

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

JOSÉ ROBERTO BARION FILHO

**PREPARAÇÃO DE ELETRODO CONTENDO  
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADO COM GRUPO TIOL  
APLICADO À DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS.**

**Alfenas - MG**

**2014**

JOSÉ ROBERTO BARION FILHO

**PREPARAÇÃO DE ELETRODO CONTENDO POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADO COM GRUPO TIOL APLICADO À DETECÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE METAIS.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a conclusão do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas.  
Área de concentração: Físico-Química.  
Orientadora: Profa. Dra. Alzira Maria Serpa Lucho  
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

**Alfenas - MG**

**2014**

Barion Filho, José Roberto  
Preparação de eletrodo contendo Poli(dimetilsiloxano)  
funcionalizado com grupo tiol aplicado à detecção de metais / José  
Roberto Barion Filho. -- Alfenas, MG, 2014.  
62 f. -

Orientadora: Alzira Maria Serpa Lucho  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade  
Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.  
Bibliografia.

1. Polidimetilsiloxano. 2. Polímero. 3. Carbono. 4. Cádmio. 5.  
Cobre. I. Lucho, Alzira Maria Serpa. II. Título.

CDD: 541

JOSÉ ROBERTO BARION FILHO

**PREPARAÇÃO DE ELETRODO CONTENDO POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADO COM GRUPO TIOL APLICADO À DETECÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE METAIS.**

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

Aprovado em: 25 de Julho de 2014

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro

Instituição: UFRJ

Assinatura:



Prof. Dr. Pedro Orival Luccas

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



Profa. Dra. Alzira Maria Serpa Lucho

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo.

A minha família, meu pai José Roberto, minha mãe Cleide e minha irmã Mariana, que de todas as formas possíveis contribuíram para que esse sonho se realizasse.

A Profa. Dra. Alzira Maria Serpa Lucho e ao Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti pela orientação e paciência.

Aos amigos da Universidade Federal de Alfenas, os quais tornaram a realização desse trabalho mais divertida.

Ao Colégio Sagrado Coração de Jesus e ao Curso Pré-Vestibular Pró Federal pela experiência e aprendizado.

A todos que de alguma forma colaboraram para este trabalho.

## RESUMO

O objetivo principal do trabalho foi o de desenvolver um novo tipo de eletrodo a partir de uma rede de silicóna funcionalizada com o grupo tiol. A síntese da rede foi feita através das reações de condensação e hidrólise utilizando o Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e o alcóxissilano 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS). A caracterização do material foi realizada utilizando as técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Termogravimetria. Para a realização dos experimentos eletroquímicos, foi montado um eletrodo de trabalho do tipo pasta de carbono, contendo o material preparado e carbono grafite amorfo. Um estudo da composição do eletrodo foi feito a fim de se obter um eletrodo com características que possibilitassem a detecção de metais. O comportamento eletroquímico do material foi estudado utilizando a técnica de Voltametria Cíclica tendo como molécula sonda o ferricianeto de potássio. A Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial foi utilizada em testes de detecção utilizando soluções contendo os metais cobalto, zinco, cobre e cádmio, onde os dois últimos foram detectados. Observou-se que o cádmio pode ser detectado em concentrações mais baixas que o cobre, sugerindo que a interação do enxofre do grupo tiol é maior com o cádmio. Além disso, foram comparados os valores de detecção de cádmio obtidos por Voltametria de Pulso Diferencial e Espectroscopia de Absorção Atômica, tendo sido estes próximos.

**Palavras-chave:** poli(dimetilsiloxano). 3-mercaptopropil-trimetoxissilano. cádmio. cobre. pasta de carbono. detecção eletroquímica.

## ABSTRACT

In the present work the main objective was the development of a new type of electrode from a silicon network functionalized with the thiol group. The synthesis was made through hydrolysis and condensation reactions using Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and the alkoxy silane 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane (MPTS). To characterize the material were used Infrared Absorption Spectroscopy and Thermogravimetry. For the electrochemical experiments, a carbon paste electrode containing the prepared material was prepared. A composition study was made in order to obtain a new electrode with features that allow the detection of metals. The electrochemical behavior of the material was studied using Cyclic Voltammetry with potassium ferricyanide. Differential Pulse Voltammetry Technique was used for the detection tests with solutions containing cobalt, zinc, copper and cadmium, the last two were detected. Cadmium was detected in lower concentrations than copper, suggesting that interaction with the sulfur is higher with cadmium. Furthermore, the obtained values for cadmium detection in Differential Pulse Voltammetry were compared with Flame Atomic Absorption data, presenting near values.

**Keywords:** poly(dimethylsiloxane). 3-mercaptopropyl-trimethoxysilane. cadmium. copper. carbon paste electrode. electrochemical detection.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação da estrutura molecular de um Poli(organossiloxano) genérico, com terminação no radical -CH <sub>3</sub> , podendo este variar.....	14
Figura 2	- Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	14
Figura 3	- Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não. ....	17
Figura 5	- Anel de Kaiser-Fleisher: Sintoma da Doença de Wilson .....	18
Figura 6	- Gráficos referentes à (A) Perturbação do Sistema e (B) Resposta do Sistema na VC. ....	20
Figura 7	- Esquema referente à (A) perturbação do sistema e (B) resposta do sistema na EIE .....	22
Figura 8	- Representação da dupla camada elétrica.....	23
Figura 9	- Variação do potencial pelo tempo na Voltametria de Pulso Diferencial. ....	24
Figura 10	- Exemplo de um voltamograma obtido pela técnica de Voltametria de Pulso Diferencial. ....	24
Figura 11	- Fluxograma representando a rota de síntese do material. ....	26
Figura 12	- Esquema do Eletrodo de Trabalho.....	28
Figura 13	- Representação das reações de hidrólise e condensação do PDMS com o MPTS. ....	31
Figura 14	- Ilustração da estrutura idealizada dos materiais de PDMS funcionalizados. ....	32
Figura 15	- Fotografia do material sintetizado ainda na placa de Teflon™.....	33
Figura 16	- Fotografia do material sintetizado na forma de um filme em cima de um texto. ....	33
Figura 17	- Espectro de Absorção na Região do Infravermelho para a rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol.....	34
Figura 18	- Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol.....	35

- Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl com 100 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .....36
- Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$  (Ciclo 1 logo abaixo da seta). .....37
- Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$  (Primeiro ciclo é a voltamograma com menores correntes).....38
- Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$ , variando as velocidades de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  a  $500 \text{ mV.s}^{-1}$ .....39
- Figura 23 - Variação das correntes de pico do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$  pela velocidade de varredura no sentido anódico (esferas pretas) e catódico (esferas vermelhas).....40
- Figura 24 - Diagramas de Bode para o eletrodo CPSH em meio KCl, em potencial de circuito aberto, de  $500 \text{ kHz}$  a  $20 \text{ mHz}$ . (■) dados experimentais e (—) dados simulados. Inserção: circuito equivalente. ....41
- Figura 25 - Diagrama de Bode para o eletrodo CPSH em meio KCl, em potencial de circuito aberto, de  $500 \text{ kHz}$  a  $20 \text{ mHz}$ , na presença de KCl. ....43
- Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .....44
- Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH (vermelho) e pasta de carbono (preto) em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .....45
- Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,1 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .....46
- Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH no intervalo de  $-1,1 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ , com velocidades de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha pontilhada),  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha trastejada) e  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha sólida).....47
- Figura 30 - Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .....48

Figura 31 - Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH (vermelho) e pasta de carbono (preto) em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl + CdCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -1,2 V a -0,5 V.....	49
Figura 32 - Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl + CuCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -0,5 V a 0,5 V.....	50
Figura 33 - Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH no intervalo de -0,5 V a -0,5 V, com velocidades de varredura igual a 50 mV s <sup>-1</sup> em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl + CuCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-7</sup> mol.L <sup>-1</sup> (linha pontilhada), CuCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> (linha trastejada) e CuCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> (linha sólida).	51
Figura 34 - Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl e CdCl <sub>2</sub> , variando sua concentração de 5x10 <sup>-8</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 1,4x10 <sup>-7</sup> mol.L <sup>-1</sup> , adicionando frações de 10µL da solução 1x10 <sup>-8</sup> mol.L <sup>-1</sup> , com v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -1,2 V a -0,5 V.....	52
Figura 35 - Curva analítica da Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama...53	53
Figura 36 - Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl e CdCl <sub>2</sub> , variando sua concentração de 1x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> a 6x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> , adicionando frações de 10µL da solução 1x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> , com v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -1,2 V a -0,5 V.....	54
Figura 37 - Curva analítica da Voltametria de Pulso Diferencial.....	55
Figura 38 - Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl + CdCl <sub>2</sub> 5,5x10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -1,2 V a 0,5 V.....	55
Figura 39 - Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH na proporção 1:0,25 PDMS:MPTS (preto), do material na proporção 1:0,5 (vermelho) e o na proporção 1:1 (azul), em 0,10 mol L <sup>-1</sup> de KCl + CdCl <sub>2</sub> 1x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> , v = 50 mV s <sup>-1</sup> no intervalo de -1,2 V a -0,5 V.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações de Regressão Linear e Ajuste $R^2$ para os sentidos anódico e catódico. ....	41
Tabela 2 - Elementos do circuito equivalente para o sistema e seus respectivos valores. ....	42

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	POLI(ORGANOSILOXANOS) .....	13
1.2	POLI(DIMETILSILOXANO) .....	14
1.3	MATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM GRUPO -SH.....	16
1.4	COBRE.....	17
1.5	CÁDMIO .....	18
1.6	DETECÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICA.....	19
1.7	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	20
1.8	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA .....	21
1.9	A DUPLA CAMADA ELÉTRICA .....	22
1.10	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	25
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
3.1	SÍNTESE DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM O GRUPO TIOL....	26
3.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV) .....	27
3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	27
3.4	PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO .....	27
3.5	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	28
3.6	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA.....	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
4.1	PREPARAÇÃO DO MATERIAL .....	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	34
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO CPSH.....	36

4.4	DETECÇÃO DE METAIS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA. ....	44
4.5	DETECÇÃO DE METAIS POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL...	47
4.6	COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA E VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.....	53
4.7	DETECÇÃO DE CÁDMIO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE MPTS....	53
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a Antiguidade novos materiais são desenvolvidos pelo homem para satisfazer necessidades pessoais e proporcionar melhores condições de vida. A utilização destes proporcionou ao ser humano proteção, alimentação, vestimenta e moradia, além de criar a barreira que diferencia a raça humana dos outros animais, garantindo, além disso, sua sobrevivência e ascendência sobre outras espécies. Com o passar do tempo a sociedade evoluiu, e novos materiais e tecnologias passaram a ser necessários para o desenvolvimento da sociedade [1].

### 1.1 POLI(ORGANOSILOXANOS)

Nas últimas décadas, os materiais construídos a base de Poli(organossiloxanos), que, popularmente são conhecidos como siliconas, têm sido utilizados no desenvolvimento de materiais que podem ser aplicados em diversas áreas do cotidiano humano, desde à engenharia de materiais até na medicina. Os Poli(organossiloxanos), são polímeros inorgânicos sintéticos que possuem a fórmula mínima  $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$ , onde  $n$  varia de 1 a 3 e  $m$  é maior ou igual a 2. Tais polímeros possuem uma cadeia principal formada por ligações Si-O-Si e diferentes grupos (R) laterais orgânicos ligados pela ligação Si-C. Esses polímeros podem variar em consistência de líquidos viscosos a gel, de borracha até plásticos endurecidos. São utilizados como agentes de polimento, vedação, proteção, elastômeros de alta performance, adesivos, filmes protetores, próteses, cateteres, órgãos artificiais, lentes de contato entre outros [2]. Isso pode ser feito pelo fato de que esses materiais derivados de siliconas são compostos com elevada resistência à decomposição pelo calor, pela água e até por agentes oxidantes, são materiais inertes, incolores, inodoros, insípidos e são considerados bons isolantes elétricos. Devido a isso, as siliconas não trazem malefícios para o meio ambiente e não contaminam o solo, a água e o ar. [2,3].

A **Figura 1** ilustra a estrutura de um Poli(organossiloxano) genérico, constituído de cadeias lineares de átomos de silício e oxigênio alternados com radicais metila ligados à cadeia principal.

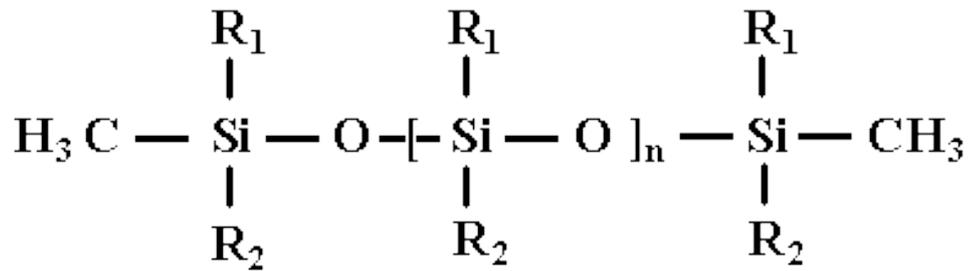


Figura 1 - Representação da estrutura molecular de um Poli(organossiloxano) genérico, com terminação no radical -CH<sub>3</sub>, podendo este variar.

Fonte: EL-NAHHAL, EL-ASHGAR (2007).

## 1.2 POLI(DIMETILSILOXANO)

Dentre os poli(organossiloxanos), um dos compostos mais estudados é o Poli(dimetilsiloxano), PDMS. Este é utilizado em diversas aplicações e está presente em diversas áreas do cotidiano humano. As principais características desse composto são: alta estabilidade térmica e oxidativa, baixa reatividade química e biológica e alta permeabilidade a gases. A **Figura 2** traz uma representação da estrutura molecular do PDMS.

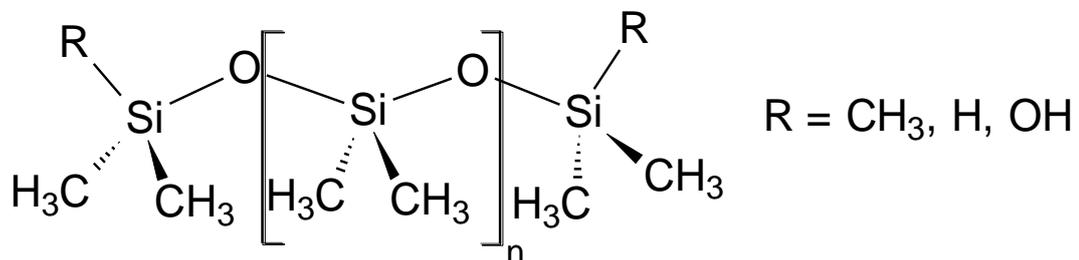


Figura 2 - Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

Fonte: Do autor.

