eles possuem em coordenar íons metálicos, como por exemplo: Cd (II), Hg (II), Ni (II), Pb (II), Cu (II) (DE MORAES *et al.*, 2003).

Na literatura são encontrados trabalhos no qual AMTZ é usado para a organofuncionalização da sílica gel. A presença de grupos silanóis reativos na estrutura da sílica gel, obtidos a partir de sua ativação, permite a modificação química de sua superfície por meio da imobilização de grupos funcionais orgânicos, conseguindo aumentar a sua capacidade de adsorção de diversos metais.

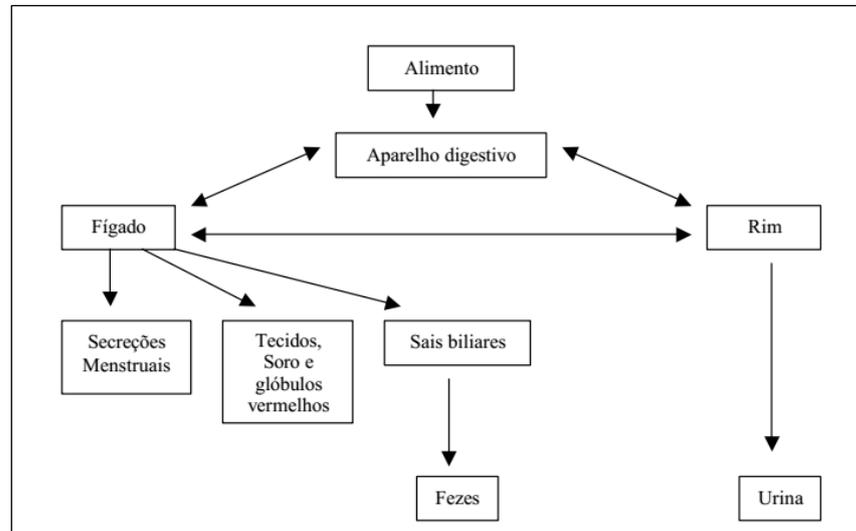
Dentro desses, pode ser citado o trabalho da Takeuchi, R. M. em que a sílica gel funcionalizada com o 2-aminotiazol é usada na modificação de um eletrodo de pasta de carbono. Este eletrodo foi aplicado na determinação de metais em amostra de etanol combustível, obtendo êxito na determinação dos íons metálicos Cu<sup>2+</sup> (com limite de detecção (LD) = 3,1x10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>) (PEREIRA; LIMA; DA SILVA, 2016; TAKEUCHI *et al.*, 2007). Outro trabalho com foco em determinação de metais, é o de Chunhua Xiong e colaboradores, no qual sintetizaram uma nova resina quelante, de poliestireno funcionalizada com 2-aminotiazol, com aplicação em adsorção de íons Au(III). Esse novo material apresentou seletividade para íons Au<sup>3+</sup> na presença dos íons Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> (XIONG *et al.*, 2014).

Com relação a versatilidade do AMTZ, pode ser mencionado um biossensor multifuncional desenvolvido para determinação de dopamina, ácido úrico e triptofano (YANG; CHEN; PALANISAMY, 2016).

## 2.4 COBRE

Dentre os metais existentes na natureza, o cobre foi provavelmente o primeiro metal a ser descoberto pelo homem. Estima-se que sua utilização tenha sido há mais de 7000 anos e o seu uso possibilitou um progresso para as civilizações mais antigas que evoluíram da Idade da Pedra para a do Bronze. Nos dias atuais, o cobre é o metal mais utilizado em sistemas elétricos, como em fios, cabos condutores, geradores etc. Sua ampla utilização se deve às suas propriedades, pois é um excelente condutor térmico e elétrico, é flexível, e seu custo é relativamente baixo (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

O cobre é um metal essencial ao organismo, sendo encontrado em carnes, frutos do mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. Estima-se que na dieta sejam necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia. A Figura 6 mostra um fluxograma simplificado da circulação geral do metal no corpo. O alimento contendo cobre é digerido no aparelho digestivo do indivíduo. As paredes do estômago e do intestino absorvem só o necessário e o excesso é diretamente excretado, através da urina, em formas de  $\text{Cu}^{2+}$  livres, nas fezes em forma de sulfetos, e por meio do fluxo menstrual, nas mulheres. O cobre assimilado é distribuído para os tecidos, soro, glóbulos vermelhos e fígado. Por ser parte integrante de muitas enzimas importantes envolvidas em vários processos biológicos vitais, encontra-se distribuído por todo o corpo. Pequenas concentrações do metal no corpo são desprezíveis e não levam a maiores complicações; grandes concentrações, porém, podem resultar em doenças (AZEVEDO *et al.*, 2003).

**Figura 6** – Fluxo normal de cobre no organismo.

Fonte: (AZEVEDO *et al.*, 2003)

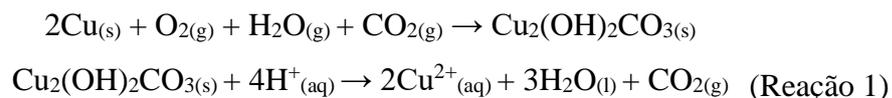
A exposição a altas concentrações de cobre por um curto período (toxicidade aguda) podem resultar em uma série de patologias e, em casos mais severos, a morte. A toxicidade crônica pode resultar em defeitos neurológicos e doenças hepáticas. A mais conhecida enfermidade causada pela alteração dos níveis de cobre é a degeneração hepato-lenticular ou doença de Wilson, caracterizada por um aumento acentuado de cobre no fígado e no cérebro (ANETTE SCHRAG, PH.D.; JONATHAN M. SCHOTT, M.D., 2012; HANAĞASI; HANAĞASI, 2013).

Tendo em vista a toxicidade do cobre, é crescente o interesse em novas metodologias que possibilitem sua determinação e quantificação, para tal as técnicas eletroquímicas tem demonstrado resultados satisfatórios (KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010; KO *et al.*, 2013). Na literatura são descritos diversos sensores eletroquímicos para determinação de cobre, entre eles pode ser citado como exemplo, um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana que foi aplicado em águas residuárias e obteve um limite de detecção de  $8,3 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Além deste, um eletrodo de pasta de carbono preparado a partir de casca de toranja como bio-template funcionalizado com grupos carboxila, alcançando um limite de detecção de  $0,04 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007; ROMERO-CANO *et al.*, 2019).

Além da contaminação de cobre em águas, rios, efluentes, entre outros, o cobre é também um dos contaminantes da cachaça, a bebida alcoólica mais consumida no Brasil. A composição da cachaça é regulamentada pela Legislação Nacional sob a fiscalização do

Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. A Legislação estabelece os padrões de identidade e qualidade da bebida. Os padrões são regulamentados através da Instrução Normativa n. 13 que estabeleceu uma quantidade máxima de 5 mg/L ( $7,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) de cobre em aguardente (Brasil, 2005; Brasil 2009). Entretanto, no mercado internacional esse valor é de 2 mg/L ( $3,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), o que dificulta a exportação da bebida, e mesmo que o limite nacional não seja considerado tóxico, pode acentuar o sabor ácido e catalisar processos oxidativos que levam à formação do carbamato de etila, contaminante com potencial carcinogênico. (AZEVEDO *et al.*, 2003)

A entrada do cobre na cachaça ocorre na etapa de destilação, realizada em alambiques de cobre que são amplamente utilizados por produtores que trabalham em microescala. Durante o processo de destilação há formação de azinhavre [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ] (Reação 1) nas paredes internas dos alambiques de cobre, esse composto é dissolvido pelos vapores alcoólicos ácidos, contaminando o destilado. (GARBIN; BOGUSZ-JUNIOR; MONTANO, 2005)



O método oficialmente aceito no Brasil para determinação de cobre em aguardente é a quantificação espectrofotométrica com dietilditiocarbamato em álcool amílico. (COSTA; TAKEUCHI; SANTOS, 2011; GARBIN; BOGUSZ-JUNIOR; MONTANO, 2005)

## 2.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Uma breve descrição de alguns fundamentos teóricos das técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Voltametria de Redissolução Anódica, as quais foram utilizadas para caracterização dos eletrodos e para a determinação de íons cobre, é apresentada a seguir.

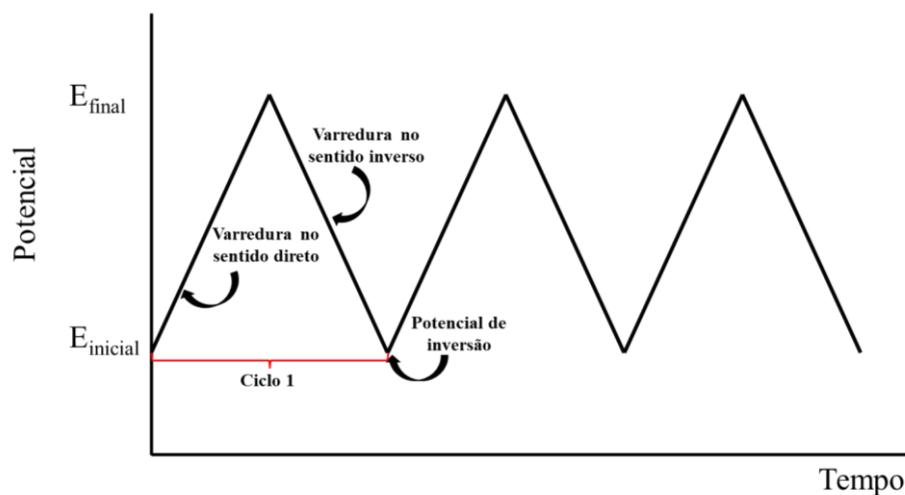
### 2.5.1 Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox,

da cinética de reações heterogêneas e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (PACHECO *et al.*, 2013).

O fundamento da técnica consiste em escolher um intervalo de potencial, aplicando uma rampa de potencial na forma de varredura linear (Figura 7), isto é, aumentando ou diminuindo gradativamente o potencial, a uma taxa constante. A varredura de potencial é feita em ambos os sentidos, denominados anódico e catódico, do potencial inicial ao potencial de vértice e deste para o final. (BARD; FAULKNER, 2002; PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

**Figura 7** – Aplicação do potencial na voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de (PACHECO *et al.*, 2013)

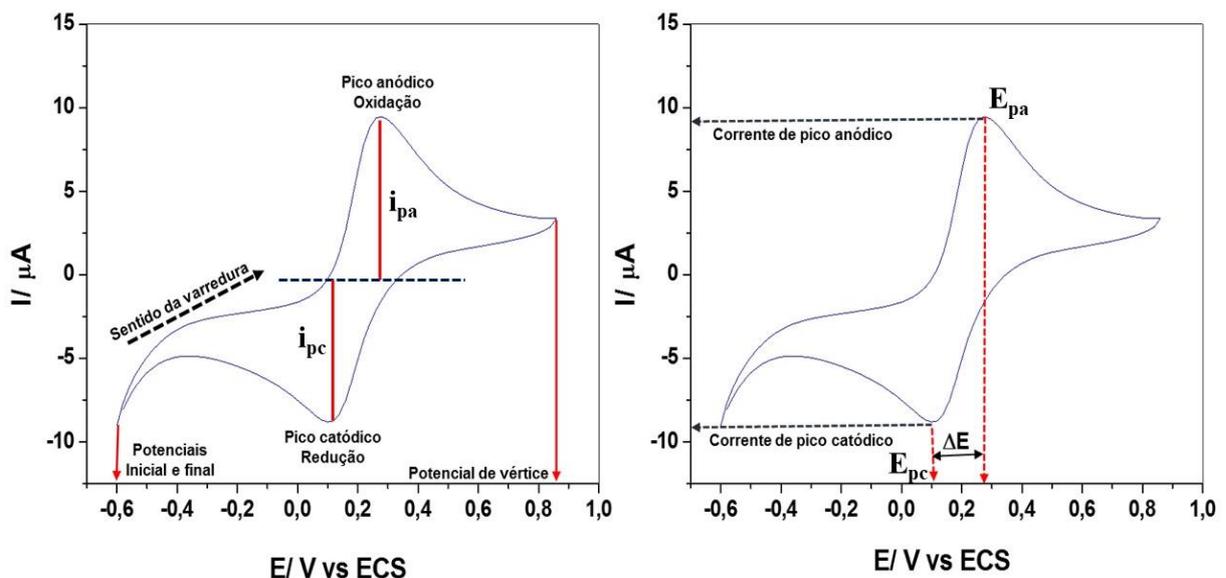
A técnica de voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução. As informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da intensidade da corrente elétrica ( $i$ , em Ampere) que surge no eletrodo de trabalho ao aplicar um potencial ( $E$ , em Volt), entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Ajustando-se o potencial, o parâmetro a ser medido é a corrente resultante. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie eletroquímica presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. Na medida que o potencial se torna mais negativo, o eletrodo se torna uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface eletrodo-solução. No caso de um potencial mais positivo a oxidação das espécies será favorecida. Por isso, quando se faz uma varredura de potencial no sentido negativo usa-se a denominação de varredura catódica, enquanto uma varredura de potencial no sentido positivo é a varredura anódica (COMPTON; BANKS, 2017)

O registro da corrente em função do potencial, nessa técnica é chamado de voltamograma cíclico ou curvas ciclovolamétricas, e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, pode estar relacionada com a espécie eletroativa presente no seio da solução, gerando um aumento da intensidade de corrente que atinge um máximo ou forma um pico no voltamograma. Cabe ao analista interpretar, com base na escolha do intervalo de potenciais, se as reações ocorreram no sentido anódico ou catódico do ciclo, representando, respectivamente, reações de oxidação ou redução. (ELGRISHI *et al.*, 2018)

A corrente observada na interação do analito com o eletrodo (redução ou oxidação) é denominada faradaica (chamada assim por obedecer a Lei de Faraday), e é proporcional à concentração de analito na solução. O outro tipo de corrente, a corrente capacitiva, não é proporcional à concentração do analito, é apenas uma corrente que é gerada devido ao acúmulo de cargas na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (ELGRISHI *et al.*, 2018)

Um exemplo do diagrama obtido com a técnica de voltametria cíclica, usando como analito  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$   $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  e como eletrodo de trabalho um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado, é mostrado na Figura 8 os parâmetros de interesse em qualquer voltametria cíclica, que são a corrente de pico anódico ( $i_{pa}$ ), a corrente de pico catódico ( $i_{pc}$ ), o potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), e o potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) são destacados na Figura 8.

**Figura 8** - Voltamograma cíclico da oxirredução do par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e hexacianoferrato  $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$ .

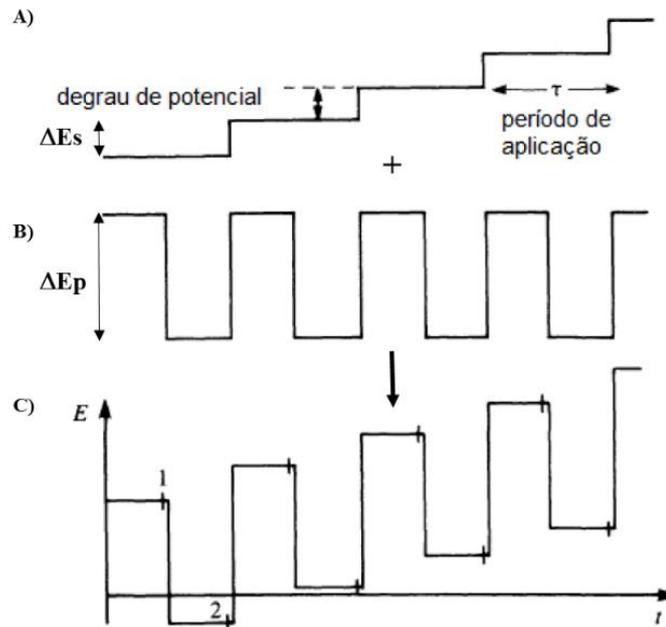
Fazendo o uso do exemplo dado na figura 8, a transferência eletrônica na interface eletrodo-solução pode ser explicada da seguinte forma: na oxidação eletroquímica da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , o orbital de maior energia ocupado (HOMO), tem sua energia maior do que os elétrons no eletrodo de trabalho, proporcionando a transferência de elétrons da solução para o eletrodo. Já para a redução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , o orbital de maior energia desocupado (LUMO) da espécie, possui energia mais baixa do que os elétrons no eletrodo, essa diferença de energia favorece a transferência eletrônica do eletrodo para o LUMO de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . (ELGRISHI *et al.*, 2018)

A velocidade de varredura pode influenciar no perfil do voltamograma; de um modo geral, quanto maior a velocidade, maiores as correntes de pico. A separação entre os picos,  $\Delta E$ , é um indicativo da reversibilidade da reação de oxirredução. Valores baixos de  $\Delta E$  ( $< 59$  mV por elétron) revelam que a transferência de elétrons no eletrodo é rápida o suficiente para manter o sistema em equilíbrio. O processo limitador da corrente medida é, nesse caso, a difusão das espécies eletroativas desde o seio da solução até o sítio de oxidação ou redução no eletrodo. Nem sempre são observados os dois picos em um voltamograma. Pode ocorrer um fenômeno irreversível, de tal forma que uma espécie após ter sido oxidada, não retorna à sua forma reduzida, ou vice-versa. Pode ainda ocorrer a formação de uma espécie não eletroativa ou ativa em outra faixa de potencial (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

### 2.5.2 Voltametria de Onda Quadrada

Neste tipo de técnica eletroquímica, uma onda quadrada (do inglês, square-wave) simétrica de amplitude  $\Delta E_p$  sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada (staircase) caracterizada pela amplitude  $\Delta E_s$ , largura  $a$  e período  $\tau$  é aplicada ao eletrodo de trabalho, como representado na Figura 9 (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

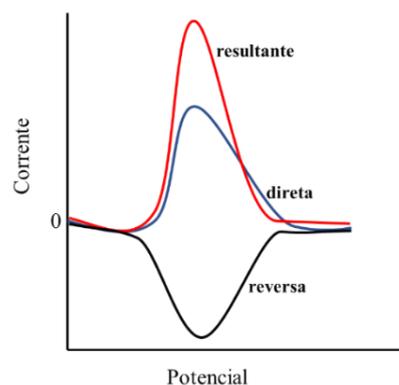
**Figura 9** - Representação esquemática da aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.



Fonte: Adaptado de (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

A corrente é medida duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura (direta), e outra ao final do pulso reverso (que ocorre no meio do “degrau” da onda staircase), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura (reversa) (Figura 10). Esta dupla medida da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida. O voltamograma resultante consiste na diferença entre estas duas correntes (a corrente direta e a corrente reversa) versus a rampa de potencial aplicado. (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

**Figura 10** - Voltamograma esquemático de onda quadrada.



Fonte: Adaptado de (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Em comparação com outras técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial), a voltametria de onda quadrada é considerada mais sensível, pois ocorre a redução da influência da corrente capacitiva. Outra vantagem desta técnica é a velocidade de aquisição dos dados, frequências de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo permitem o uso de velocidades de varredura de potenciais extremamente altas. Além disso, a voltametria de onda quadrada pode ser realizada utilizando velocidade de varredura de potencial na faixa de 100 a 1000  $\text{mV s}^{-1}$ , diminuindo o tempo de análise, sem diminuir a resolução dos picos (GULABOSKI; MIRCESKI, 2014).

### 2.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) proporciona a obtenção de informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo e as características condutoras do sistema, sendo possível muitas vezes caracterizar os processos de transferências de carga, difusionais e de acúmulo de carga (CHANG; PARK, 2010).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é de grande utilidade no estudo das variações ocorridas em eletrodos quimicamente modificados, principalmente no que se refere às suas propriedades de interface. Esta técnica tem sido eficiente em fazer um monitoramento das modificações sobre um eletrodo, permitindo o entendimento das transformações químicas e demais processos associados à superfície condutora (PARK; YOO, 2003)

O princípio da técnica de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial senoidal, de corrente alternada, e na leitura da corrente gerada pela perturbação aplicada em cada uma das frequências utilizadas. Como mostrado adiante na equação 4, a relação entre o potencial e a corrente gera a impedância elétrica (LASIA, 2014) . O potencial senoidal é descrito pela equação 1:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Equação 1})$$

em que  $E_0$  é a amplitude máxima do potencial aplicado.

Em resposta à perturbação surge uma corrente elétrica alternada,  $I$ , expressa na equação 2. A corrente gerada pode estar atrasada em relação ao potencial, justificando então, a necessidade de um termo que represente essa defasagem, o ângulo de fase ( $\phi$ ), nessa equação:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Equação 2})$$

A lei de Ohm para circuitos de corrente contínua postula que a resistência elétrica é a relação entre o potencial e a corrente (Eq. 3):

$$R = E / I \quad (\text{Equação 3})$$

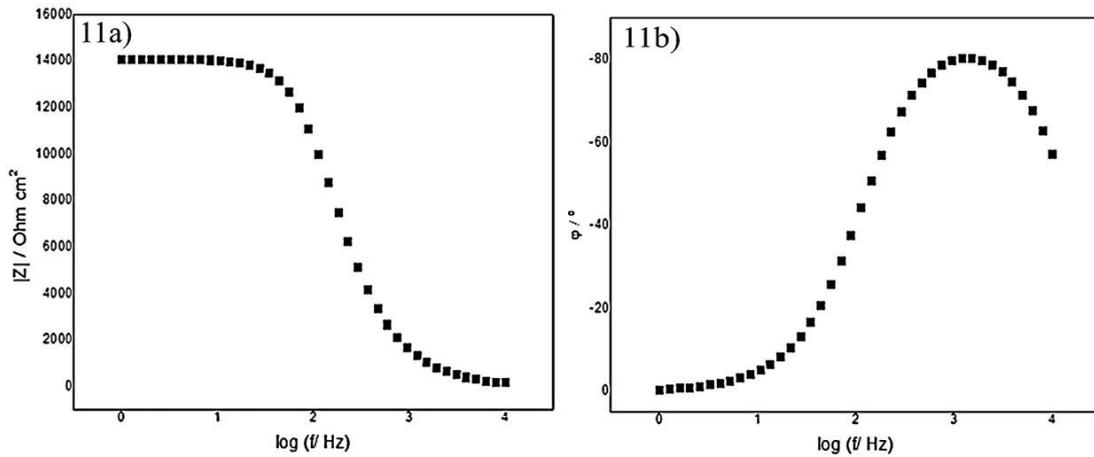
Analogamente, para circuitos de corrente alternada, em que a soma de todas resistências (resistiva, capacitiva e indutiva) é expressa pela impedância  $Z$ , e tanto o potencial quanto a corrente dependem da frequência angular de oscilação, pode-se escrever a lei de Ohm na forma da equação 4, que é a substituição de  $E$  e  $I$  na equação 3 pelas definições dadas nas equações 1 e 2:

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (\text{Equação 4})$$

Uma das formas de apresentação dos resultados de EIE é através dos diagramas de Bode (figura 11) em que um dos eixos ordenados contém valores dos módulos da impedância,  $\log|Z|$  ou  $|Z|$  (figura 11a), em ohm e, o outro, ângulo de fase (figura 11b), em graus, ambos em função do logaritmo da frequência de oscilação do potencial senoidal, “ $\log(f)$ ”. Por meio desses diagramas é possível reconhecer comportamentos capacitivos e/ou resistivos dos eletrodos, observando a forma global das curvas de defasagens.

Quando em um sistema predomina a característica capacitiva, o ângulo de defasagem atinge valor próximo ou igual a  $90^\circ$ , e isto ocorre em baixas frequências. Para característica puramente resistiva este valor de ângulo de defasagem é próximo a  $0^\circ$ , em altas frequências, demonstrando que o sistema se comporta como um resistor puro. Os valores de ângulo de defasagem em torno de  $45^\circ$ , indicam-se um comportamento intermediário entre o que se considera puramente resistivo ( $\phi = 0^\circ$ ) e puramente capacitivo ( $\phi = 90^\circ$ ) (CHANG; PARK, 2010; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008b; PARK; YOO, 2003).

