

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**RICARDO PATRICK DONIZETE SILVA**

**PREPARAÇÃO DE ELETRODO CONTENDO POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADO COM GRUPO AMINO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE**

**ALFENAS/MG**

**2016**

**RICARDO PATRICK DONIZETE SILVA**

**PREPARAÇÃO DE ELETRODO CONTENDO POLI(DIMETILSILOXANO)  
FUNCIONALIZADO COM GRUPO AMINO PARA DETERMINAÇÃO DE COBRE**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

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**

**2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Silva, Ricardo Patrick Donizete  
Preparação de eletrodo contendo poli(dimetilsiloxano)  
funcionalizado com grupo amino para determinação de cobre / Ricardo  
Patrick Donizete Silva. -- Alfenas/MG, 2016.  
83 f.

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,  
Alfenas, MG, 2016.  
Bibliografia.

1. Polidimetilsiloxanos. 2. Aminas. 3. Eletrodos. 4. Íons - Cobre.  
5. Cachaça. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

Ricardo Patrick Donizete Silva

**“Preparação de eletrodo contendo PDMS (polidimetilsiloxano) funcionalizado com grupo amino para determinação de cobre”**

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

Aprovado em: 29/07/2016

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Profa. Dra. Cristiana Schmidt Magalhães  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira  
Instituição: Universidade Federal Fluminense

Assinatura: 

## AGRADECIMENTOS

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, por não medirem esforços para a realização de mais este sonho. Obrigado por estarem sempre ao meu lado, dando amor, apoio, compreensão e me fazendo acreditar que sou capaz! Amo muito vocês! E também aos meus irmãos Taisi, Rafael e Beatriz.

Ao Prof Dr. Fábio Luiz Pissetti, pela oportunidade de realização desse trabalho, orientação, paciência e exemplo.

A Prof. Dra Alzira Maria Serpa Lucho, pela coorientação, paciência e exemplo.

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.

A Márcia, uma grande amiga.

Aos amigos do Grupo de pesquisa de Materiais e Eletroquímica: Adriano, Fábio, Mariana, Luana, Rogério. E aos amigos do laboratório: Alberth, Júlia, Henrique, Iara e Lucas.

Aos professores da banca examinadora por se disporem a avaliar o trabalho.

Às agências de fomento que financiaram o projeto: CAPES e FAPEMIG.

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

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

No presente trabalho o grafite foi incorporado a uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com grupo amino para se obter um novo material eletródico e estudado na determinação de cobre. Para tal, uma rede polimérica funcionalizada foi preparada com PDMS, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), tetraetilortosilicato (TEOS) e a adição de grafite. Foram preparados materiais com diferentes quantidades de PDMS, 0, 3, 6, 12 e 18 % em massa, e com estes materiais foram confeccionados eletrodos que foram designados como E0, E3, E6, E12 e E18. Vale destacar que no preparo dos eletrodos E3, E6, E12 e E18 não foi necessário o uso de agente aglutinante, pois o PDMS já contribui para a formação de uma pasta compacta e consistente. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), sendo verificado a formação da rede polimérica proposta. As propriedades condutoras dos eletrodos preparados foram avaliadas por Voltametria Cíclica (CV) com a utilização de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  como molécula sonda. Os eletrodos E0 e E6 foram os que apresentaram melhores respostas voltamétricas frente ao estudo com a molécula sonda, entre elas menor diferença de potencial anódico e catódico, razão de corrente anódica e catódica próxima a 1 e também maiores intensidades de correntes de pico. Em virtude disso, com estes eletrodos foram realizados estudos de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada para determinação de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa e na aplicação de análise em amostra de cachaça artesanal, e ambos eletrodos mostraram resultados satisfatórios na determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ . Os eletrodos ainda apresentaram uma especificidade para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  uma vez que na presença de outros íons como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  não apresentaram pico de corrente. Em vista destes fatores, os materiais sintetizados, especialmente E0 e E6 apresentaram características condutoras e também capacidade para serem usados como sensor eletroquímico, na detecção de íons cobre em solução aquosa e também em aguardentes de cana.

**Palavras chave:** Polidimetilsiloxano. Amino. Eletrodo quimicamente modificado. Íons cobre. Cachaça.

## ABSTRACT

In this work the graphite was incorporated to polydimethylsiloxane (PDMS) functionalized with amino group in order to obtain a new electrodic material to be used in copper determination. The functionalized polymeric net was prepared using PDMS, 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), tetraethylorthosilicate (TEOS) and graphite. It were prepared materials using different quantities of PDMS (0, 3, 6, 12 and 18 % weight) that were used in electrode preparation named E0, E3, E6, E12 and E18. Except for E0, in all others electrodes, the use of the binding agent was unnecessary, since the PDMS contribute to the compact and consistent paste formation. The synthesized materials were characterized using thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to verify the polymeric net formation. The electrochemical action of the electrodes were checked using cyclic voltammetry (CV) using  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  as electroactive species. The E0 and E6 electrodes presented the better voltammetric behavior with lower difference of the anodic and cathodic current peak potential, anodic and cathodic current ratio approx. 1 and higher faradaic current. Therefore, E0 and E6 were used in the  $\text{Cu}^{2+}$  determination by CV and square wave voltammetry (SWV) in aqueous solution and in a handmade cachaça. Both, E0 and E6 electrode, showed satisfactory results for Cu(II) determination. These electrodes presented specificity for  $\text{Cu}^{2+}$  in the presence of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  that do not showed their characteristic current peak. These results indicated that the developed electrodes, mainly E0 and E6, are conductive and are able to be used as a electrochemical sensor in  $\text{Cu}^{2+}$  determination in aqueous solution and in cachaça.

**Keywords:** PDMS. Amine group. Chemically modified electrode. Copper ions. Sugarcane liquor.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de um eletrodo quimicamente modificado.....	14
Figura 2- Representação da estrutura molecular de um poli(organosiloxano).....	17
Figura 3-Representação da estrutura molecular do (PDMS).....	18
Figura 4- Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.....	19
Figura 5- Fórmula estrutural do APTMS. ....	20
Figura 6- Voltamograma cíclico da oxirredução do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .....	23
Figura 7- Representação esquemática da voltametria de onda quadrada. ....	25
Figura 8- Voltamograma esquemático de onda quadrada. ....	26
Figura 9- Etapas do processo de síntese dos materiais. ....	32
Figura 10- Etapas da preparação dos eletrodos. ....	33
Figura 11- Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas. ....	35
Figura 12- Representação da estrutura idealizada do híbrido condutor a base de PDMS.....	39
Figura 13- Espectro na Região do Infravermelho para os .....	40
Figura 14- Comparação entre os espectros dos materiais preparados na região de absorção de $1500$ a $500\text{ cm}^{-1}$ .....	41
Figura 15- Análise termogravimétrica dos compósitos preparados. ....	43
Figura 16- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 somente com eletrólito suporte. ( $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ ).....	45
Figura 17- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 em presença da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....	46
Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A) E0, B) E3, C) E6, D) E12 e E) E18, respectivamente. ....	48
Figura 19. Gráficos da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os eletrodos. ....	50
Figura 20- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (A) E0 e (B) E6.....	52
Figura 21- Voltamogramas cíclicos do eletrodos E0 e E6 em meio a NaCl e KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . ....	54
Figura 22- Espectros de Bode para os eletrodos a) E0, b) E6 em meio KCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em potencial de circuito aberto.....	56
Figura 23- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) E0, b) E6 .....	58

Figura 24- Gráficos da intensidade de corrente anódica com a concentração de $\text{Cu}^{2+}$ .	60
Figura 25- Voltamogramas de Onda Quadrada dos eletrodos.	63
Figura 26- Gráficos da intensidade de corrente referente ao primeiro pico com a concentração de $\text{Cu}^{2+}$ .	65
Figura 27- Gráficos da intensidade de corrente referente ao segundo pico com a concentração de $\text{Cu}^{2+}$ .	67
Figura 28- A) Voltamograma obtido pela Voltametria Cíclica. B) Voltamograma obtido pela Voltametria de Onda Quadrada para o eletrodo de pasta de grafite.	69
Figura 29- A) Voltamograma obtido pela Voltametria Cíclica. B) Voltamograma obtido pela Voltametria de Onda Quadrada para o eletrodo TEOS/ PDMS/ grafite.	71
Figura 30- Voltamogramas de onda quadrada para os eletrodos A) E0 e B) E6 em amostra de cachaça.	73
Figura 31- Voltamogramas de onda quadrada para os eletrodos A) E0 e B) E6, em amostra de cachaça e alíquota de $\text{CuCl}_2$ .	75
Figura 32- Voltamograma cíclico dos eletrodos A) E0 e B) E6 em presença dos íons zinco, chumbo e níquel.	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Linhas gerais do desenvolvimento dos EQM's.....	16
Tabela 2- Exemplos de EQM' s com redes poliméricas funcionalizadas com amino. ....	20
Tabela 3- Reagentes utilizados. ....	30
Tabela 4- Porcentagens dos reagentes em diferentes sínteses.....	31
Tabela 5- Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das redes poliméricas preparadas.....	42
Tabela 6- Comparação da $\Delta E_p$ e da razão $I_{pa}/I_{pc}$ , entre os eletrodos preparados.....	47
Tabela 7- Equações de Regressão Linear para os eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18.....	51
Tabela 8- Valores dos raios dos cátions $K^+$ e $Na^+$ .....	55
Tabela 9- Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Eletrodos quimicamente modificados (EQM)</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)</b>	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Materiais funcionalizados com amino (-NH<sub>2</sub>)</b>	<b>20</b>
<b>2.4</b>	<b>Cobre</b>	<b>21</b>
<b>2.5</b>	<b>Técnicas Eletroquímicas</b>	<b>22</b>
2.5.1	Voltametria Cíclica	23
2.5.2	Voltametria de Onda Quadrada	24
2.5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	26
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes utilizados</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese da rede polimérica</b>	<b>31</b>
<b>4.3</b>	<b>Preparação dos eletrodos de trabalho.</b>	<b>33</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b>	<b>34</b>
<b>4.5</b>	<b>Análise termogravimétrica</b>	<b>34</b>
<b>4.6</b>	<b>Caracterização Eletroquímica</b>	<b>34</b>
<b>4.7</b>	<b>Estudo com diferentes eletrólitos suporte</b>	<b>36</b>
<b>4.8</b>	<b>Estudo com soluções de cobre</b>	<b>36</b>
<b>4.9</b>	<b>Determinação de íons cobre em cachaça</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese do compósito</b>	<b>38</b>