A síntese das redes poliméricas é feita a partir de poli(organossiloxanos), através da reticulação das cadeias, obtendo um material sólido. 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 da própria água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis [4-7].

A **Figura 3** retrata, em um esquema simples, a reação de condensação, onde o PDMS reage com uma molécula funcionalizada que contém a função alcóxido, liberando ROH como subproduto.

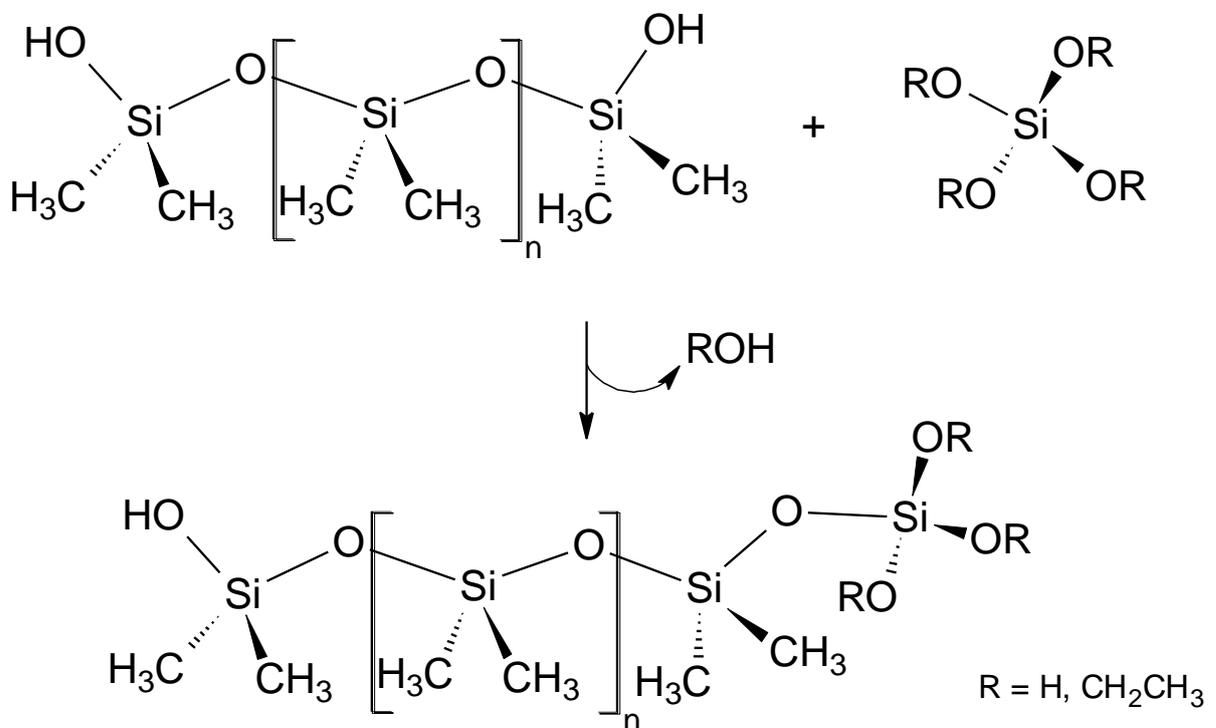


Figura 3 - Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.

Fonte: Do autor.

Uma das áreas que vem apresentando um crescimento considerável quanto ao estudo de compostos com PDMS é a Eletroquímica, em que novos sensores eletroquímicos vêm sendo desenvolvidos, como, por exemplo, em um trabalho onde um eletrodo foi recoberto com o PDMS e modificado com enzimas ativas, possibilitando a detecção de ácido acético sem a interferência do etanol [8].

Outro trabalho muito interessante consistiu no desenvolvimento de um eletrodo de trabalho contendo um polímero funcionalizado contendo PDMS, sendo utilizado na determinação de glicose em um sistema eletroquímico [9].

### 1.3 MATERIAIS FUNCIONALIZADOS COM GRUPO -SH

Os materiais funcionalizados pelo grupo  $-SH$ , ou *tiol*, tem recebido grande destaque nos últimos anos. Isso porque o grupo funcional citado permite ao material a capacidade de adsorver íons metálicos, principalmente os classificados de acordo com a Teoria de Pearson como moles. Por essa teoria, cátions pequenos, que não são facilmente polarizados, são classificados como duros e formam complexos com ânions pequenos. Por outro lado, cátions grandes são mais facilmente polarizados e são classificados como macios. O grupo funcional  $RSH$ , presente no material, pode ser classificado como uma base macia, tendo uma eficiente interação com os cátions, classificados como ácidos macios,  $Cu^{+1}$  e  $Cd^{+2}$  [10, 11]. Isso é observado e comprovado em diversos trabalhos da literatura. Por exemplo, Barczak e colaboradores funcionalizaram a organosilica SBA-15 com grupos tiol e utilizaram o material na adsorção de íons metálicos  $Cu^{+1}$ ,  $Cd^{+2}$  e  $Hg^{+2}$  [12]. Moris e colaboradores conseguiram mobilizar cátions bivalentes de cádmio em albumina humana com substâncias funcionalizadas com o grupo de tiol de baixo peso molecular. [13].

A incorporação desse grupo funcional nos materiais se dá principalmente com a utilização do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, representado normalmente pela sigla MPTS, ilustrado pela **Figura 4** [14].

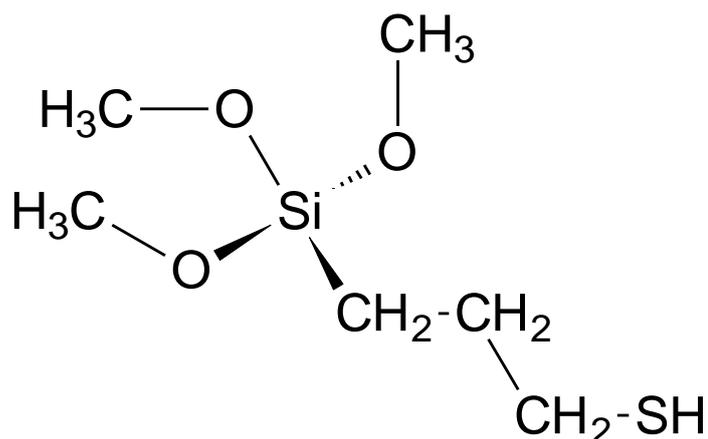


Figura 4 – Representação da estrutura molecular do reagente 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

Fonte: LAGADIC, ET AL. (2001).

Sendo assim, desenvolver materiais funcionalizados com o grupo tiol é interessante para obtenção de um sensor eletroquímico para detecção de metais pesados, tais como, cobre e cádmio.

#### 1.4 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 emprego 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, resistente à corrosão e seu custo é relativamente baixo [15].

O cobre é um metal essencial ao organismo; estima-se que na dieta sejam necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia. Por ser parte integrante de muitas enzimas importantes envolvidas em vários processos biológicos vitais, encontra-se distribuído por todo o corpo. Pequenas alterações do metal no corpo são

desprezíveis e não levam a maiores complicações; grandes concentrações, porém, podem resultar em doenças. A exposição a altas concentrações de cobre por um curto período de tempo (toxicidade aguda) pode 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, devido a uma redução da capacidade de excreção por meio das vias biliares. Isso resulta na destruição do fígado e do tecido nervoso, além da precipitação do metal nas córneas formando um anel escuro ao redor delas nos olhos, mais conhecidos como Anel de Kaiser-Fleischer [16,17], ilustrado pela **Figura 5**.

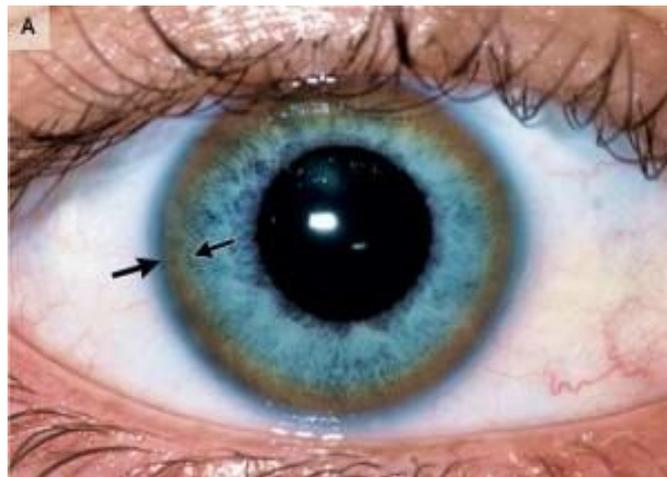


Figura 5 – Anel de Kaiser-Fleischer: Sintoma da Doença de Wilson.

Fonte: SCHRAG, SCHOTT (2012).

## 1.5 CÁDMIO

O cádmio é considerado um dos metais mais tóxicos e nocivos à saúde humana, prejudicando também a atividade biológica do solo e até o metabolismo das plantas [19]. O cádmio é um metal com cor característica, branco-acinzentado, relativamente raro na natureza. Geralmente se encontra associado a minérios de chumbo, cobre e sulfeto de zinco e é empregado na construção de baterias, ligas

metálicas e até em pigmentos. A ingestão de cádmio pelo ser humano, geralmente ocorre pelo consumo de comida contaminada e pela inalação de vapores tóxicos industriais.

A principal forma de contaminação de cádmio é via respiratória. Exposições prolongadas deste metal podem levar a gravíssimos problemas respiratórios, como pneumonias agudas e edemas pulmonares. Entretanto, os órgãos mais sensíveis à sua exposição são os rins. Estudos comprovam que a ingestão do cádmio gera insuficiência renal, aumentando a excreção de proteínas de baixo peso molecular na urina, distúrbios no metabolismo de cálcio e formação de pedras nos rins [20-22].

## 1.6 DETECÇÃO DE METAIS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Diversos métodos foram desenvolvidos com a finalidade de detectar e quantificar os metais, sejam eles em amostras padronizadas ou amostras reais [23]. Entre as técnicas mais utilizadas encontram-se a Espectroscopia de Absorção Atômica e a Espectroscopia de Emissão Atômica. Outras técnicas também são utilizadas, como a Fluorescência de Raios-X, mas com menos frequência que as duas primeiras. A vantagem dessas técnicas é que elas possibilitam uma determinação precisa dos metais em concentrações extremamente baixas. Por outro lado, essas análises não são muito viáveis para a análise de campo, requerem uma estrutura laboratorial bem construída e demandam certo tempo para serem realizadas [24-27]. Sendo assim, novos métodos de detecção mais baratos, rápidos e eficientes vêm sendo desenvolvidos, como é o caso da detecção de metais via Eletroquímica.

Uma das linhas de pesquisa de maior interesse, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico é o estudo e o desenvolvimento de novos eletrodos de trabalho. O grande desafio é preparar eletrodos que tenham características físico-químicas bem estabelecidas e únicas em relação às já existentes. Esses eletrodos podem, a princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções, sendo que um dos principais interesses tem sido na área de eletrocatalise, onde é possível determinar qualitativa e quantitativamente espécies eletroativas de interesse em

presença de interferentes. Outra explicação para o interesse pelos novos eletrodos de trabalho com características pré-estabelecidas se deve à crescente necessidade de testes analíticos simples, rápidos e baratos para determinação de importantes compostos químicos e biológicos em concentrações muito baixas. O desenvolvimento de eletrodos de trabalho visando à detecção de metais constitui um grande número de trabalhos publicados recentemente. É possível encontrar na literatura eletrodos convencionais ou modificados utilizados na detecção de mercúrio, cobre, zinco, cobalto, cádmio, chumbo, entre outros, com eficiência, praticidade e baixo custo, o que os torna dispositivos com potencial utilização em diversas áreas [28,29].

### 1.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: VOLTAMETRIA CÍCLICA

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) consiste em gerar uma perturbação do sistema aplicando potencial no sentido anódico e catódico e ler a resposta em corrente. O potencial aplicado varia continuamente com o tempo, o que pode conduzir à ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução e eventualmente à adsorção de espécies a superfície do eletrodo, de acordo com o potencial [30]. A **Figura 6** representa a perturbação do sistema e a resposta obtida.

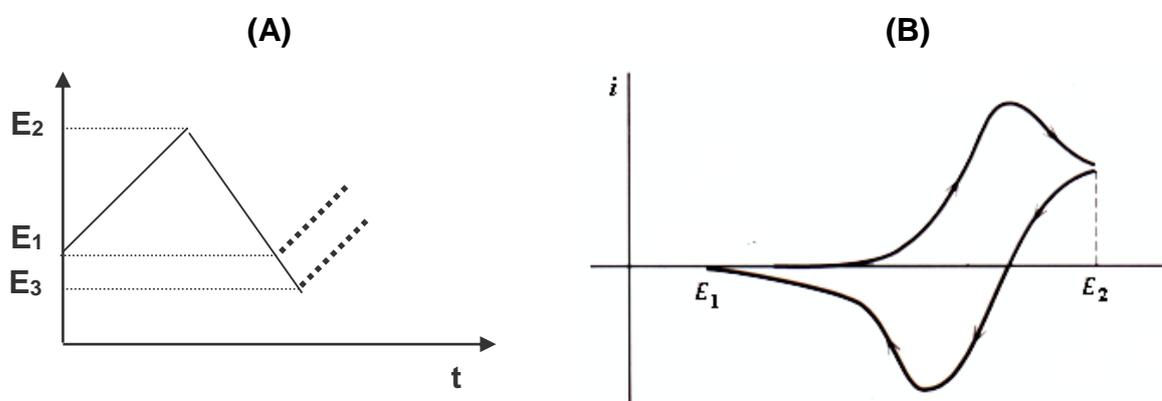


Figura 6 - Gráficos referentes à (A) Perturbação do Sistema e (B) Resposta do Sistema na VC.

Fonte: BRETT(1996)

Analisando a imagem, observa-se que a **Figura 6 A** mostra a forma em que o potencial é aplicado, enquanto que a **Figura 6 B** mostra que na Voltametria Cíclica a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos. Pode-se variar a velocidade de varredura com a finalidade de determinar a cinética da reação química envolvida no sistema. No caso ideal, os picos de redução e oxidação têm magnitude semelhante e são separados por um pequeno incremento de potencial, o qual é geralmente de  $(59 \text{ mV})/n$  a  $25^\circ\text{C}$ , onde  $n$  é o número de elétrons transferidos durante a reação no eletrodo. Esta situação é denominada como *comportamento reversível*, o que significa que a transferência de elétron no eletrodo é rápida o suficiente para o equilíbrio seja sempre mantido durante toda a varredura de potencial. Neste caso, a corrente é geralmente limitada pela difusão da espécie eletroativa para o eletrodo [10,31].