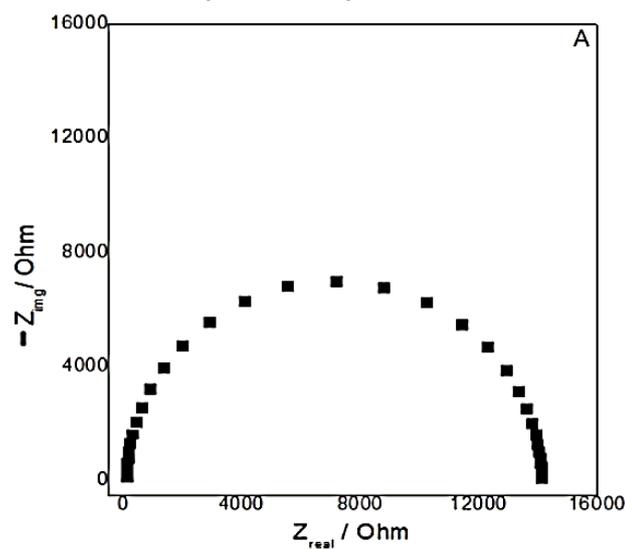
**Figura 11**-Representação do diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: (RIBEIRO, 2020)

Outra forma de representar os dados de estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica é por meio do diagrama de Nyquist. No diagrama de Nyquist, como mostrado na figura 12, os dados são apresentados na forma de magnitude da impedância imaginária em função da magnitude da impedância real, “ $Z_{im}$  vs.  $Z_{re}$ ”. Em altas frequências pode ocorrer a formação de figuras como semicírculos, o ajuste de curvas nessa região do diagrama permite informações com relação a resistência da solução, da transferência de carga e da capacitância da dupla camada elétrica (ALVES, 2016)

**Figura 12**-Representação do diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: (RIBEIRO, 2020).

Em comparação ao diagrama de Bode, o diagrama de Nyquist não fornece os valores de frequência, como são mostrados em um dos eixos duplo y do Bode. Quando os diagramas de Nyquist são usados em forma comparativa entre dois ou mais eletrodos, é necessário marcar esses pontos, indicando qual a frequência naquela medida.

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos.

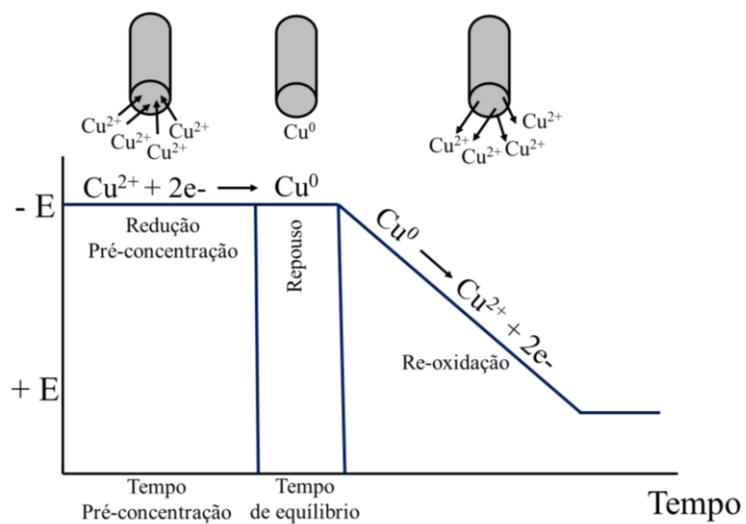
#### **2.5.4 Voltametria de Redissolução Anódica**

Um procedimento eletroanalítico usado com frequência para a determinação de metais em baixas concentrações é a voltametria de redissolução anódica, atingindo um baixo valor de limite de detecção. A alta sensibilidade dessa técnica eletroquímica está relacionada à sua etapa de pré-concentração, no qual as espécies metálicas são acumuladas na superfície do eletrodo de trabalho (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

Na etapa da pré-concentração ocorre uma eletrodeposição em potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre o eletrodo de trabalho. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação. A etapa de determinação, consiste na redissolução da espécie para a solução, por meio da aplicação de uma varredura anódica de potencial, no qual as espécies pré-concentradas são oxidadas. As técnicas voltamétricas mais comuns escolhidas para a etapa de redissolução são a voltametria de varredura linear, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (BORRILL; REILY; MACPHERSON, 2019)

Tendo como exemplo a determinação de íons cobre, as etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica são abordadas a seguir e esquematizadas na Figura 13. Inicialmente é estabelecido um potencial (potencial de deposição) a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons cobre a cobre metálico, o qual é eletrodepositado sobre o eletrodo de trabalho. A eletrólise é feita por um tempo determinado e sob agitação constante para concentrar o cobre na superfície do eletrodo. A seguir, deixa-se a solução em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio (tempo de equilíbrio). Na etapa seguinte procede-se a varredura de potencial para valores mais positivos (anódicos), e o cobre é redissolvido retornando à solução, devido à sua oxidação. Ao ocorrer a redissolução do cobre acontece a variação da corrente, havendo a formação de um pico com o valor de  $E_p$  anódico. A corrente de pico obtida é um sinal analítico, proporcional à concentração do cobre.

**Figura 13** - Etapas da Voltametria de redissolução anódica.



Fonte: Do Autor.

### 3 OBJETIVOS

Os Objetivos do trabalho foram divididos em: objetivo geral e objetivos específicos.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi construir um eletrodo de pasta de carbono contendo material obtido a partir da incorporação de grafite a uma rede polimérica de PDMS modificada com o ligante 2-aminotiazol, a fim de se obter as propriedades adequadas para a construção de um sensor eletroquímico para Cu (II).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Propor uma rota sintética para a troca do cloro presente no 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) pelo ligante 2-aminotiazol, ancorado a matriz de PDMS contendo grafite;
- b) Estudar o efeito da composição dos materiais, variando a quantidade do 2-aminotiazol;
- c) Caracterizar a estrutura do material obtido pelas técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Análise Termogravimétrica (TGA);
- d) Avaliar as propriedades eletródicas do material por meio das técnicas eletroquímicas: Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada, Impedância Eletroquímica e Voltametria de Redissolução Anódica;
- e) Estudar o potencial dos eletrodos confeccionados como sensores eletroquímicos para determinação de íons cobre (II);
- f) Estudar possíveis interferentes ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) na determinação de cobre;
- g) Avaliar o comportamento do eletrodo por meio da Voltametria de Redissolução Anódica, em uma análise de cobre em amostra real de cachaça.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os reagentes e as etapas para a realização da preparação do material proposto, seguido da construção dos eletrodos. Além disso, é descrita a caracterização estrutural, caracterização eletroquímica, estudos de aplicação dos eletrodos como sensor eletroquímico para íons cobre (II) em solução aquosa, e aplicação do eletrodo desenvolvido em uma análise de cobre em amostra de cachaça. Todos os procedimentos e análises foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Química - LabIQ, da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL e no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar-Unifal-MG).

### 4.1 REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 2 contém a relação dos reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho. Todos foram utilizados como adquiridos.

**Tabela 2** - Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Álcool etílico absoluto	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Vetec	>99,8%
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OSi) <sub>n</sub>	Sigma Aldrich	
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	98%
3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS)	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	≥97%
Tetrahidrofurano (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Synth	100%
2-aminotiazol (AMTZ)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Sigma Aldrich	99%
Grafite	C	Sigma Aldrich	>99,99%
Cloreto de potássio	KCl	Sigma Aldrich	≥99,0%
Ferricianeto de potássio	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	B.Herzog	>98%
Cloreto de cobre II dihidratado	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Vetec	99%
Cloreto de sódio	NaCl	Êxodo	99%
		Científica	

Fonte: Do autor.

## 4.2 PREPARAÇÃO DA REDE POLIMÉRICA MODIFICADA COM 2-AMINOTIAZOL

O material condutor foi preparado a partir do polidimetilsiloxano (PDMS), do alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS), do alcóxido silano 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) e do 2-aminotiazol (AMTZ), em duas etapas.

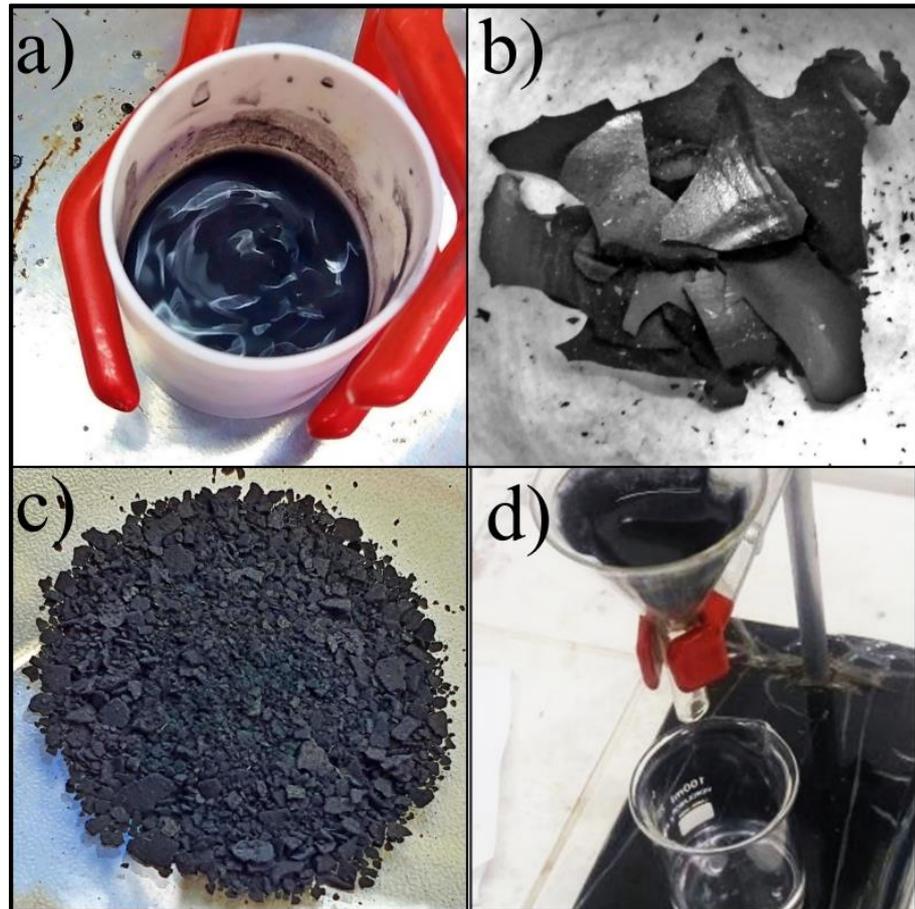
### 4.2.1 Primeira etapa da preparação do material condutor (rede polimérica)

Foi estudada a razão de precursor/grafite durante as sínteses, sendo elas 25%, 50% e 75%. O material sintetizado com resultados mais adequados foi o que apresentava a proporção de 50% da massa relativo aos precursores e 50% de grafite. Assim, foi mantida esta razão de precursor/ grafite constante durante todas as preparações.

Os reagentes (PDMS, CPTMS, TEOS, etanol, grafite e dibutildiacetato de estanho) foram colocados em um béquer e homogeneizados por aproximadamente 120 min, até que ocorresse o aumento da viscosidade, com formação de uma pasta sólida e a barra magnética deixasse de girar (Fotografia 1a). Logo após o processo de cura (Fotografia 1b), em torno de 24 h, foi obtido um material sólido. O material foi pulverizado (Fotografia 1c) e deixado imerso por 1h em THF. Em seguida, ele foi filtrado (Fotografia 1d) e seco em estufa a vácuo por aproximadamente 24 h, a 60 °C.

A Fotografia 1, mostra os procedimentos realizados para as sínteses PT, C25, C50 e C90 da primeira etapa.

**Fotografia 1-** Procedimentos realizados para as sínteses da primeira etapa.



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Homogeneização dos reagentes.  
b) Material sólido após o processo de cura.  
c) Material pulverizado.  
d) Lavagem do material.

A mistura reacional foi preparada mantendo a quantidade de PDMS e variando as quantidades dos precursores, TEOS e CPTMS em 4mL de etanol, com o catalisador dibutildiacetato de estanho (1 gota). As proporções dos reagentes utilizados são mostradas na Tabela 3. Os materiais foram nomeados como C25, C50, C90 de acordo com a relação PDMS : CPTMS. Foi preparada uma síntese somente com PDMS, TEOS e grafite, sendo nomeado PT com o objetivo de compará-la com as outras sínteses ao longo do desenvolvimento do trabalho.

**Tabela 3** - Porcentagens dos reagentes em diferentes sínteses da primeira etapa.

<b>Nomenclatura</b>	<b>PDMS: CPTMS</b>	<b>PDMS</b>	<b>TEOS</b>	<b>CPTMS</b>	<b>Grafite</b>
<b>PT</b>		0,72 g (18,00%)	1,28 g (32,00%)		2,00 g (50,00%)
<b>C25</b>	1,00:0,25	0,72 g (18,00%)	1,10 g (27,50%)	0,18 g (4,50%)	2,00 g (50,00%)
<b>C50</b>	1,00:0,50	0,72 g (18,00%)	0,92 g (23,00%)	0,36 g (9,00%)	2,00 g (50,00%)
<b>C90</b>	1,00:0,90	0,72 g (18,00%)	0,63 g (15,75%)	0,65 g (16,25%)	2,00 g (50,00%)

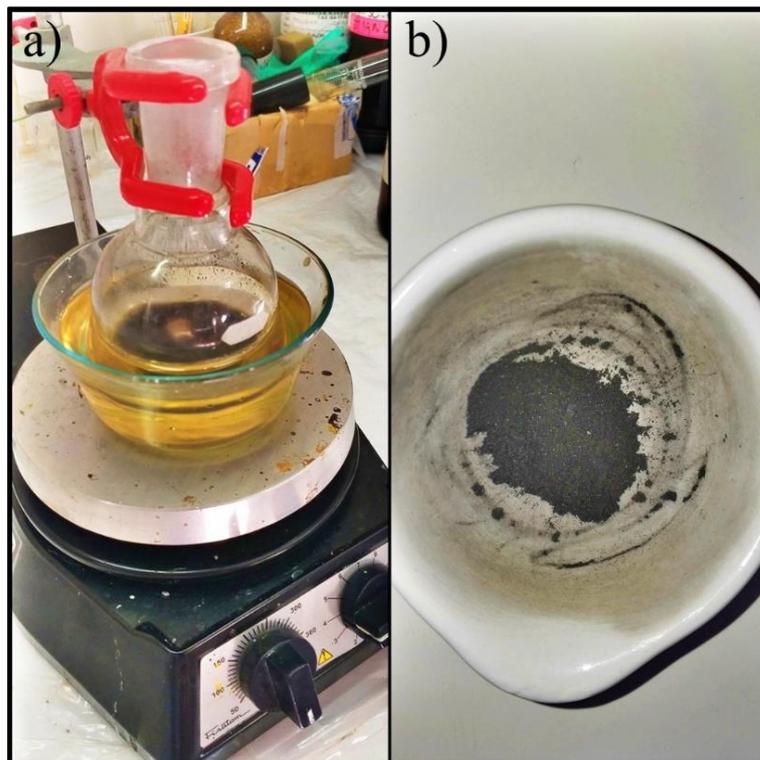
Fonte: Do autor.

#### 4.2.2 Segunda etapa da preparação do material condutor

Na segunda parte, foi preparada uma mistura reacional com o produto da primeira parte (C25, C50 ou C90) contendo 2-aminotiazol. Essa reação foi realizada em 10 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), na temperatura de 150 °C, em agitação constante por 36 horas (Fotografia 2a). Após as 36 horas, o produto da segunda etapa foi filtrado a vácuo, lavado com THF, e em seguida seco em estufa a vácuo por 24h, na temperatura de 60 °C (Fotografia 2b).

A Fotografia 2, mostra o procedimento realizado na segunda etapa, que corresponde a substituição dos Cl do CPTMS, presente no produto da primeira parte, pelo 2-aminotiazol.

**Fotografia 2** - Fotos do procedimento realizado na segunda etapa da síntese.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Homogeneização dos reagentes.

b) Material obtido em toda a síntese.

A quantidade do ligante utilizada em todas as preparações foi de 50% em excesso com relação ao número de mol de CPTMS. Após a reação de substituição pelo ligante, os produtos da segunda etapa foram designados como A25, A50 e A90, também de acordo com a relação PDMS:CPTMS mencionada na primeira etapa. Esses dados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Quantidade dos reagentes em diferentes sínteses da segunda etapa.

Nomenclatura	PDMS : CPTMS	Número de mol de CPTMS (mol)	Número de mol de AMTZ (mol)	Massa de AMTZ
<b>A25</b>	1,00:0,25	$9,06 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-3}$	0,14 g
<b>A50</b>	1,00:0,50	$1,81 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$	0,27 g
<b>A90</b>	1,00:0,90	$3,27 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-3}$	0,49 g

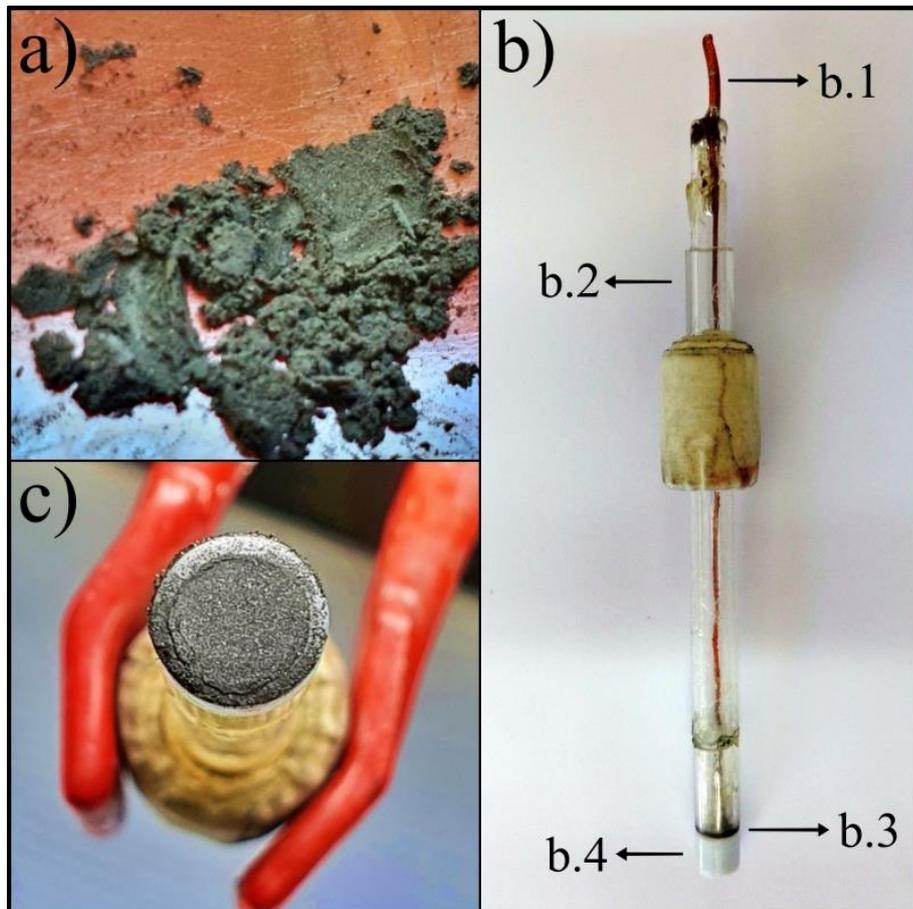
Fonte: Do autor.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram preparados por meio da maceração do material obtido (Fotografia 3a) e a adição de 30 mg deste na cavidade de um tubo de vidro, formada por um cilindro de teflon com profundidade de 0,1 cm (Fotografias 3b). O tubo de vidro ainda possui internamente um disco de platina de 5 mm de diâmetro em contato elétrico com um fio de cobre (Fotografia 3b).

A Fotografia 3, ilustra as etapas da preparação do eletrodo de trabalho.

**Fotografia 3** - Etapas da preparação dos eletrodos.



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Material preparado.

b) Eletrodo confeccionado e suas partes (b.1 – fio de cobre; b.2 – tubo de vidro;

b.3 – disco de platina; b.4 – cavidade de Teflon)

c) Superfície do eletrodo preparado.

Os eletrodos construídos foram nomeados da mesma forma que os produtos da segunda etapa (A25, A50, A90), de acordo com a Tabela 4, juntamente com os eletrodos PT e C25 (1,00PDMS:0,25CPTMS).

É importante destacar que para os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificado, não foi necessário o uso de qualquer agente aglutinante, como por exemplo Nujol, pois o PDMS contribui para a obtenção de uma pasta de carbono compacta e consistente.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (FTIR-ATR) da marca Thermo Scientific IS50 FT-IR, pertencente ao Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar-Unifal-MG). As análises foram realizadas na região espectral compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans.

#### 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

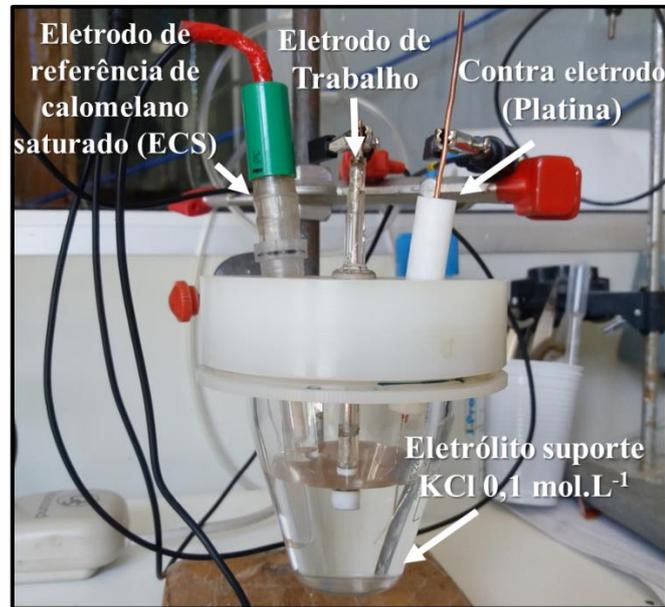
As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento da T.A. Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de  $\text{N}_2$  (100  $\text{mL min}^{-1}$ ).

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As medidas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada foram feitas utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab<sup>®</sup> PGSTAT 128N (Eco Chemie). O processamento e gerenciamento dos dados obtidos foram feitos utilizando um computador contendo o software GPES (General Purpose Electrochemical System). Para os experimentos envolvendo Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizado o mesmo equipamento descrito acima. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no intervalo de frequência de 100 kHz a 20 mHz, com aplicação de 5 mV de amplitude de voltagem senoidal. A aquisição e análise dos dados foram realizadas com auxílio do software FRA (Frequency Response Analysis System Software).

A Fotografia 4, mostra a célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas, uma célula convencional de três eletrodos.

**Fotografia 4** - Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas.



Fonte: Do autor.

Os experimentos foram realizados utilizando os eletrodos confeccionados como eletrodos de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo. Para a caracterização do comportamento eletroquímico dos materiais, foram realizadas medidas de Voltametria Cíclica com a molécula sonda  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em solução aquosa de  $\text{KCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com potencial de circuito aberto.

#### 4.7 ESTUDO COM SOLUÇÃO DE COBRE

Foram realizados estudos de Voltametria Cíclica para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos desenvolvidos para determinação de cátions cobre em solução aquosa. Os eletrodos construídos foram usados como eletrodos de trabalho, como eletrólito suporte  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$ , velocidade de varredura de potencial de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,25$  a  $0,60 \text{ V}$  (ECS) e como analito adições de alíquotas variando de  $9,90$  a  $90,90 \mu\text{mol L}^{-1}$  cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ).

Além dessa técnica, usou-se também a Voltametria Onda Quadrada, na faixa de potencial de  $-0,25$  a  $0,60 \text{ V}$  (ECS), degrau de potencial  $1 \text{ mV}$ , amplitude de  $0,2 \text{ V}$ , frequência de  $10 \text{ Hz}$ , mesmo eletrólito suporte e velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Outra técnica

eletroquímica empregada foi a Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica, na faixa de potencial de -0,25 a 0,60 V (ECS), com os mesmos parâmetros da voltametria de onda quadrada, juntamente com tempo de deposição de 180 s, potencial de redução de -0,30 V, tempo de equilíbrio de 60 s e como analito adições de alíquotas variando de 2,00 a 19,60  $\mu\text{mol L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$ .