<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> -----	<b>40</b>
<b>5.3</b>	<b>Estudo Eletroquímico dos materiais sintetizados</b> -----	<b>44</b>
<b>5.4</b>	<b>Estudos eletroquímicos dos eletrodos E0 e E6 para aplicação como sensor de cobre.</b> -----	<b>51</b>
5.4.1	Estabilidade dos eletrodos -----	52
5.4.2	Estudo eletrólito suporte -----	53
5.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. -----	55
5.4.4	Voltametria Cíclica -----	57
5.4.4.1	<i>Parâmetros analíticos</i> -----	61
5.4.5	Voltametria de Onda Quadrada -----	62
5.4.6	Comparação dos eletrodos estudados com o eletrodo de grafite -----	68
5.4.7	Comparação dos eletrodos E0 e E6 preparados com o material sintetizado com TEOS/PDMS/Grafite -----	70
5.4.8	Análise de íons cobre em cachaça -----	72
<b>5.5</b>	<b>Estudos de seletividade</b> -----	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> -----	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> -----	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem contribuído muito para o aumento significativo nas concentrações de íons metálicos nos efluentes, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando considerado que tais íons conseguem ser disseminados via cadeia alimentar. Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos (PENG et al., 2014).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentrações cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio de adoção de procedimentos que visam a menor geração ou remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (PENG et al., 2014). As técnicas eletroquímicas vêm ganhando grande destaque nos últimos anos nas diversas áreas de pesquisas, principalmente aquelas em que a varredura de potenciais gera sinais analíticos na forma de correntes para determinar diversos analitos. (ALI et al., 2014).

Uma das linhas de pesquisa de maior interesse, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico é o estudo e o desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos, isto é, eletrodos de trabalho visando à detecção de diferentes analitos, especialmente os metais que são originados de diversos processos industriais. É possível encontrar na literatura eletrodos modificados utilizados na detecção de mercúrio, cobre, zinco, cobalto, cádmio, chumbo, entre outros (AFKHAMI et al., 2013; ROHANI; TAHER, 2010; TANG; YAN; ZHENG, 2013; YANG; JIANG, 2014).

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. Dessa forma, esses eletrodos têm sido um elemento chave na instrumentação analítica, dispensando, em muitos casos, a utilização de aparelhos de maior porte e a necessidade de uma enorme infraestrutura de suporte (SAENSAK et al., 2012).

O grande desafio é preparar eletrodos que tenham características físico-químicas bem estabelecidas e únicas em relação às já existentes. O estudo das diferentes formas de preparação de materiais eletródicos abre grandes possibilidades para o campo da eletroquímica, como por 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 de hoje (AFKHAMI et al., 2013; DAI et al., 2014; DE MORAIS et al., 2012).

Esses materiais porosos apresentam áreas superficiais elevadas, possibilitando um grande aumento na superfície ativa e conseqüentemente na sensibilidade e velocidade das reações eletroquímicas, além de relativa seletividade. No entanto, uma grande desvantagem é que estes não apresentam alta condutividade, a princípio isto não os credencia para utilização em processos eletroquímicos, diferentemente de quando incorporados em eletrodos de pasta de carbono ou dispersos em superfícies metálicas (SÁNCHEZ et al., 2013).

O eletrodo desenvolvido no presente trabalho de pesquisa contém um material a base de uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com grupo amino que deve conter grafite em seus interstícios, gerando um eletrodo com características condutoras e satisfatórias para uso como sensor eletroquímico na detecção de Cu (II). Até o momento não se tem registro de nenhum eletrodo quimicamente modificado com características de uma rede de PDMS funcionalizada, e que ao mesmo tempo possa apresentar boa condutividade elétrica propiciada pela incorporação de grafite no momento de síntese da rede funcionalizada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

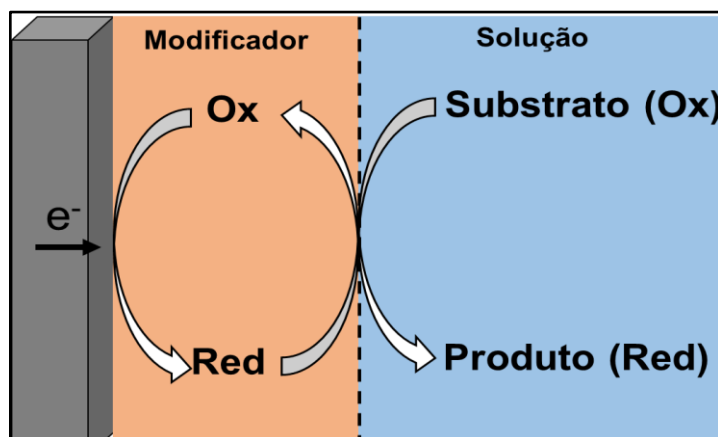
A revisão bibliográfica relata sobre o que são os eletrodos quimicamente modificados (EQM), os precursores PDMS e APTMS utilizados na síntese da rede polimérica proposta, e uma breve descrição sobre o analito cobre. Além disso um resumo dos fundamentos teóricos das técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

### 2.1 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

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 (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007). 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, seletividade etc.) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações.(SOUZA, 1997).

A Figura 1 mostra esquematicamente um eletrodo modificado.

Figura 1- Esquema de um eletrodo quimicamente modificado.



Fonte: Do Autor.



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. Existem vários caminhos pelos quais um eletrodo quimicamente modificado pode melhorar aplicações analíticas. Estes incluem acelerar a reação de transferência de elétrons, acumulação preferencial. Tal processo pode promover maior seletividade, sensibilidade, ou estabilidade para dispositivos eletroquímicos (BELLIDO-MILLA et al., 2013).

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).

Os eletrodos quimicamente modificados são em sua maior parte utilizados em técnicas voltamétricas ou amperométricas. 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 ou por eletrocatalise, sendo que a aplicação de qualquer destes princípios resulta em inerente aumento da seletividade (SOUZA, 1997).

Um EQM consiste de 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. Os diversos estudos realizados com estes dispositivos, buscando otimizar suas performances, levaram à uma grande evolução destes sensores, alguns marcos são mostrados na Tabela 1, na próxima página (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Tabela 1- Linhas gerais do desenvolvimento dos EQM's.

Metas	Ação
Imobilização de grupos funcionais. Cheek e Nelson, em 1964.	Melhora da seletividade sensibilidade.
Incorporação de catalisadores inorgânicos (ftalocianinas metálicas). Jasinski, em 1965.	Maior sensibilidade.
Incorporação de catalisadores biológicos (imobilização de glicose oxidase) (biossensores). Updike e Hicks, em 1967.	Melhora da seletividade.
Utilização de filmes poliméricos (polipirrol). Diaz, em 1970.	Estabilidade, seletividade.
Aparecimento da denominação (Eletrodo quimicamente modificado, EQM). Murray e colaboradores, 1975.	Definição da terminologia.
Microeletrodos modificados. Fleischmann anos 80.	Aplicações in vivo.
Matrizes Inorgânicas (Eletrodos de sílica modificada). Miller, anos 80.	Maior estabilidade.
Uso de membranas biológicas (membranas de fosfolipídeos). Miller e Milazzo, em 1981.	Melhora da estabilidade, tempo de vida.

Fonte: Adaptado de (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Como exemplo de EQM, pode ser citado as modificações em eletrodos de pasta de carbono. A introdução da pasta de carbono e suas primeiras aplicações em sensores eletroquímicos estão relacionadas com o grupo de Adams (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006) que estudou algumas características básicas e algumas aplicações para usá-lo como eletrodo de trabalho. No final da década de 70 surgiram vários trabalhos empregando modificações dos eletrodos, sendo o início dos anos 80 um marco na história dos eletrodos de pasta de carbono modificados, quando se desenvolveu um sensor modificado com dimetilglioxima para a determinação de íons Ni(II) (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006)

Em particular, a modificação de um eletrodo de pasta de carbono é feita pela adição de diferentes classes de compostos à mistura de pó de grafite e agente aglutinante. 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. É importante salientar que a massa excessiva de óleo pode contribuir fortemente para o aumento da

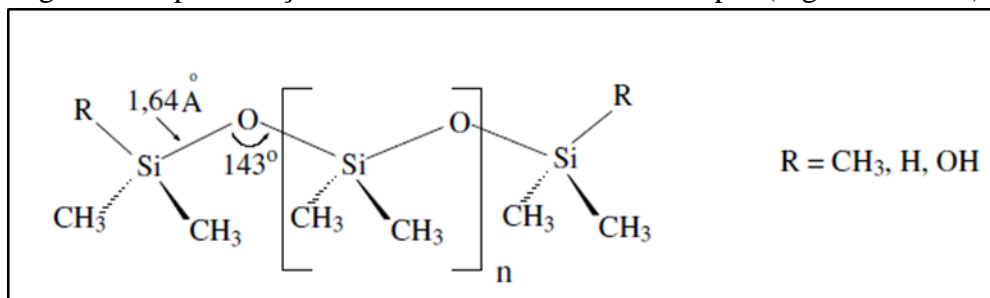
resistividade do eletrodo, tornando-se uma dificuldade na preparação de eletrodos de pasta de carbono (CRESPILHO; REZENDE, 2004). O agente aglutinante é também responsável pela limitada resistência mecânica de pastas de carbono convencionais.

Neste trabalho, o eletrodo confeccionado pode ser considerado um eletrodo de pasta de carbono no qual não é necessário o uso de qualquer agente aglutinante, pois um dos precursores utilizados na síntese da rede polimérica, o PDMS, já promove uma pasta compacta e consistente para ser colocada e fixada ao eletrodo.