Processos no eletrodo com cinética lenta resultam numa grande separação dos picos de redução e oxidação. Esta separação ocorre porque é necessário uma sobretensão para superar as barreiras à transferência de elétrons em ambas as direções. Além disso, o pico devido a uma redução ou oxidação na parte inicial do processo cíclico não apresenta o seu pico correspondente na direção reversa. Esta ausência ocorre porque as espécies que são inicialmente geradas sofrem uma reação química adicional durante o ciclo, formando espécies que têm um potencial de redução diferente ou não são eletroativas dentro da faixa de potencial que está sendo estudado. Estas situações são denominadas comportamento irreversível [30].

## 1.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo e as características condutoras ou não do sistema, sendo possível muitas vezes caracterizar os processos de transferências de carga, difusionais e de acúmulo de

carga. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência  $\omega$ , gerando assim uma corrente provocada por um potencial  $E \sin(\omega t)$ . A **Figura 7** apresenta um esquema da resposta obtida de acordo com a perturbação do sistema na EIE.

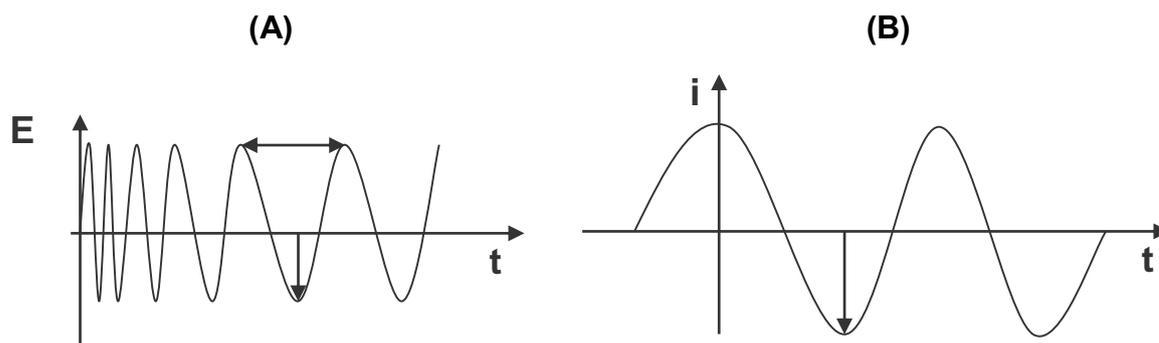


Figura 7 - Esquema referente à (A) perturbação do sistema e (B) resposta do sistema na EIE.

Fonte: BRETT (1996)

Como mostrado na **Figura 7**, surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase. A impedância é o fator de proporcionalidade entre o potencial e a corrente ( $Z = E(t) / i(t)$ ). Já o ângulo de fase é a defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado e a corrente ( $i(t) = i \sin(\omega t + f)$ , onde f é o ângulo de fase) pode estar em fase, atrasada ou adiantada em relação ao potencial aplicado.

## 1.9 A DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A formação da dupla camada elétrica em um sistema ocorre devido ao rearranjo de cargas na interface eletrodo/solução [30]. Este fato pode ser explicado em virtude das características hidrofóbicas das cadeias de PDMS [30]. Isto significa que o comportamento eletroquímico do eletrodo CPSH obtido por voltametria cíclica não evidencia nenhum processo de transferência de elétron [32].

Quando a superfície do eletrodo utilizado se encontra carregada (seja com cargas positivas ou negativas), a camada de solução em contato com a mesma imediatamente sofre alterações. Helmholtz postulou que essa distribuição de cargas pela totalidade do eletrodo produz uma orientação das moléculas do solvente de forma a criar uma “contra camada elétrica”, onde a carga total e a densidade de carga se tornam iguais aos do eletrodo de trabalho, mas com sinais opostos, de forma a manter a neutralidade elétrica do sistema. Essa interface formada por duas camadas de cargas opostas é denominada de Dupla Camada Elétrica. A **Figura 8** ilustra um modelo mais atual da formação da dupla camada elétrica [32-36].

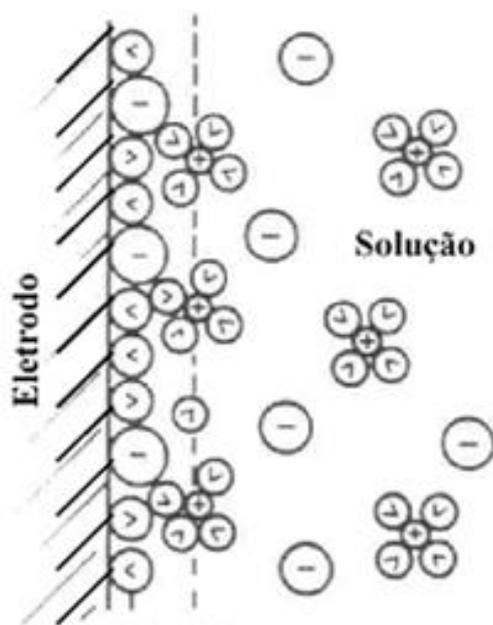


Figura 8 - Representação da dupla camada elétrica.

Fonte: BOCKRIS, REDDY (1977)

### 1.10 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS: VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

A **Figura 9** ilustra como o potencial é aplicado na Voltametria de Pulso Diferencial e a **Figura 10** como o voltamograma é formado. A técnica consiste na aplicação de pulsos de igual amplitude sobre uma rampa linear de potencial, onde a corrente é medida antes do pulso ser aplicado ( $S_1$ ) e no final do pulso ( $S_2$ ). Estas

correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica e, então, um gráfico é gerado contendo estas correntes contra o potencial da rampa linear, gerando então o voltamograma de pulso diferencial, que se apresenta sob a forma de uma curva gaussiana. Esta técnica é mais sensível que a voltametria cíclica, isto porque ela possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido (pois a corrente capacitiva não depende da concentração da espécie em estudo) [31,39].

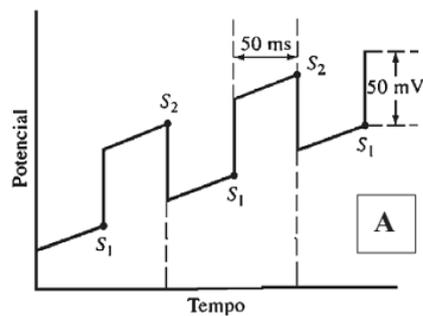


Figura 9 – Variação do potencial pelo tempo na Voltametria de Pulso Diferencial.

Fonte: SKOOG (2006)

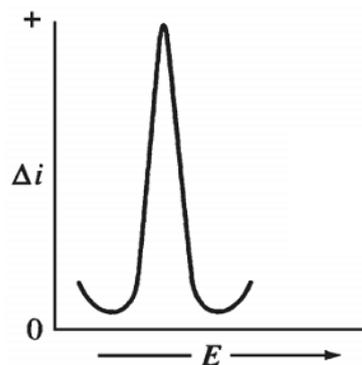


Figura 10 – Exemplo de um voltamograma obtido pela técnica de Voltametria de Pulso Diferencial.

Fonte: SKOOG (2006)

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho realizado foram divididos em: *Objetivo Geral* e *Objetivos Específicos*.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver um novo tipo de eletrodo contendo uma rede de poli(dimetilssiloxano) funcionalizada com o grupo tiol, a fim de se obter as propriedades necessárias para o sensoriamento eletroquímico de metais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar a rede de PDMS, utilizando o 3-mercaptopropil-trimetoxissilano (MPTS) para a imobilização dos grupos tióis.
- b) Caracterizar o material através da técnica de Espectroscopia de Absorção de Infravermelho e Análise Térmica.
- c) Estudar o comportamento eletroquímico do material utilizando uma molécula cujos processos de oxirredução são bem estabelecidos (moléculas-sonda).
- d) Estudar a atividade eletrocatalítica do material para os processos de oxidação de íons metálicos, visando à construção de um novo sensor eletroquímico.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente a rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol foi sintetizada e caracterizada e os testes de detecção de metais foram feitos posteriormente.

#### 3.1 SÍNTESE DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM O GRUPO TIOL

A rede de PDMS modificada com o grupo funcional tiol foi preparada a partir do PDMS contendo silanóis terminais ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) e do MPTS que contém o grupo tiol. Como solvente foi utilizado tetrahydrofurano (THF). Foram misturados 4,0 g de PDMS, 4,0 ml de THF, 1,0 g MPTS e 0,12 g de Dibutilacetato de Estanho, utilizado como catalisador da reação. Esta mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. A solução viscosa resultante foi acondicionada em placas de Petri Teflon™ e levada diretamente à estufa a 100 °C por cerca de 36 horas. O Fluxograma mostrado na **Figura 11** retrata a rota sintética.

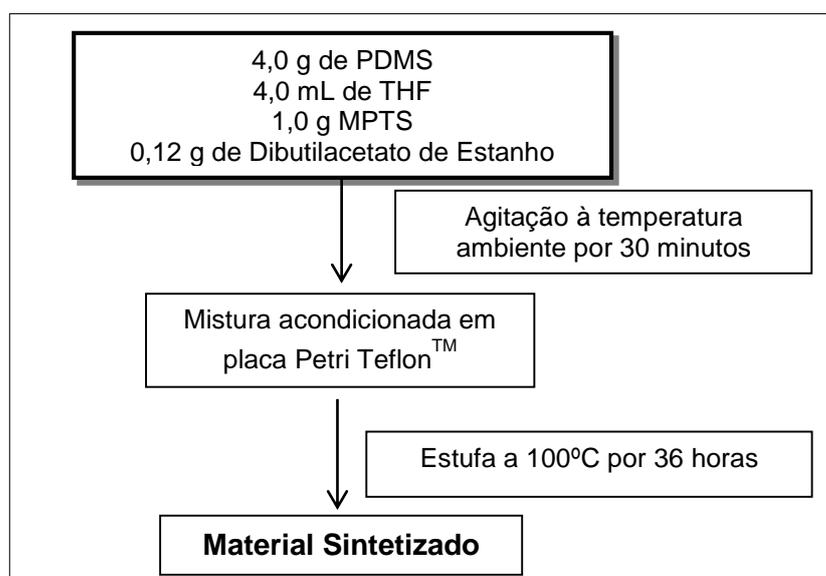


Figura 11 – Fluxograma representando a rota de síntese do material.

Fonte: Do autor

### 3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O materiais obtido foi analisado em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige, usando pastilhas de KBr contendo entre 0,5 e 1% em massa do material estudado, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 20 varreduras e em uma faixa de varredura de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

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

### 3.4 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

A preparação do eletrodo de trabalho foi feita pela mistura mecânica de grafite amorfo (99,99% Sigma-Aldrich) e do material sintetizado. Sendo que a mistura de grafite ao material sintetizado deve-se a necessidade de melhorar as características de intumescimento e baixa condutividade. Alguns testes foram feitos a fim de se verificar a melhor proporção massa/massa das duas substâncias.

A proporção 1:1 massa/massa foi a que acarretou melhor consistência da mistura e melhor resposta eletroquímica frente a todos analitos estudados. Quando a quantidade de grafite é maior que a da rede de PDMS é necessário utilizar agentes aglutinantes para poder fixar o material na superfície do eletrodo, o que faz com que suas propriedades eletroquímicas sejam alteradas. Por outro lado, quando a quantidade da rede é maior que a de grafite, o material, por apresentar características resistivas, torna o próprio eletrodo resistivo.

Em seguida,  $30,0\text{ mg}$  desta mistura foram acondicionadas em uma cavidade de um tubo de vidro com profundidade de  $0,10\text{ cm}$ , que possui

internamente um disco de platina de 5 mm de diâmetro em contato elétrico com um fio de cobre, como ilustrado pela **Figura 12**. O eletrodo construído foi nomeado como *CPSH*.

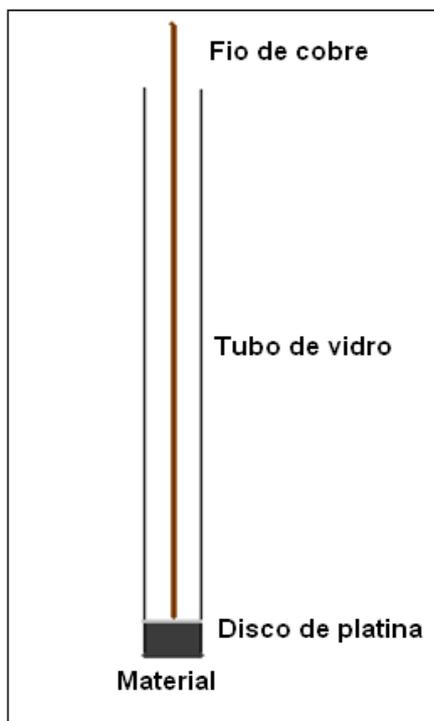


Figura 12 – Esquema do Eletrodo de Trabalho.

Fonte: Do autor.

### 3.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial foram feitas utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 128N (Eco Chemie). O processamento e gerenciamento dos dados obtidos foram feitos utilizando um computador contendo o software GPES. Para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302N (Eco Chemie). O processamento e gerenciamento dos dados obtidos foram feitos utilizando um computador contendo o software FRA. As medidas de Espectroscopia de

Impedância Eletroquímica foram realizados no intervalo de frequência de 100 kHz a 20 mHz, com aplicação de 10 mV de amplitude de voltagem senoidal.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas foi uma célula convencional de três eletrodos. Os estudos foram realizados utilizando o eletrodo *CPSH* como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Para o estudo do comportamento eletroquímico dos materiais foram empregadas as técnicas de Voltametria Cíclica utilizando  $K_3Fe(CN)_6$  como molécula sonda e uma solução aquosa de KCl  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

Para os testes de Voltametria de Pulso Diferencial, os parâmetros instrumentais seguintes foram utilizados: Amplitude Modular de 0,1V, Faixa de Potencial entre -1,2V e 0,5V e tempo de equilíbrio 10 segundos.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA

Os testes de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama foram realizados em um espectrômetro modelo AA-7000 da Shimadzu. O gás utilizado na queima foi acetileno.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento e estudo do material sintetizado são apresentados desde a sua preparação até os testes de detecção de metais utilizando o eletrodo desenvolvido.

### 4.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

A formação da rede polimérica ocorre pela reação de condensação entre uma cadeia linear de PDMS contendo grupos terminais reativos ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) e o alcoxisilano. Devido ao fato do produto final conter uma mistura de grupos com diferentes polaridades, em alguns estudos da proporção utilizada entre os dois reagentes houve segregação de fases, o que não era desejado nesse trabalho. Após um estudo para determinar a melhor proporção entre os dois reagentes para a confecção do material, a preparação das redes foi realizada pela mistura reacional PDMS/SH/THF na proporção de 1:0,25:1, massa/massa/volume. A utilização dessa proporção possibilitou a criação de um material que, quando misturado ao grafite amorfo para a construção do eletrodo, dispensou o uso de agentes aglutinantes (como o nujol), pois a mistura ficou estável no eletrodo e não se despreendeu do mesmo durante as medidas eletroquímicas.