Com a utilização destas técnicas foi possível determinar o potencial em que ocorre a oxidação dos íons cobre, verificar a relação da resposta de densidade de corrente com relação a concentração de íons cobre, juntamente com os valores de limite de detecção e quantificação do eletrodo. Todas as medidas foram feitas em triplicatas. Dessa forma, foi analisada a possibilidade da utilização dos eletrodos como um sensor eletroquímico para cobre.

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE EM CACHAÇA

Foram realizadas medidas voltamétricas com a finalidade de avaliar a aplicação do eletrodo na análise quantitativa de íons cobre em amostra de cachaça artesanal. Estas medidas foram realizadas utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica, com eletrólito suporte de KCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  na faixa de potencial de 0,25 a 0,60 V (ECS), velocidade de varredura de potencial de 10  $\text{mV s}^{-1}$  degrau de potencial 1 mV, amplitude de 0,2 V, tempo de deposição de 180 s, potencial de redução de -0,30 V, tempo de equilíbrio de 60 s e adições de 0,50 a 10,00 mL de cachaça. Todos os testes foram realizados em triplicatas.

#### 4.9 ESTUDO DE ESTABILIDADE E INTUMESCIMENTO.

Para o estudo de estabilidade, foram realizados 100 ciclos consecutivos de voltametria cíclica, na velocidade de varredura de potencial de 10  $\text{mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial de -0,25 a 0,65 V (ECS) em solução de KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Fazendo o uso dos mesmos parâmetros, foi feito o estudo de intumescimento do eletrodo, deixando-o imerso no eletrólito suporte. A voltametria cíclica foi realizada com um aumento gradativo de 5 minutos a cada medida, totalizando um tempo de imersão de 275 minutos.

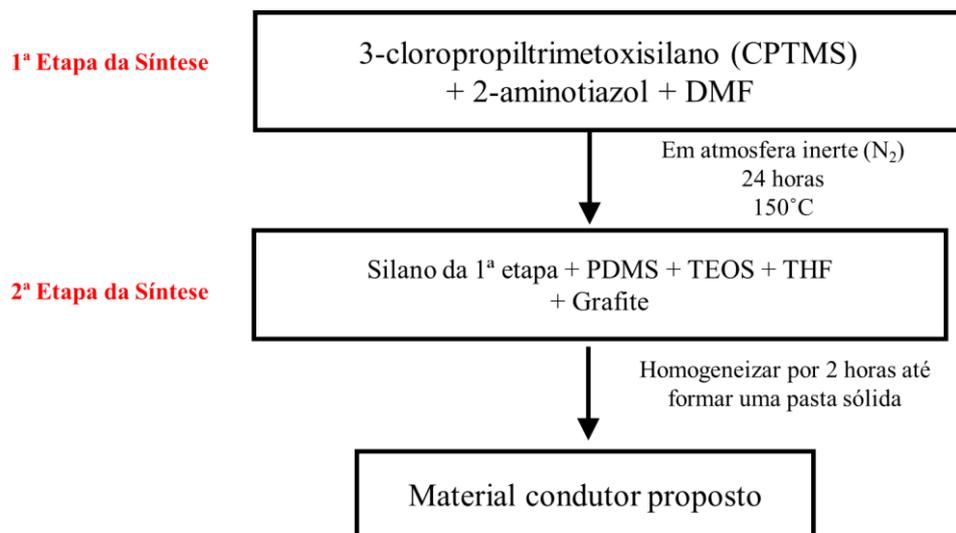
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos são apresentados desde a síntese, construção dos eletrodos, até os testes de detecção de cobre em amostra de cachaça utilizando os eletrodos preparados. As sínteses dos materiais foram repetidas várias vezes durante toda a realização do trabalho e a reprodutibilidade foi mantida. Todas as medidas eletroquímicas foram repetidas pelo menos três vezes, as quais mantiveram os resultados.

### 5.1 SÍNTESE DO MATERIAL

No início do projeto de pesquisa foi proposta uma síntese realizada em duas etapas, de acordo com o fluxograma abaixo (Figura 14).

**Figura 14** - Metodologia proposta no início do projeto.



Fonte: Do autor.

Em toda pesquisa bibliográfica feita, com relação a substituição do Cl pelo AMTZ, foi visto que a mesma já acontecia na primeira etapa (COSTA; TAKEUCHI; SANTOS, 2011; ROLDAN *et al.*, 2005; TAKEUCHI *et al.*, 2007). Inicialmente, a primeira etapa seria a funcionalização com AMTZ, e na segunda etapa, a fixação do silano funcionalizado na rede polimérica de PDMS. Realizadas várias tentativas com essa metodologia, verificou-se que não eram obtidos resultados satisfatórios, como por exemplo, não homogeneização dos reagentes, não formação da pasta de carbono, reação do alcóxido (CPTMS) com o oxigênio do ar (Fotografia 5).

**Fotografia 5** - Resultados insatisfatórios obtidos nas sínteses dos materiais.



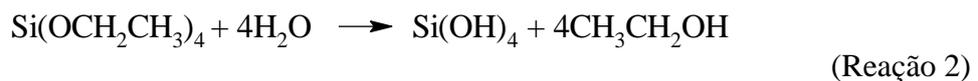
Fonte: Do autor.

Após as tentativas de preparação, encontrou-se uma rota sintética, na qual obteve-se uma substituição eficiente. Essa metodologia já foi descrita no item 4, e os resultados da mesma serão discutidos ao longo do item 5. É importante destacar que com a nova rota proposta, as sínteses dos materiais foram repetidas durante o trabalho e foram reproduzíveis.

A formação do material proposto ocorre em duas etapas:

- **Primeira etapa**

Na primeira etapa do preparo do material, ocorre a reação de hidrólise do TEOS (Reação 2) também do CPTMS (Reação 3), com a formação dos grupos reativos do tipo silanol. Em seguida, acontece a etapa de condensação entre os grupos silanóis TEOS e CPTMS, concomitantemente com cadeias lineares de PDMS.

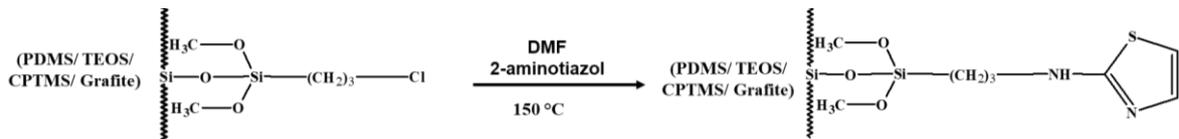


A incorporação do grafite foi feita durante à formação da rede polimérica pela condensação descrita acima. As partículas de grafite devem se arranjar entre os interstícios da

rede polimérica, deste modo o material que não apresentaria condução elétrica, passa a apresentar características condutoras.

- **Segunda etapa**

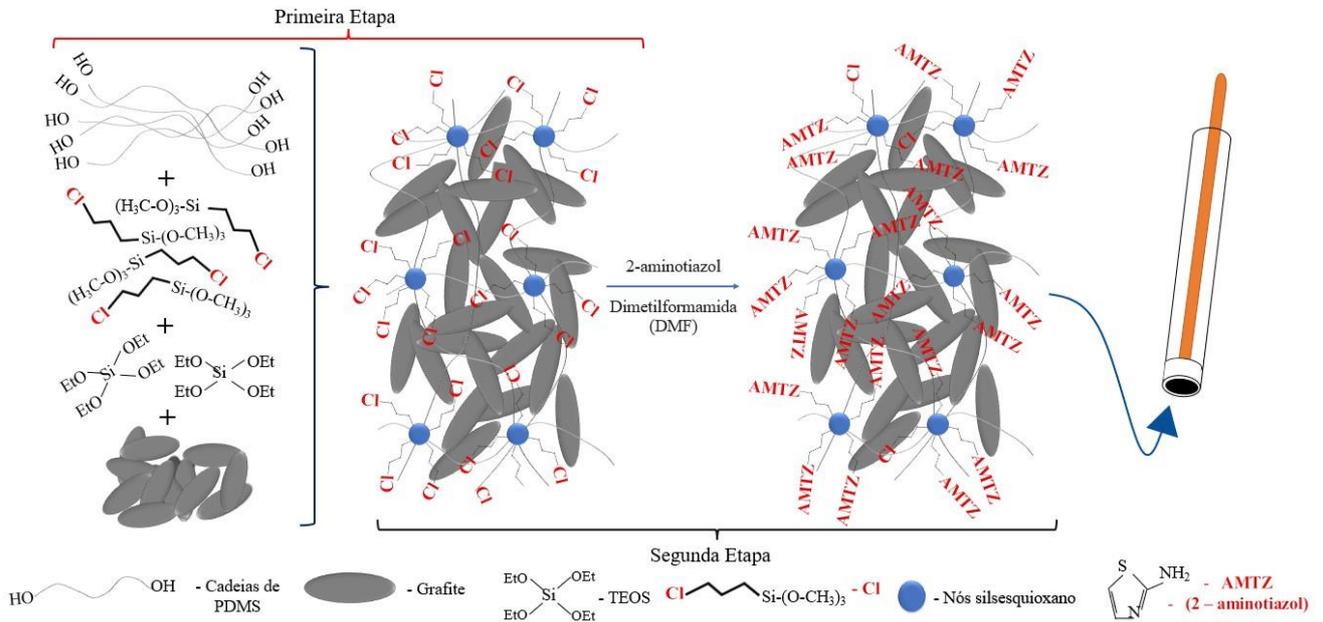
Nesta etapa, o cloro presente no produto da primeira etapa por meio da condensação do CPTMS aos demais precursores, pode ser facilmente deslocado por bases fortes formando íons cloreto. O 2-aminotiazol possui par de elétrons disponíveis, e na reação comporta-se como base de Lewis (nucleófilo), substituindo o cloro ligado ao grupo propil do CPTMS (Reação 4).



Reação 4

A figura 15 mostra todas as etapas da síntese, bem como a representação da estrutura idealizada da rede polimérica a base de PDMS.

**Figura 15** - Etapas da síntese do híbrido condutor e sua estrutura idealizada.

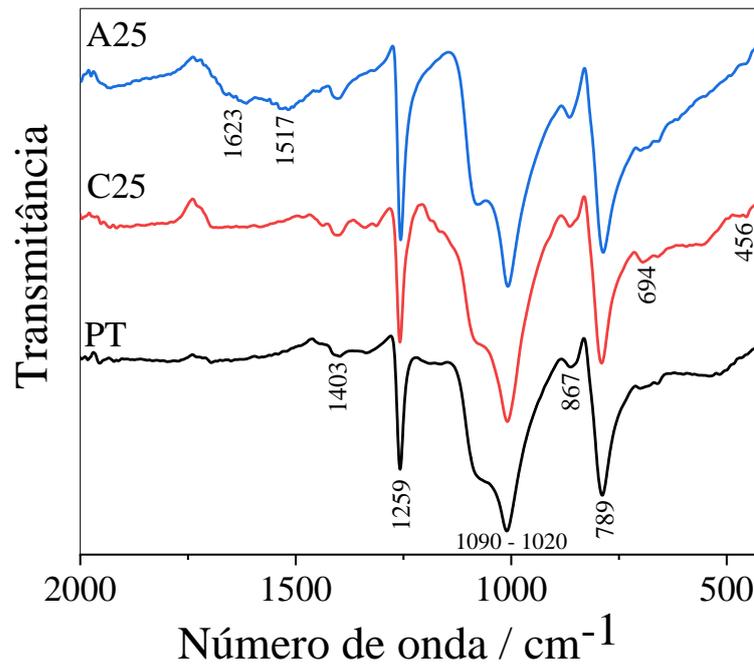


Fonte: Do autor.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os espectros de absorção na Região do Infravermelho para as preparações realizadas são mostrados nas Figuras 16 e 17. A Figura 16 apresenta os espectros de FT-IR das sínteses PT, C25 e A25.

**Figura 16** - Espectro na região do Infravermelho para PT, C25 e A25.



Fonte: Do Autor.

O PT apresentou absorções em  $1403\text{ cm}^{-1}$  e  $1259\text{ cm}^{-1}$  que são referentes as deformações simétricas ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente. Na região entre  $1090\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  observaram-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característicos de cadeias lineares de polissiloxanos. Outras bandas em  $867\text{ cm}^{-1}$  e  $789\text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformação angular do tipo balanço ( $\rho$ ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C, respectivamente, todas pertencentes ao grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  do PDMS.

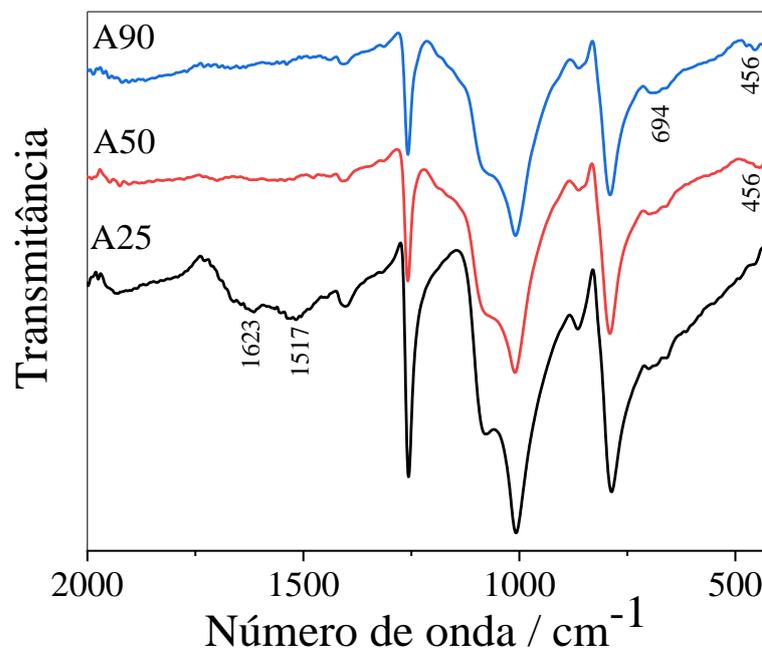
Para o C25 o espectro apresentou as bandas características de PDMS, semelhantes às observadas no material PT. Além disso, a absorção em  $456\text{ cm}^{-1}$  está associada ao modo D1 de vibração (estiramento simétrico das ligações Si-O-Si) de siloxanos cíclicos  $(\text{Si-O})_n$  presentes

nas unidades de silsesquioxanos nos nós da rede formada. Esta banda é mais intensa em relação aos outros materiais por se tratar de um silsesquioxano (OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013; SILVA; PISSETTI, 2014). Vale destacar ainda a absorção em  $694\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a ligação C-Cl, referente ao CPTMS presente na síntese PT.

O espectro de A25 também apresentou as mesmas bandas de absorção do material PT, e as absorções,  $1623\text{ cm}^{-1}$  e  $1517\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos de C=N, e à deformação angular assimétrica da ligação NH, respectivamente. Assim, fica evidenciado a reação de substituição do Cl pelo ligante 2-aminotiazol na rede polimérica de PDMS.

Os espectros mostrados na Figura 17, para os materiais A25, A50 e A90 mostraram as diferentes composições de CPTMS com a quantidade de AMTZ na rede polimérica.

**Figura 17** - Espectro na região do Infravermelho para A25, A50 e A90.

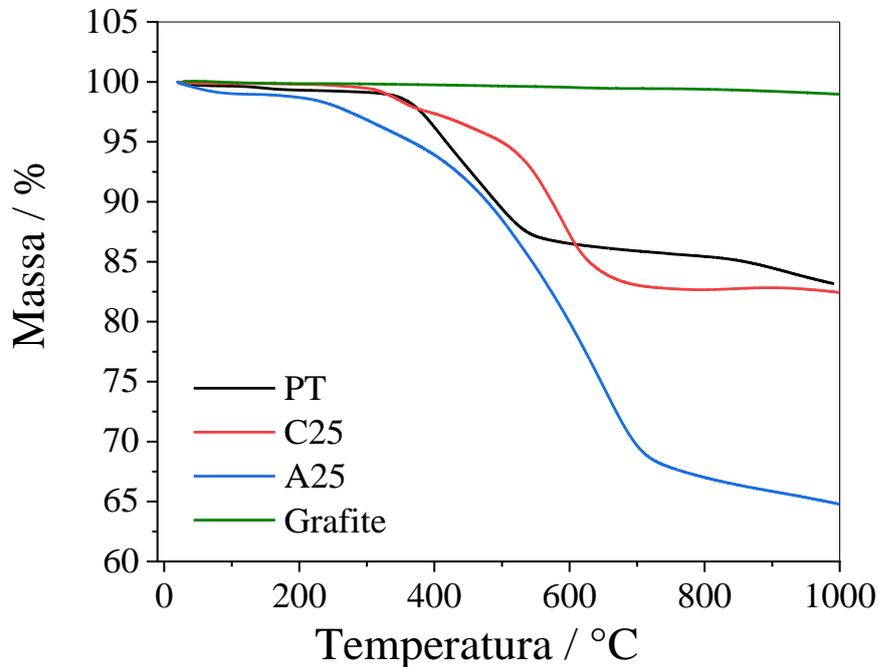


Fonte: Do autor.

Pode ser observado que quanto maior a quantidade de CPTMS no material, menos definidas ficam as bandas relacionadas ao ligante 2-aminotiazol ( $1623$  e  $1517\text{ cm}^{-1}$ ), mostrando que não ocorre eficientemente a troca para A50 e A90. Uma das possíveis explicações seria a maior quantidade de nós, devido a maior quantidade de 3-cloropropiltrimetoxissilano presentes nos materiais, o que pode ser confirmado pela presença da absorção em  $456\text{ cm}^{-1}$  nos materiais A50 e A90. Isto pode ter causado um maior impedimento estérico, que traz como consequência dificuldade na substituição do Cl pelo AMTZ (COSTA; VASCONCELOS; LAINE, 2005).

A Figura 18 apresenta as curvas TGA de PT, C25, A25 e grafite.

**Figura 18** - Análise termogravimétrica para as sínteses PT, C25, A25 e grafite.



Fonte: Do autor.

De acordo com a figura acima, a curva TGA do material PT, mostra que ela apresenta estabilidade térmica em torno de 315 °C. A partir dessa temperatura ocorrem processos simultâneos de degradação da rede polimérica, tais como condensação dos grupos residuais SiOR e SiOH, e também rearranjos da cadeia de PDMS, seguida da etapa de mineralização do resíduo, restando provavelmente, o  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  (PISSETTI *et al.*, 2015).

A curva termogravimétrica para o C25, mostra que o mesmo é estável termicamente até aproximadamente 293 °C. Em seguida, ocorre uma perda de 2% até 370 °C, provavelmente relacionada com a degradação dos grupos  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ , seguida de processos sucessivos de despolimerização, gerando 18% de perda de massa até 705 °C, restando um resíduo de aproximadamente 82%, sendo este pouco menor do que o PT (aproximadamente 83 %) (SILVA; PISSETTI, 2014).

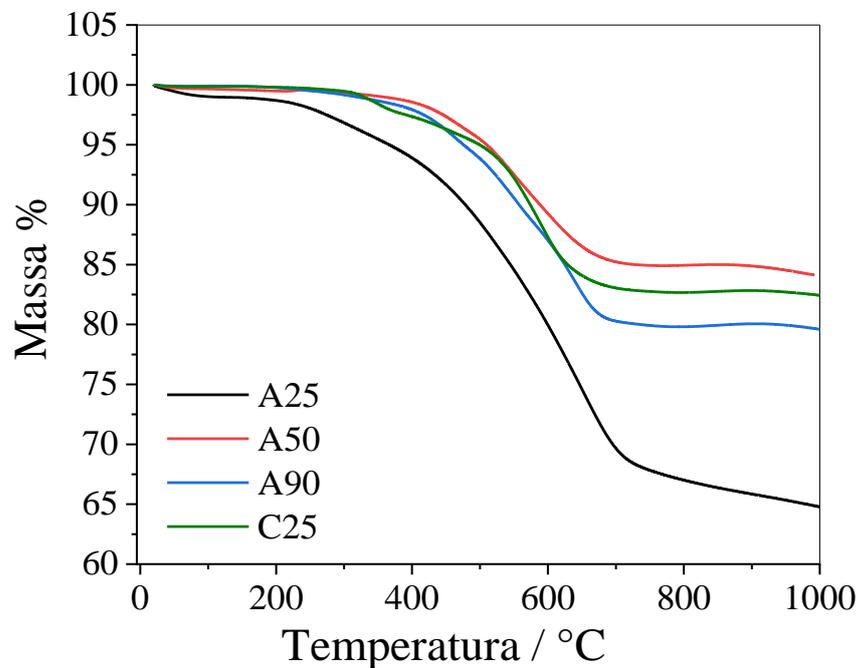
A análise termogravimétrica da síntese A25, mostra que ela possui menor estabilidade térmica (em torno de 200 °C), se comparada as sínteses PT e C25. Após essa temperatura, acontece uma perda de massa de aproximadamente 35%, até a temperatura de 700 °C, convertendo A25 em várias subunidades, incluindo  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CS}_2$  (YILDIRIM; KAYA, 2012), além dos grupos propil, juntamente com as cadeias de PDMS. A25 apresentou a maior

degradação térmica e conseqüentemente menor resíduo, porque contém um grupo básico, o AMTZ, que catalisa a degradação do material (PISSETTI *et al.*, 2015).

No geral, PT, C25 e A25 apresentaram alta quantidade de resíduo, variando de 65 a 83 %. Esta quantidade de resíduos formados fornece indícios de que grande parte deste pode ser composta por grafite, pois 50% da massa das sínteses é referente a essa substância. O grafite como mostrado a curva TGA (Figura 18), apresenta alta estabilidade nas condições em que foram obtidos os termogramas, não ocorrendo perda de massa (REN *et al.*, 2011).

A Figura 19, apresenta as curvas TGA para A25, A50, A90 e C25.

**Figura 19** - Análise termogravimétrica para A25, A50, A90 e C25.



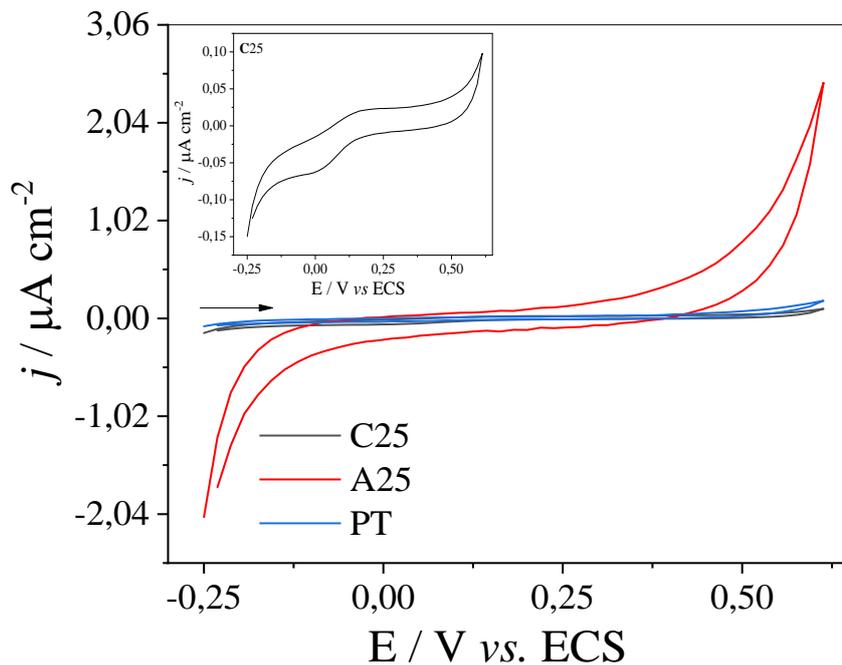
Fonte: Do autor.