## 2.2 Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)

Os poli(organosiloxanos), conhecidos como siliconas, são polímeros inorgânicos sintéticos representados pela fórmula mínima  $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$ , 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 sílcio (SILVA; PISSETTI, 2014a). A Figura 2 ilustra estes aspectos da estrutura molecular deste polímero.

Figura 2- Representação da estrutura molecular de um poli(organosiloxano).

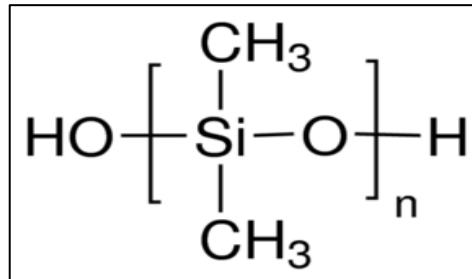


Fonte: do autor.

Os polissiloxanos ou siliconas, considerados semi-inorgânicos 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, além de uma pequena variação das propriedades físicas em relação a uma determinada variação de temperatura. Dentro dessa classe, o mais estudado é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (Figura

3), que possui o maior número de aplicações descritas (OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013)

Figura 3-Representação da estrutura molecular do (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).

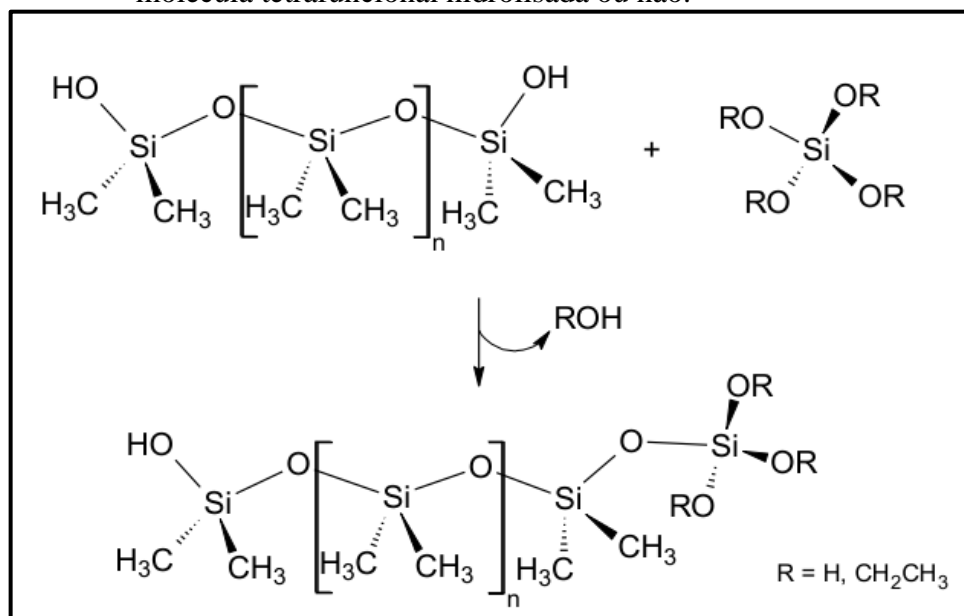
Na área de pesquisa, encontra-se vários trabalhos científicos em diversas aplicações utilizando o PDMS, entre elas como membranas, empregadas em processos de separação como consequência da alta permeabilidade a gases, de boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas (GUIMONT et al., 2013; MIGLIACCIO;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

A maioria dos poli(organossiloxanos) se apresentam como um fluido de viscosidade variada devido a pequena interação molecular provocada pelos grupos metilas na cadeia principal desse polímero. Para se obter uma rede polimérica a base de PDMS, é necessária 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 da própria água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis (PISSETTI et al., 2007, 2008). A Figura 4, na próxima página, mostra, em um esquema simplificado, a reação de condensação onde o PDMS

reage com uma molécula funcionalizada que contém a função 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), e além disso revestimento para superfícies de eletrodos sólidos (GÖKÇEÖREN; ERBIL, 2011), contudo não há relatos do seu uso na composição de materiais eletródicos.

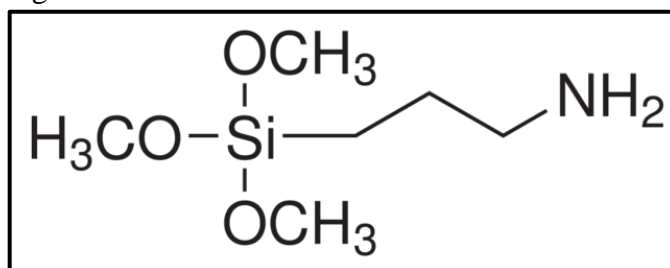
No presente trabalho, o PDMS é usado na forma de precursor para a obtenção de uma rede polimérica funcionalizada. Esta rede funcionalizada pode ser considerada o modificador do eletrodo proposto, e além disso o PDMS, pode auxiliar na montagem do eletrodo, substituindo o uso de qualquer agente aglutinante, sendo este necessário para confecção de eletrodos de pasta de carbono (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Vale destacar que o aglutinante serve 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, além do que o mesmo deve ser um líquido orgânico quimicamente inerte de baixa volatilidade, livre de impurezas, eletroinativo, imiscível com a solução aquosa e alta viscosidade (FRANZOI et al., 2011; JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007).

### 2.3 Materiais funcionalizados com amino (-NH<sub>2</sub>)

Os materiais funcionalizados pelo grupo -NH<sub>2</sub>, ou *amino*, tem recebido grande destaque, isso porque o grupo funcional citado gera no material a capacidade de adsorver íons metálicos, principalmente os classificados de acordo com a Teoria de Pearson como duros ou intermediários (KO et al., 2013). 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 (KAUFFMAN, 2000).

A incorporação do grupo funcional amino em materiais se dá principalmente com a utilização do 3-aminopropiltrimetoxissilano, representado normalmente pela sigla APTMS. O 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) consiste em três partes principais: um grupo amino, uma cadeia alquila e três grupos metoxi ligados ao Si, (DEMIREL et al., 2007), conforme a Figura 5.

Figura 5- Fórmula estrutural do APTMS.



Fonte: Do Autor.

Na **Tabela 2**, são listados dois exemplos de eletrodos que foram modificados com redes poliméricas funcionalizadas com grupo amino.

Tabela 2- Exemplos de EQM' s com redes poliméricas funcionalizadas com amino.

Referência Bibliográfica	Rede polimérica funcionalizada com amino	Analito
(NAGARALE; LEE; SHIN, 2009)	3-aminopropiltrimetoxissilano/ quitosana modificado com ferroceno.	Glicose
(SAADEH et al., 2012)	Tetraetilortossilicato/ 3-aminopropiltrimetoxissilano/ ácido tiosalicílico.	Chumbo

Fonte: Do autor.

O grupo funcional  $\text{RNH}_2$ , presente no material proposto, pode ser classificado como uma base dura, tendo uma eficiente interação com os cátions, classificados como ácidos duros ou intermediários, como por exemplo  $\text{Cu}^{2+}$  (YANG; JIANG, 2014).

## 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 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, e seu custo é relativamente baixo (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

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 hepatolenticular 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; HASTALIĞI; 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 têm 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  $8,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , (JANEGITZ; MARCOLINO JUNIOR; FATIBELLO-FILHO, 2007)

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 ( $7,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) de cobre em aguardente (Brasil, 2005; Brasil 2009).

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 [ $\text{CuCO}_3\text{Cu(OH)}_2$ ] 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, mas a espectrometria com absorção atômica (EAA) é amplamente utilizada, sendo a técnica recomendada nos Estados Unidos. Há também estudos com o emprego de um método potenciométrico para determinação de cobre em aguardente de cana, com utilização de um eletrodo íon-seletivo de cobre construído em laboratório (GARBIN; BOGUSZ-JUNIOR; MONTANO, 2005).

Levando-se em conta que no presente trabalho foram construídos eletrodos funcionalizados com o grupo amino para determinação de íons cobre e sabendo que é de extrema importância sua determinação em aguardente, foram realizados estudos de Voltametria de Onda Quadrada em amostra de cachaça com os eletrodos obtidos.

## 2.5 Técnicas Eletroquímicas

Os fundamentos teóricos das técnicas eletroquímicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, as quais foram utilizadas para caracterização dos eletrodos e para a determinação de íons cobre, são descritas a seguir.

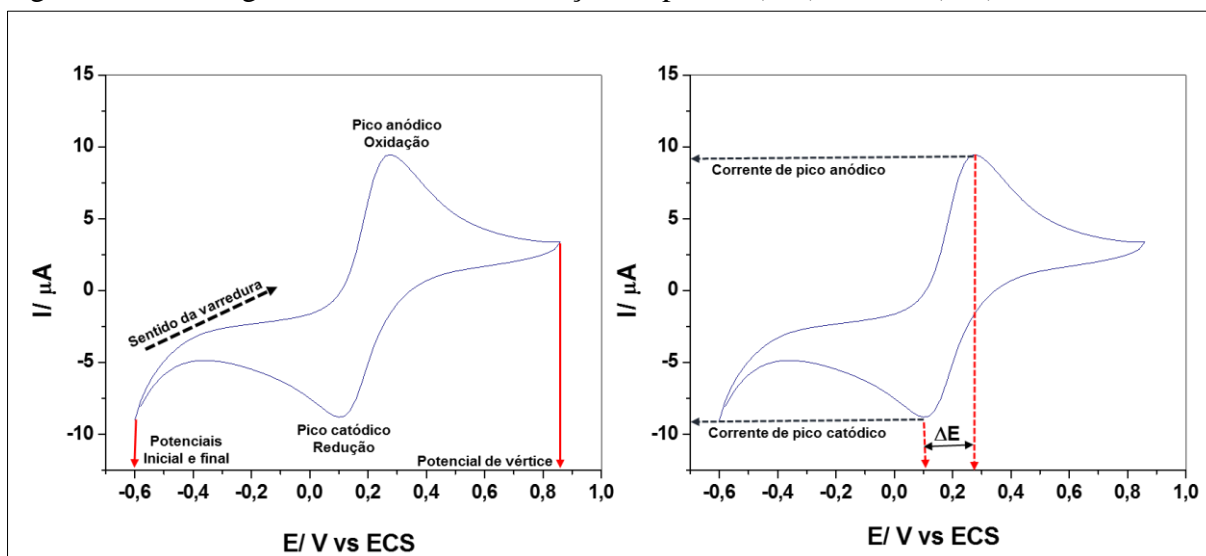


### 2.5.1 Voltametria Cíclica

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 de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (PACHECO et al., 2013).