O catalisador utilizado para a reação foi o Dibutildiacetato de estanho (3% em massa em relação à quantidade de PDMS). Como a preparação dos materiais ocorreu em presença da umidade do ar, os grupos alcoxisilanos dos reagentes se hidrolisaram, gerando silanóis ( $\text{Si-OH}$ ). Estes, por sua vez, se condensaram com outros silanóis (do PDMS ou de outra molécula do reticulante), ou mesmo com outros grupos alcoxisilanos que ainda não sofreram hidrólise. Uma representação de reações de condensação/hidrólise para o material é ilustrada na **Figura 13**.

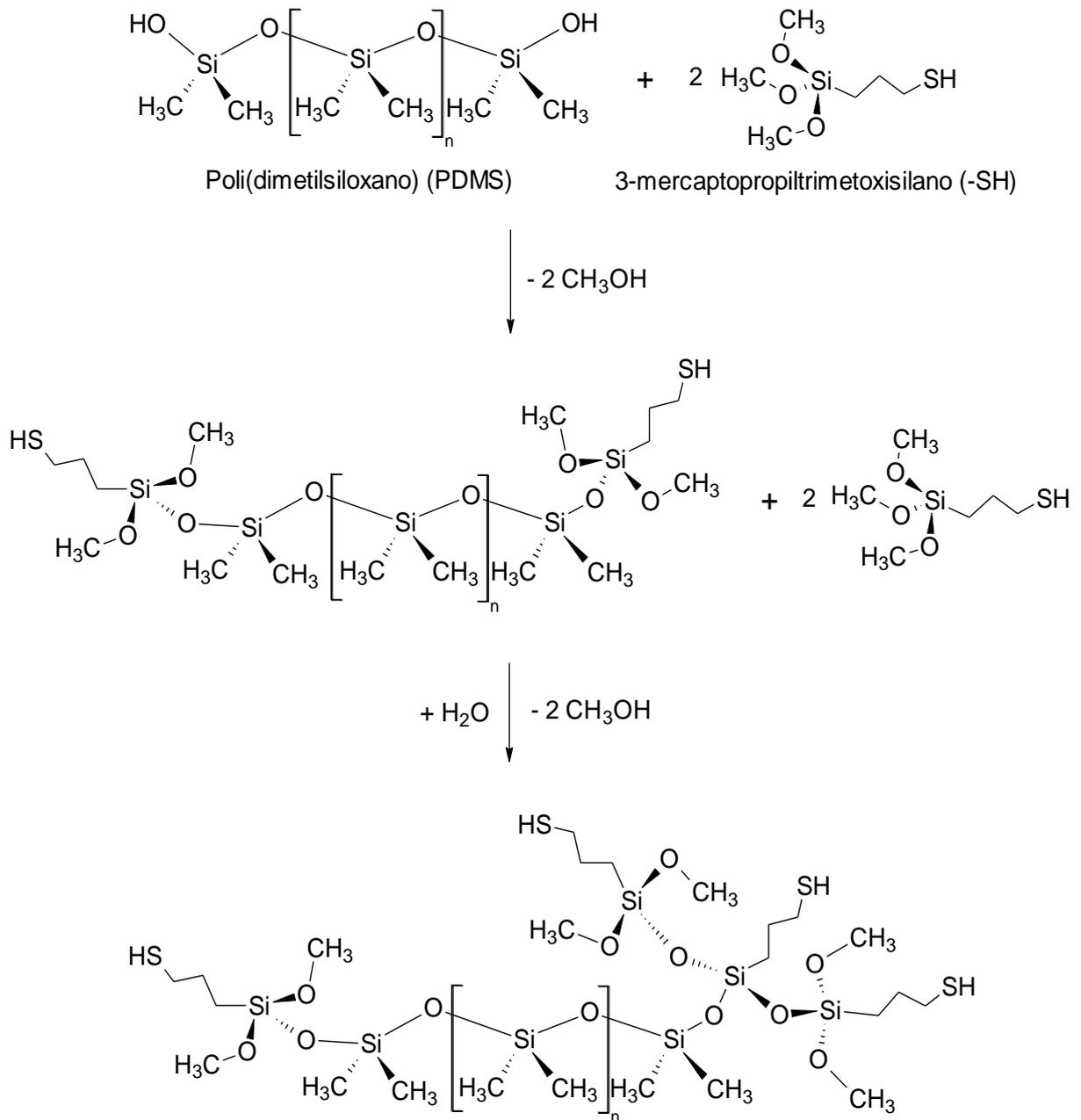


Figura 13 - Representação das reações de hidrólise e condensação do PDMS com o MPTS.

Fonte: Do autor.

O material desenvolvido pode ser descrito pelo arranjo de cadeias lineares de PDMS ligadas por nós (“clusters”) de silsesquioxanos [6,7]. Uma ilustração da estrutura idealizada da rede é apresentada na **Figura 14**.

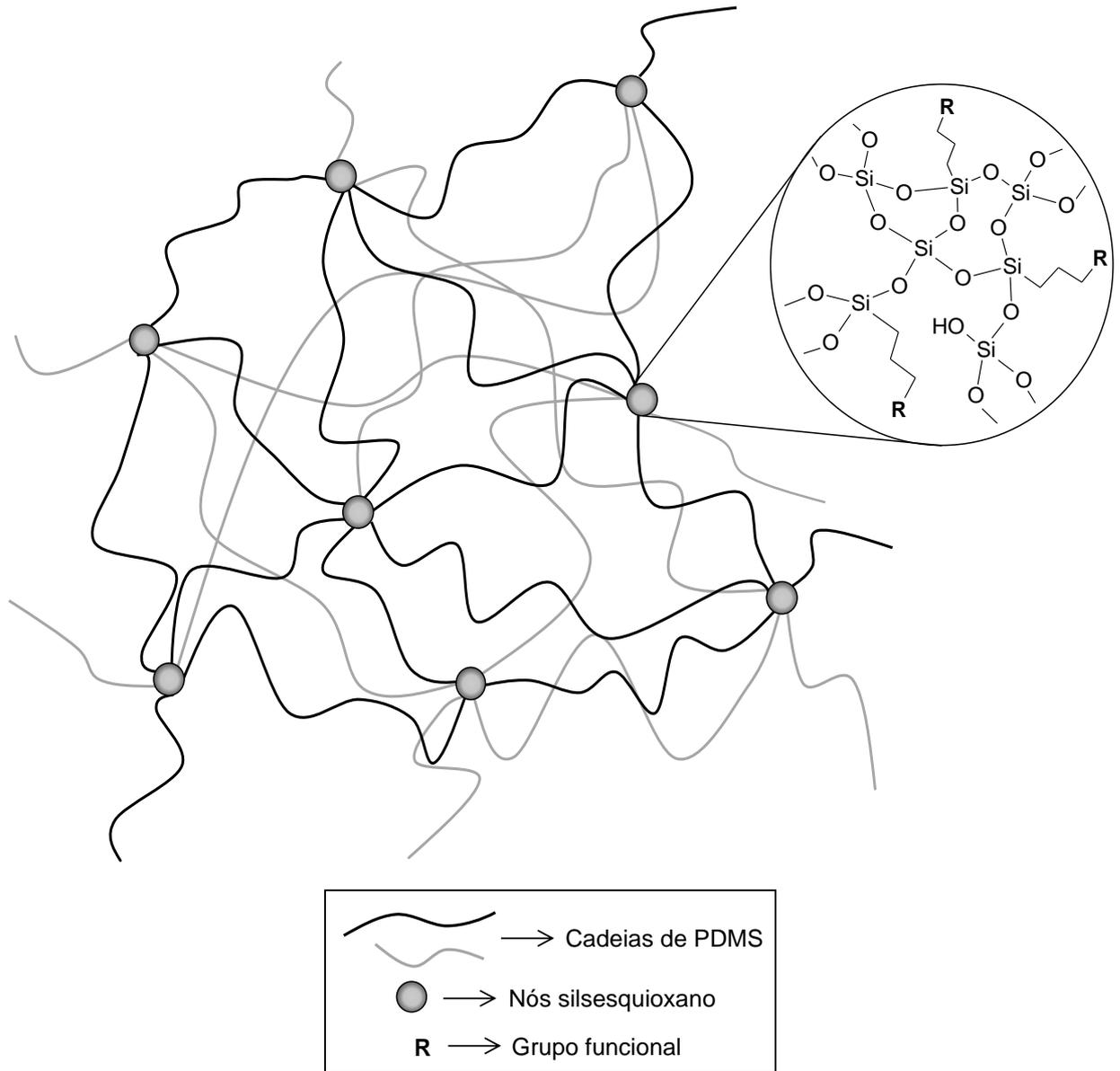


Figura 14 - Ilustração da estrutura idealizada dos materiais de PDMS funcionalizados.

Fonte: Do autor.

Para ilustrar as características do material sintetizado, na **Figura 15** é mostrada a fotografia do material obtido na placa de Teflon™. Já a **Figura 16** ilustra o alto grau de transparência do material (na forma de um filme antes de ser pulverizado para se construir o eletrodo de trabalho). Essa transparência indica que ocorreu, durante a síntese, uma alta homogeneidade de dispersão do silano (com grupo -SH) no material.



Figura 15 – Fotografia do material sintetizado ainda na placa de Teflon™.

Fonte: Do autor.



Figura 16 – Fotografia do material sintetizado na forma de um filme em cima de um texto.

Fonte: Do autor.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O Espectro de Absorção na Região do Infravermelho para o material é mostrado na **Figura 17**.

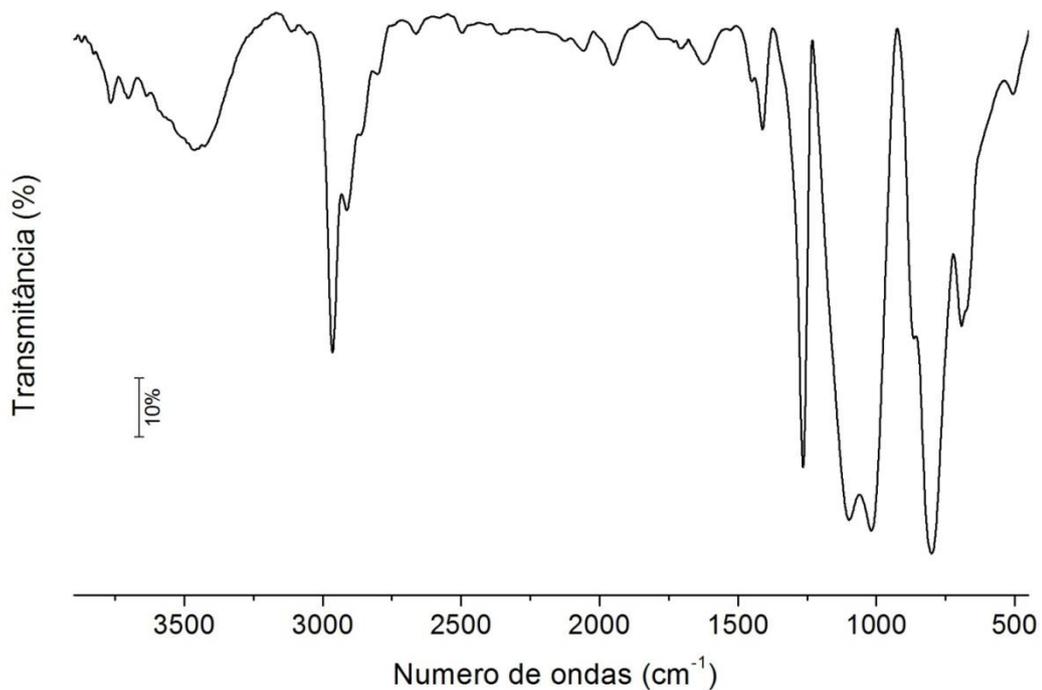


Figura 17 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho para a rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol.

Fonte: Do autor.

A rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol apresentou no Espectro de Absorção na Região do Infravermelho uma banda de absorção em 2968  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Já a banda observada em 2913  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) de C-H do mesmo grupo. As absorções em 1412  $\text{cm}^{-1}$  e 1270  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às deformações assimétrico ( $\delta_a$ ) e simétricas ( $\delta_s$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente. Na região entre 1020-1100  $\text{cm}^{-1}$  observam-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característicos de cadeias

lineares de polisiloxanos. Outras bandas em  $869\text{ cm}^{-1}$  e  $801\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação angular tipo balanço ( $\rho$ ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C, respectivamente [7, 35, 36]. A banda em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao grupo Si-OH.

A banda que referente à ligação S-H deveria aparecer entre  $2560$  a  $2650\text{ cm}^{-1}$ , mas não é observada. De acordo com a literatura, isso ocorre provavelmente por esta banda apresentar um sinal de baixa intensidade e/ou por haver uma baixa concentração relativa do grupo no material [37].

As curvas termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para os material são apresentadas na **Figura 18**.

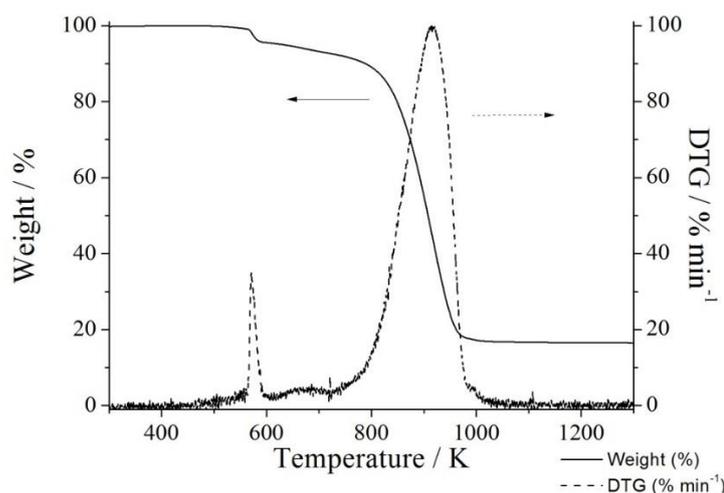


Figura 18 – Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para a rede de PDMS funcionalizada com o grupo tiol.

Fonte: Do autor.

As curvas TG e DTG demonstram que o material apresenta estabilidade térmica até  $570\text{ K}$ . Em sequência ocorre uma perda de massa de  $4,5\%$ , até  $602\text{ K}$ , provavelmente relacionada à degradação do grupo  $-\text{CH}_2\text{-SH}$  [38]. A seguir ocorrem processos simultâneos de degradação das redes poliméricas, com perda de massa total de  $78,5\%$  até  $1000\text{ K}$ , gerando ao final um resíduo de  $17\%$ , que indica um alto grau de reticulação.

Com a TG e DTG foi possível complementar os testes de IV e inferir que o grupo  $-\text{CH}_2\text{-SH}$  está presente na rede de PDMS

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO CPSH.