Com os dados obtidos na análise termogravimétrica para A50 e A90, é possível observar que o perfil do termograma é semelhante do C25, que não contém AMTZ. Provavelmente isso ocorre devido a reação de substituição do Cl pelo AMTZ ter ocorrido com baixo rendimento nessas preparações.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS MATERIAIS

Primeiramente foram obtidos voltamogramas cíclicos para PT, C25 e A25, em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, no intervalo de potencial de -0,25 a 0,60 V (ECS), e com velocidade de varredura de potencial de 25 mVs<sup>-1</sup>.

**Figura 20** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos PT, C25 e A25, somente com eletrólito suporte.



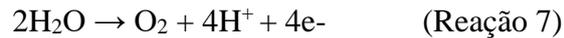
Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de potencial de 25 mV s<sup>-1</sup>.

Inserção: Voltamograma cíclico para o eletrodo C25 no intervalo de -0,25 a 0,60 V (ECS).

Na Figura 20, observa-se os perfis voltamétricos para os três eletrodos. Os eletrodos apresentam boa estabilidade eletroquímica dentro do intervalo de potencial aplicado, mas com algumas diferenças, o que caracteriza que são três superfícies diferentes. Para o eletrodo PT nenhuma corrente faradaica ( $I_{pa}$  ou  $I_{pc}$ , intensidade de corrente anódica ou intensidade de corrente catódica) é gerada pois não há espécie eletroativa em solução e o próprio material também mostra não ser eletroativo. Nesse caso, é observada apenas uma corrente capacitiva referente ao rearranjo das cargas na superfície do eletrodo, e que está relacionada com a formação da dupla camada elétrica. A presença do PDMS na composição das sínteses, faz com que a corrente capacitiva seja menor, isto é, diminuindo a espessura da dupla camada elétrica. Este fato pode ser explicado devido ao PDMS apresentar características hidrofóbicas

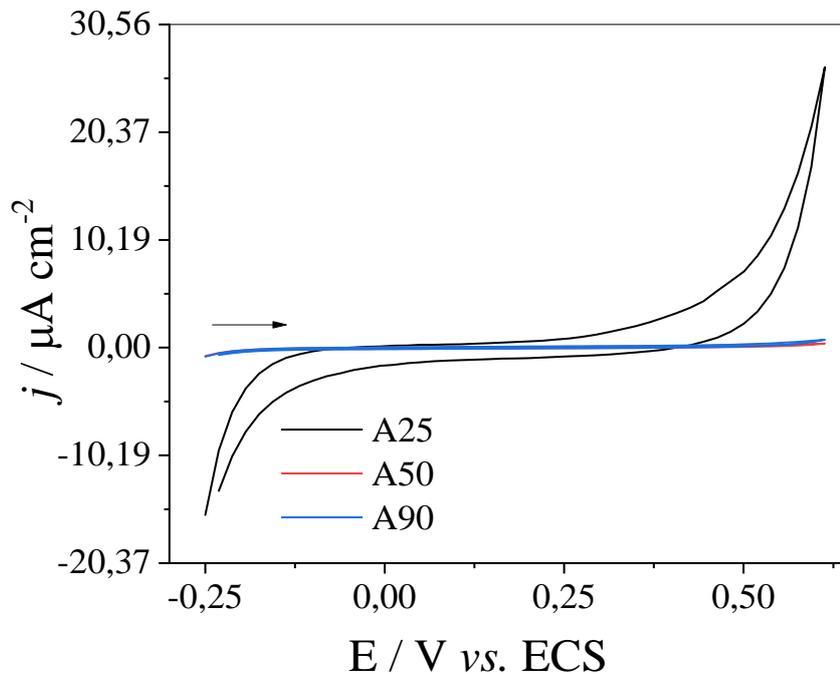
rearranjando as moléculas dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  solvatados (SILVA; LUCHO; PISSETTI, 2018). O perfil do voltamograma para o eletrodo A25 apresenta densidades de correntes maiores nas extremidades do intervalo de potencial aplicado, este resultado pode ser explicado por melhorar a interação das moléculas de água com a superfície do eletrodo, o que facilita o processo de liberação de oxigênio e hidrogênio, seguindo as reações a seguir (Reação 7 e 8):



O eletrodo C25 (voltamograma inserido na Figura 20), apresenta um comportamento diferente, são observadas correntes faradaicas, que são atribuídas aos processos de oxidação e redução do material. Através da diferença dos perfis voltamétricos, pode ser visto que se tem duas superfícies eletródicas diferentes, o que vem a confirmar a troca do Cl pelo ligante AMTZ.

A Figura 21, mostra os perfis voltamétricos para os eletrodos A25, A50 e A90, usando os mesmos parâmetros anteriores.

**Figura 21** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A25, A50 e A90 somente com eletrólito suporte.

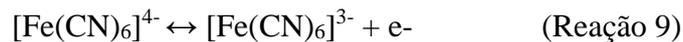


Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte  $KCl$   $0,10 mol L^{-1}$  e velocidade de varredura de potencial de  $25 mV s^{-1}$ . Intervalo de potencial  $-0,25$  a  $0,60 V$  (ECS).

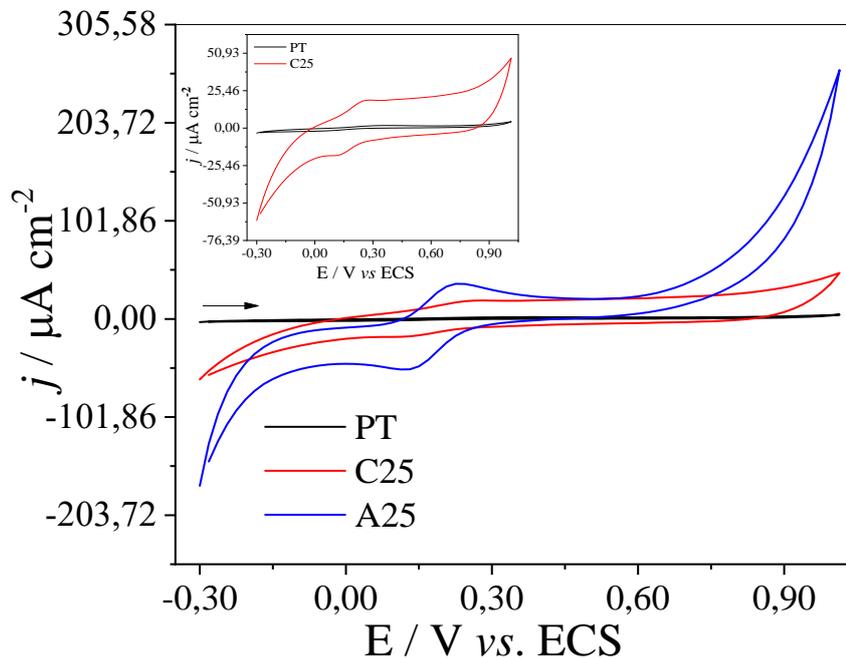
Não é verificada nenhuma corrente faradaica para os eletrodos A25, A50 e A90 no intervalo de potencial estudado, somente corrente capacitiva. O eletrodo A25 possui valor maior densidade de corrente capacitiva em comparação com os outros eletrodos, indicando uma provável maior quantidade de AMTZ disponível em sua superfície, apesar de que em sua síntese apresentava menor quantidade de Cl acessíveis para a substituição pelo ligante. Além disso o grupo amino, presente na estrutura do AMTZ, possui alta característica hidrofílica, ocasionando em um aumento da espessura da dupla camada elétrica, isto é, maior rearranjo das moléculas dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  solvatados.

Para caracterizar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos preparados, utilizou-se o  $K_3Fe(CN)_6$  como sonda, pois a reação de oxidação e redução do complexo é bem estabelecida, sendo uma reação reversível e que envolve apenas um elétron (ELGRISHI *et al.*, 2018). A reação redox envolvida no sistema pode ser representada pela Reação 9:



O processo redox de uma espécie eletroativa, como o par  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  é uma ferramenta conveniente para monitorar a barreira cinética da interface eletrodo/solução e a reversibilidade do processo. Assim, os eletrodos PT, C25 e A25 foram estudados na presença  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ . A Figura 22, compara os voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos em presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, no intervalo de potencial de  $-0,30$  a  $1,00 \text{ V}$  (ECS), com velocidade de varredura de potencial de  $25 \text{ mVs}^{-1}$  e  $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $K_3Fe(CN)_6$ .

**Figura 22** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos PT, C25 e A25 em presença da molécula sonda  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 0,99 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, velocidade de varredura de potencial de 25 mV s<sup>-1</sup>. Intervalo de potencial -0,30 a 1,00 V (ECS). Inserção: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos PT e C25.

Observa-se pela comparação dos voltamogramas obtidos que os eletrodos PT, C25 e A25 apresentam comportamento diferentes na presença da espécie eletroativa. Ou seja, os íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em solução se difundem até a superfície do eletrodo e interagem de formas diferentes. Comparando-se os resultados para os eletrodos PT, C25 e A25 é possível verificar a transferência de elétron tanto da molécula sonda para o eletrodo quanto do eletrodo para a molécula, mas existe uma diferença nos potenciais de picos e na magnitude das densidades de corrente de picos. A diferença é mais visível quando se compara a variação de potencial de pico anódico e catódico ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) e da relação  $j_{pa}/j_{pc}$  (densidade de corrente de pico anódico/densidade de corrente de pico catódico) para os três eletrodos. Estes dados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Comparação da  $\Delta E_p$  e da razão  $j_{pa}/j_{pc}$  entre os eletrodos preparados.

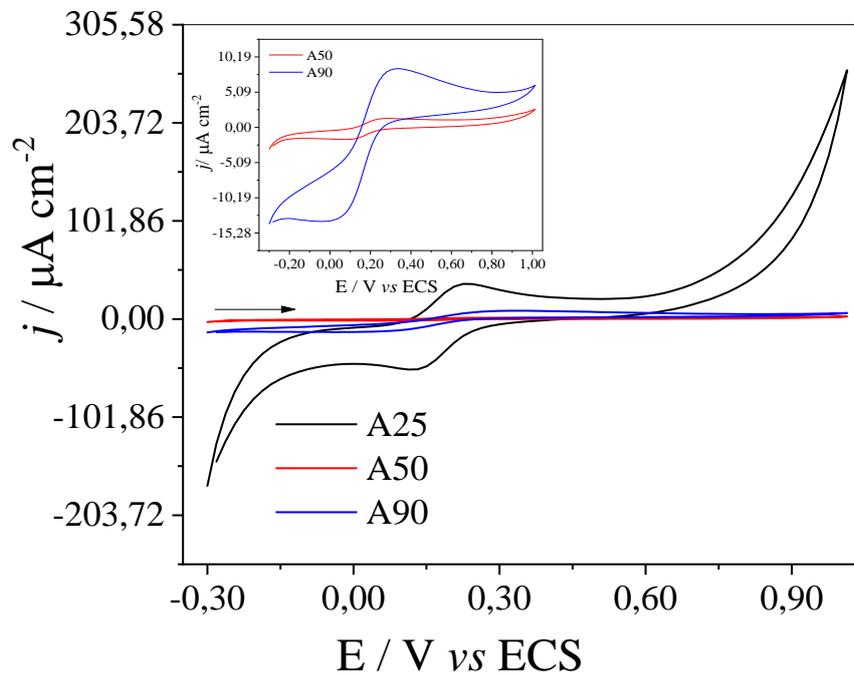
<b>Eletrodo</b>	<b><math>\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>j_{pa}/j_{pc}</math></b>
PT	0,394-0,038 = 0,356	1,770/1,961 = 0,903
C25	0,281-0,132 = 0,149	19,089/18,108 = 1,054
A25	0,225-0,112 = 0,113	36,353/52,548 = 0,691

Fonte: Do Autor.

De acordo com os dados da tabela acima, o eletrodo A25, exibiu uma resposta voltamétrica com menor separação de pico de 0,113 V (ECS) e menor razão de densidade de corrente de 0,69. Esta menor razão de corrente, pode estar associado ao alto valor da intensidade de corrente catódica, visto que, na composição do eletrodo A25 está presente o AMTZ, que é uma espécie com grande densidade eletrônica disponível. Sendo a menor diferença de  $\Delta E_p$ , a principal diferença entre um voltamograma reversível e irreversível (COMPTON; BANKS, 2017), os resultados mostram que o A25 possui alta reversibilidade, isto é, a transferência eletrônica entre as espécies redox e o eletrodo de trabalho ocorre com maior eficiência no eletrodo de trabalho que contém o material com o ligante 2-aminotiazol. Já para os eletrodos PT e C25, pode ser observado que possuem valores de  $\Delta E_p$  maiores que o A25, além de que não apresentam os picos em potenciais catódicos bem definidos (voltamograma inserido na Figura 22).

A fim de verificar o efeito da quantidade de ligante no material através do comportamento eletroquímico dos materiais, realizou-se o mesmo estudo na presença da molécula sonda para os eletrodos A25, A50 e A90. como mostra a Figura 23.

**Figura 23** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A25, A50 e A90 em presença da sonda  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 0,99 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, velocidade de varredura de potencial de 25 mV s<sup>-1</sup>. Intervalo de potencial -0,30 a 1,00 V (ECS).

Inserção: Voltamogramas cíclicos para os eletrodos A50 e A90.

Observa-se que ocorre a interação da espécie eletroativa com as três superfícies diferentes e ocorre a transferência de elétrons. Observa-se que o eletrodo A25 apresenta valores de densidades de correntes de picos maiores e menor separação de pico que os outros dois eletrodos. Na Tabela 6, apresenta-se os valores de  $\Delta E_p$  e da razão  $j_{pa}/j_{pc}$  para os eletrodos A25, A50 e A90.

**Tabela 6** - Comparação da  $\Delta E_p$  e da razão  $j_{pa}/j_{pc}$ , entre os eletrodos preparados.

Eletrodo	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (V)	$j_{pa}/j_{pc}$
A25	0,225-0,112 = 0,113	36,353/52,548 = 0,691
A50	0,281-0,075 = 0,206	1,288/1,756 = 0,733
A90	0,338-0,056 = 0,282	8,492/13,602 = 0,624

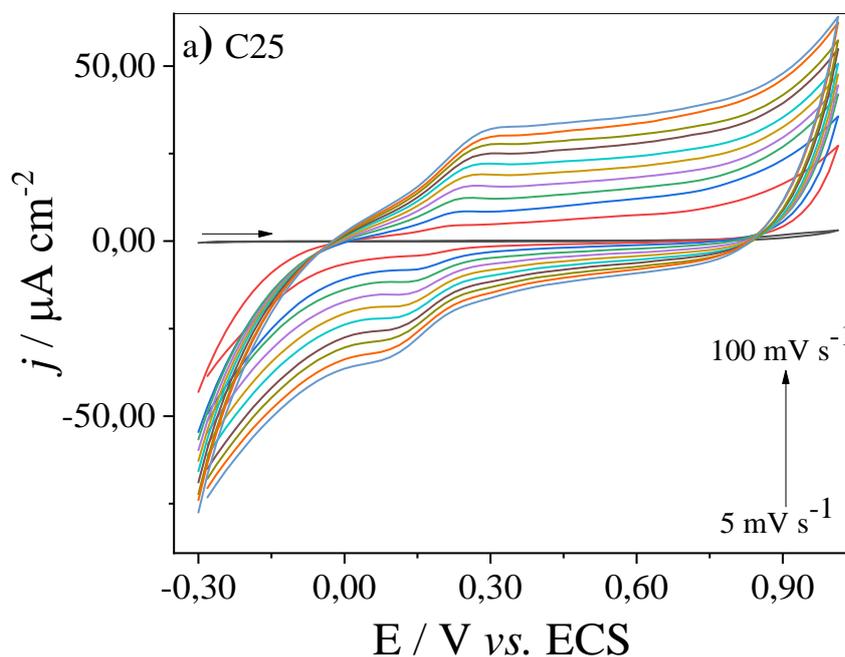
Fonte: Do Autor.

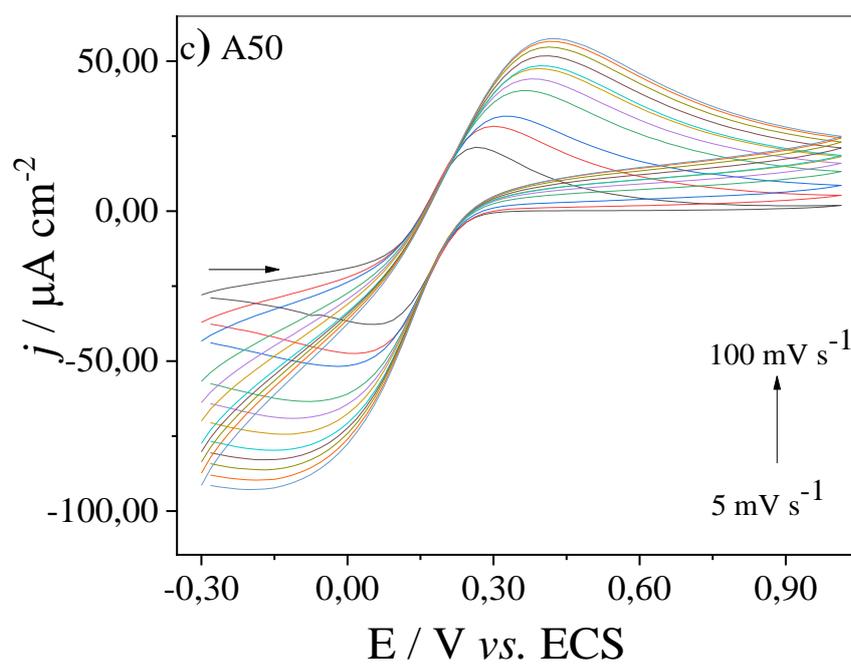
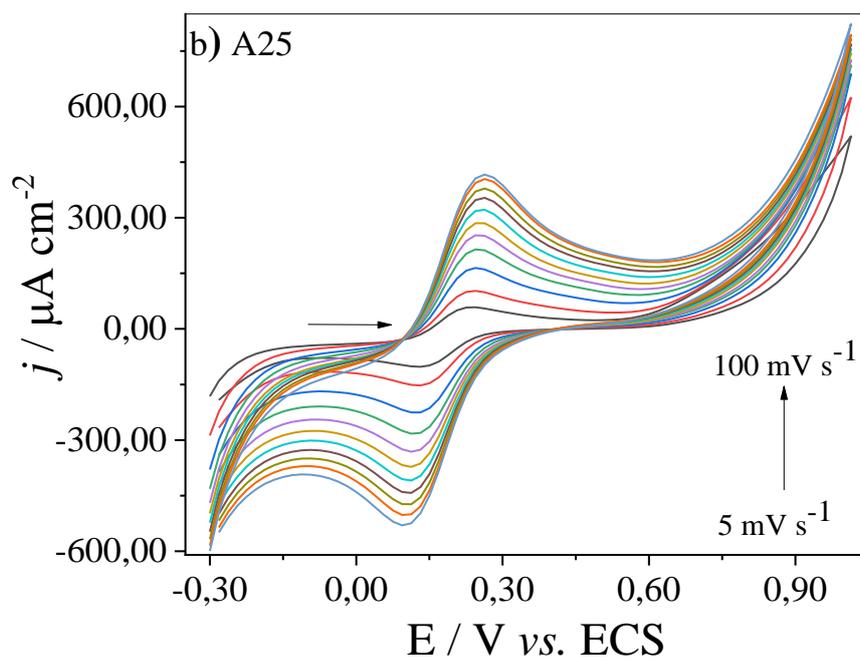
O eletrodo A25 é o que possui menor diferença de potencial de pico anódico e catódico, juntamente com um aumento significativo da intensidade da densidade de corrente anódica e

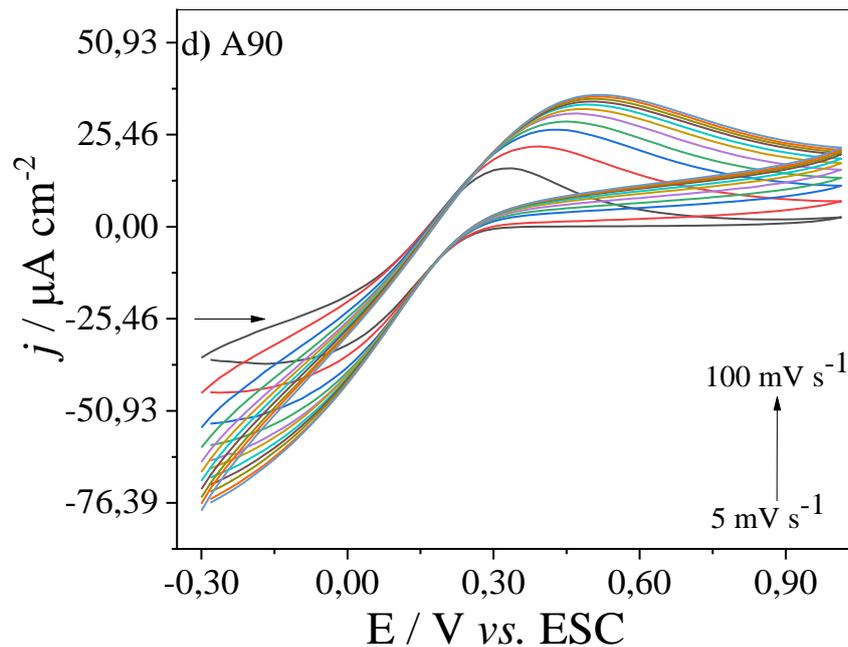
catódica. Esses resultados mostram que esta preparação, provavelmente contém uma quantidade de AMTZ que favorece uma maior reversibilidade do sistema eletroquímico em estudo, ou seja, faz com que ocorra de uma maneira eficiente a transferência eletrônica entre  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$  e o eletrodos A25. É importante destacar que o A25 apresenta uma razão de corrente de pico anódica e catódica menor, em função de que a corrente catódica é muito maior, o que evidencia que o processo no sentido da redução é facilitado, provavelmente em função da densidade de carga do ligante (ÇİFTÇİ; TESTERECİ; ÖKTEM, 2011).

Para caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi realizado o estudo da velocidade de varredura de potencial. A Figura 24, mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos C25, A25, A50 e A90 em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , no intervalo de potencial de  $-0,3$  a  $1,00 \text{ V}$  (ECS).

**Figura 24** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.







Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e 0,99 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.  
 Variação da velocidade de varredura de potencial de 5 a 100 mV s<sup>-1</sup>.  
 Intervalo de potencial -0,30 a 1,00 V (ECS).

Com relação a Figura 24, pode-se observar que o aumento da velocidade de varredura de potencial promove um aumento das densidades de correntes de pico relacionadas com os processos redox dos íons [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>. Verifica-se que os eletrodos A50 e A25 apresentaram picos de redução e oxidação para a espécie eletroativa em todas as velocidades de varredura de potencial. Para os demais eletrodos C25, A50 e A90, os picos não são bem definidos, evidenciando que temos superfícies diferentes e com características eletródicas distintas. Este resultado pode ser interpretado como a interação da espécie eletroativa sendo favorecida e a transferência de carga ocorrendo rapidamente, afetando o gradiente de concentração.

É importante mencionar que para o eletrodo A25, as densidades de correntes de pico são maiores com relação aos outros eletrodos, além do que os picos são mais bem definidos tanto em baixas quanto em altas velocidades de varredura de potencial, o que mostra ser essa composição mais adequada para a preparação do eletrodo, indicando um maior número de sítios ativos (AMTZ)

Para todos os eletrodos, é perceptível que a densidade de corrente de pico anódico e catódico está diretamente relacionada com a velocidade de varredura de potencial, e devido isso, há uma separação crescente entre os picos anódicos e catódicos para todos os eletrodos.