O fundamento da técnica consiste em se escolher um intervalo de potenciais, aplicando uma rampa de potencial na forma de varreduras, isto é, aumentando ou diminuindo gradativamente o potencial, a uma taxa constante predeterminada. A varredura de potencial é feita em ambos os sentidos, ditos anódico e catódico, do potencial inicial ao potencial de vértice e deste para o final. A corrente elétrica é constantemente medida, de onde surgem as curvas ciclovolamétricas ou voltamogramas, que mostram a variação da corrente ( $i$ , em Ampère) em função do potencial ( $E$ , em Volt) (BARD; FAULKNER, 2002). Um exemplo de voltamograma e algumas informações úteis que podem ser retiradas do mesmo é apresentado na Figura 6, em que foi feita a voltametria cíclica de uma solução aquosa contendo íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Os potenciais inicial e final escolhidos são de  $-0,6$  V e o potencial de vértice,  $0,85$  V. A velocidade de varredura foi de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura 6- Voltamograma cíclico da oxirredução do par  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrodo de calomelano saturado (ECS).

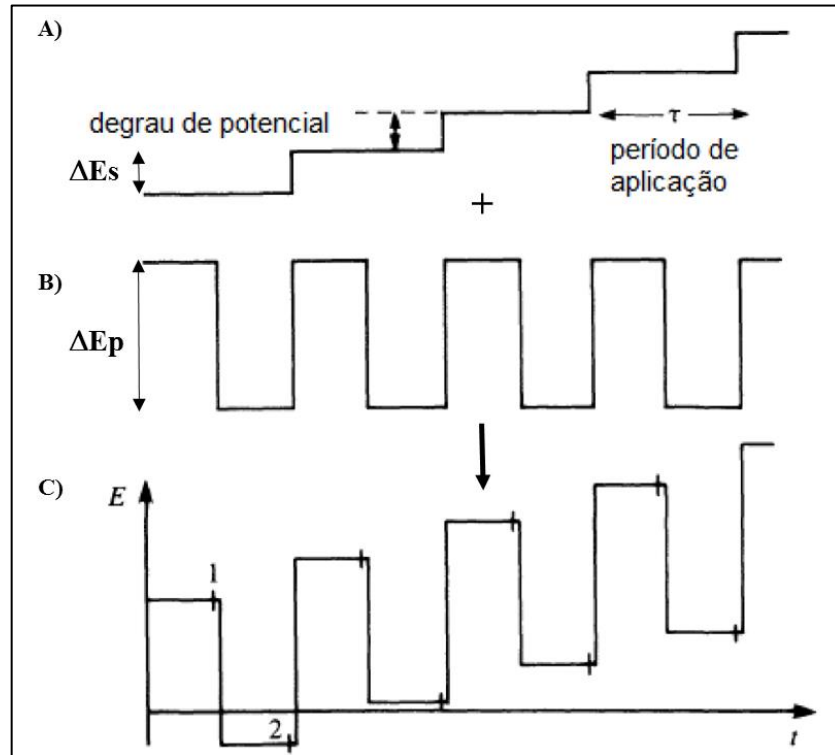
À medida que o potencial varia sobre o eletrodo de trabalho (em comparação a um eletrodo de referência), podem ocorrer reações de transferência de elétrons em sua superfície, gerando um aumento da intensidade de corrente que atinge um máximo ou forma um pico no voltamograma. Cabe ao analista interpretar, 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. (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013)

A velocidade de varredura influencia na forma final 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

Na voltametria de onda quadrada (do inglês, square-wave), uma onda quadrada 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 7, na próxima página (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

Figura 7- Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.

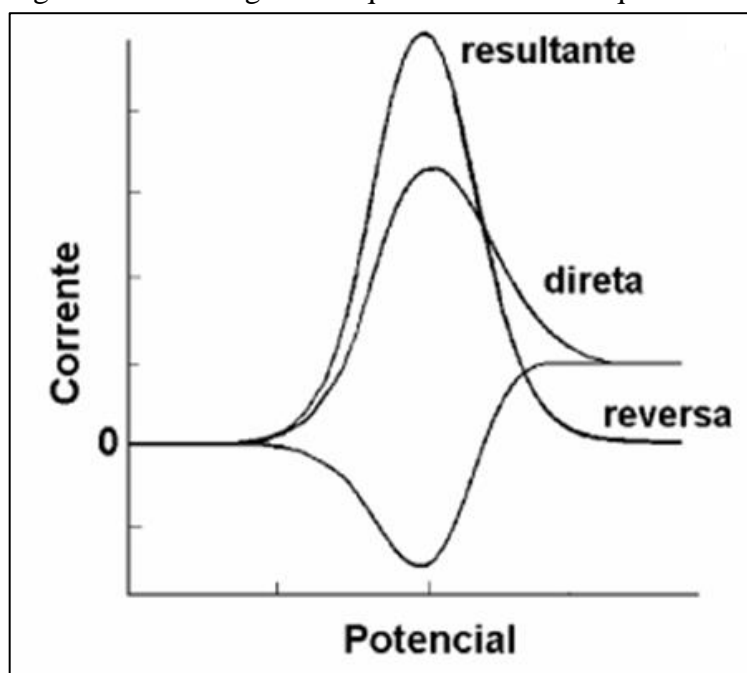


Fonte: Adaptado de (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

A corrente é medida duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro 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. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla medida da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; SOUZA et al., 2004).

O voltamograma resultante consiste da diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado, na Figura 8, na próxima página, está apresentado um voltamograma teórico associado a um sistema reversível (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Figura 8- Voltamograma esquemático de onda quadrada.



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

A sensibilidade desta técnica é comparável com aquela proveniente da voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica. A maior 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 rápidas (PACHECO; SEMAAN; ALMEIDA, 2013).

### 2.5.3 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 (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:

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

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:

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

Uma das formas de apresentação dos resultados de EIE é através dos diagramas de Bode, em que um dos eixos ordenados contém valores dos módulos

da impedância,  $\log|Z|$ , em ohm e, o outro, ângulo de fase, 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  $45^\circ$ , indica-se um comportamento intermediário indicando comportamento intermediário entre o que se considera puramente resistivo ( $\phi = 0^\circ$ ) e puramente capacitivo ( $\phi = 90^\circ$ ) (CHANG; PARK, 2010; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; PARK; YOO, 2003).

### **3 OBJETIVOS**

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

#### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver um novo tipo de eletrodo contendo uma nova classe de materiais com condutividade elétrica a partir da incorporação de grafite a uma rede polimérica contendo PDMS funcionalizado com o grupo amino, a fim de se obter as propriedades necessárias para a construção de um sensor eletroquímico para Cu (II).

#### **3.2 Objetivos específicos**

- a) Síntese do material através do processo de condensação;
- b) Avaliar a preparação das sínteses dos materiais, variando a porcentagem dos precursores;
- c) Caracterizar a estrutura do material obtido pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- d) Verificar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos através da técnica de Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- e) Estudar os eletrodos na determinação de íons cobre em solução aquosa;
- f) Avaliar a eficiência dos eletrodos na análise qualitativa de íons cobre em cachaça.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os reagentes e as etapas para a realização das sínteses dos materiais, seguido da preparação dos eletrodos. Além disso, a caracterização estrutural, eletroquímica e a aplicabilidade dos eletrodos são apresentadas. Ressalta-se a utilização do sensor eletroquímico para íons cobre (II) tanto em solução aquosa como em uma amostra de cachaça. Todos os procedimentos e análises foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Química - LabIQ, da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL.

### 4.1 Reagentes utilizados

A Tabela 3 contém a relação dos reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho. Todos foram utilizados como adquiridos.

Tabela 3- Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Álcool etílico absoluto	$C_2H_5OH$	Vetec	>99,8%
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	$(C_2H_6OSi)_n$	Sigma Aldrich	
3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	Sigma Aldrich	97%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma Aldrich	98%
Tetrahidrofurano (THF)	$C_4H_8O$	Synth	100%
Grafite	C	Sigma Aldrich	>99,99%
Cloreto de potássio	KCl	Sigma Aldrich	$\geq 99,0\%$
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	B.Herzog	>98%
Cloreto de cobre II dihidratado	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Vetec	99%
Cloreto de sódio	NaCl	Êxodo Científica	99%

Fonte: Do autor.



## 4.2 Síntese da rede polimérica

O processo de condensação foi utilizado para a preparação de um novo material condutor a partir do poli(dimetilsiloxano) (PDMS), o alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS), o alcóxido 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), e a incorporação de grafite amorfo na rede polimérica preparada.

Foi estudada a razão de precursor/ grafite durante as sínteses variando a mesma, e verificou-se que o melhor material sintetizado 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 sínteses.

A mistura reacional foi preparada com quantidades variadas dos precursores PDMS, TEOS e APTMS em 5 mL de etanol, de acordo com a Tabela 4. Os materiais foram nomeados como E0, E3, E6, E12 e E18, de acordo com a porcentagem de PDMS nos mesmos.