A caracterização do eletrodo de trabalho CPSH foi feita inicialmente utilizando a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica. Esta técnica foi utilizada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho e das espécies eletroativas de interesse. A **Figura 19** apresenta os 100 voltamogramas cíclicos consecutivos do eletrodo em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, com velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e no intervalo de potencial  $-0,5 \text{ V}$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS). A **Figura 20** mostra os voltamogramas obtidos em potenciais mais catódicos. Estas medidas foram realizadas, pois alguns metais apresentam potenciais de redução mais negativos, como o zinco e o cádmio. Sendo que estes valores são dependentes da interação dos metais com a superfície do eletrodo, ou seja a natureza química do eletrodo é um fator importantíssimo.

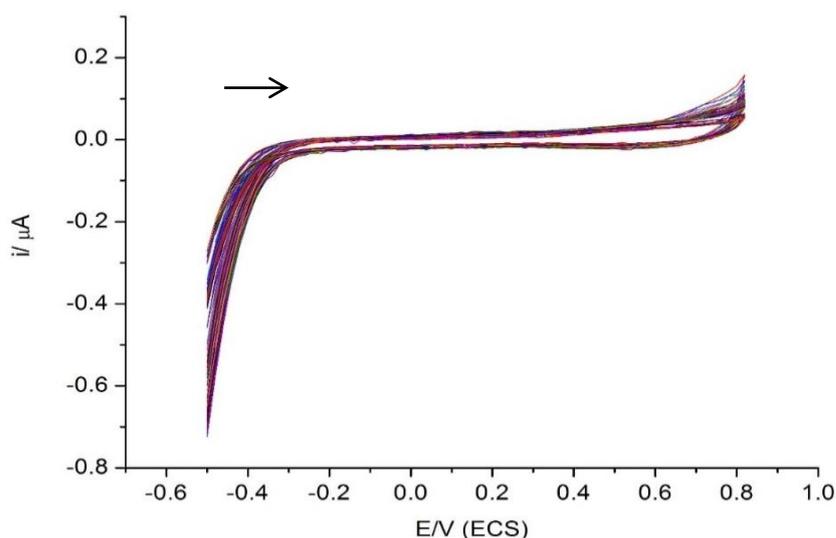


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl com 100 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

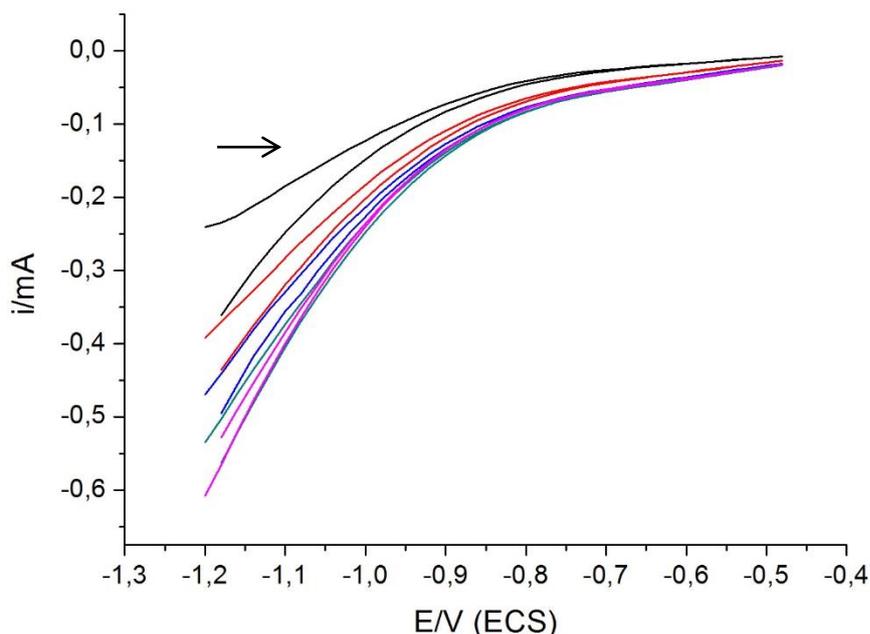


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$  (Ciclo 1 logo abaixo da seta).

Fonte: Do autor.

Nos voltamogramas obtidos para o eletrodo CPSH é possível verificar que o material apresenta boa estabilidade eletroquímica em um amplo intervalo de potencial, pois se observou que após várias ciclagens consecutivas não houve alteração no comportamento eletroquímico. O que se observa nos limites de potenciais anódicos e catódicos é o processo de decomposição da água.

Além disso, o eletrodo CPSH apresenta correntes capacitivas baixas, indicando que a dupla camada elétrica é estreita. Essa característica do material possibilita a sua aplicação na investigação do comportamento voltamétrico de espécies eletroativas em uma ampla faixa de potencial, sendo que as correntes anódicas na ausência das espécies a serem estudadas podem ser subtraídas [30].

Para verificar as características eletroquímicas do eletrodo realizou-se medidas com o ferricianeto de potássio,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , como molécula sonda, pois este composto é o mais utilizado, tendo em vista que o mecanismo de oxirredução está estabelecido na literatura, envolvendo, neste caso, a transferência de apenas um elétron. O processo redox de uma espécie eletroativa, como o par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,

é uma ferramenta conveniente para monitorar a barreira cinética da interface eletrodo/solução [40]. A **Figura 21** apresenta os voltamogramas quando se adiciona à mesma solução anterior a molécula sonda de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , a uma concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e no intervalo de potencial entre  $-0,50 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .

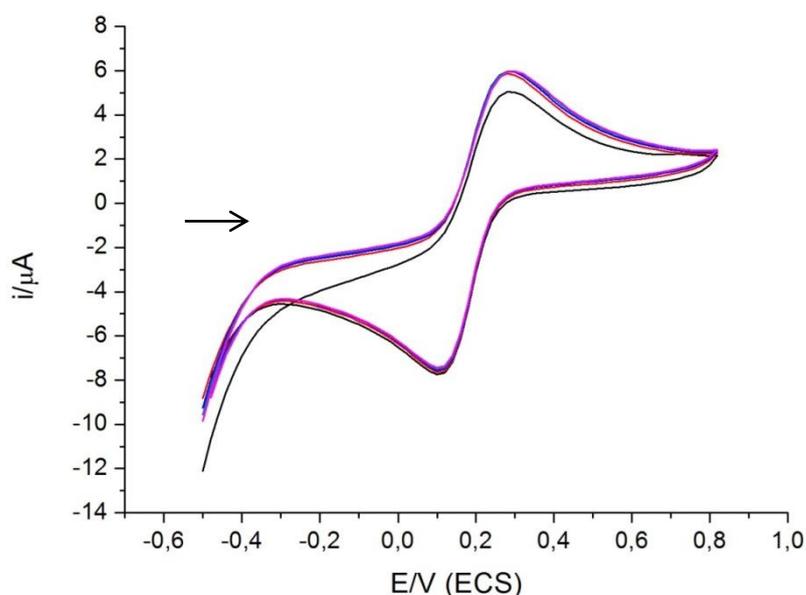


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $KCl + K_3[Fe(CN)_6]$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$  (Primeiro ciclo é a voltamograma com menores correntes).

Fonte: Do autor.

Nos voltamogramas obtidos em presença de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , observa-se o processo de oxirredução característico da espécie eletroativa, onde o pico de oxidação é observado em  $0,299 \text{ V}$  e o de redução em  $0,099 \text{ V}$ . A reação redox envolvida no sistema pode ser representada da seguinte forma:



A variação do potencial de pico anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) é feita subtraindo-se o valor do potencial de pico anódico pelo catódico. Observa-se que

para o sistema esse valor foi de 200 mV. Já a razão entre as correntes anódicas e catódicas foi de 0,768. Isso mostra que o material possui um comportamento quase-reversível [30,34]. Este resultado mostra que o material apresenta uma maior barreira energética que dificulta a transferência de elétron do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  para a eletrodo.

Com intuito de verificar se a barreira cinética é o fator predominante durante o processo realizou-se medida voltamétrica em diferentes velocidades de varredura de potencial, **Figura 22**.

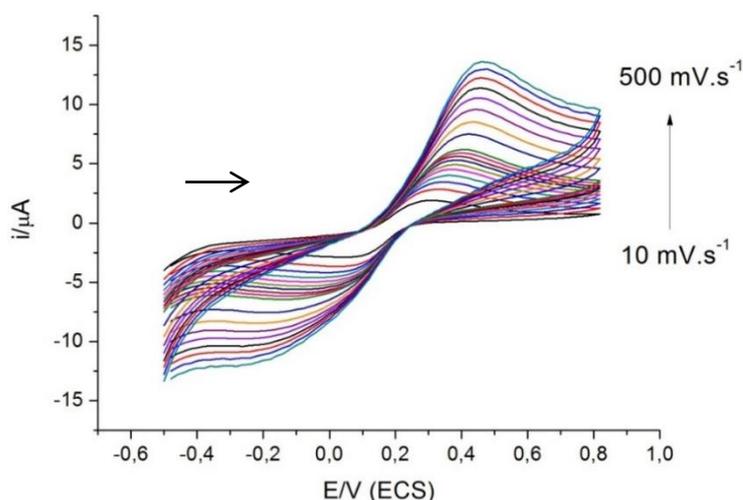


Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl + K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 1x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> no intervalo de -0,5 V a -0,8 V, variando as velocidades de varredura de 10mV.s<sup>-1</sup> a 500mV.s<sup>-1</sup>.

Fonte: Do autor.

Na **Figura 22** é possível observar que o aumento da velocidade de varredura de potencial promove um aumento da intensidade das correntes de pico relacionadas com os processos de oxirredução dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Na literatura isso é explicado de acordo com a equação de Randles-Sevcik para sistemas reversíveis à 25°C, onde a corrente de pico é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial [38]:

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

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  $\text{cm}^2$ ,  $C_0$  equivale à concentração em  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ,  $D$  refere-se ao coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  e  $v$  é a velocidade de varredura de potencial em  $\text{V s}^{-1}$ .

Como a corrente de pico é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, na **Figura 23** é apresentado um gráfico comparando-as no sentido das varreduras anódica e catódica.

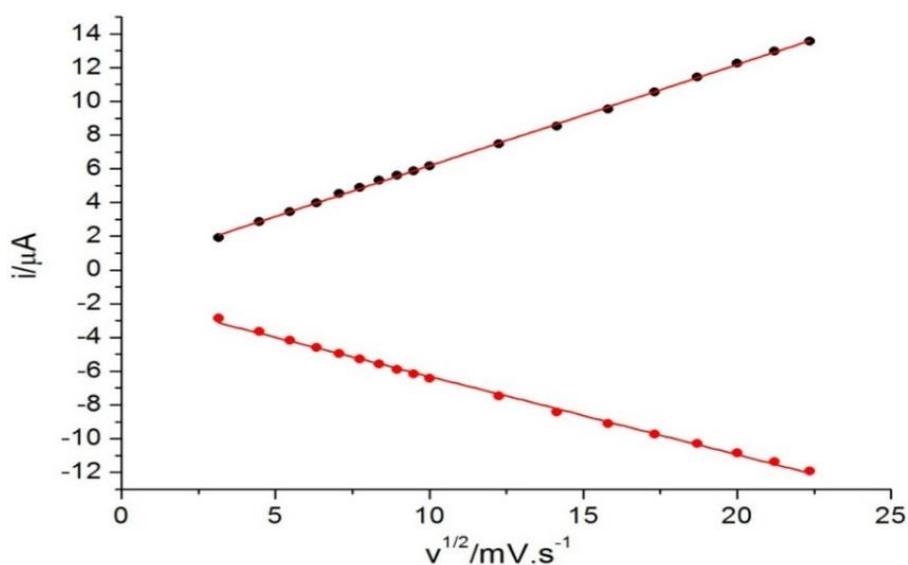


Figura 23 – Variação das correntes de pico do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $-0,8 \text{ V}$  pela velocidade de varredura no sentido anódico (esferas pretas) e catódico (esferas vermelhas).

Fonte: Do autor.

Com o resultado apresentado na **Figura 23** é possível observar que as correntes de pico são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade, como afirma a equação de Randles-Sevcik. As equações de regressão linear e o valor do ajuste  $r^2$  são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Equações de Regressão Linear e Ajuste  $R^2$  para os sentidos anódico e catódico.

Sentido da Voltametria	Equações de Regressão Linear	Ajuste $R^2$
Anódico	$I_{pa} = 0,17381 (\pm 0,04400) + 0,60079 (\pm 0,00333) v^{1/2}$	0,99948
Catódico	$I_{pc} = -1,66923 (\pm 0,06514) - 0,46412 (\pm 0,00492) v^{1/2}$	0,99809

De acordo com esses resultados, observa-se que, tanto para o sentido anódico, quanto para o sentido catódico, há uma relação linear da variação da corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de potencial. Isso, evidencia que o processo de oxirredução dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  é influenciado por uma parcela cinética de transferência de carga e também pela difusão das espécies eletroativas na interface eletrodo/solução [34].

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas com o objetivo de verificar o comportamento eletroquímico do material com relação às propriedades condutoras do eletrodo e atribuir um circuito equivalente ao sistema, para um melhor entendimento das propriedades eletroquímicas do eletrodo preparado. A **Figura 24** apresenta os resultados de impedância eletroquímica para o sistema, dados experimentais, simulados e o circuito equivalente em potencial de circuito aberto.

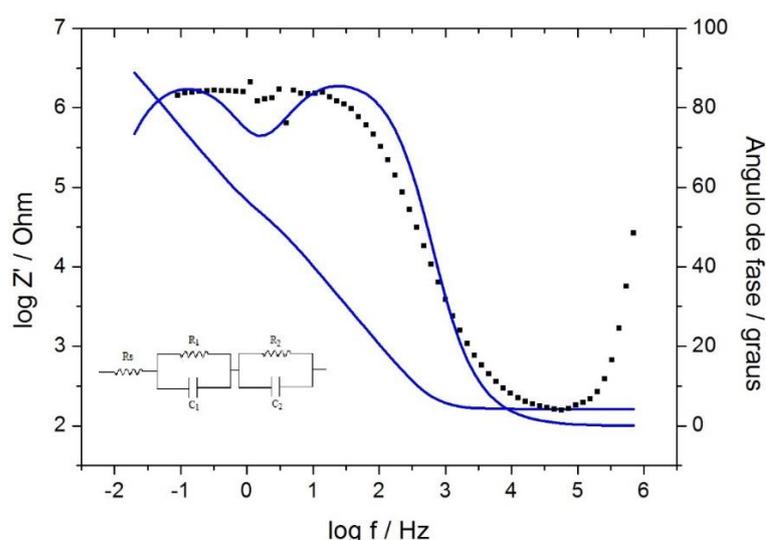


Figura 24 - Diagramas de Bode para o eletrodo CPSH em meio KCl, em potencial de circuito aberto, de 500 kHz a 20 mHz. (■) dados experimentais e (—) dados simulados. Inserção: circuito equivalente.