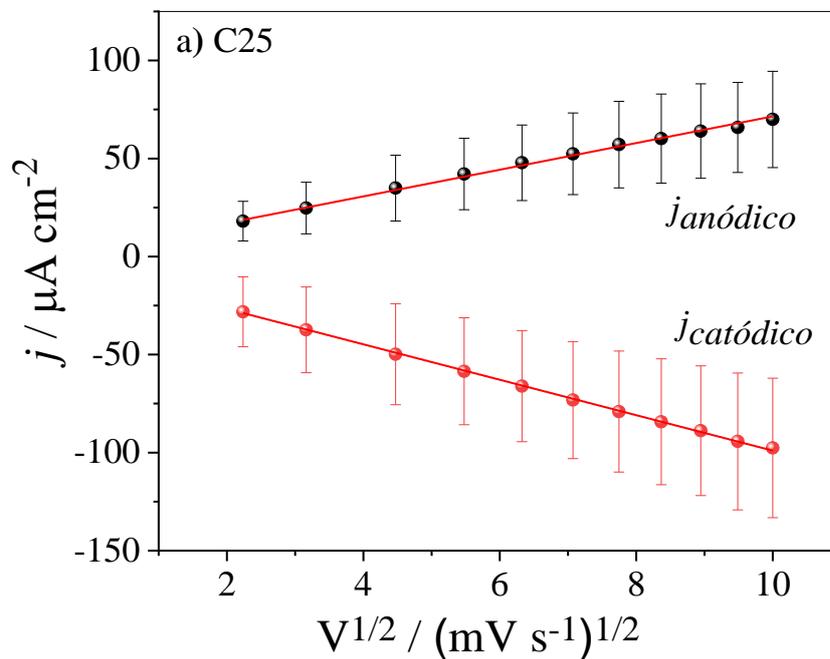
De acordo com a equação de Randles-Sevcik, para sistemas reversíveis, a corrente de pico é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (BARD; FAULKNER, 2002):

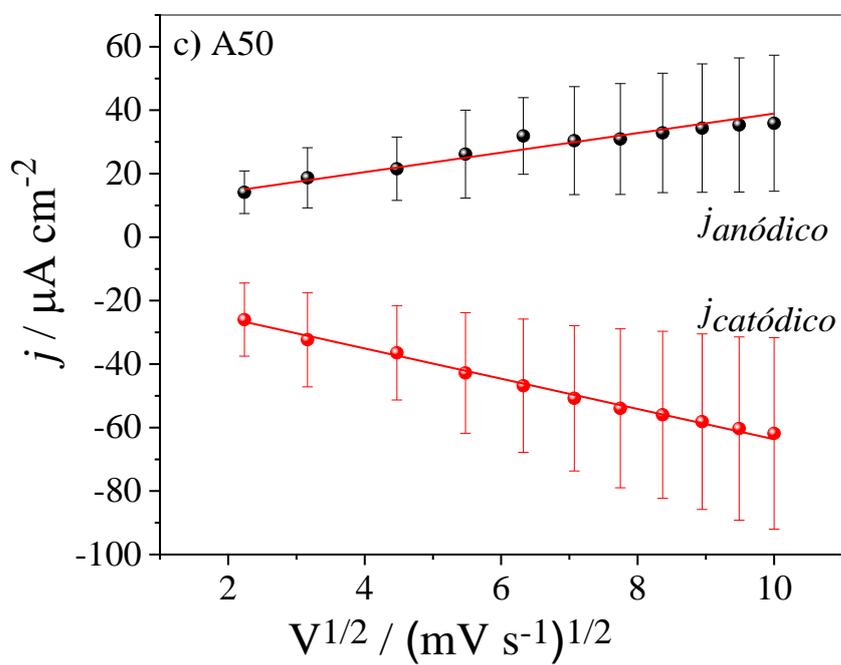
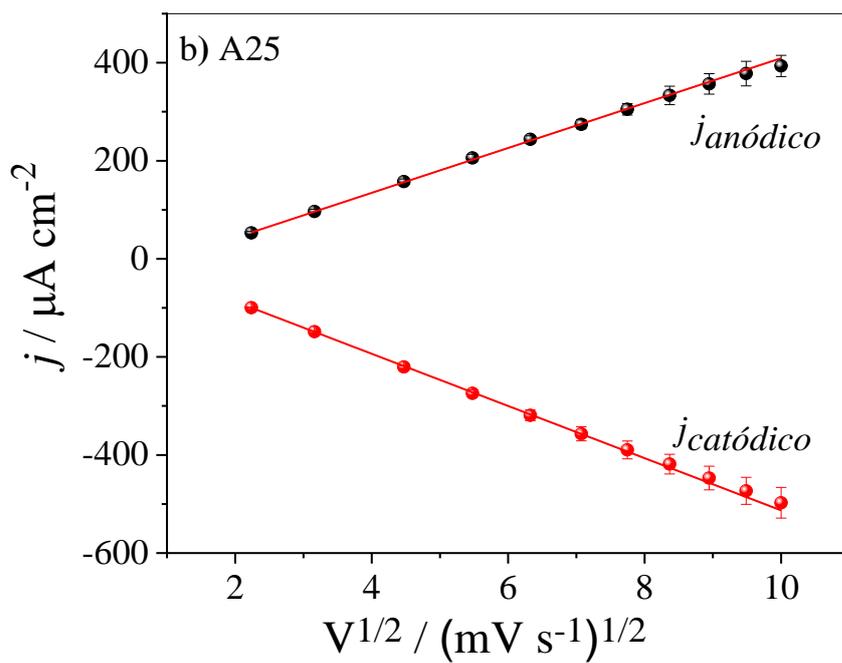
$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A Co D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Equação 5})$$

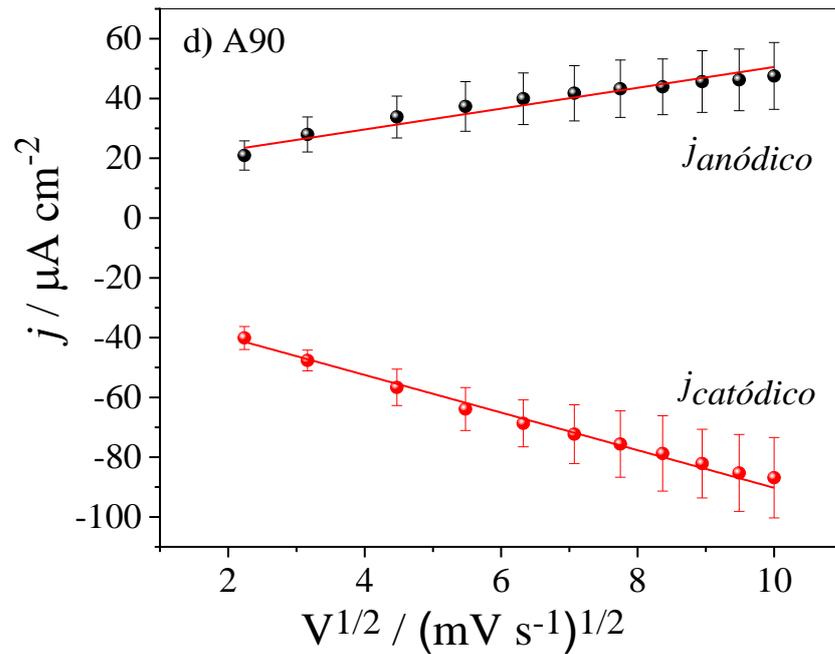
Onde  $I_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na semi-reação,  $A$  corresponde à área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $Co$  equivale à concentração em  $\text{mol/cm}^3$ ,  $D$  refere-se ao coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  e  $v$  é a velocidade de varredura de potencial em  $\text{V s}^{-1}$  (COMPTON; BANKS, 2017).

Sendo assim, os gráficos da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (5 a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) para os eletrodos C25, A25, A50 e A90 são representados na Figura 25.

**Figura 25** - Gráficos das densidades de corrente de pico *versus* a raiz quadrada das velocidades de varredura de potencial para os eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.







Fonte: Do autor.

Para todos os eletrodos as densidades de correntes de pico anódico e catódico são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial na faixa de 5 a 100 mVs<sup>-1</sup>. As equações de regressão linear encontradas para os eletrodos são mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7** - Equações de Regressão Linear para os eletrodos C25, A25, A50, A90.

Eletrodo	Equação de Regressão Linear	Ajuste R <sup>2</sup>
C25	$j_{pa} = 6,8010 v^{1/2} + 3,4796$	0,996
	$j_{pc} = -9,0401 v^{1/2} - 8,5994$	0,999
A25	$j_{pa} = 45,7845 v^{1/2} - 48,5621$	0,999
	$j_{pc} = -53,2361 v^{1/2} + 19,3639$	0,999
A50	$j_{pa} = 3,0768 v^{1/2} + 8,1843$	0,947
	$j_{pc} = -4,7692 v^{1/2} - 15,9840$	0,993
A90	$j_{pa} = 3,4860 v^{1/2} + 15,6949$	0,944
	$j_{pc} = -6,2928 v^{1/2} - 27,221$	0,991

Fonte: Do Autor.

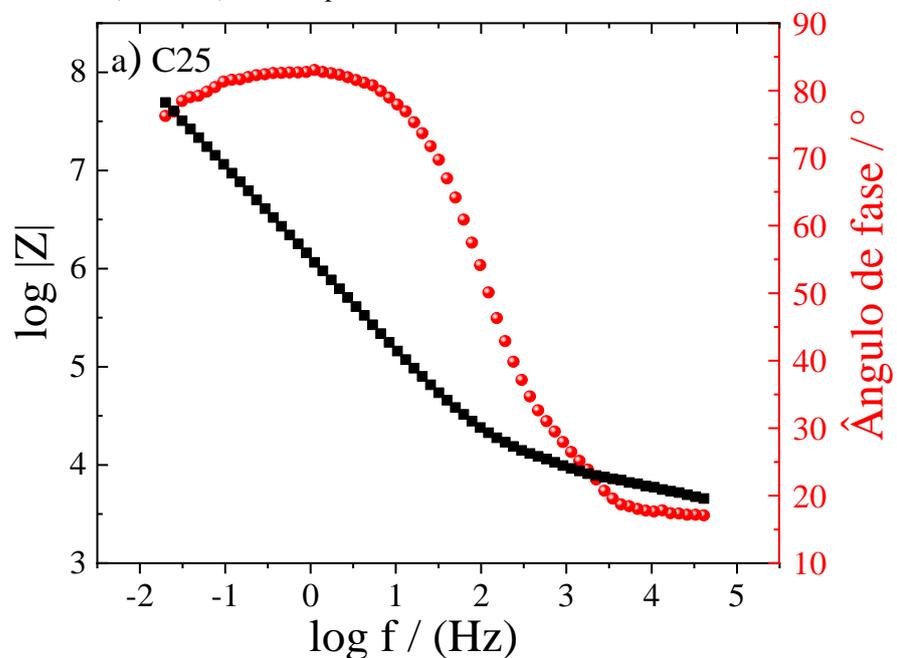
Para todos os eletrodos a relação é linear, evidenciando que o processo é controlado pela difusão dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  para a interface eletrodo/solução e não pela cinética de

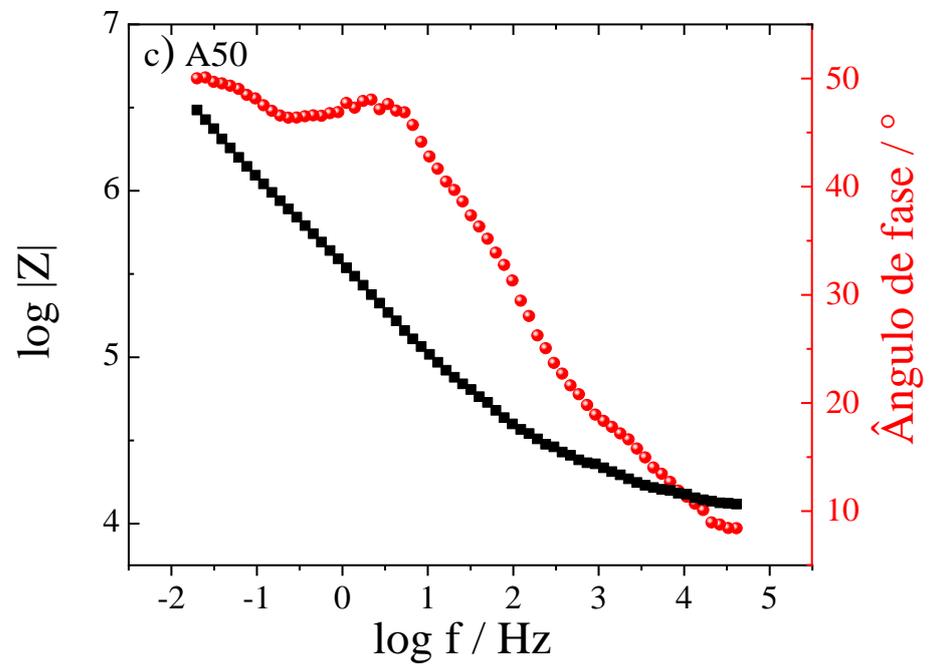
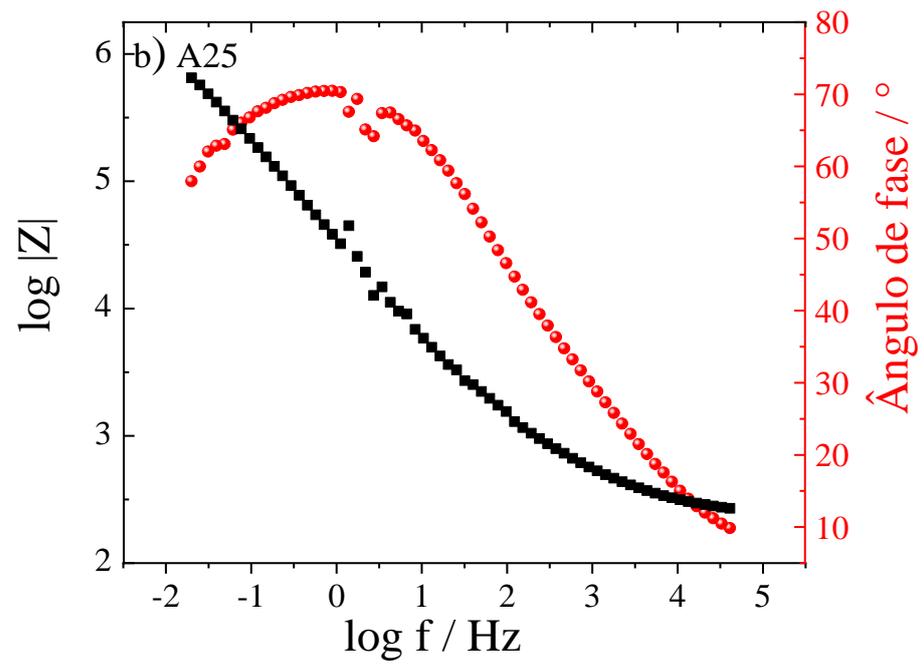
transferência de carga. Vale destacar que o eletrodo A25 apresentou um valor de  $R^2$  de 0,999 tanto para os valores de densidades de correntes anódicas quanto de catódicas, indicando um comportamento com maior reversibilidade do que os outros. Observa-se também que o aumento da velocidade de varredura de potencial ocasiona uma separação crescente entre os picos anódicos e catódicos para todos os eletrodos.

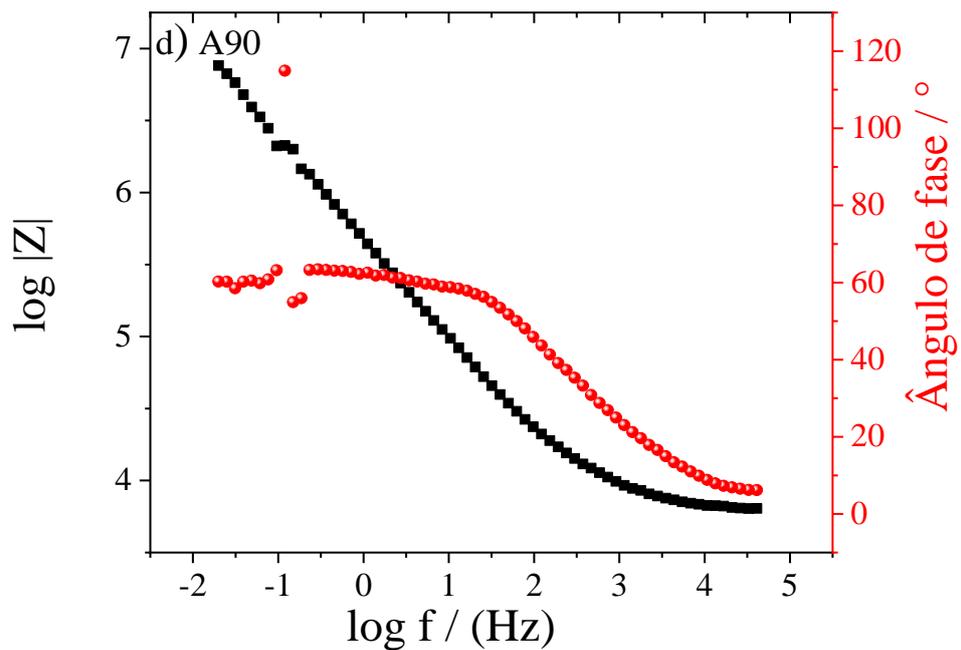
#### 5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Com a finalidade de obter mais informações eletroquímicas e verificar as diferenças dos eletrodos C25, A25, A50 e A90, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na forma de diagrama de Bode, pode-se verificar o comportamento dos eletrodos e caracterizar o comportamento predominante similar a um capacitor ou resistor e se ocorre o efeito difusional no sistema estudado. As figuras 26 e 27 mostram uma comparação dos diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente, para os eletrodos construídos em potencial de circuito aberto (OCP) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 26** - Diagramas de Bode para os eletrodos: a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.







Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em potencial de circuito aberto (OCP).

Os eletrodos apresentam comportamento eletroquímico diferentes, o que evidencia a presença do cloro e a sua troca pelo AMTZ, podendo ser observado ainda, que as diferentes proporções de AMTZ na preparação do material produz eletrodos com características distintas. Comparando os eletrodos C25 e A25 percebe-se que ambos apresentam uma constante de tempo, sendo materiais que possuem maior homogeneidade, com apenas uma interface (RIBEIRO, 2020). O eletrodo A25 apresenta um ângulo de fase um pouco menor indicando a presença do efeito difusional no sistema capacitivo, o que pode indicar uma maior porosidade do material.

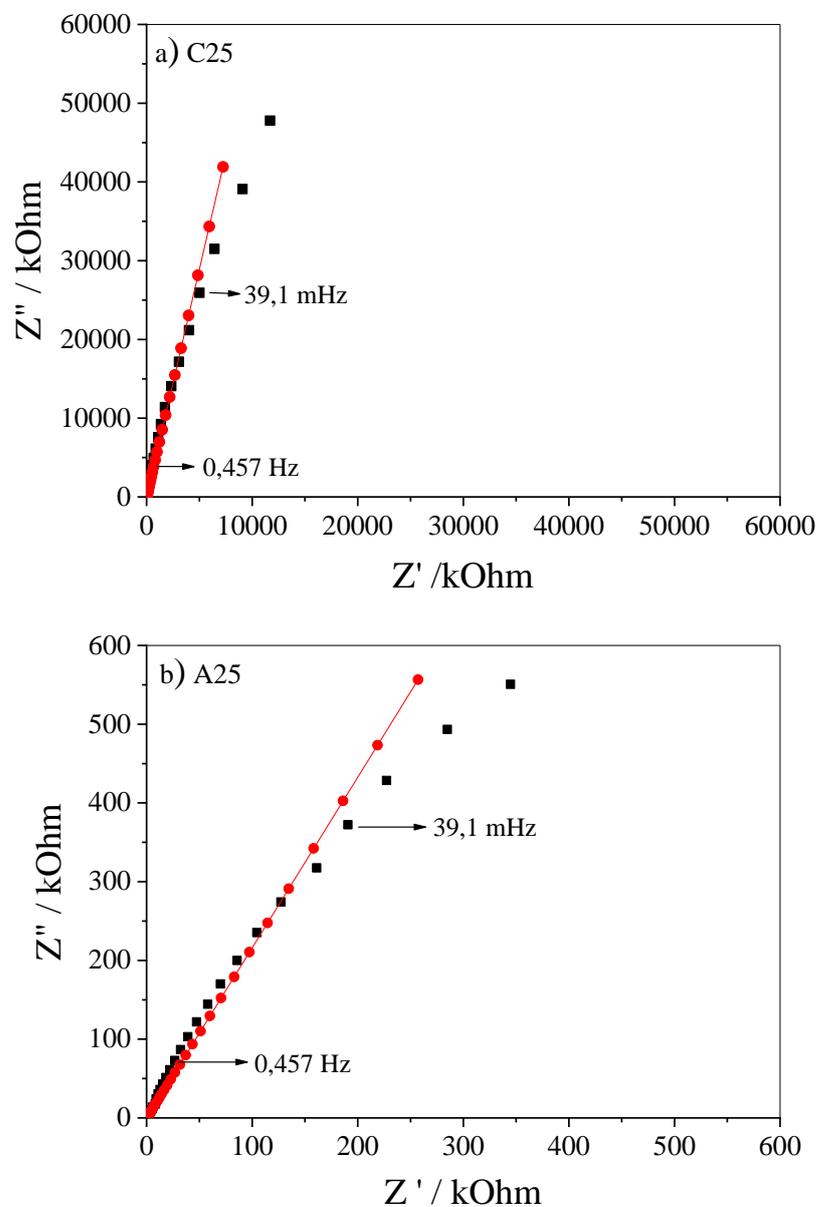
É possível verificar a diferença com relação a impedância total ( $Z_{total}$ ) de cada eletrodo, que representa a soma das resistências do sistema. Este efeito pode ser quantificado por meio da regressão linear de cada curva e o valor de  $\log|Z|$ , obtido pela intersecção da reta de inclinação negativa com o eixo das abscissas em  $\log(f) = 0$ . Os valores encontrados de  $Z_{total}$  para C25, A90, A50, e A25, foram 575.43, 478.63, 354.80, e 35.48 k $\Omega$ , respectivamente. O baixo valor de impedância total para o eletrodo A25, mostra que o processo de transferência entre os sítios ativos do eletrodo e a espécie eletroativa, ocorre com maior eficiência para essa composição de eletrodo. Além disso, explica o porquê da funcionalização do material com o AMTZ apresentar um melhor comportamento no processo de transferência de carga.

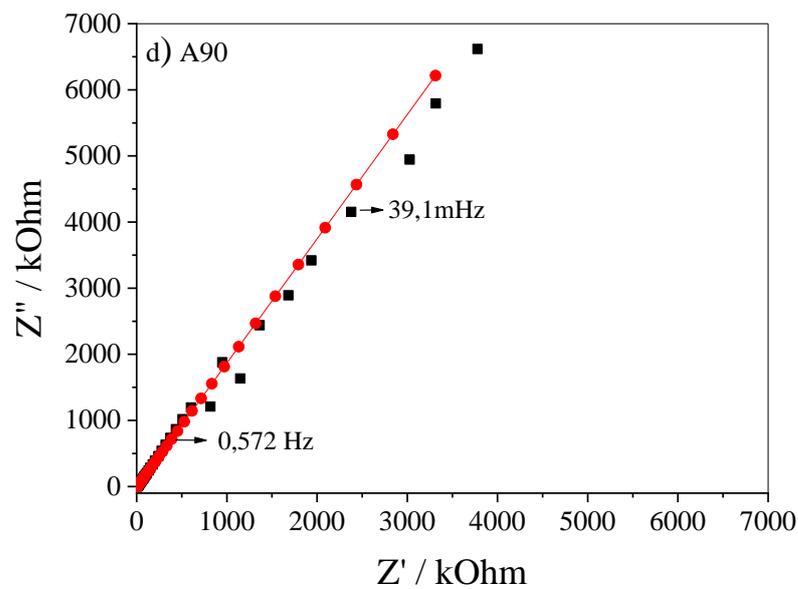
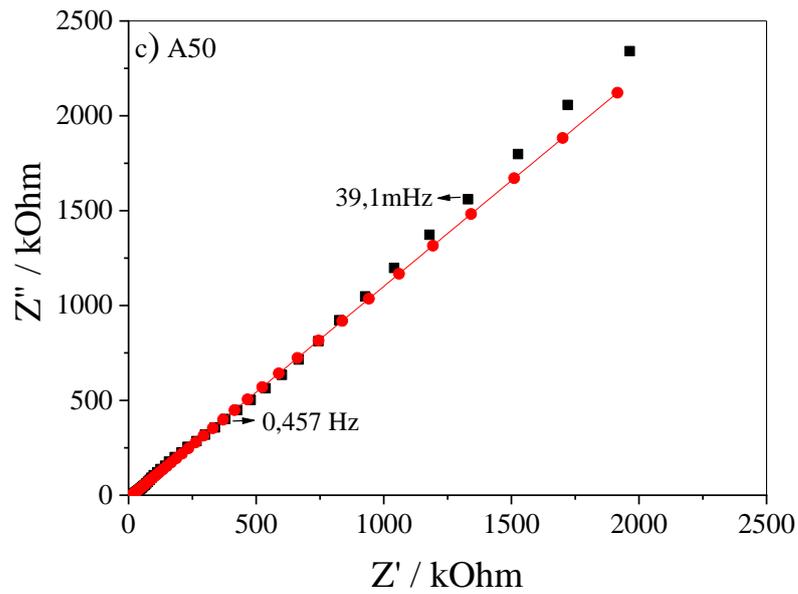
Os eletrodos A50 e A90, apresentam duas constantes de tempo próximas em frequências mais altas e distintas. Quando é comparado os ângulos de fases dos três eletrodos, é notável que

quanto menor a quantidade de AMTZ maior é o caráter capacitivo. Estes resultados corroboram com os dados obtidos pela voltametria cíclica, ou seja, o eletrodo A25 apresenta menor impedância total, o que facilita o processo de transferência de elétron entre os sítios ativos do eletrodo e a espécie eletroativa.