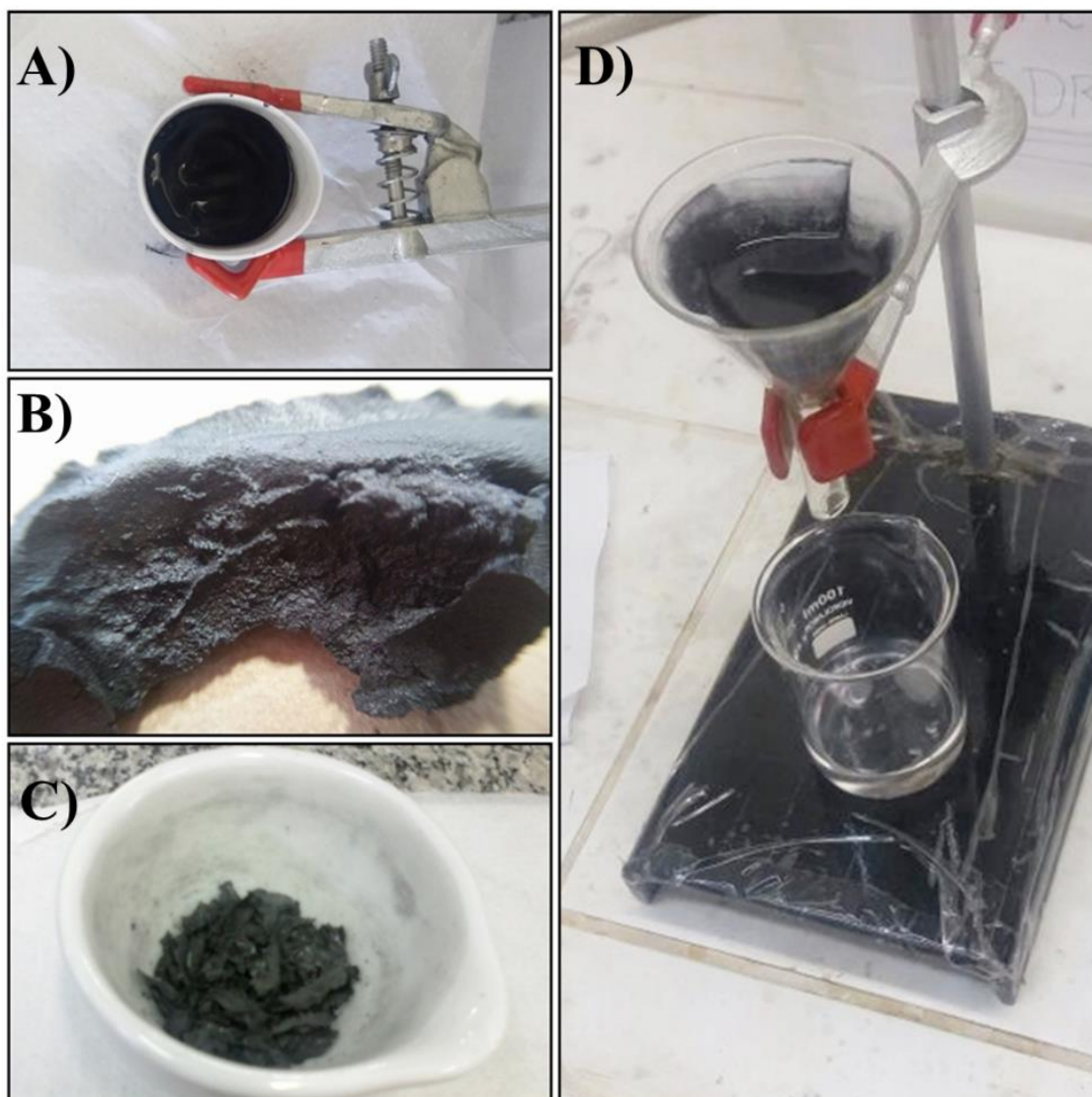
Tabela 4- Porcentagens dos reagentes em diferentes sínteses.

<b>Nomenclatura</b>	<b>PDMS</b>	<b>TEOS</b>	<b>APTMS</b>	<b>Grafite</b>
E0	----	1,25g (25%)	1,25g (25%)	2,5g (50%)
E3	0,15g (3%)	1,175g (23,5%)	1,175g (23,5%)	2,5g (50%)
E6	0,3g (6%)	1,1g (22%)	1,1g (22%)	2,5g (50%)
E12	0,6g (12%)	0,95g (19%)	0,95g (19%)	2,5g (50%)
E18	0,9g (18%)	0,8g (16%)	0,8g (16%)	2,5g (50%)

Fonte: do autor.

A Figura 9, na próxima página, mostra as etapas realizadas para a síntese dos materiais E0, E3, E6, E12 e E18.

Figura 9- Etapas do processo de síntese dos materiais.



Fonte: Do Autor.

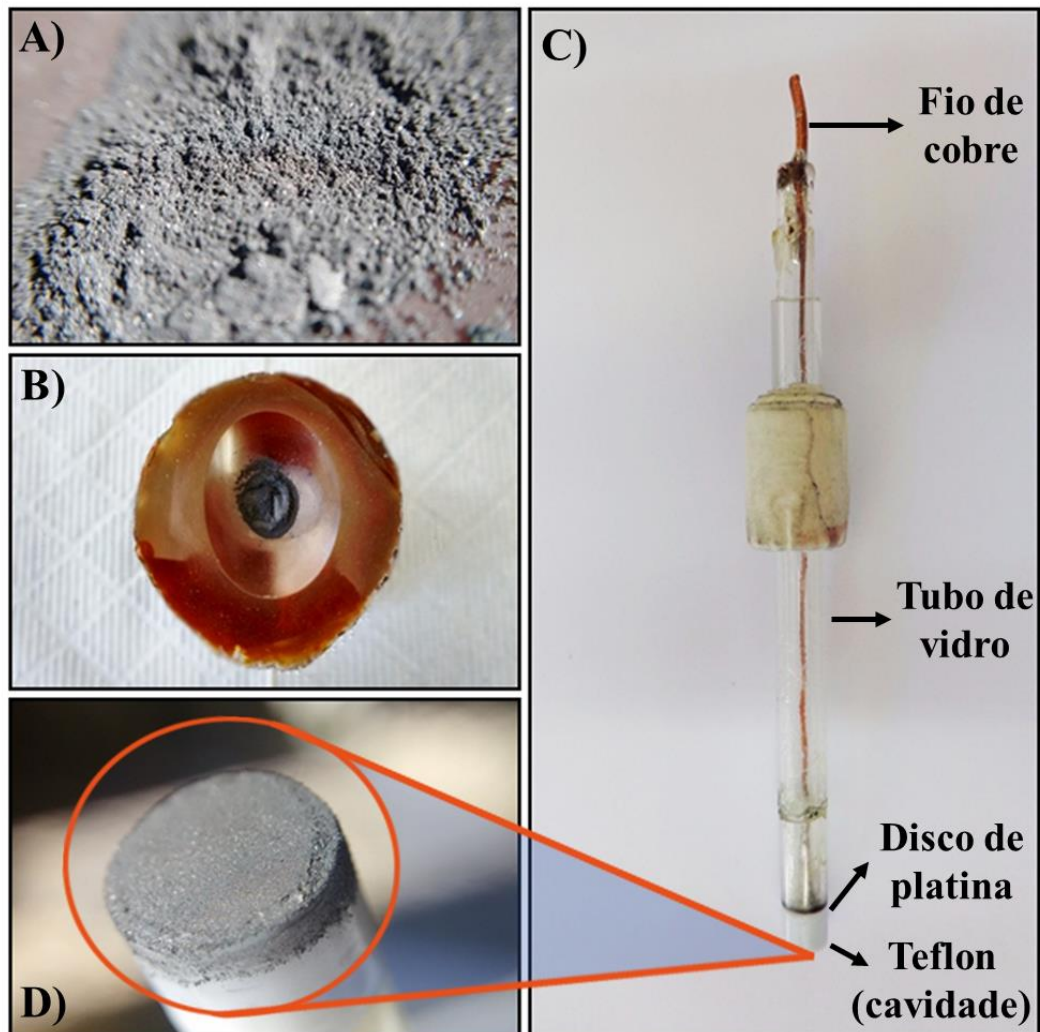
Nota: A) Homogeneização dos reagentes. B) Material sólido após o processo de cura. C) Material em pulverização. D) Lavagem e filtração do material.

Os reagentes 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 (Figura 9A). Logo após o processo de cura (Figura 9B), em torno de 24 h, o material sintetizado foi pulverizado (Figura 9C) e deixado imerso por 1h em THF. Em seguida, o mesmo foi filtrado (Figura 9D) e seco em estufa a vácuo por aproximadamente 12h, a 60 °C.

### 4.3 Preparação dos eletrodos de trabalho.

A Figura 10, na próxima página, representa as etapas da preparação dos eletrodos de trabalho.

Figura 10- Etapas da preparação dos eletrodos.



Fonte: Do Autor.

Nota: A) Material preparado e secado. B) Material pulverizado. C) Eletrodo confeccionado e suas partes. D) Superfície do eletrodo.

Os eletrodos foram preparados por meio da trituração manual do compósito obtido (Figuras 10A e 10B) e a adição de 30 mg deste na cavidade de um tubo de vidro, cuja cavidade é formada por um cilindro de teflon com profundidade de 0,1 cm (Figura 10C e 10D). O tubo

de vidro ainda possui internamente um disco de platina de 5 mm de diâmetro em contato elétrico com um fio de cobre (Figura 10C).

Os eletrodos construídos foram nomeados da mesma forma que os materiais, conforme a Tabela 4, de acordo com a porcentagem de PDMS presente nos materiais sintetizados.

É importante destacar que para os eletrodos que possuíam PDMS na sua composição (E3, E6, E12 e E18), não foi necessário o uso de qualquer agente aglutinante, como por exemplo NUJOL (CRESPILHO; REZENDE, 2004), pois o PDMS contribuiu para a formação de uma pasta compacta e consistente, enquanto que para o eletrodo E0 foi preciso usar um óleo mineral para fixar a pasta ao eletrodo.

#### **4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais obtidos foram analisados 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 50 varreduras e em uma faixa de varredura de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.5 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  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ).