Fonte: Do autor.

Observa-se pelos diagramas que o sistema eletroquímico apresenta um comportamento capacitivo bem definido com ângulo de fase muito próximo de  $90^\circ$  e dois capacitores com constantes de tempo muito próximas. Os diagramas experimentais foram simulados de acordo com o circuito elétrico equivalente proposto que está inserido na **Figuras 24**, é dado por  $R_s(R_1C_1)(C_2R_2)$ , onde  $R_s$  representa a resistência ôhmica entre os eletrodos de referência e o de trabalho,  $R_1$  representa a resistência da primeira dupla camada elétrica e  $R_2$  corresponde à resistência da segunda dupla camada.  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias para as respectivas duplas camadas. Os dados experimentais foram simulados em função do circuito equivalente com um erro inferior a 15%. Os dados da simulação são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Elementos do circuito equivalente para o sistema e seus respectivos valores.

Elemento	Valores
$R_s$	163,2 ohm
$R_1$	9,92 Mohm
$C_1$	2,77 $\mu F$
$R_2$	21,28 kohm
$C_2$	3,42 $\mu F$

A presença de dois capacitores no sistema é atribuído a presença de duas interfaces eletrodo/solução, provavelmente uma referente a rede de PDMS modificada e a outra formada pelo grafite presente no eletrodo. Atribuiu-se ao capacitor 1, com menor capacitância, a interface do PDMS por sua característica hidrofóbica. A mesma medida de impedância eletroquímica foi realizada na presença de íons  $[Fe(CN)_6]^{3-/4}$  e os resultados apresentados na **Figura 25** evidenciam a presença de apenas um capacitor, com um ângulo de fase em torno de  $70^\circ$ , indicando assim que o sistema sofre a influência de processos difusionais.

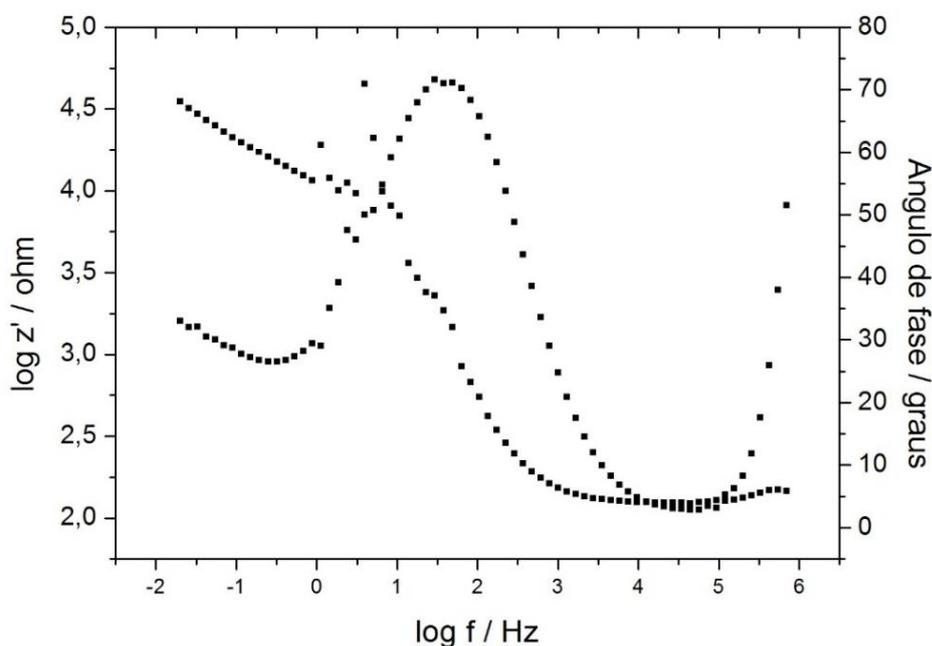


Figura 25 - Diagrama de Bode para o eletrodo CPSH em meio KCl, em potencial de circuito aberto, de 500 kHz a 20 mHz, na presença de KCl.

Fonte: Do autor.

O fato de apresentar apenas um capacitor é atribuído ao aumento da força iônica do meio, que faz com que a dupla camada referentes as duas interfaces sejam muito semelhantes. A influência de processo difusionais pode ser atribuída ao gradiente de concentração dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  na interface eletrodo/solução e a difusão destas espécies para dentro dos interstícios entre as partículas de grafite/PDMS que compõem o eletrodo.

Os dados de impedância evidenciaram que o material apresenta uma resistência de polarização alta de 12,5 Mohm em KCl e de 31,6 kohm na presença de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ , mas quando se aplica potenciais os processos de oxidação e redução ocorrem de forma satisfatória, indicando que o eletrodo CPSH pode ser utilizado para estudos com espécies eletroativas. Estes dados estão de acordo com o esperado em função das características químicas e físicas do PDMS.

#### 4.4 DETECÇÃO DE METAIS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.

A aplicação do eletrodo CPSH na detecção de metais foi feita inicialmente utilizando uma solução aquosa contendo cloreto de cobre. A **Figura 26** mostra os voltamogramas cíclicos consecutivos do eletrodo CPSH em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução de  $\text{CuCl}_2$ .

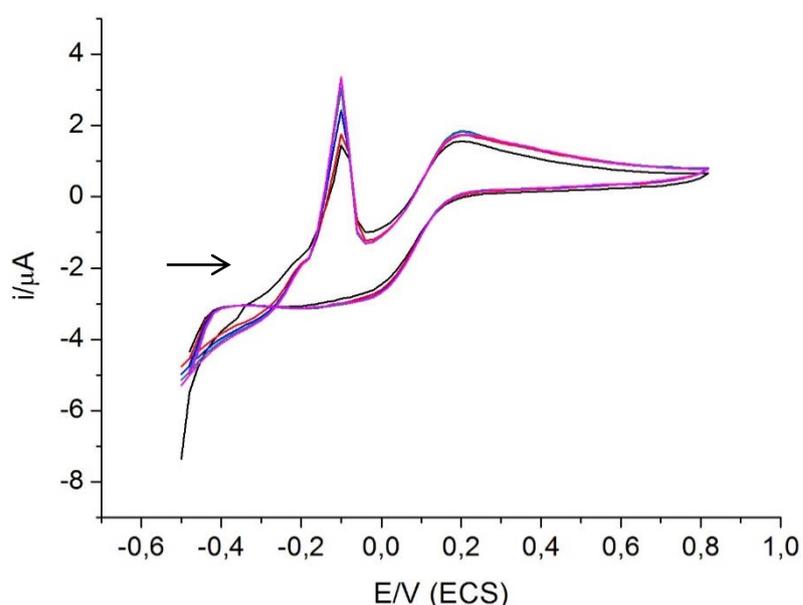


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Nos voltamogramas da **Figura 26** é possível observar dois picos de oxidação, em  $-0,11 \text{ V}$  (pico 1) e  $0,19 \text{ V}$  (pico 2). Observa-se que os picos apresentam perfis diferentes, sendo que os picos mais pontiagudos estão relacionados a processos envolvendo espécies adsorvidas e picos mais arredondados são atribuídos a processos limitados por difusão das espécies, ou seja o pico 1 pode ser atribuído a cobre adsorvido e o pico 2 a espécie gerada posteriormente. O processo de oxidação de  $\text{Cu}^0$  para  $\text{Cu}^{+1}$  pode ser explicado pelo fato de que mesmo na

varredura anódica tem-se correntes catódicas, ou seja o processo de redução dos íons cobre estão sempre presentes gerando a espécie  $\text{Cu}^0$ . Na varredura catódica observa-se um pico de redução não muito bem definido que está relacionado ao segundo processo de oxidação [2-6].

A fim de se comparar as detecções do eletrodo CPSH com um eletrodo apenas construído de grafite amorfo, foram realizadas medidas de Voltametria Cíclica com apenas a pasta de carbono. Os voltamogramas obtidos foram comparados com os obtidos para o CPSH, como mostra a **Figura 27**.

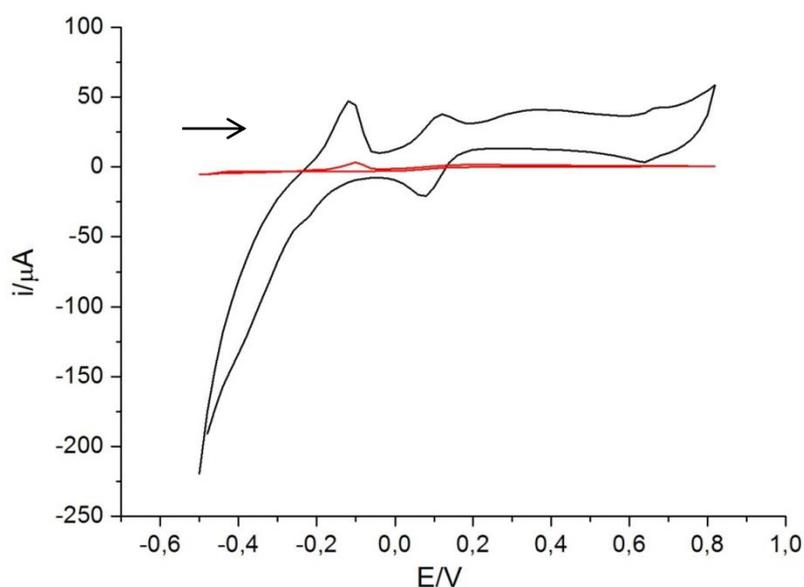


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH (vermelho) e pasta de carbono (preto) em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Pelos resultados obtidos observa-se que o eletrodo CPSH se comporta de maneira pouco semelhante ao de pasta de carbono. Para o teste em cobre, os sinais obtidos como eletrodo de pasta de carbono são muito mais significativos, o que pode ser explicado pela área superficial do eletrodo de pasta de carbono, muito maior, o que gera uma intensidade dos sinais de pico também maiores [41]. Conclui-se então que o material possui uma interação significativa com o cobre devido ao grafite presente no eletrodo.

Utilizando o cloreto de cádmio agora como analito, a técnica de Voltametria Cíclica foi realizada em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução aquosa de  $\text{CdCl}_2$  com velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e no intervalo de potencial  $-1,1 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$  (ECS)., como ilustrado na **Figura 28**.

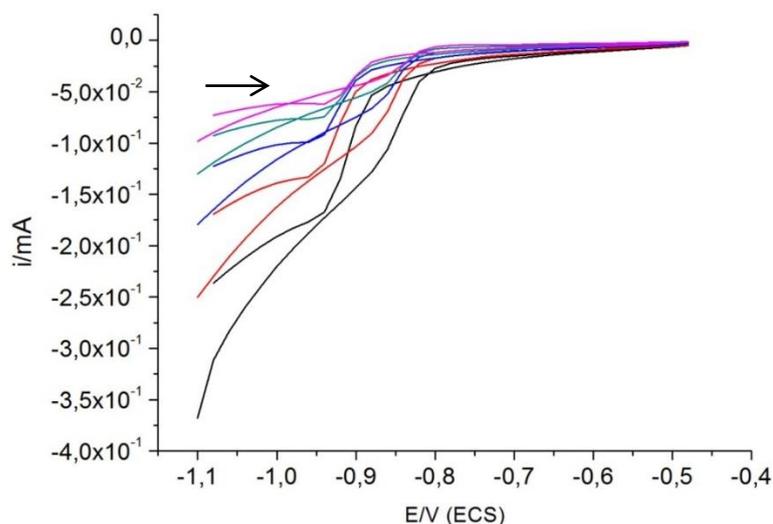


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  com 5 ciclos de varredura de potencial consecutivos,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,1 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Pelos voltamogramas apresentados na **Figura 28** não se observa nenhuma corrente anódica. No início da varredura anódica de potencial as correntes catódicas são bem maiores, este fato pode ser atribuído ao processo de redução do cádmio, que é favorável nestas condições, sendo que o potencial de redução do cádmio esta em acordo com a literatura [40]. Foram realizadas medidas com concentrações maiores de cádmio de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , para confirmar e melhorar o perfil voltamétrico do analito, como mostra a **Figura 29**.

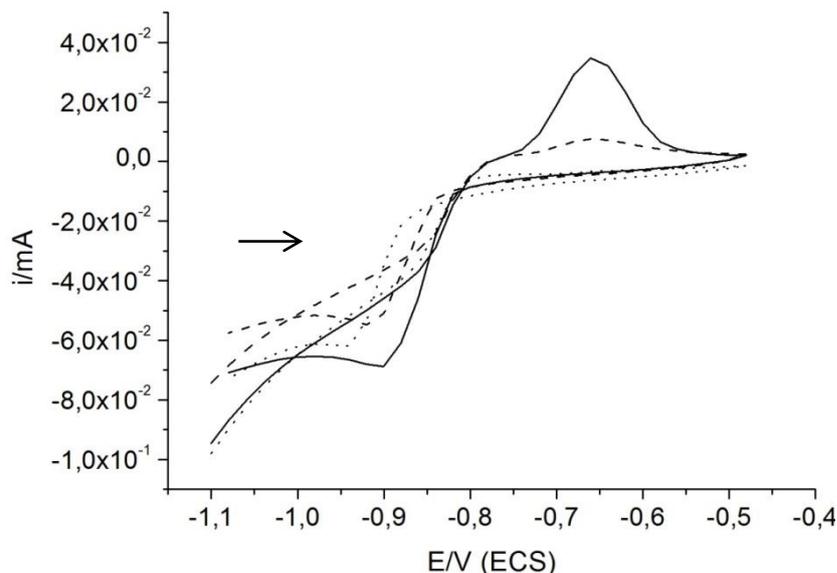


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPSH no intervalo de -1,1 V a -0,5 V, com velocidades de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{CdCl}_2 \text{ } 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha pontilhada),  $\text{CdCl}_2 \text{ } 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha trastejada) e  $\text{CdCl}_2 \text{ } 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha sólida).

Fonte: Do autor.

Pelos resultados obtidos na **Figura 29**, é possível observar dois picos de corrente, um de oxidação e outro de redução do cádmio, o qual, de acordo com a literatura, está associado com o processo de oxidação mais comum, o  $\text{Cd}^0 \rightarrow \text{Cd}^{+2}$  [41]. Como os voltamogramas não estão bem definidos e as concentrações do analito são relativamente altas, realizou-se medidas de Voltametria de Pulso Diferencial por ser uma técnica mais sensível.

#### 4.5 DETECÇÃO DE METAIS POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.

A Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de trabalho utilizando a solução de cloreto de cádmio foi realizada inicialmente em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$  e  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução aquosa de  $\text{CdCl}_2$  com velocidade de

varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e no intervalo de potencial  $-1,2 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$  (ECS), mostrado na **Figura 30**.