Os diagramas de Nyquist (Figura 27) foram usados para entender os eletrodos preparados simulando circuitos elétricos equivalentes.

**Figura 27** – Diagramas de Nyquist para os eletrodos: a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.





Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em potencial de circuito aberto (OCP).

Diagrama de Nyquist experimental está representado pelos pontos.

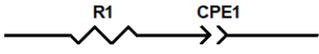
O diagrama de Nyquist simulado está representado pela linha com ponto.

O modelo propõe a existência de uma resistência de solução (R1), que é característica do eletrólito suporte, associada em série com um elemento de fase constante (CPE). O CPE é descrito como:  $Z_{CPE}(i\omega) = 1/[Q(i\omega)^n]$ . Onde Q1 representa a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução e n está relacionado ao ângulo de rotação do capacitor. Quando  $n < 1$ , o sistema apresenta um comportamento que pode ser atribuído à distribuição

contínua de constantes de tempo para reações de transferência de carga (HIRSCHORN *et al.*, 2010; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008). Os dados dos circuitos equivalentes e seus valores são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Dados do circuito equivalente e valores dos elementos para os eletrodos C25, A25, A50 e A90.

Circuito Equivalente para os eletrodos C25, A25, A50 e A90



Eletrodo	Elementos	Valor	Erro (%)
C25	R1	6,04 kOhm	4,85
	Q	$0,15 \times 10^{-05}$ F	4,36
	n	0,89	0,15
A25	R1	305,00 Ohm	4,07
	Q	$0,73 \times 10^{-05}$ F	3,17
	n	0,72	1,01
A50	R1	13,30 kOhm	1,85
	Q	$0,11 \times 10^{-05}$ F	1,26
	n	0,53	0,62
A90	R1	6,48 kOhm	3,29
	Q	$0,60 \times 10^{-05}$ F	2,57
	n	0,69	0,90

Fonte: Do Autor.

A proposição do circuito foi feita de forma que representasse os eletrodos estudados, evidenciando a diferença no comportamento individual. Observou-se uma variação significativa entre esses valores de R1. As variações da resistência eletrolítica podem ser atribuídas à contribuição da resistividade do eletrodo na interface eletrodo/eletrólito. Esses resultados estão de acordo com o observado na determinação da impedância total, por extrapolação no diagrama de Bode, indicando que o eletrodo A25 possui melhores características condutivas (HIRSCHORN *et al.*, 2010; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008)

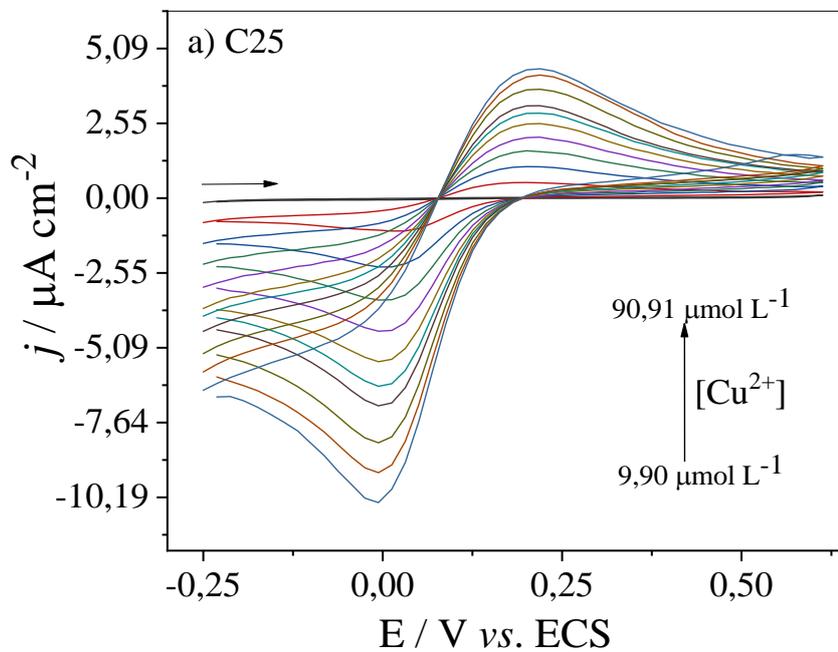
## 5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA NA PRESENÇA DOS ÍONS COBRE(II)

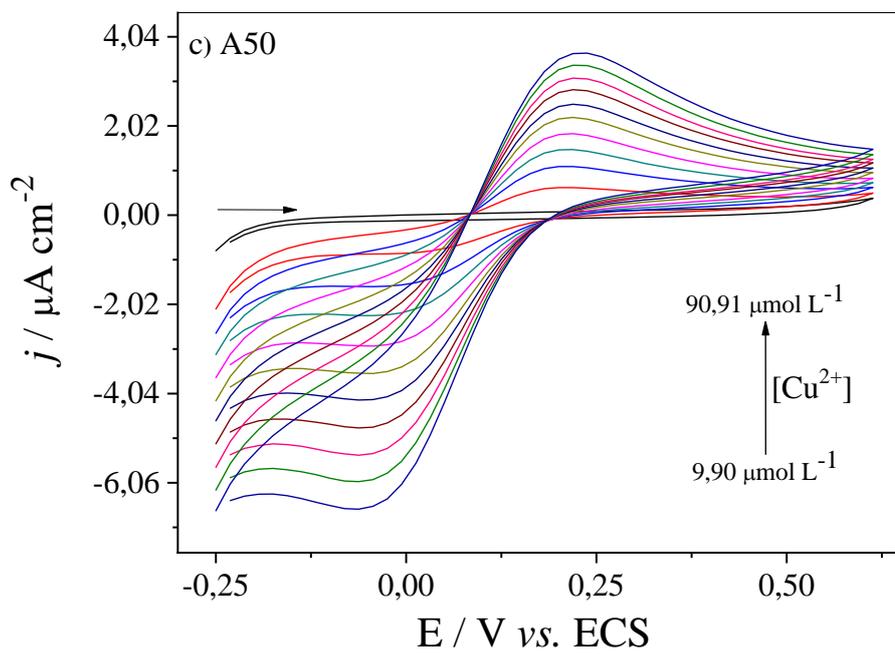
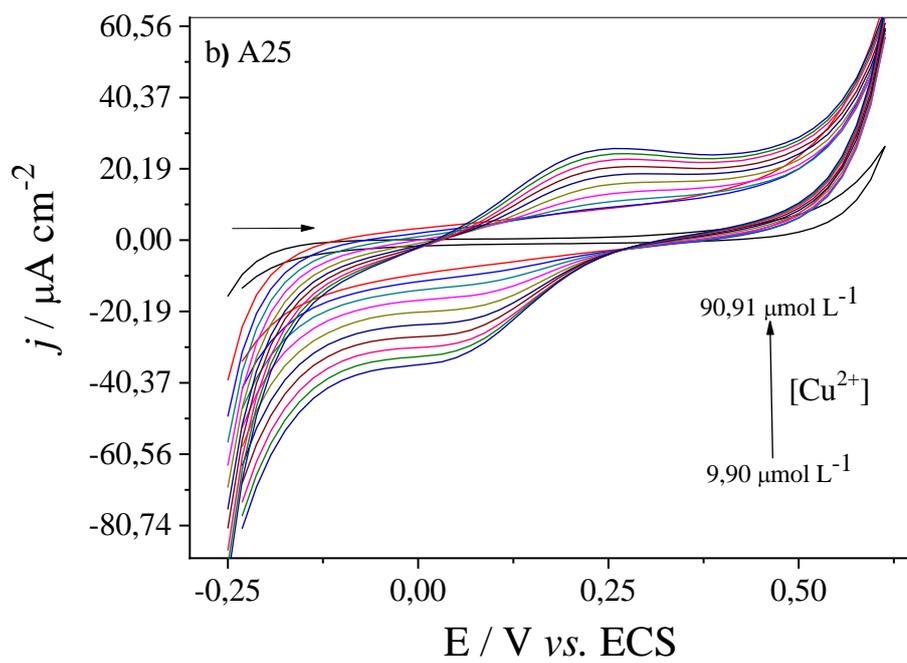
Foram realizados estudos de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada para a determinação de cátions cobre em solução aquosa com os eletrodos A25, A50 e A90 e C25.

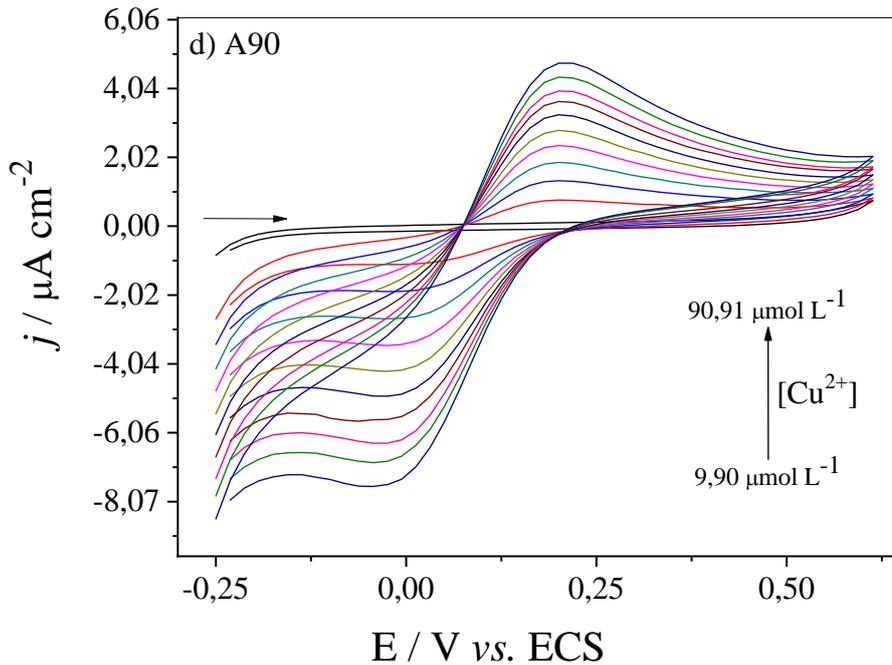
### 5.5.1 Voltametria Cíclica

Os estudos de Voltametria Cíclica foram realizados para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na determinação de cátions cobre em solução aquosa. A Figura 28, mostra as respostas encontradas usando os eletrodos construídos como eletrodos de trabalho, usando como eletrólito suporte  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, velocidade de varredura de potencial de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,25$  a  $0,6 \text{ V}$  (ECS), e adições de alíquotas de  $9,9$  a  $90,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$ .

**Figura 28** - Voltamogramas cíclico dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente, na presença de  $\text{CuCl}_2$ .







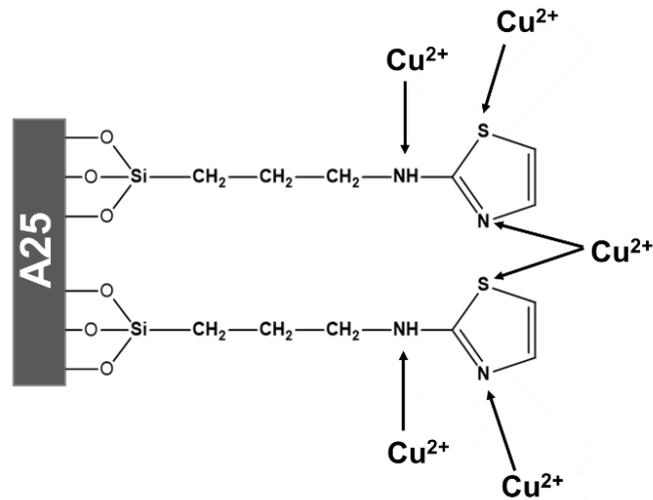
Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 25 mV s<sup>-1</sup>, intervalo de potencial -0,25 a 0,60 V (ECS). Adições de alíquotas de CuCl<sub>2</sub> variando de 9,90 a 99,91 μmol L<sup>-1</sup>.

Os resultados da Figura 28 mostram que os eletrodos têm perfis voltamétricos semelhantes quanto aos íons Cu<sup>2+</sup>, pois todos apresentam picos de oxidação e redução que aumentam com o aumento de concentração dos íons Cu<sup>2+</sup> em solução. O que difere de forma mais pronunciada são os valores das densidades de correntes quando se compara o eletrodo A25 com os outros eletrodos em estudo. Os voltamogramas dos eletrodos A50 e A90 são semelhantes ao do eletrodo C25, reforçando que eles não contêm quantidade significativa de AMTZ em sua composição. Os íons cobre provavelmente estão interagindo com o Cl do CPTMS presente na superfície do eletrodo, e muito pouco com o AMTZ, visto que pode não ter sido eficiente a substituição na segunda etapa da síntese. Vale ressaltar que a proporção de CPTMS para os eletrodos A50 e A90 são maiores.

Os valores maiores de densidade de corrente de pico anódico e catódico (Figura 28 b) para o A25 podem ser atribuídos a maior quantidade de AMTZ que substituiu o Cl presente no produto da primeira etapa da preparação. Como mostra na Figura 29, na estrutura do AMTZ, o cobre pode ligar-se tanto aos átomos de nitrogênio (-NH<sub>2</sub> e ou C=N), quanto ao átomo de enxofre do tiazol (ROLDAN *et al.*, 2005)

**Figura 29** - Formas de interação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  com AMTZ no eletrodo A25.



Fonte: Do autor.

Os voltamogramas mostraram que existe um aumento da densidade de corrente de pico anódico e catódico proporcional ao aumento da concentração de  $\text{CuCl}_2$ . O eletrodo A25 possui altos valores de densidade de correntes de pico anódico e catódico, em torno de cinco vezes maiores, quando comparadas com as densidades de correntes geradas nos processos de oxidação e redução do cobre nos demais eletrodos.

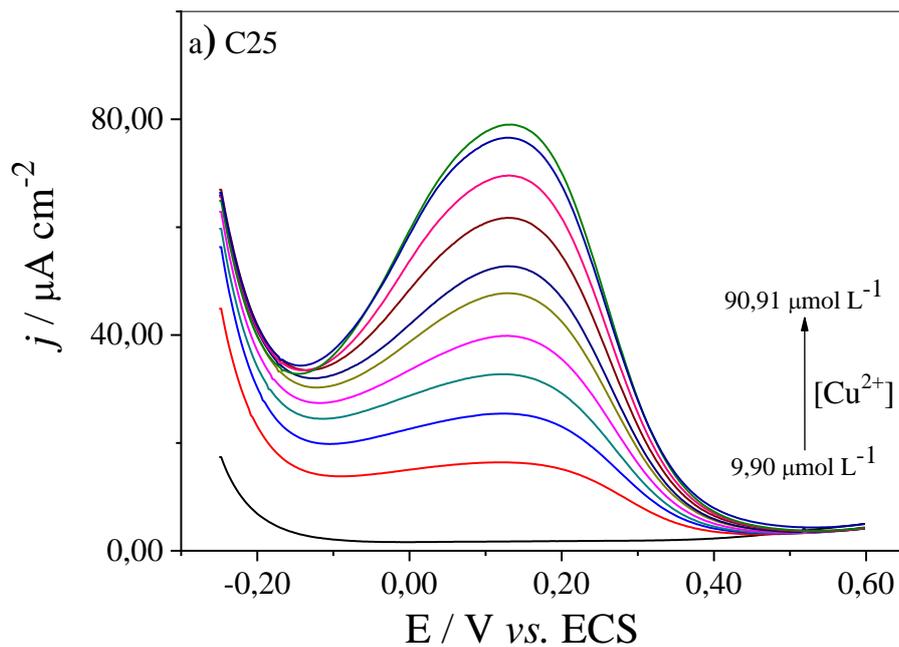
Durante a varredura de potencial no sentido anódico pode ser observado nos voltamogramas dos eletrodos C25, A50 e A90 correntes negativas até em torno de 0,069 V (ECS), e para o eletrodo A25 até em torno de 0,012 V (ECS). Isto significa que os íons cobre estão se reduzindo na superfície dos eletrodos mesmo durante a varredura anódica de potencial. As densidades de correntes de picos são maiores para o processo catódico, para todos os eletrodos, estes resultados evidenciam uma diferença na barreira de energia nos processos anódicos e catódicos, ou seja, o processo de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^0$  é facilitado. Os eletrodos C25, A50 e A90, possuem potenciais de pico anódico, referente a oxidação dos íons cobre, em torno de 0,200 V (ECS), enquanto o A25 em torno de 0,256 V (ECS). Para os potenciais de pico catódico os valores são 0,050 V (ECS) para o A25 e -0,006 V para os demais. Assim foi possível observar que tanto o processo de oxidação e redução dos íons cobre precisam de menor energia nos eletrodos C25, A50 e A90, porém as densidades de correntes apresentam menores valores.

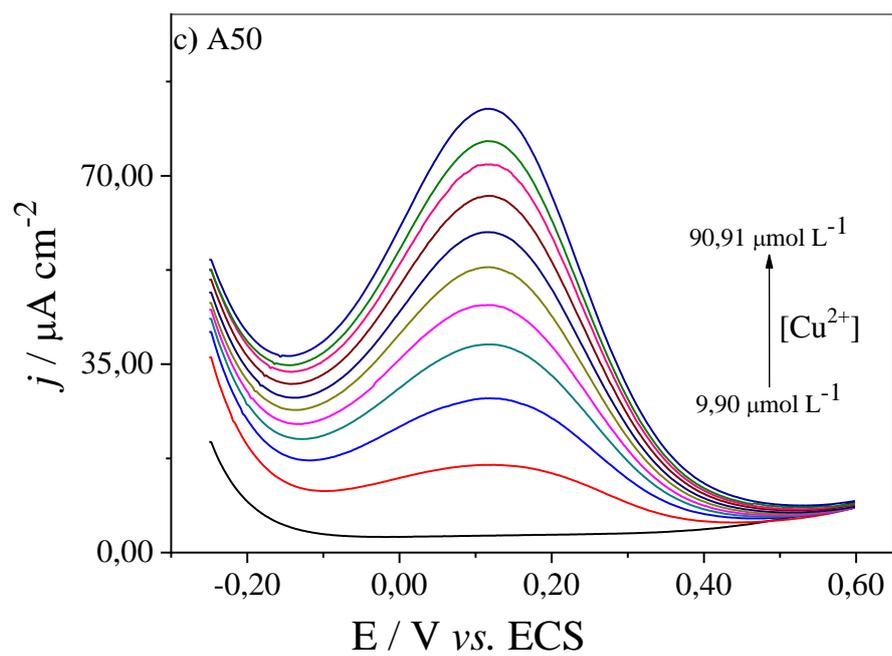
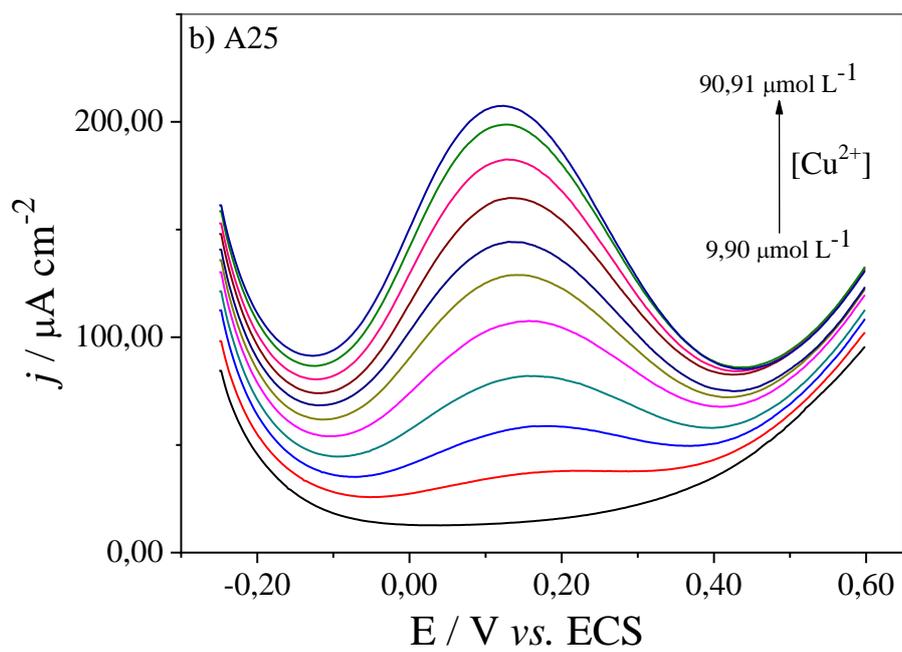
### 5.5.2 Voltametria de Onda Quadrada

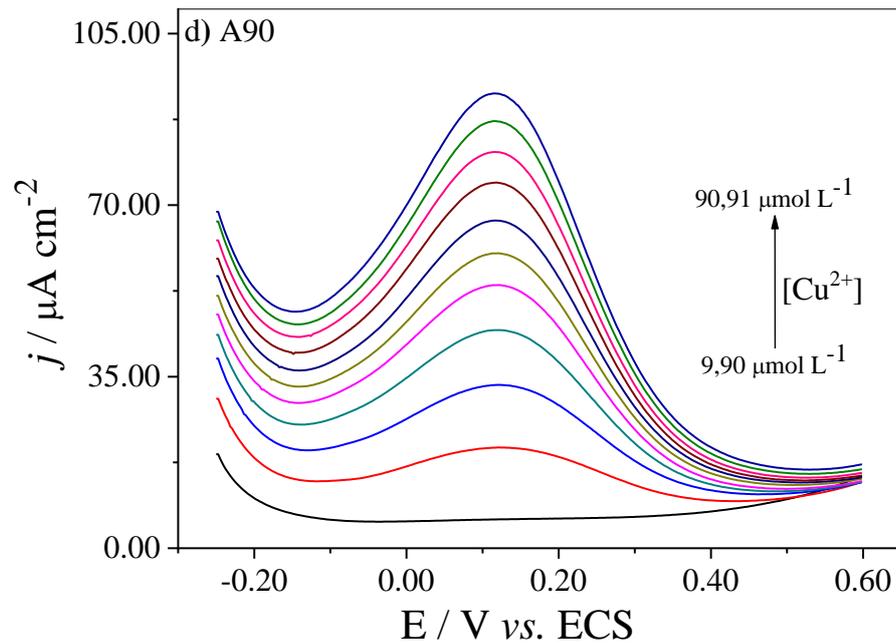
Os dados de Voltametria de Onda Quadrada também foram realizados para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na determinação de cátions cobre em solução aquosa, uma vez que esta técnica é mais sensível se comparada a Voltametria Cíclica, pois esta subtrai o valor de corrente capacitiva.