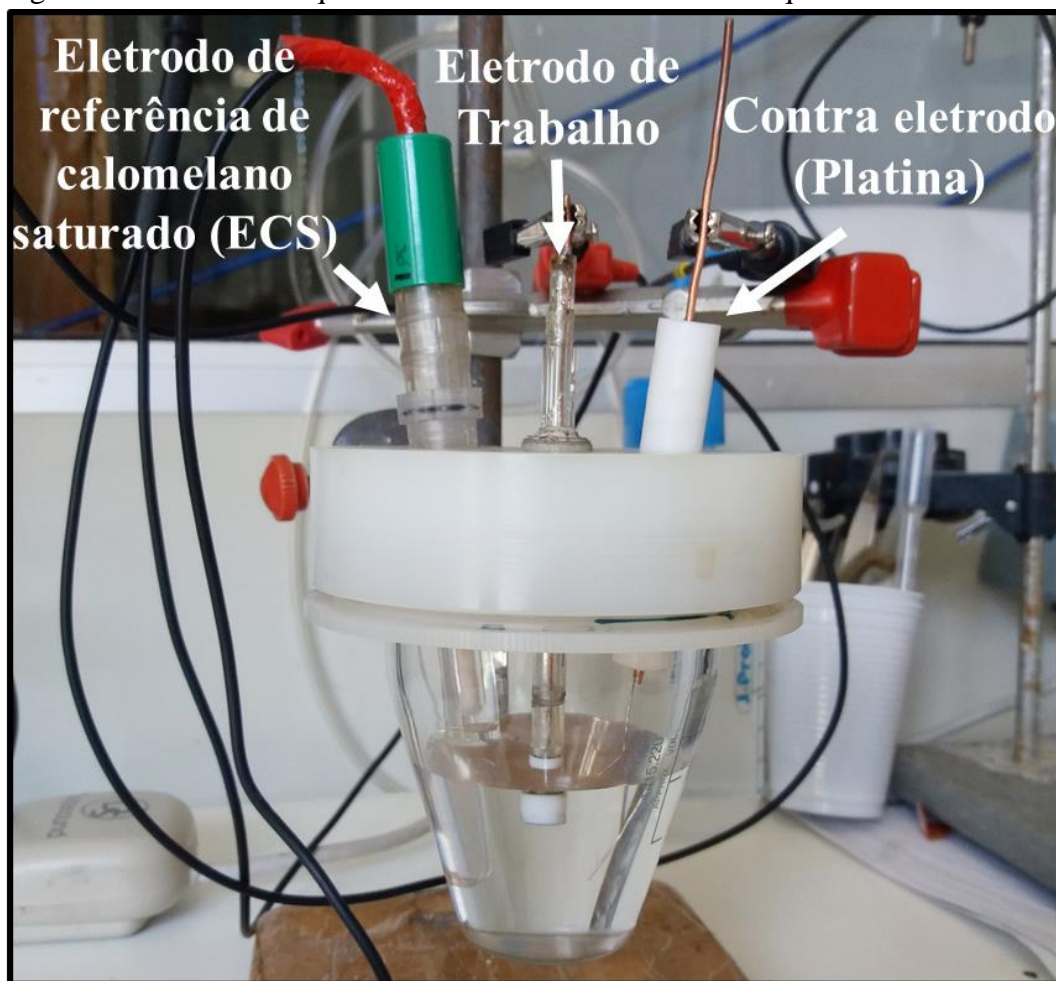
#### **4.6 Caracterização Eletroquímica**

As medidas eletroquímicas de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada 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 (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 500 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 Figura 11, mostra a célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas, que foi uma célula convencional de três eletrodos.

Figura 11- Célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas.



Fonte: Do Autor.

Os estudos 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 o estudo do comportamento eletroquímico dos materiais, foi usada uma solução aquosa de  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e foi empregada a técnica de Voltametria Cíclica utilizando  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  como molécula sonda.

#### 4.7 Estudo com diferentes eletrólitos suporte

Foram realizados estudos de Voltametria Cíclica com os seguintes eletrólitos suportes: KCl, NaCl na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (solução aquosa), para verificar a formação da dupla camada elétrica de acordo com o tamanho do raio de hidratação dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ . As medidas foram feitas no intervalo de potencial de  $-0,25$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS), na velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.8 Estudo com soluções de cobre

Foram realizados estudos de Voltametria Cíclica para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos E0 e E6 para determinação de cátions cobre em solução aquosa, com pré-concentração de 60 segundos. Os eletrodos preparados foram usados como eletrodos de trabalho, como eletrólito suporte  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,25$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS) e como analito adições de alíquotas de cloreto de cobre II variando de  $9,9$  a  $90,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ). Além dessa técnica, usou-se também a Voltametria Onda Quadrada, na faixa de potencial de  $-0,5$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS), degrau de potencial  $5 \text{ mV}$ , amplitude de  $0,1 \text{ V}$ , mesmo eletrólito suporte e mesmo tempo de pré-concentração.

Com essas técnicas foram possíveis determinar o potencial em que ocorre a oxidação dos íons cobre e verificar a relação da resposta de corrente com relação a concentração de íons cobre. Dessa forma, foi analisada a possibilidade de utilização dos eletrodos como um sensor eletroquímico para cobre.

#### 4.9 Determinação de íons cobre em cachaça

Foram realizadas medidas voltamétricas com o intuito de avaliar a aplicação dos eletrodos na análise qualitativa de íons cobre em amostra de cachaça artesanal. Estas medidas foram realizadas utilizando a técnica de Voltametria de Onda Quadrada, na faixa de potencial

de -0,5 a 1,0 V (ECS), degrau de potencial 5 mV, amplitude de 0,1 V, mesmo eletrólito suporte (KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>) e tempo de pré-concentração de 60 segundos.

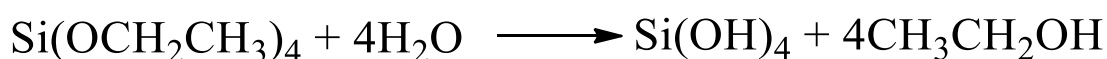
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento e estudo do material sintetizado são apresentados desde a sua preparação até os testes de detecção de cobre em uma amostra de cachaça utilizando os eletrodos desenvolvidos. As sínteses dos materiais foram repetidas inúmeras vezes durante toda a realização do trabalho e não se teve problema com a repetitividade. Todas as medidas eletroquímicas foram repetidas pelo menos três vezes, as quais apresentaram uma boa repetitividade.

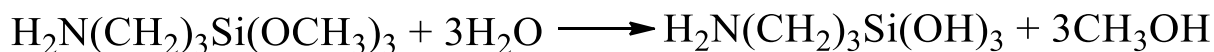
### 5.1 Síntese do compósito

A formação do material híbrido orgânico-inorgânico ocorre pelas reações de hidrólise no grupo alcóxido TEOS e também do alcoxisilano APTMS, com a formação dos grupos reativos do tipo silanol. Em seguida, acontece a etapa de condensação entre os grupos silanóis TEOS e APTMS, ao mesmo tempo com cadeias lineares de PDMS (SILVA; PISSETTI, 2014a)

➤ **Reação de hidrólise do TEOS:**

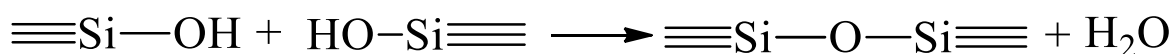


➤ **Reação de hidrólise do APTMS:**



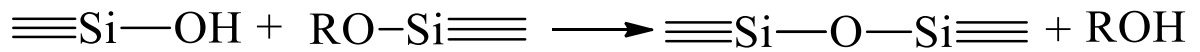
➤ **Reações de Condensação:**

- Condensação entre grupos silanóis:



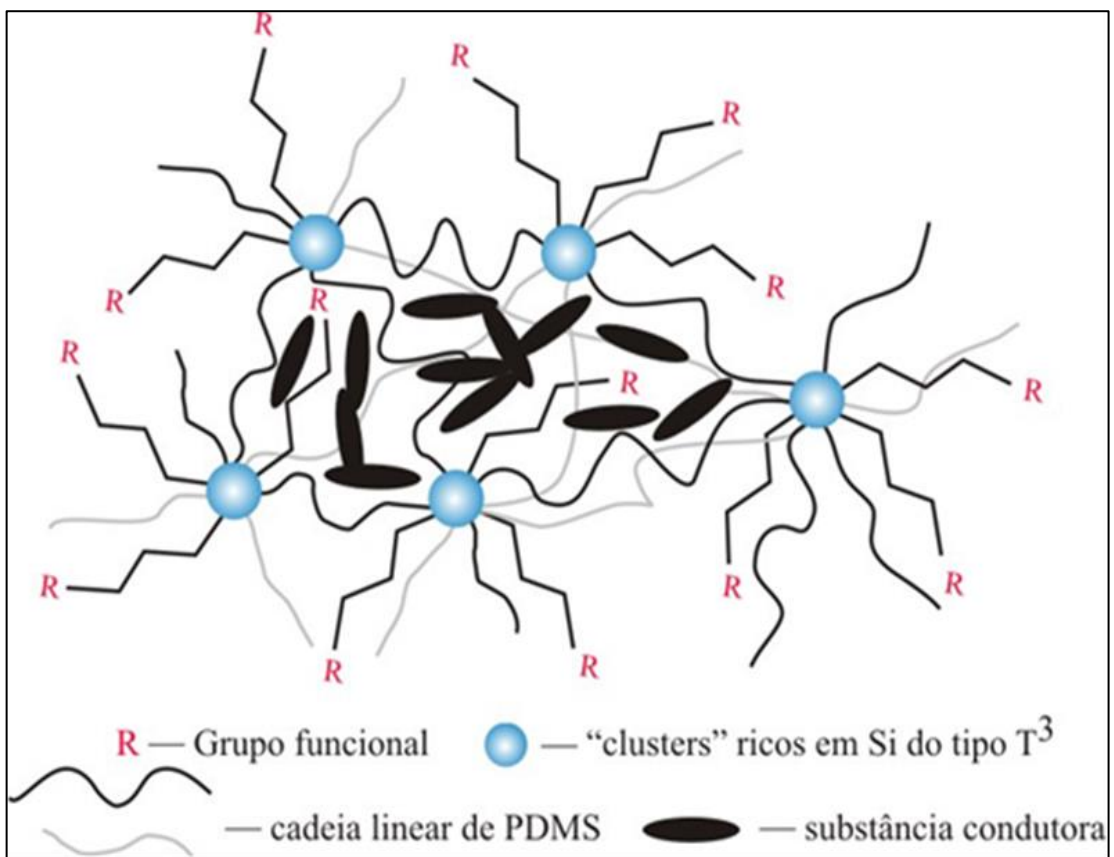


- Condensação entre um grupo silanol e um alcóxido:



A incorporação do grafite ocorre simultaneamente à formação da rede polimérica pela condensação descrita acima. Como ilustrado na Figura 12, as partículas de grafite devem se arranjar entre os interstícios da rede polimérica, deste modo o material que não apresentava propriedade de condução, passa a apresentar características condutoras.