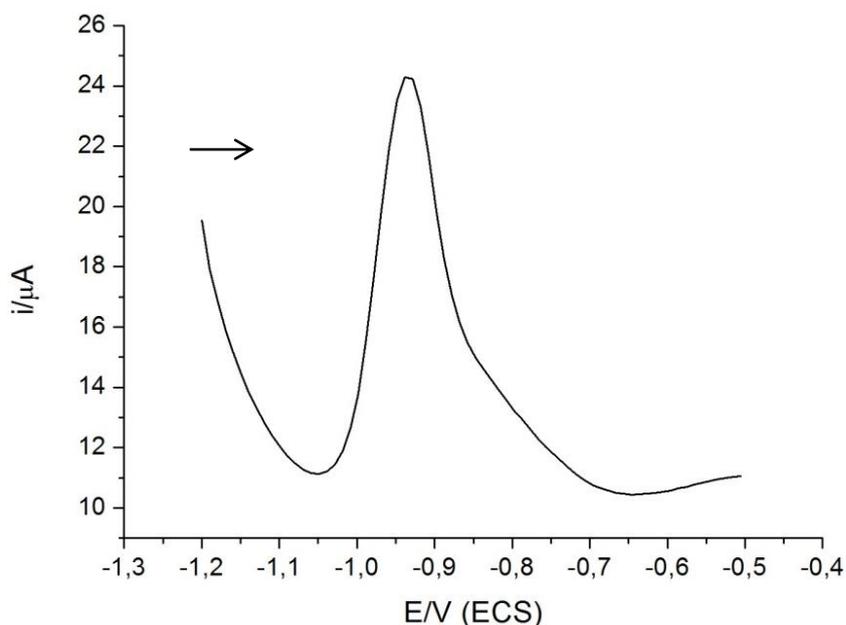


Figura 30 – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Pelos dados obtidos de acordo com a **Figura 30**, é possível observar o pico de oxidação do cádmio em uma concentração muito menor. Além disso, observou-se um deslocamento do pico se comparado com a técnica de Voltametria Cíclica. Isso se deve a maneira de perturbação do sistema que faz com que a dupla camada seja menor, o que facilita o processo de oxidação.

Foram realizadas medidas de Voltametria de Pulso Diferencial para a detecção de cádmio utilizando um eletrodo de pasta de carbono contendo grafite amorfo apenas. Para este experimento foi utilizado uma solução de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$  e  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução aquosa de  $\text{CdCl}_2$ . Os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos para o eletrodo CPSH utilizando a mesma concentração de cloreto de cádmio, como mostra a **Figura 31**.

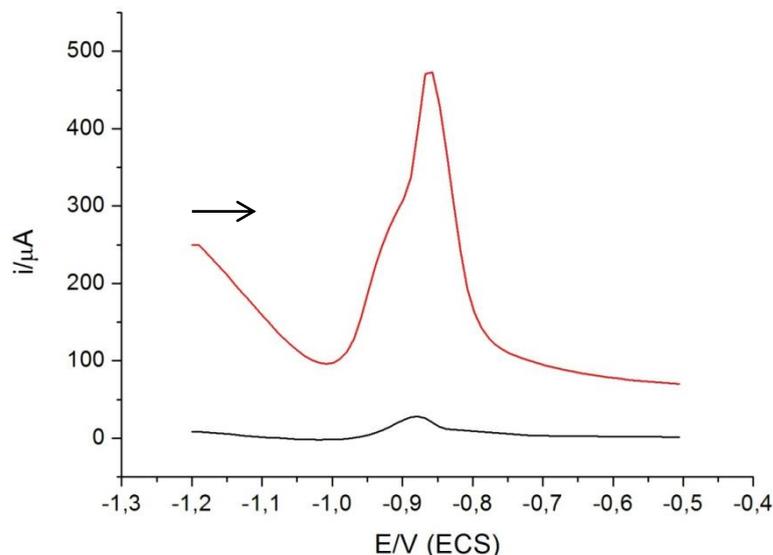


Figura 31 – Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH (vermelho) e pasta de carbono (preto) em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{CdCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

É possível observar que o eletrodo CPSH apresenta um pico de corrente mais intenso, provavelmente devido a uma interação adsortiva maior com os cátions bivalentes de cádmio do que o eletrodo de pasta de carbono contendo apenas grafite, diferentemente do que ocorre com cobre. Isso pode ser explicado de acordo com a teoria de Ácidos e Bases Duros e Macios de Pearson. O grupo funcional tiol pode ser classificado como uma base macia, tendo uma eficiente interação com os cátions, classificados como ácidos macios, como  $\text{Cd}^{+2}$  e até com cobre, mas em seu estado  $+1$ . O cobre presente na forma de cátions bivalentes, é classificado, segundo Pearson, como ácidos de fronteira (intermediário de duro e macio). Isso explica por que a interação do eletrodo CPSH é bem mais intensa e específica para o cádmio. [10, 11].

Além dos testes utilizando os metais cobre e cádmio, foram realizados testes utilizando também zinco e cobalto. Ao contrário dos dois primeiros, esses metais não apresentaram nenhuma interação significativa com o material sintetizado, mesmo quando adicionados em altas concentrações ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). De acordo com a mesma teoria citada, os cátions  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  são classificados como

ácidos de fronteira, o que faz com que sua interação não seja significativa nesse caso.

Para entender melhor os sinais obtidos anteriormente pela voltametria do eletrodo CPSH na detecção de cobre, a Voltametria de Pulso Diferencial foi realizada com o eletrodo em presença de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de uma solução aquosa de  $\text{CuCl}_2$  com velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e no intervalo de potencial de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$  (ECS), como mostrado na **Figura 32**.

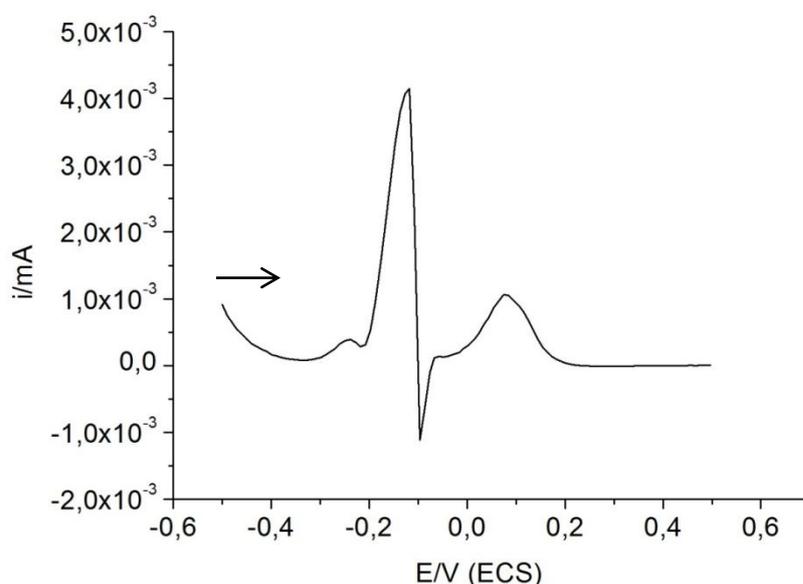


Figura 32 – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-0,5 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Pelo voltamograma obtido foi possível observar os dois picos de oxidação do cobre. Por ser uma técnica muito mais sensível que a Voltametria Cíclica, a Voltametria de Pulso Diferencial possibilita uma maximização na intensidade dos sinais de corrente do experimento.

A fim de se detectar o cobre em concentrações mais baixas, a mesma técnica foi utilizada em soluções contendo concentrações de cloreto de cobre variando de  $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Contudo, para essas concentrações não

foi possível observar o processo de oxidação do íon metálico, como mostra a **Figura 33**.

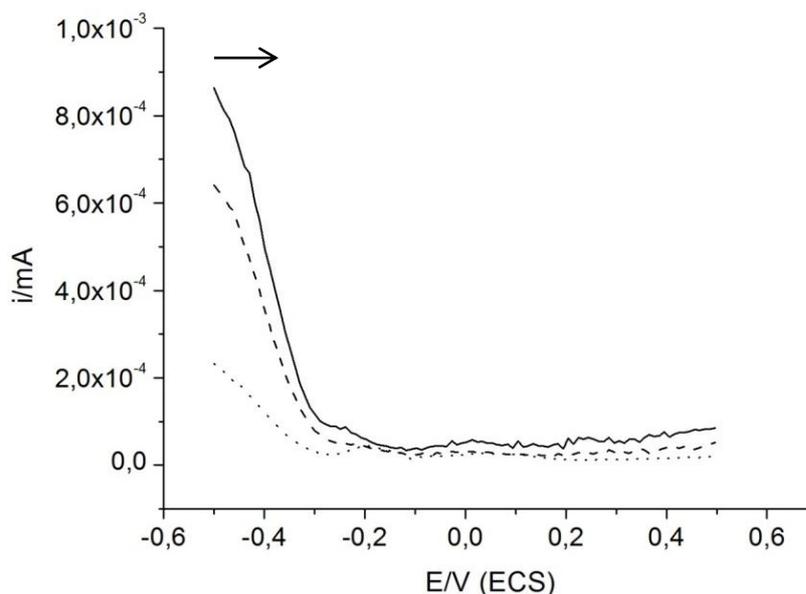


Figura 33 - Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH no intervalo de -0,5 V a -0,5 V, com velocidades de varredura igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl} + \text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha pontilhada),  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha trastejada) e  $\text{CuCl}_2$   $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (linha sólida).

Fonte: Do autor.

A mesma técnica foi utilizada em soluções contendo cloreto de cádmio, variando a concentração do metal. Os valores mais baixos de concentração que o material foi capaz de detectar se encontram na faixa de  $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Sendo assim, a **Figura 34** mostra os voltamogramas variando-se a concentração de cloreto de cádmio de  $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  a  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

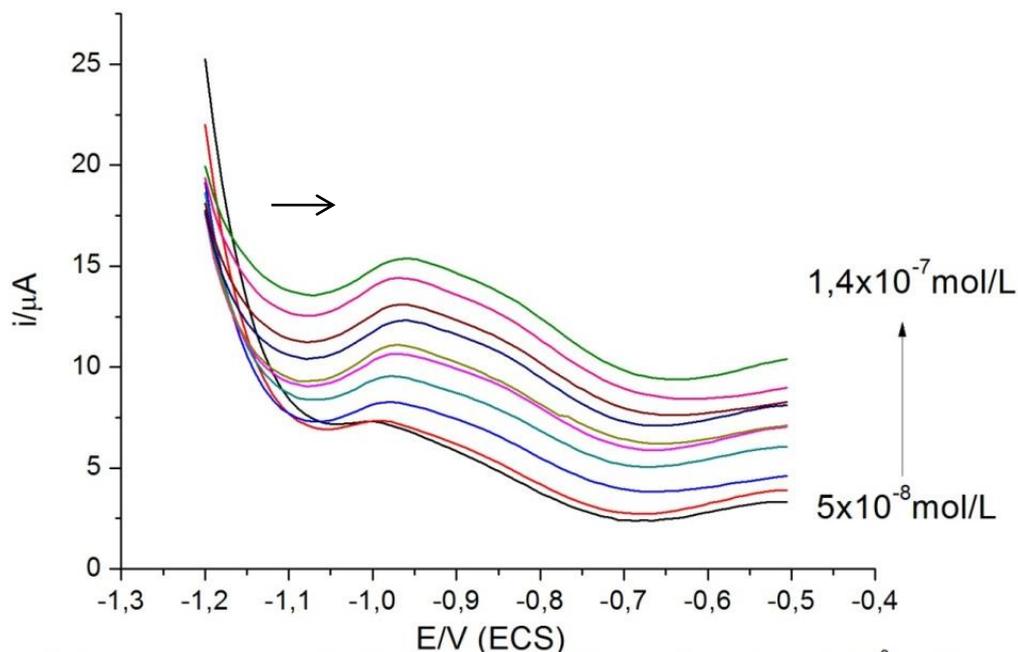


Figura 34 – Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $\text{CdCl}_2$ , variando sua concentração de  $5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ , adicionando frações de  $10 \mu\text{L}$  da solução  $1 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , com  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Pelos voltamogramas obtidos, observa-se que as correntes de pico são diretamente proporcionais à concentração do analito, como prevê a equação de Randles-Sevcik.

Uma observação interessante é que mesmo com a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial, onde as correntes capacitivas são minimizadas e, conseqüentemente, os efeitos da dupla camada elétrica, os voltamogramas para os testes com o cobre não apresentaram nenhum sinal em concentrações abaixo de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Isso pode ser explicado pelo fato de que os cátions bivalentes de cobre não realizam uma adsorção específica com o material, como é o caso do  $\text{Cd}^{+2}$ . Quando as concentrações de metal são baixas e a dupla camada elétrica tem seu efeito minimizado, o rearranjo de cargas para que os cátions cheguem até o eletrodo acontecem em menor extensão, pois há poucos cátions metálicos no meio para sofrerem um rearranjo de cargas e serem atraídos ao eletrodo. Contudo, quando a adsorção específica ocorre, como no  $\text{Cd}^{+2}$ , a atração gerada entre os cátions metálicos e os grupos funcionais do material se torna importante e a detecção

consegue ser realizada. Nesse caso, a concentração do analito não exerce grande influência, pois, mesmo em concentrações baixas do mesmo, a atração entre os cátions e os grupos funcionais ocorre [34].

#### 4.6 COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA E VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.

A técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama foi utilizada com o intuito de analisar se os valores obtidos na Voltametria de Pulso Diferencial apresentam confiabilidade. Para isso foram feitas medidas em duplicata para a primeira técnica, utilizando padrões de cádmio e variando sua concentração de  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  até  $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , a curva analítica é apresentada na **Figura 35**.

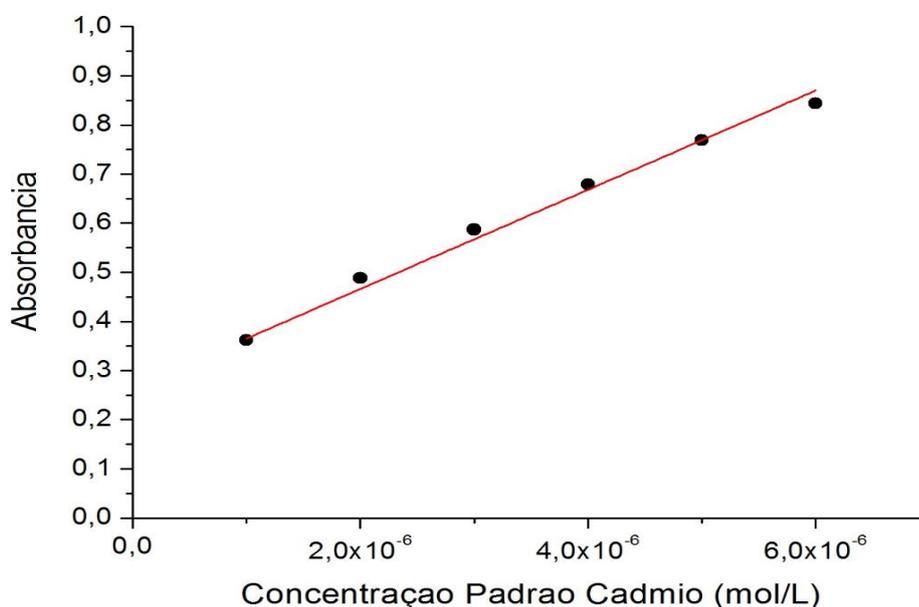


Figura 35 – Curva analítica da Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama.