A Figura 30, mostra os resultados obtidos usando os eletrodos preparados como eletrodos de trabalho, como eletrólito suporte 50 mL de KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de potencial de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,25 \text{ V}$  a  $0,6 \text{ V}$  (ECS), amplitude  $0,2 \text{ V}$ , degrau de potencial de  $1 \text{ mV}$ , como analito adições de alíquotas de  $9,9$  a  $90,9 \mu\text{mol L}^{-1}$   $\text{CuCl}_2$ , e tempo de pré-concentração de  $60$  segundos.

**Figura 30** - Voltamogramas de onda quadrada dos eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente, em meio a  $\text{CuCl}_2$ .







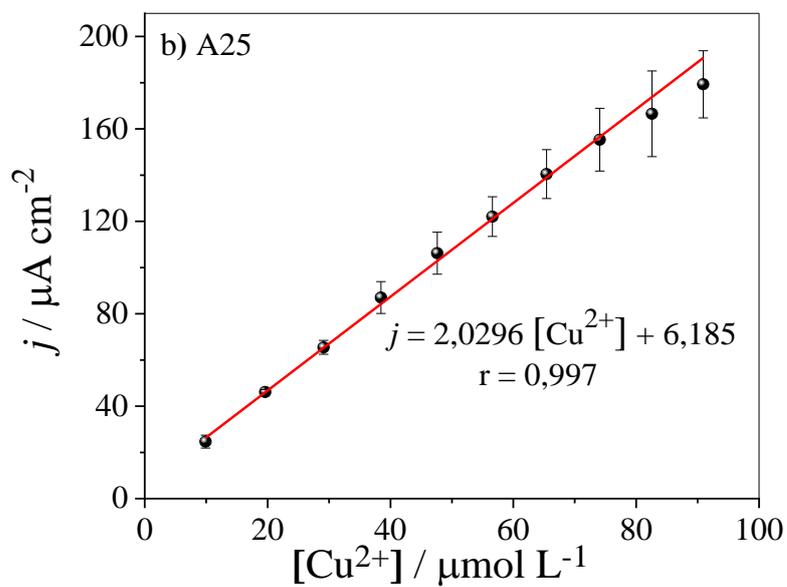
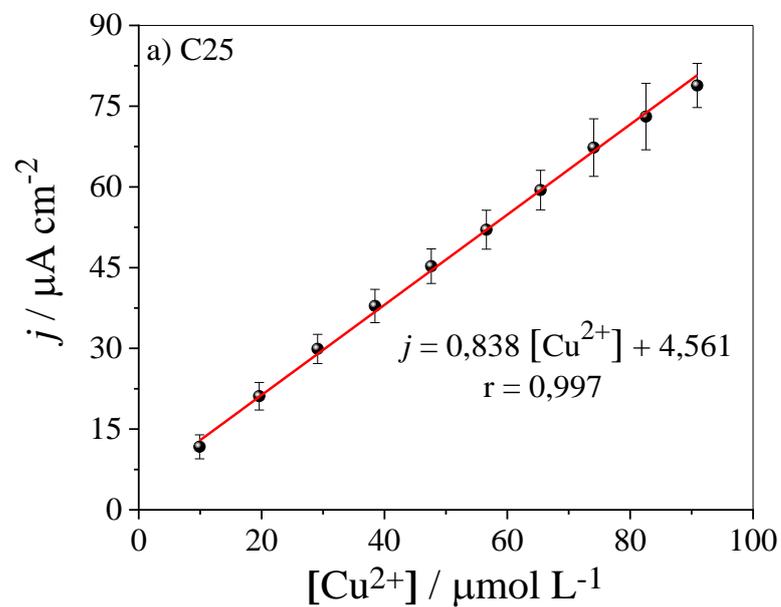
Fonte: Do autor.

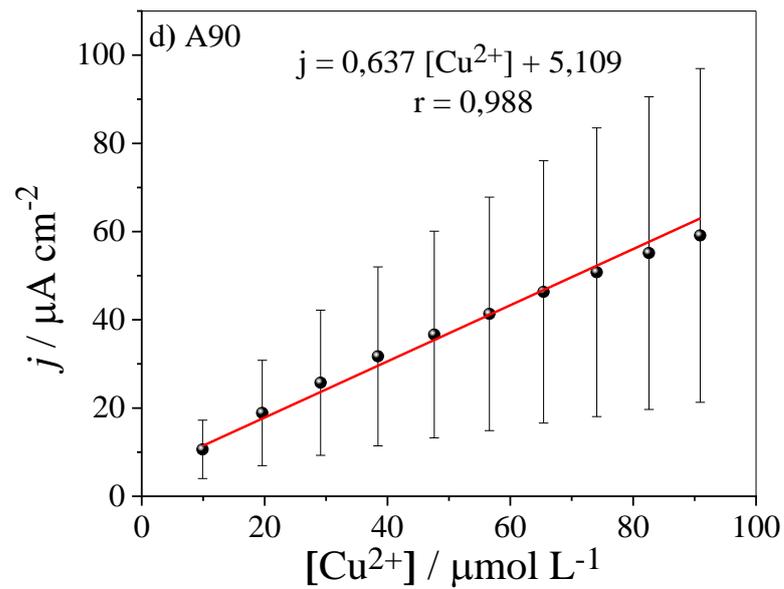
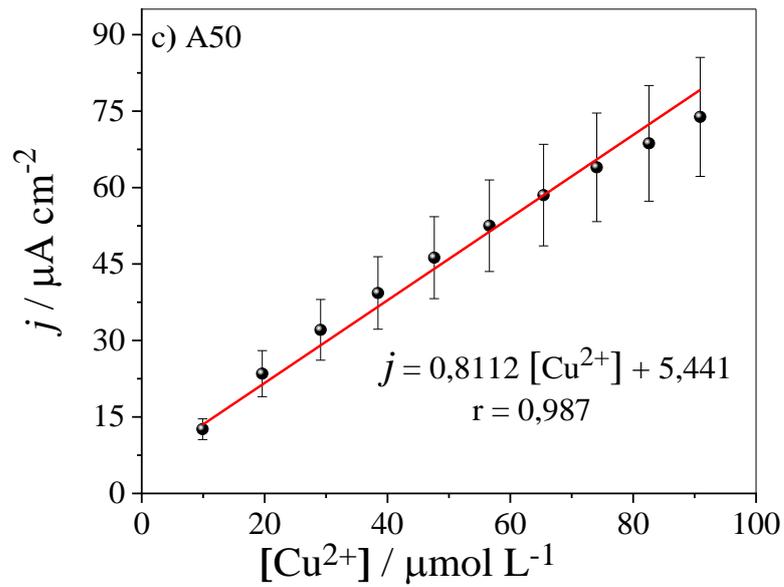
Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, intervalo de potencial -0,25 a 0,60 V (ECS). Adições de alíquotas de CuCl<sub>2</sub> variando de 9,90 a 99,91 μmol L<sup>-1</sup>. Amplitude 0,2 V, degrau de potencial de 1 mV.

O pico de densidade de corrente anódica, observado pode ser atribuído ao processo de oxidação dos íons cobre presentes na superfície dos eletrodos. Isso ocorre em função de que a etapa de pré-concentração força a redução dos íons Cu<sup>2+</sup> para Cu<sup>0</sup>, os quais se difundem do seio da solução até a superfície do eletrodo durante a execução das medidas.

A partir dos valores de densidade de correntes referentes aos picos de oxidação foram plotadas curvas analíticas para cada eletrodo em estudo, conforme mostra a Figura 31. O eletrodo A25 apresenta maior sensibilidade no processo de oxidação dos íons cobre. O A25 apresenta as maiores correntes.

**Figura 31** - Gráficos da intensidade de densidade de corrente de potencial anódico com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  para os eletrodos a) C25, b) A25, c) A50 e d) A90, respectivamente.





Fonte: Do autor.

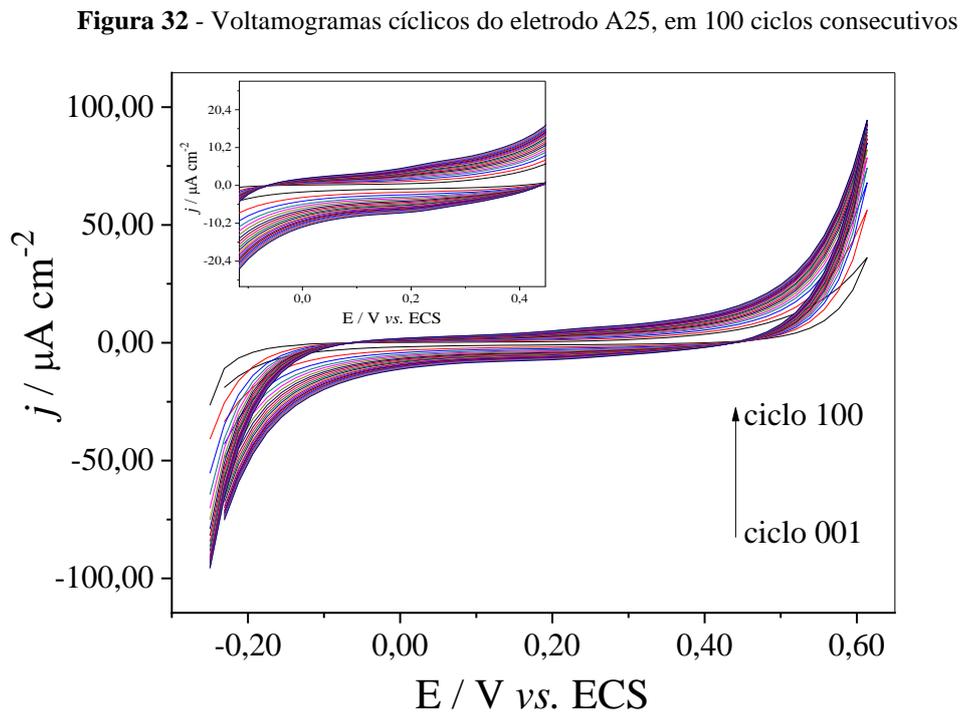
Para o eletrodo A25, foram obtidos maiores valores de densidade de corrente, provavelmente isto está relacionado com o maior número de íons cobre presente na superfície do eletrodo, o que é consequência de maior presença de ligantes AMTZ disponíveis. Esta observação está coerente com os resultados de Voltametria Cíclica. Além de maior sensibilidade, por apresentar maior coeficiente angular da reta.

## 5.6 APLICAÇÃO COMO SENSOR DE COBRE

Em concordância com as condições apresentadas pelo eletrodo A25, para possível aplicação como sensor para íons cobre, como por exemplo, menor impedância total, altos valores de densidade de corrente anódica e catódica, além da característica de maior quantidade de AMTZ em sua composição, foram realizados outros testes eletroquímicos para determinação de íon  $\text{Cu}^{2+}$  em água e em cachaça comercial. Esses estudos eletroquímicos são descritos a seguir.

### 5.6.1 Estabilidade e Intumescimento

Foi realizado o estudo de estabilidade eletroquímica do eletrodo A25 utilizando a técnica de Voltametria Cíclica com cem ciclos consecutivos. Figura 32 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos.



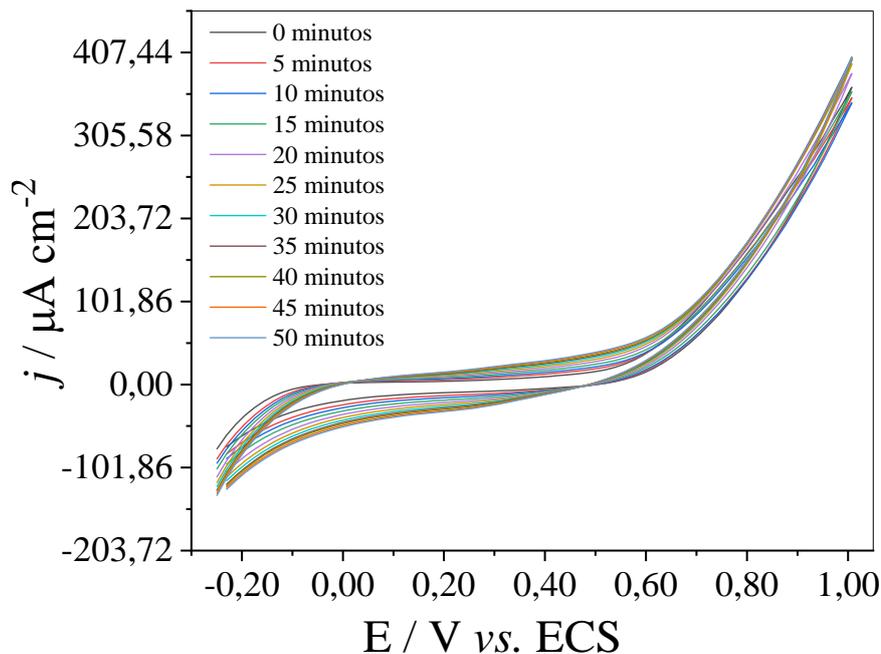
Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 100 ciclos consecutivos com velocidade de varredura de potencial de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , e intervalo de potencial de -0,25 a 0,65 (ECS). Inserção: Zoom de uma região de intervalo de potencial.

O resultado mostrou que o eletrodo apresenta boa estabilidade eletroquímica em um amplo intervalo de potencial (-0,25; 0,65 V vs ECS). A variação da corrente observada referente ao rearranjo das cargas na superfície do eletrodo é baixa, ou quase não é alterada, isto mostra que o eletrodo A25 possui características apropriadas para medidas eletroquímicas, podendo resultar em maior sensibilidade.

Foi realizado o estudo de intumescimento do eletrodo A25, utilizando a técnica de Voltametria Cíclica. O eletrodo foi deixado imerso na célula eletroquímica com solução aquosa de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Os ciclos foram realizados com um aumento gradativo de 5 minutos a cada ciclo, com um tempo total de imersão de 275 minutos. A Figura 33 apresenta o resultado obtido.

**Figura 33** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo A25, em imersão na solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; com velocidade de varredura de potencial de 10 mV s<sup>-1</sup>, e intervalo de potencial de -0,25 a 1,00 V (ECS). Ciclos realizados com um aumento gradativo de 5 minutos a cada medida, totalizando um tempo de imersão de 275 minutos.

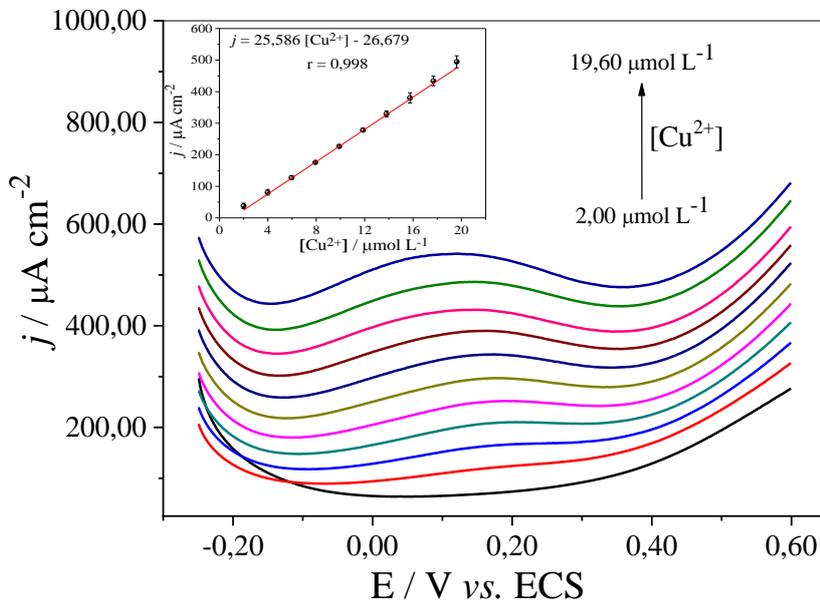
As medidas eletroquímicas não são afetadas, isto é, não ocorre uma mudança na dupla camada elétrica, se comparadas as medidas com 0 minuto e com 50 minutos de imersão. Este fato, provavelmente ocorre devido a alta hidrofobicidade do PDMS, um dos precursores do material A25, que dificulta a difusão das moléculas de água pelo eletrodo, levando a um baixo

intumescimento (GIUSTO; PISSETTI, 2021). Ainda com base no intumescimento, o material do eletrodo A25 possui caráter hidrofóbico e apresenta potencial para ser usado em medidas eletroquímicas que demandam maiores tempos de imersão, principalmente em soluções aquosas.

### 5.6.2 Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica

Com o objetivo de atingir um limite de detecção e limite de quantificação com maior sensibilidade, foram realizadas medidas eletroquímicas de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica. As medidas foram feitas em eletrólito suporte de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, com os mesmos parâmetros usados no estudo com Voltametria de Onda Quadrada, acrescidos de tempo de deposição (pré-concentração) de 180 seg, potencial de deposição de  $-0,30 \text{ V}$  e tempo de equilíbrio de 60 seg. Para a plotagem da curva analítica foram usadas alíquotas de cloreto de cobre (II), variando de  $2,00 - 19,60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . A Figura 34 mostra os voltamogramas obtidos.

**Figura 34** - Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica do eletrodo A25.

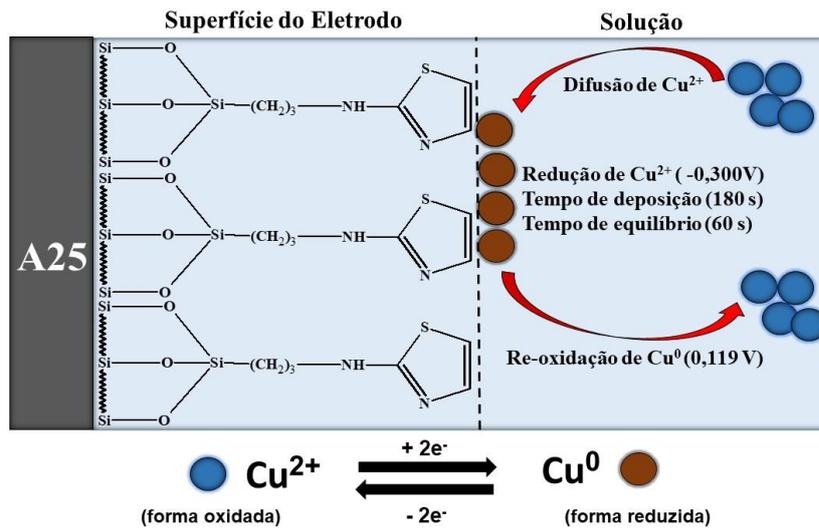


Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tempo de pré-concentração 180 s, tempo de equilíbrio de 60 s, potencial de redução  $-0,30 \text{ V}$ . Adições de alíquotas de  $\text{CuCl}_2$  variando de  $2,00$  a  $19,60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . Inserção: Gráfico da intensidade de densidade de corrente de potencial anódico com relação à concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ .

A Figura 35 mostra uma representação como acontece a interação dos íons cobre com a superfície do eletrodo na técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

**Figura 35-** Representação da interação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  com a superfície do eletrodo A25 por meio da técnica de Voltametria de Onda Quadrada com redissolução anódica.



Fonte: Do Autor.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros electroanalíticos obtidos no estudo do eletrodo A25, para a determinação de íons cobre (II) por meio da Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica.

**Tabela 9** - Parâmetros electroanalíticos obtidos sobre o estudo do eletrodo A25 com a técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica.

	(Continua)
<b>Velocidade de varredura</b>	10,00 $\text{mV s}^{-1}$
<b>Faixa de potencial</b>	-0,25 a 0,60 V
<b>Eletrólito suporte</b>	0,10 $\text{mol L}^{-1}$ KCl
<b>Degrau de potencial</b>	1,00 mV
<b>Amplitude</b>	0,20 V
<b>Tempo de deposição</b>	180,00 s
<b>Potencial de deposição</b>	-0,30 V
<b>Tempo de equilíbrio</b>	60 s
<b>Faixa linear de trabalho</b>	2,00 a 19,60 $\mu\text{mol L}^{-1}$
<b>Equação da reta</b>	$j = 25,5886 [\text{Cu}^{2+}] - 26,679$

**Tabela 9** - Parâmetros eletroanalíticos obtidos sobre o estudo do eletrodo A25 com a técnica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica.

	(Conclusão)
<b>Correlação Linear (r)</b>	0,998
<b>Limite de detecção (LD)</b>	0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	0,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$

Fonte: Do Autor.

Na tabela 10 é apresentada uma comparação, do eletrodo A25 com outros eletrodos quimicamente modificados encontrados na literatura.

**Tabela 10** – Detecção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  com EQMs encontrados na literature.

<b>EPCQM</b>	<b>Tempo de pré-concentração</b>	<b>Aglutinante</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>
Eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com rede polimérica de PDMS funcionalizada com 2-aminotiazol (A25)	180 s	não	2,00 – 19,60	0,12
Eletrodo de pasta de carbono com OM-COOH (ROMERO-CANO <i>et al.</i> , 2019)	180 s	sim	0,20 – 1,00	0,04
Eletrodo de pastade carbono impresso com 4-vinilpiridina (ZHIHUA <i>et al.</i> , 2011)	4800 s	sim	0,07 – 1,00 1,00 – 100,00	0,02
Eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007)	270 s	sim	0,20 – 7.40	0,08
Eletrodo de pasta de carbono modificado com silica gel oraganofuncionalizada com 2-aminotiazol (Takeuchi <i>et al.</i> 2007)	1200 s	sim	0,07 – 2,50	0.03
Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015)	6000 s	sim	1,50 – 31.00	0,40

Fonte: Do Autor.

EPCQM: eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado ; PDMS: polidimetilsiloxano; LD: limite de detecção

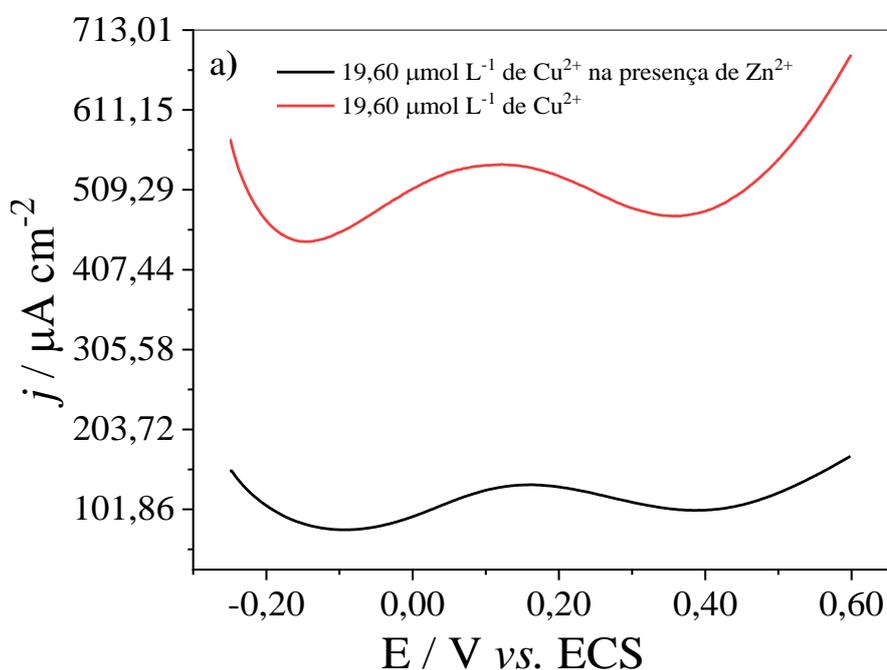
Os valores de faixa linear e limite de detecção observados para o eletrodo A25 são semelhantes aos obtidos para outros sistemas e o tempo de pré-concentração apresenta o menor valor, igual ao eletrodo de pasta de carbono modificado com OM-COOH.

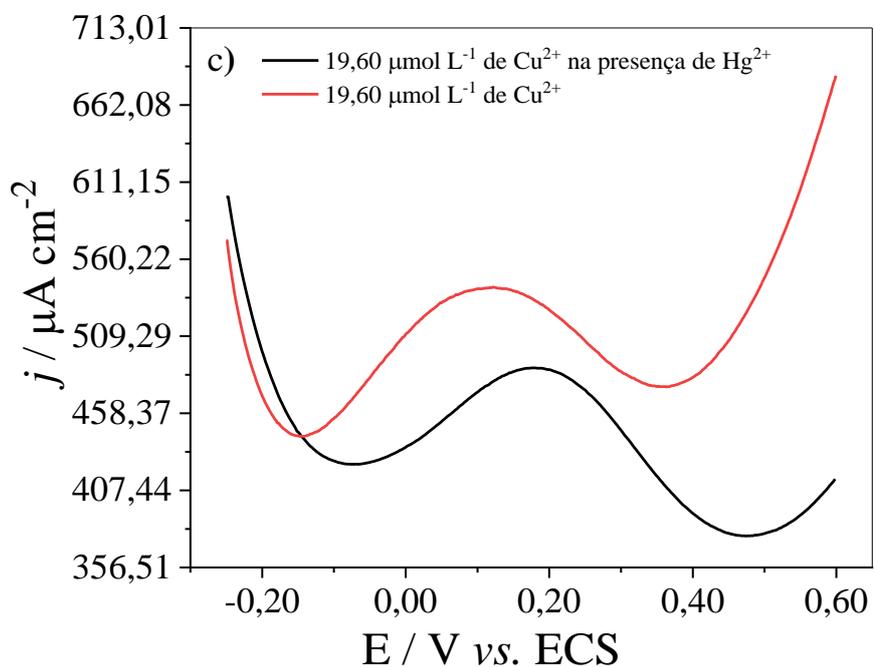
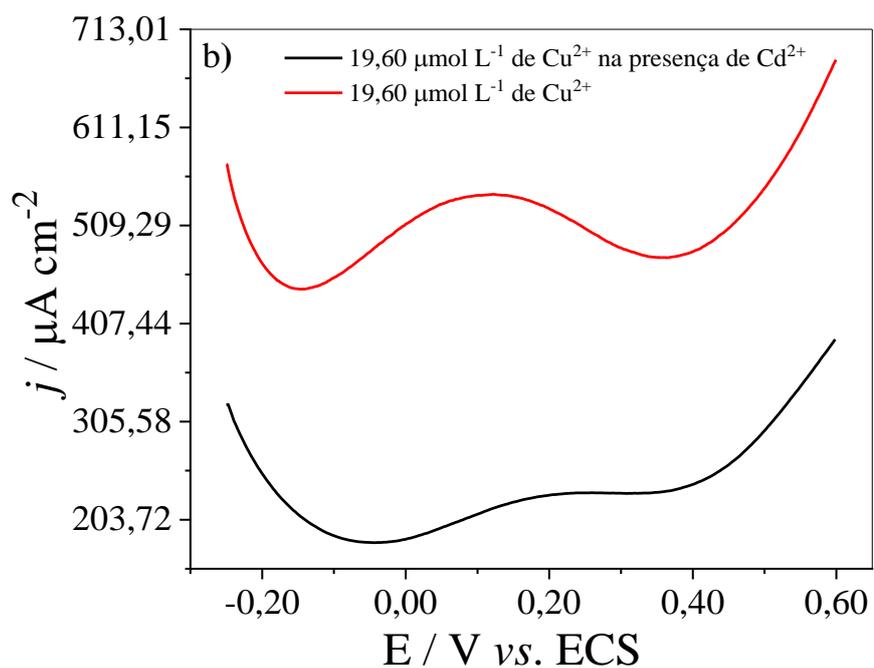
### 5.6.3 Estudos de seletividade

Foram realizadas medidas de Voltametria de Onda Quadrada com redissolução anódica na presença de três cátions diferentes, como o objetivo de avaliar a seletividade do eletrodo A25 na determinação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . As medidas foram executadas com os íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , na concentração de  $56,60 \mu\text{mol L}^{-1}$ , pois de acordo com a Teoria de Pearson, esses metais podem ser coordenados facilmente com os átomos de nitrogênio e enxofre, presentes no ligante 2-aminotiazol (KAUFFMAN, 2000)

A Figura 36 mostra os resultados obtidos.

**Figura 36** - Respostas Voltamétricas do estudo dos interferentes  
a)  $\text{Zn}^{2+}$ , b)  $\text{Cd}^{2+}$  e c)  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente.





Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial de  $-0,25$  a  $0,60 \text{ V (ECS)}$ .

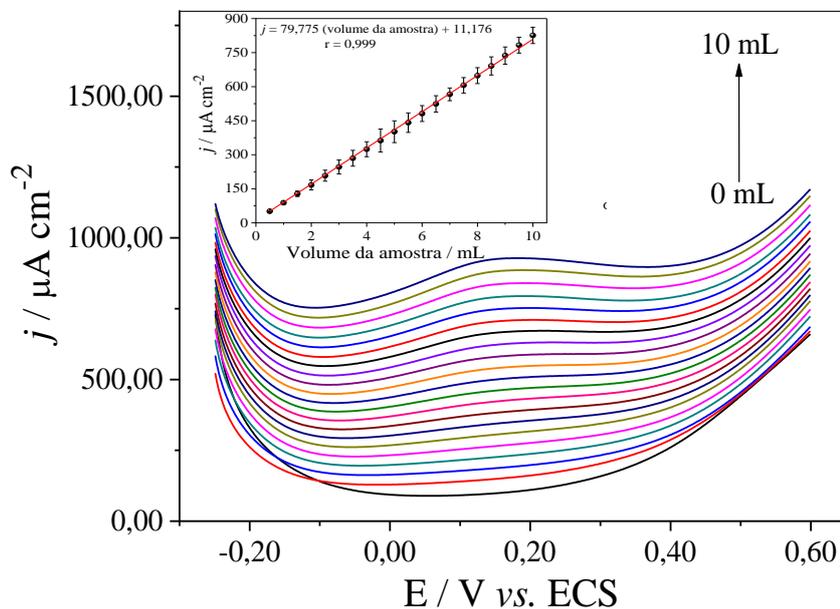
Nenhum pico referente aos íons zinco, cádmio e mercúrio foi observado, os voltamogramas permaneceram como o mesmo perfil de quando somente tem o eletrólito

suporte. Porém, quando foi adicionada a alíquota de  $19,60 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  na célula eletroquímica juntamente com cada um dos interferentes estudados, ocorre uma redução da densidade de corrente e um deslocamento do potencial de pico, referente a oxidação dos íons cobre, conforme mostra a Figura 36. Isto pode ser atribuído a mudança na composição da solução (eletrólito suporte + íons), em consequência a mudança da dupla camada elétrica. Apesar da alteração no perfil voltamétrico, o resultado evidencia que o eletrodo A25 é seletivo para íons  $\text{Cu}^{2+}$ , não sofrendo interferência dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .

#### 5.6.4 Aplicação do eletrodo A25 na determinação de íons cobre (II) em cachaça

Com o eletrodo A25, foi feita uma determinação analítica de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em uma amostra de cachaça. A Figura 37, mostra os voltamogramas obtidos para o eletrodo A25, através da técnica eletroquímica de Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica com adições de 0 a 10 mL de alíquotas de cachaça ao eletrólito suporte.

**Figura 37** - Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica para o eletrodo A25 em amostra de cachaça.



Fonte do Autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tempo de pré-concentração 180 s, tempo de equilíbrio de 60 s, potencial de redução  $-0,30 \text{ V}$ . Adições de alíquotas de cachaça variando de 0,00 a 10,00 mL. Inserção: Gráfico da intensidade de densidade de corrente de potencial anódico com ao volume da amostra de cachaça.

Há o surgimento de um pico, em torno de 0,17 V referente aos íons cobre (II) presentes na cachaça. Pode ser observado nos voltamogramas e na curva analítica inserida na Figura 37, que o aumento da densidade de corrente anódica é diretamente proporcional ao aumento do volume da amostra e o aumento da definição dos picos.

A concentração da amostra foi determinada para a densidade de corrente relacionada a alíquota de 10 mL. Este valor foi interpolado na curva analítica da FIGURA 37, e foi obtido a concentração de 2,10 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. Esta foi comparada com a determinação via Absorção atômica de chama, com um valor de 2,48 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>. Comparando as duas técnicas obteve-se um erro relativo de 0,15, considerado baixo, mostrando alta sensibilidade e a possibilidade do uso do eletrodo para determinação de Cu<sup>2+</sup> em cachaça comercial.

## 6 CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico dos eletrodos preparados com a rede polimérica condutora PDMS – AMTZ foi dependente da quantidade de CPTMS adicionados na rede polimérica de PDMS durante a primeira etapa da síntese.

O eletrodo A25 demonstrou propriedades eletroquímicas adequadas, como por exemplo, maior homogeneidade, maior caráter capacitivo, menor impedância total, além dos altos valores de densidade de correntes. O eletrodo A25 apresentou as características necessárias para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, tais como, fácil preparação, estabilidade dentro da faixa de potencial estudado, limite de detecção e quantificação adequado, como consequência desses fatores foi possível determinar a presença de íons cobre em uma amostra real de cachaça comercial.

O trabalho apresentou a aplicação de um novo modificador para eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado, com uma rota de preparação alternativa, obtida a partir de uma rede polimérica de PDMS contendo grafite. Assim, duas contribuições podem ser destacadas: a) com o uso da rede polimérica de PDMS não é necessário o uso de aglutinante na montagem do eletrodo; b) com a metodologia proposta, foi possível ancorar o AMTZ no produto da primeira etapa da síntese. Isto permite o preparo da rede com uma variedade ampla de grupos funcionais, usando a mesma metodologia da química de silanização. Por exemplo, na segunda parte da preparação, o cloro pode ser substituído por vários outros grupos funcionais ou outros ligantes químicos, permitindo obter uma rede de PDMS funcional para uma aplicação eletroquímica específica.

## REFERÊNCIAS

- AFKHAMI, A. *et al.* Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> ions in water and some foodstuff samples. **Analytica Chimica Acta.**, v. 771, p. 21–30, 10 abr. 2013.
- ALEXANDRU CIUCU, A. Chemically Modified Electrodes in Biosensing. **Journal of Biosensors & Bioelectronics.**, v. 05, n. 03, 2014.
- ALI, T. A. *et al.* Construction of Chemically Modified Electrode for the Selective Determination of Copper ( II ) Ions in Polluted Water Samples Based on new  $\beta$  -cyclodextrine and 1 , 4-bis ( 6- bromohexyloxy ) benzene Ionophores. **Int J Electrochem Sci.**, v. 9, p. 2420–2434, 2014.
- ALVES, A. **Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS)**. p. 47–85, 2016.
- ANETTE SCHRAG, PH.D., F. R. C. P.; JONATHAN M. SCHOTT, M.D., M. R. C. P. Kayser–Fleischer Rings in Wilson’s Disease. **New England Journal of Medicine.**, v. 366, n. 17, p. 1650–1650, 2012.
- AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O. **A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents. International Journal of Environmental Research and Public Health MDPI**, 19 jan. 2017.
- AZEVEDO, S. M. DE *et al.* Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia.**, v. 27, n. 3, p. 618–624, jun. 2003.
- BAIG, N.; SAJID, M.; SALEH, T. A. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry.**, v. 111, p. 47–61, 1 fev. 2019.
- BANSOD, B. K. *et al.* A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics.**, v. 94, n. March, p. 443–455, 2017.
- BARD, A; FAULKNER, L. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. **Russian Journal of Electrochemistry.**, v. 38, n. 12, p. 1505–1506, 2002.
- BAYRAKTAR, C.; CANKURTARAN, H.; SENKAL, B. F. Simultaneous voltammetric analysis of lead, copper and mercury ions by carbon paste electrode based on 1-(3-aminopropyl) imidazole modified polymer. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry.**, v. 98, n. 10, p. 889–906, 2018.
- BELLIDO-MILLA, D. *et al.* Recent advances in graphite powder-based electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry.**, v. 405, n. 11, p. 3525–3539, 28 abr. 2013.

BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. **Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: A tutorial review.**

*Analyst* Royal Society of Chemistry, , 7 dez. 2019.

CAZULA, B. B.; LAZARIN, A. M. Development of chemically modified carbon paste electrodes with transition metal complexes anchored on silica gel. **Materials Chemistry and Physics.**, v. 186, p. 470–477, jan. 2017.

CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry.**, v. 3, n. 1, p. 207–229, jun. 2010.

ÇİFTÇİ, H.; TESTERECİ, H. N.; ÖKTEM, Z. Electrochemical polymerization of 2-aminothiazole. **Polymer Bulletin.**, v. 66, n. 6, p. 747–760, 2011.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry.**

COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Direct Quantification of  $\text{Cu}^{2+}$  in Cachaca Using a Solid Paraffin-Based Carbon Paste Electrode Chemically Modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel. **International Journal of Electrochemical Science.**, v. 6, n. 9, p. 6410–6423, 2011.

COSTA, R. O. R.; VASCONCELOS, W. L.; LAINE, R. M. Synthesis and Characterization of Silesquioxane-Based Polymer Hybrids with Controlled Structure. **Materials Research.**, v. 5, n. 3, p. 247–252, 2005.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácidos húmicos: estudo e determinação de metais em meio aquoso. **Química Nova.**, v. 27, n. 6, p. 964–969, dez. 2004.

DAI, X. *et al.* Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper(II) determination. **Analytica chimica acta.**, v. 848, p. 25–31, 2014.

DANTAS, T. Estudo da influência de danificações mecânicas provocadas em latas de pêssego em calda no desenvolvimento de corrosão interna. p. 343–351, 2012.

DAS, D.; SIKDAR, P.; BAIKAGI, M. Recent developments of 2-aminothiazoles in medicinal chemistry. **European Journal of Medicinal Chemistry.**, v. 109, p. 89–98, fev. 2016.

DE MORAES, F. V. *et al.* Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAT. **Ecletica Química.**, v. 28, n. 1, p. 9–17, 2003.

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

GARBIN, R.; BOGUSZ-JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural.**, v. 35, p. 1436–1440, 2005.

GHALEBI, S. M.; ZARE-SHAHABADI, V.; PARHAM, H. A carbon paste electrode modified with poly(methylene disulfide) nanoparticles for anodic stripping voltammetric determination of silver(I). **Microchimica Acta.**, v. 186, n. 2, 2019.

GIUSTO, L. A. R.; PISSETTI, F. L. Polydimethylsiloxane amino functionalized sponge for adsorption of copper in water. **Journal of Sol-Gel Science and Technology.**, v. 99, n. 1, p. 243–251, 1 jul. 2021.

GÖKÇEÖREN, A. T.; ERBİL, C. Electrochemical impedance spectroscopy and in situ UV-vis spectroelectrochemistry studies of Poly(N-vinyl carbazole)/ Polydimethylsiloxane composite electrodes. **Surface and Interface Analysis.**, v. 43, n. 11, p. 1403–1411, 26 nov. 2011.

GUIMONT, A. *et al.* Synthesis and characterization of PDMS-grafted graphite oxide sheets. **Polymer.**, v. 54, n. 18, p. 4830–4837, ago. 2013.

GULABOSKI, R.; MIRCESKI, V. Recent achievements in square-wave voltammetry a review RECENT ACHIEVEMENTS IN SQUARE-WAVE VOLTAMMETRY (A REVIEW). **Article in Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.**, v. 33, n. 1, p. 1–12, 2014.

HANAĞASI, F.; HANAĞASI, H. A. Wilson Hastalığı. **Türk Nöroloji Dergisi.**, v. 19, n. 4, p. 122–127, 2013.

HIRSCHORN, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta.**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, 30 ago. 2010.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova.**, v. 30, n. 7, p. 1673–1676, 2007.

KANNAMBA, B.; REDDY, K. L.; APPARAO, B. V. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan. **Journal of Hazardous Materials.**, v. 175, n. 1–3, p. 939–948, mar. 2010.

KAUFFMAN, G. B. Inorganic Chemistry, 2nd Edition (Miessler, Gary L.; Tarr, Donald A.). **Journal of Chemical Education.**, v. 77, p. 165, 2000.

KO, Y. G. *et al.* Cu<sup>2+</sup> sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. **Journal of Hazardous Materials.**, v. 260, p. 489–497, set. 2013.

KOUDELKOVA, Z. *et al.* Determination of zinc, cadmium, lead, copper and silver using a carbon paste electrode and a screen printed electrode modified with chromium(III) oxide. **Sensors (Switzerland).**, v. 17, n. 8, 2017.

LACHOWICZ, J. I. *et al.* Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on SBA-15 mesoporous silica functionalized with triethylenetetramine chelating agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering.**, v. 7, n. 4, p. 103205, 2019.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. [s.l.: s.n.]. v. 29

LEI, K. F.; LEE, K.-F.; LEE, M.-Y. A flexible PDMS capacitive tactile sensor with adjustable measurement range for plantar pressure measurement. **Microsystem Technologies.**, v. 20, n. 7, p. 1351–1358, 26 set. 2013.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova.**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, dez. 2006.

MAAROF, H. I.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. D. Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical technologies. **Reviews in Chemical Engineering.**, v. 33, n. 4, p. 359–386, 2017.

MALIK, L. A. *et al.* Detection and removal of heavy metal ions: a review. **Environmental Chemistry Letters.**, n. 0123456789, 2019.

MIGLIACCIO, C. P.; LAZARUS, N. Fabrication of hierarchically structured superhydrophobic PDMS surfaces by Cu and CuO casting. **Applied Surface Science.**, v. 353, p. 269–274, 2015.

MISTRY, K. K. *et al.* A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes. **Analyst.**, v. 139, n. 10, p. 2289–2311, 2014.

NALAWADE, M. *et al.* Thiazole Containing Schiff's Bases and Their Transition Metal Complexes. v. 2, n. 7, p. 1–4, 2013.

OKTAY, B.; KAYAMAN-APOHAN, N. Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antibacterial organic–inorganic hybrid coatings. **Journal of Coatings Technology and Research.**, v. 10, n. 6, p. 785–798, 26 jun. 2013.

OLIVEIRA, P. R. *et al.* Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. **Food Chemistry.**, v. 171, p. 426–431, 2015.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Analysis**, p. 560, 2008.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. DE. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Abstract : The present work presents a simple and didactic approach regarding some Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química.**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PARK, S.-M.; YOO, J.-S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements. **Analytical Chemistry.**, v. 75, p. 455 A-461 A, 2003.

PENG, C. *et al.* Recovery of nickel and water from wastewater with electrochemical combination process. **Separation and Purification Technology.**, v. 136, p. 42–49, nov. 2014.

PEREIRA, F. C.; LIMA, F. J. S.; DA SILVA, A. O. Uma breve revisão sobre alguns aspectos do álcool combustível veicular e a análise quantitativa de espécies químicas presentes nesta matriz energética. **Revista Virtual de Química.**, v. 8, n. 5, p. 1702–1720, 2016.

PISSETTI, F. L. *et al.* n-Propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **J Colloid Interface Sci.**, v. 314, n. 1, p. 38–45, 2007.

PISSETTI, F. L. *et al.* Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.**, v. 328, n. 1–3, p. 21–27, 2008.

PISSETTI, F. L. *et al.* Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper(II) removal from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society.**, v. 26, n. 2, p. 266–272, 2015.

REN, P. G. *et al.* Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology.**, v. 22, n. 5, 4 fev. 2011.

RIBEIRO, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations. **Revista Virtual de Química.**, v. 12, n. 6, p. 1626–1641, 1 nov. 2020.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola.**, v. 34, n. 3, p. 161–162, 2012.

ROLDAN, P. S. *et al.* Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups. **Fuel.**, v. 84, n. 2–3, p. 305–309, 2005a.

ROMERO-CANO, L. A. *et al.* Electrochemical detection of copper in water using carbon paste electrodes prepared from bio-template (grapefruit peels) functionalized with carboxyl groups. **Journal of Electroanalytical Chemistry.**, v. 837, n. January, p. 22–29, 2019.

SACARA, A. M. *et al.* Glassy Carbon Electrodes Modified with Ordered Mesoporous Silica for the Electrochemical Detection of Cadmium Ions. **ACS Omega.**, v. 4, n. 1, p. 1410–1415, 2019.

SAENSAK, R. *et al.* Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes. **Procedia Engineering.**, v. 47, p. 374–377, jan. 2012.

SALEH, T. A.; ALAQAD, K. M. M.; RAHIM, A. Electrochemical sensor for the determination of ketoconazole based on gold nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal of Molecular Liquids.**, v. 256, p. 39–48, 15 abr. 2018.

SATPATI, A. K.; BARD, A. J. Preparation and Characterization of Carbon Powder Paste Ultramicroelectrodes as Tips for Scanning Electrochemical Microscopy Applications. **Analytical Chemistry.**, v. 84, n. 21, p. 9498–9504, 6 nov. 2012.

- SHAHROKHIAN, S.; ASADIAN, E. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, acetaminophen and isoniazid using thionine immobilized multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta.**, v. 55, n. 3, p. 666–672, 2010.
- SILVA, F. A. B.; PISSETTI, F. L. Adsorption of cadmium ions on thiol or sulfonic-functionalized poly(dimethylsiloxane) networks. **Journal of Colloid and Interface Science.**, v. 416, p. 95–100, 2014a.
- SILVA, R. P. D.; LUCHO, A. M. S.; PISSETTI, F. L. Electrode material containing graphite incorporated to an amino-functionalized polydimethylsiloxane network for the detection of copper. **Journal of the Brazilian Chemical Society.**, v. 29, n. 8, p. 1761–1769, 2018.
- SOULAS, D. N.; SANOPOULOU, M.; PAPADOKOSTAKI, K. G. Hydrophilic modification of silicone elastomer films: thermal, mechanical and theophylline permeability properties. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications.**, v. 33, n. 4, p. 2122–30, 1 maio 2013.
- SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova.**, v. 26, n. 1, p. 81–89, jan. 2003.
- SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova.**, v. 20, n. 2, p. 191–195, abr. 1997.
- ŠVANCARA, I. *et al.* Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry.**, v. 7, n. 4, p. 598–656, 2009.
- SVANCARA, I. *et al.* **Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes.** [s.l: s.n.].
- TAKEUCHI, R. *et al.* Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta.**, v. 71, n. 2, p. 771–777, 15 fev. 2007.
- TANG, C.; YAN, W.; ZHENG, C. Electrochemical oxidation of humic acid at the antimony- and nickel-doped tin oxide electrode. **Frontiers of Environmental Science & Engineering.**, v. 8, n. 3, p. 337–344, 2 ago. 2013.
- VARGÜN, E.; USANMAZ, A. Synthesis and surface properties of polydimethylsiloxane-based block copolymers: poly[dimethylsiloxane-block-(ethyl methacrylate)] and poly[dimethylsiloxane-block-(hydroxyethyl methacrylate)]. **Polymer International.**, v. 59, n. 12, p. 1586–1597, 10 dez. 2010.
- XIONG, C. *et al.* 2-aminothiazole functionalized polystyrene for selective removal of Au(III) in aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research.**, v. 53, n. 6, p. 2441–2448, 2014.
- YANG, C. Y.; CHEN, S. M.; PALANISAMY, S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid, tryptophan on electropolymerized aminothiazole and gold nanoparticles modified carbon nanotubes modified electrode. **International Journal of Electrochemical Science.**, v. 11, n. 4, p. 2638–2649, 2016.

YANG, G.-X.; JIANG, H. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater. **Water Research.**, v. 48, n. 2001, p. 396–405, 2014.

YILDIRIM, M.; KAYA, I. A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized by chemical oxidative polymerization. **Synthetic Metals.**, v. 162, n. 5–6, p. 436–443, 2012.

YIN, Q. F. *et al.* Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu (II) ions from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers.**, v. 72, n. 2, p. 326–333, 2008.

YU, H. *et al.* A micro PDMS flow sensor based on time-of-flight measurement for conductive liquid. **Microsystem Technologies.**, v. 19, n. 7, p. 989–994, 16 nov. 2012.

ZAMORA-LEDEZMA, C. *et al.* **Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods.** **Environmental Technology and Innovation** Elsevier B.V., 1 maio 2021a.

ZHIHUA, W. *et al.* Copper(II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer. **Electrochimica Acta.**, v. 58, p. 750–756, dez. 2011.