Fonte: Do autor.

O ajuste linear obtido foi bastante satisfatório: o ajuste  $R^2$  foi de 0,99533. Os valores de desvio padrão também foram mostrados na **Figura 35** para cada

valor. Entretanto, como os valores medidos de absorvância foram extremamente próximos, o desvio padrão para cada medida se torna menor que os pontos gerados no gráfico, não podendo ser observados.

Posteriormente, uma medida com o padrão na concentração de  $5,5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> foi feita e os valores de absorvância obtidos foram aplicados na curva analítica. O valor de concentração gerado foi de  $5,84 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, o qual apresenta um erro relativo de 6,18%.

Sendo assim, foram realizadas medidas de Voltametria de Pulso Diferencial na mesma faixa de concentração para se obter a curva analítica. Os voltamogramas obtidos são mostrados na **Figura 36** e a curva analítica obtida na **Figura 37**.

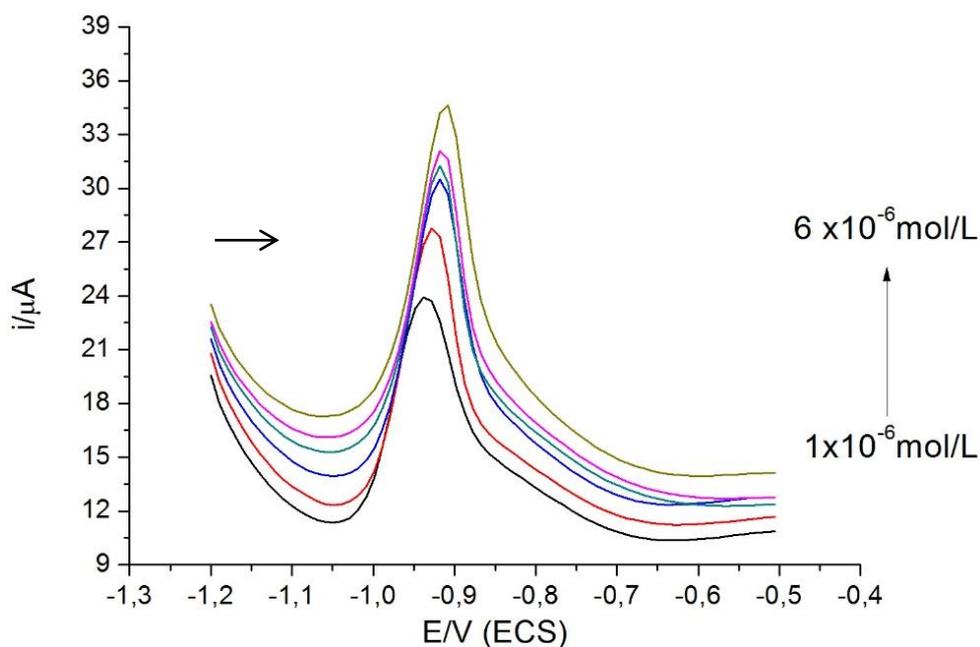


Figura 36 – Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $\text{CdCl}_2$ , variando sua concentração de  $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , adicionando frações de  $10 \mu\text{L}$  da solução  $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , com  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

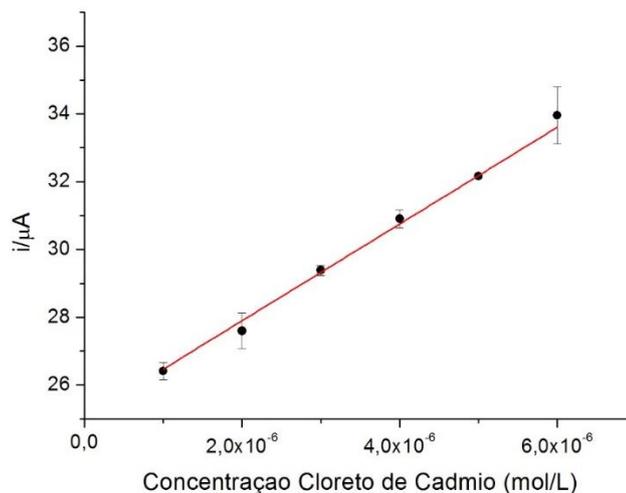


Figura 37 – Curva analítica da Voltametria de Pulso Diferencial

Fonte: Do autor.

O ajuste linear  $R^2$  obtido foi de 0,99823. O voltamograma obtido na concentração de  $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  é retratado na **Figura 38**.

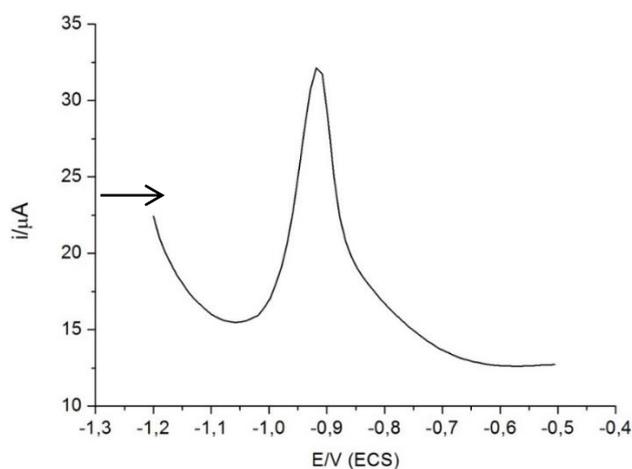


Figura 38 – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2$   $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Os valores obtidos de corrente (corrente de pico igual a  $32,14 \mu\text{A}$ ) foram aplicados na curva analítica, onde o valor de concentração gerado foi de  $5,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente o erro relativo calculado para o experimento foi de  $9,56\%$ .

Estes resultados mostraram que a detecção eletroquímica de cádmio com o eletrodo CPSH foi eficiente, apresentando um erro relativo semelhante ao obtido pela Espectroscopia de Absorção Atômica, a técnica mais utilizada para a quantificação de metais em amostras diversificadas.

#### 4.7 DETECÇÃO DE CÁDMIO COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE MPTS.

Além dos testes em pasta de carbono apenas, sínteses com diferentes proporções de MPTS foram feitas a fim de se estudar qual é melhor para a detecção de cádmio. O eletrodo CPSH, novamente, apresenta a proporção 1:0,25 de PDMS:MPTS. Foram feitas duas sínteses, nas proporções 1:1 e 1:0,5. Os mesmos foram misturados com carbono grafite na proporção 1:1 massa:massa. Sendo assim, foram realizadas medidas de Voltametria de Pulso Diferencial para a detecção de cádmio para os dois novos materiais. Os voltamogramas obtidos foram comparados com os obtidos para o CPSH, como mostra **Figura 39**.

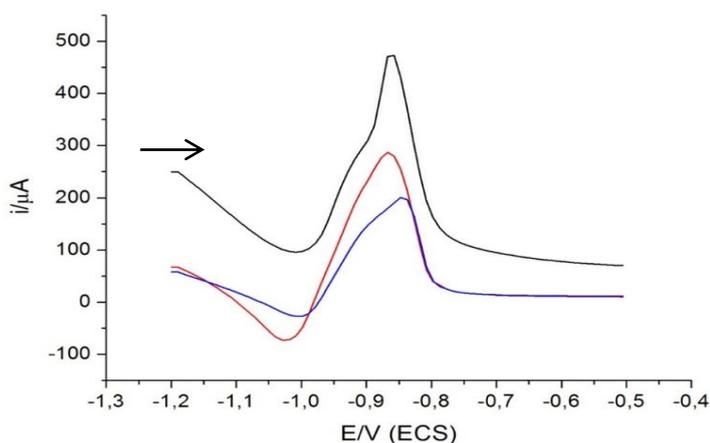


Figura 39 – Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo CPSH na proporção 1:0,25 PDMS:MPTS (preto), do material na proporção 1:0,5 (vermelho) e o na proporção 1:1 (azul), em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl +  $\text{CdCl}_2 \text{ } 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de  $-1,2 \text{ V}$  a  $-0,5 \text{ V}$ .

Fonte: Do autor.

Dos três eletrodos desenvolvidos, fica claro que o na proporção 1:0,25, o CPSH, apresentou o melhor resultado na detecção de cádmio. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma menor quantidade de enxofre disponível na superfície do eletrodo favorece a interação do cádmio com os sítios ativos disponíveis. Quando há uma quantidade maior de enxofre, por impedimento estérico ocorre uma menor interação do cádmio com os sítios ativos na superfície, diminuindo a intensidade do sinal de corrente.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização mostram a formação da rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupos tiol com um alto grau de homogeneidade do silano e um alto grau de reticulação.

Foi possível obter um novo eletrodo de pasta de carbono contendo uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupos tiol.

O eletrodo preparado apresentou estabilidade eletroquímica mesmo quando o sistema foi perturbado em amplas faixas de potencial. O mesmo apresenta um comportamento capacitivo bem definido e elevada resistência de polarização, esta não impede que os processos de transferência de carga ocorram na superfície do eletrodo.

O eletrodo CPSH detectou os metais cobre e cádmio, o que mostra que o material tem um grande potencial para o sensoriamento desses metais. A interação adsortiva entre o enxofre dos grupos tiol com os íons  $\text{Cd}^{+2}$  é mais significativa do que com os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Consequentemente a detecção de cádmio pode ser feitas em concentrações muito mais baixas, da ordem de  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

1. ZARBIN, A.J.G., Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
2. MARK, J. E., Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004.
3. EL-NAHHAL, I. M., EL-ASHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 692, n. 14, p. 2861-2886, 2007.
4. ZHANG, X., et al. Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5414-5421, 2009.
5. KIM, G.-D., ET AL. Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 361-372, 1999.
6. PISSETI, F. L., et al. n-propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 38-45, 2007.
7. PISSETI, 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.
8. MIZUTANI, F., et al. Amperometric determination of acetic acid with a trienzyme/poly(dimethylsiloxane) bilayer-based sensor, **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 5738-5742, 2001.
9. KUDO H., et al. A flexible and wearable glucose sensor based on functional polymers with Soft-MEMS techniques. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 22, p. 558-562, 2006.
10. SHRIVER, I et al. **Química Inorgânica**, 4 ed. São Paulo: Bookman, 2006.
11. CESARINO I.; CAVALHEIRO, E.T.G., BRETT, C.M.A. Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury Ions Using Organofunctionalized SBA-15 Nanostructured Silica Modified Graphite - Polyurethane Composite Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p. 61-68, 2010.

12. BARCZAK, M, et al. Functionalized SBA-15 Organosilicas as Sorbents of Mercury (II), Cadmium (II) and Copper (II). **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 41–48, 2014.
13. MORRIS, T. et al. Mobilization of Cd from human serum albumin by small molecular weight thiols. **Journal of Chromatography B**, n. 958, v. p. 16-21, 2014.
14. LAGADIC, I. L., et al. Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. **Environmental Science & Technology**. v. 35, n. 5, p. 984-990, 2001.
15. RODRIGUES, M.A.; SILVA, P.P.; GUERRA, W.; Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, p.161-162, 2012.
16. AZEVEDO, S. M. 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, 2003.
17. URIU-ADAMS, J. Y.; CARL L. KEEN, C. L. Copper, oxidative stress, and human health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, p. 268-298, 2005.
18. SCHRAG, A.; SCHOTT, J. M., Kayser–Fleischer Rings in Wilson’s Disease. **The New England Journal of Medicine**, v. 366, n.12, p. 18, 2012.
19. MAGNA, G. A. M.; et al. Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Química Nova** vol.36, n.7, p. 989-997, 2013.
20. WHO. Beryllium Cadmium, Mercury and exposures in the Glass Manufacturing Industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. **World Health Organization: Lyon**, v. 58, p. 119-237, 1993.
21. WHO, Guidelines for Drinking-water Quality. **World Health Organization: Geneva**, 2008.
22. WHO, Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern. **World Health Organization: Geneva**, 2010.
23. WAN, H. et al. Design of a novel hybrid sensor with microelectrode array and LAPS for heavy metal determination using multivariate nonlinear calibration. **Sensors and Actuators B**, v. 192, p. 755-761, 2014.
24. GHAEDI M., AHMADI F., SHOKROLLAHI A., Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 272–278, 2007.
25. GHAEDI, M, et al. The determination of some heavy metals in food samples by flame atomic absorption spectrometry after their separation-

- preconcentration on bis salicylaldehyde, 1,3 propan diimine (BSPDI) loaded on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials** v.154, p. 128–134, 2008.
26. LIANG, P. et al., Multiwalled carbon nanotubes as solidphase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 1489–1492, 2004.
  27. JIANG, Z. T., YU, J.C., LIU, H.Y., Simultaneous determination of cobalt, copper and zinc by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on PAR-loaded ion-exchange resin. **Analytical Sciences**, v. 21, p. 851–854, 2005.
  28. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
  29. SOUZA, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados aplicados á eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
  30. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.
  31. SKOOG, A. S. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006.
  32. PACHECO, W. F., et al., Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
  33. BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N., **Modern Electrochemistry - An Introduction to an Interdisciplinary Area**, Plenum Press, New York, 3<sup>rd</sup>, Vol. 1 and 2, 1977.
  34. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: Wiley, 2001.
  35. LI, Y. S., et al. Vibrational spectroscopic studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 13-14, p. 3032-3037, 2005.
  36. PRADO, L. A. S. D. A., et al. Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and morphological characterization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 38, n. 9, p. 1580-1589, 2000.
  37. SHYLESH, S., et al. Silica functionalised sulphonic acid groups: synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 212, n. 1-2, p. 219-228, 2004.

38. EVANS, P. J., et al. Realisation of siloxane ionomers by mild oxidation of alkylmercaptosiloxanes. **Journal of Materials Chemistry**. v. 9, n. 12, p. 3015-3021, 1999.
39. SOUZA, Djenaine de; MACHADO, Sergio A. S. and AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v.26, n.1, p. 81-89, 2003.
40. JIA, J. B. et al. A method to construct a third-generation horseradish peroxidase biosensor: Self-assembling gold nanoparticles to three-dimensional sol-gel network. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 2217-2223, 2002.
41. CESARINO I.; CAVALHEIRO, E.T.G., BRETT, C.M.A. Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper and Mercury Ions Using Organofunctionalized SBA-15 Nanostructured Silica Modified Graphite - Polyurethane Composite Electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p. 61-68, 2010.