Figura 12- Representação da estrutura idealizada do híbrido condutor a base de PDMS.

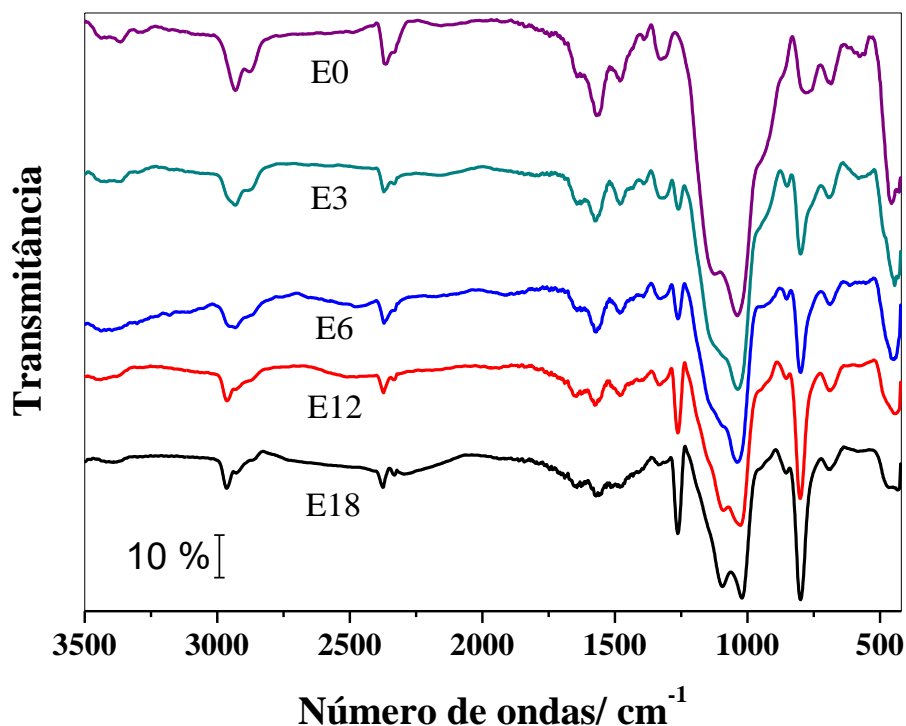


Fonte: Do autor.

### 5.3 Caracterização dos materiais

O Espectro de Absorção na Região do Infravermelho para os materiais E0, E3, E6, E12 e E18 são mostrados na Figura 13. Embora os espectros obtidos sejam similares, uma pequena diferença pode ser observada em relação ao número e à intensidade relativa das bandas.

Figura 13- Espectro na Região do Infravermelho para os compósitos preparados.



Fonte: Do autor.

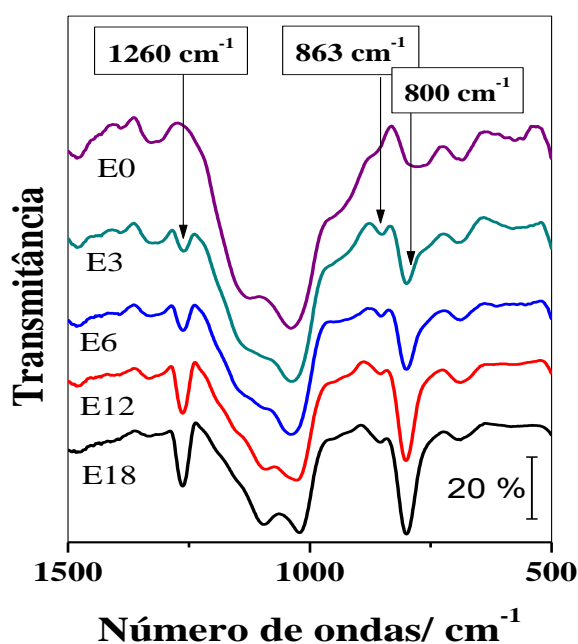
O material E0 funcionalizado com o grupo amino e sem PDMS apresentou uma banda de absorção em  $2968\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) da ligação C-H presente nos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$  do 3-aminopropiltrimetoxisilano. Já a banda observada em  $2913\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) de C-H do mesmo grupo. As absorções em  $1474\text{ cm}^{-1}$  e  $1388\text{ cm}^{-1}$  correspondem às deformações angular simétrica ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$  do APTMS, respectivamente. Além disso, o espectro mostra uma banda de absorção em  $1649\text{ cm}^{-1}$  associada à deformação angular simétrica da ligação N-H no  $\text{NH}_2$  e outra banda em  $1564\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular assimétrica da ligação N-H. Também aparecem as bandas referente ao estiramento C-N em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e

estiramentos N-H do  $\text{NH}_2$  em  $3400\text{ cm}^{-1}$  (KO et al., 2013). Na região entre  $1100\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$  é observada duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, características de cadeias lineares de polissiloxanos. Assim, fica evidenciado a condensação de TEOS E APTMS presente no material. A banda  $768\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento Si-C, e a absorção em  $458\text{ cm}^{-1}$  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 no E0 com relação aos outros materiais, por se tratar de um silsesquioxano puro (OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013; SILVA; PISSETTI, 2014a).

A diferença significativa entre os materiais com relação a intensidade relativa das bandas, pode ser vista nas absorções de  $1260$ ,  $863$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem a deformação simétrica da ligação C-H, 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 (OKTAY; KAYAMAN-APOHAN, 2013).

A Figura 14, apresenta uma comparação entre os espectros dos materiais na região de absorção de  $1500$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 14- Comparação entre os espectros dos materiais preparados na região de absorção de  $1500$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Do autor.

Como pode ser visto nos espectros da Figura 14, as bandas relacionadas a essas absorções não aparecem no material E0, o que está de acordo com a composição do mesmo, pois não possui PDMS. Com relação aos outros materiais (E3, E6, E12 e E18), estas bandas tornam-se mais intensas e visíveis conforme a razão de PDMS é aumentada na composição dos materiais, como por exemplo o material E18, em que estas bandas estão mais intensas se comparadas aos outros materiais.

A Tabela 5 apresenta as principais associações feitas nos espectros de FTIR.

Tabela 5- Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das redes poliméricas preparadas.

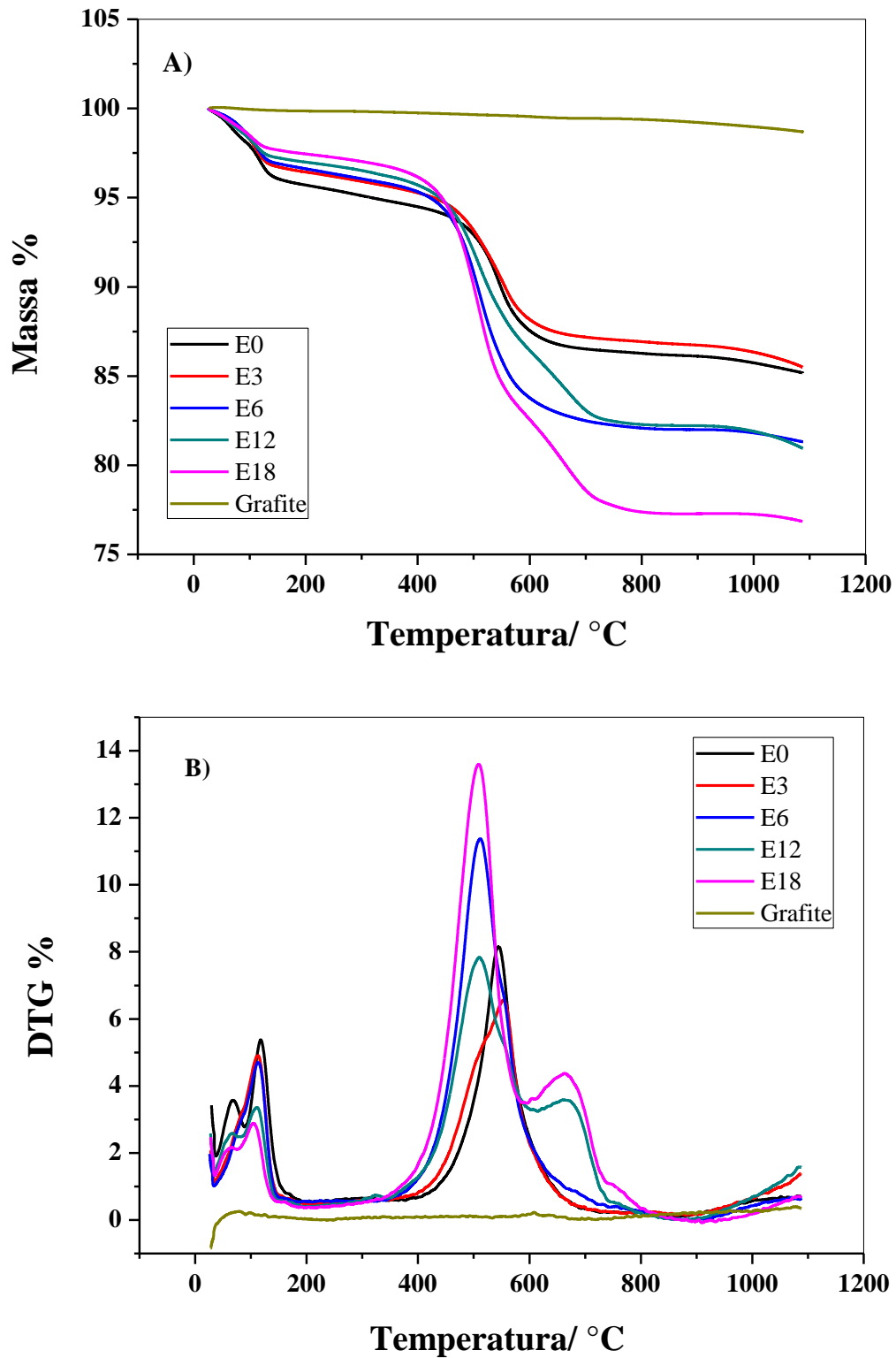
Atribuição	Número de onda/ $\text{cm}^{-1}$	
	E0	E3, E6, E12 e E18
va da ligação C-H; $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	2968	2968*
vs da ligação C-H; $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	2913	2913*
$\delta_s$ da ligação C-H; $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	1474	1474*
$\delta_a$ da ligação C-H; $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	1388	1388*
va da ligação Si-O-Si	1100-1020	1100-1020
v da ligação Si-C	768; $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	800; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
vs da ligação Si-O-Si	458	458
$\delta_s$ da ligação N-H	1649	1649
$\delta_a$ da ligação N-H	1564	1564
v da ligação C-N	1600	1600
v da ligação N-H	3400	3400
$\rho$ dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-	863
$\delta_s$ da ligação C-H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-	1260

(\*) Estes números de ondas podem estar relacionados com os estiramentos e deformações da ligação C-H do grupo  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ .

Fonte: Do autor.

A Figura 15, na próxima página, apresenta as curvas termogravimétricas TGA e DTG dos materiais. Ambas curvas mostram uma perda de massa inicial de aproximadamente 3 a 4% entre 27-180 °C, associada a água adsorvida.

Figura 15- Análise termogravimétrica dos compósitos preparados.



Fonte: do autor.

Nota: Em A) TGA e em B) DTG.

Nas curvas TGA e DTG do material E0 a perda de massa entre 396 e 698 °C pode ser atribuída à degradação dos grupos propil pertencentes ao 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)

Observando as curvas termogravimétricas dos outros materiais (E3, E6, E12 e E18), é possível notar a mesma temperatura inicial de degradação por volta de 390 °C, correspondente a decomposição parcial de APTMS. Entretanto, estes materiais possuem ainda em sua composição cadeias lineares de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Em consequência disso ocorrem processos simultâneos de degradação da rede polimérica, tais como, condensação dos grupos SiOR e SiOH, rearranjo da cadeia de PDMS (PISSETTI et al., 2008, 2015; SILVA; PISSETTI, 2014b). Vale destacar que esta temperatura final está proporcionalmente relacionada com o aumento da razão de PDMS presente nos materiais. Provavelmente, os segmentos orgânicos do 3-aminopropiltrimetoxissilano foram degradados simultaneamente com as cadeias de PDMS, visto que pelos picos da DTG mostram duas reações, na qual uma ocorre mais rapidamente que a outra.

Os materiais apresentaram alta quantidade de resíduos, variando de 85 a 77%. Esta quantidade de resíduos formados fornece indícios de que grande parte pode ser composta por grafite, pois 50% da massa dos materiais é composta por esta substância. Além disso, pela curva TGA e DTG (Figura 15) para o grafite, pode ser notado que o mesmo apresenta alta estabilidade nas condições em que foram obtidos os termogramas.

Com esta técnica de análise térmica foi mostrado que os materiais sintetizados apresentam estabilidade térmica até aproximadamente 400°C e apresentaram perfil característico de uma rede polimérica.

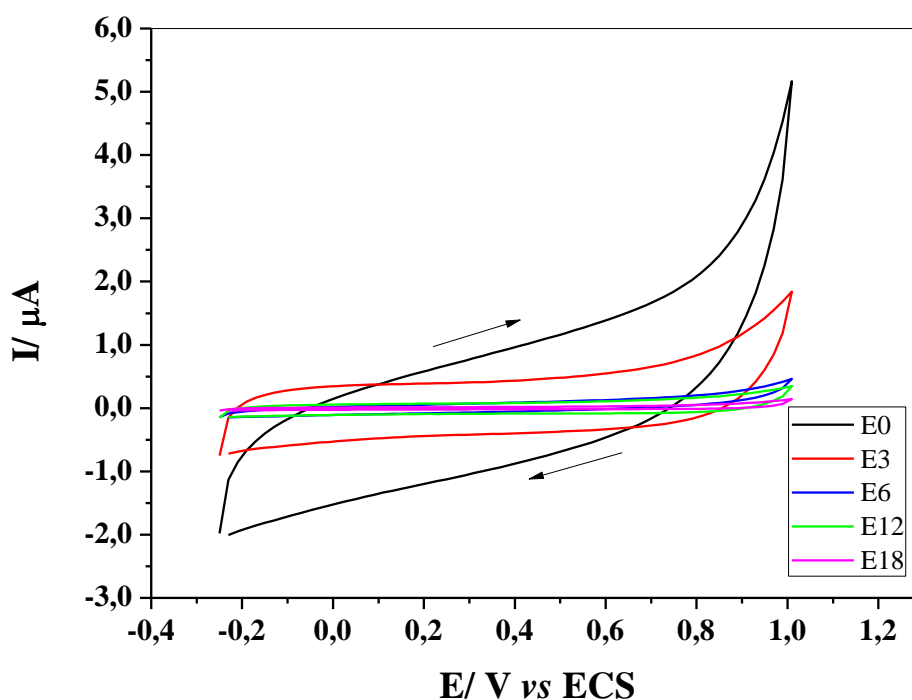
### 5.3 Estudo Eletroquímico dos materiais sintetizados

A Voltametria Cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação de potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo, o que conduz a ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução e possivelmente, à adsorção de espécies dependendo do material aplicado.

Primeiramente foi realizado o estudo eletroquímico dos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 utilizando a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica. A Figura 16 mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos cinco eletrodos em presença de 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl, no

intervalo de potencial -0,25 a 1,0 V (ECS), e com velocidade de varredura de potencial de 50  $\text{mV s}^{-1}$ .

Figura 16- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 somente com eletrólito suporte. ( $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

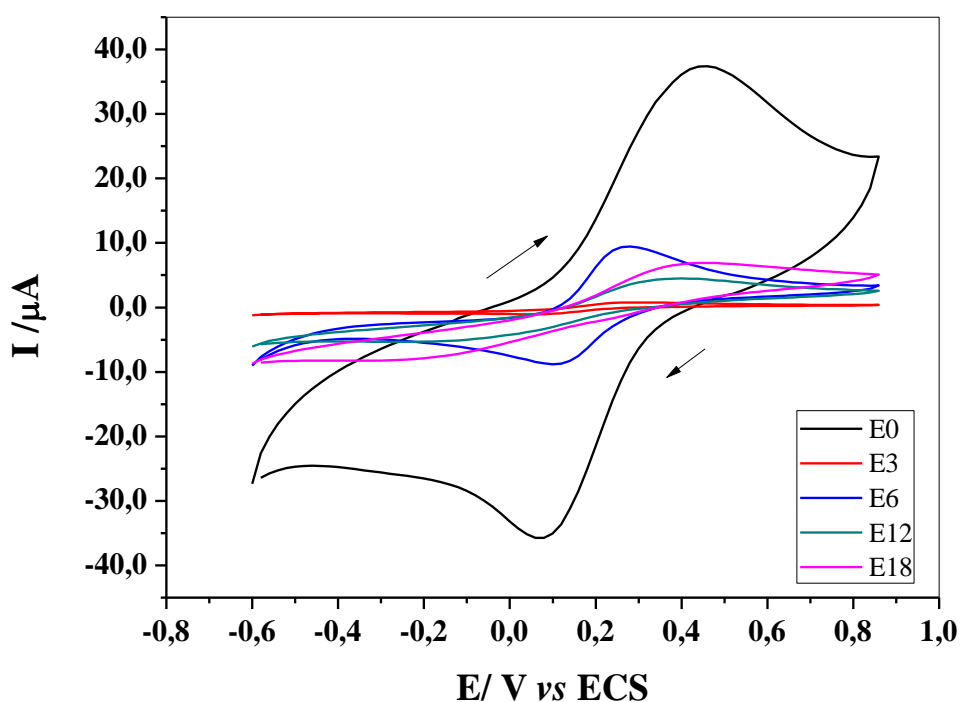
Observa-se que nenhuma corrente faradaica ( $I_{pa}$  ou  $I_{pc}$ , intensidade de corrente anódica ou intensidade de corrente catódica), é gerada, pois não há espécie em solução possível de ser oxidada ou reduzida na faixa de potencial em questão. Neste caso, é observada apenas uma corrente capacitiva referente ao rearranjo das cargas na superfície dos eletrodos e que está relacionada com a formação da dupla camada elétrica. Nota-se que a resposta eletroquímica obtida é diferente para os cinco eletrodos, provavelmente o aumento de PDMS nos materiais 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  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  solvatados.

A técnica de Voltametria Cíclica também foi utilizada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico das espécies eletroativas de interesse, sendo os eletrodos de

trabalho os materiais sintetizados. Para o estudo inicial dos processos foi utilizado o  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  como molécula sonda (MÓDOLO et al., 2013)

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 (DE MORAIS et al., 2012). A Figura 17 compara as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos em presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, no intervalo de potencial de  $-0,65$  a  $0,85 \text{ V}$  (ECS), com velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

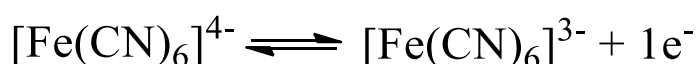
Figura 17- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 em presença da molécula sonda  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,99 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A reação redox envolvida no sistema pode ser representada da seguinte forma:



Os voltamogramas cíclicos obtidos por estes eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente através do estudo da variação de potencial de pico anódico e catódico



( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) e da relação  $I_{pa}/I_{pc}$ . Estes dados foram apresentados na Tabela 6 para melhor entendimento dos resultados.

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

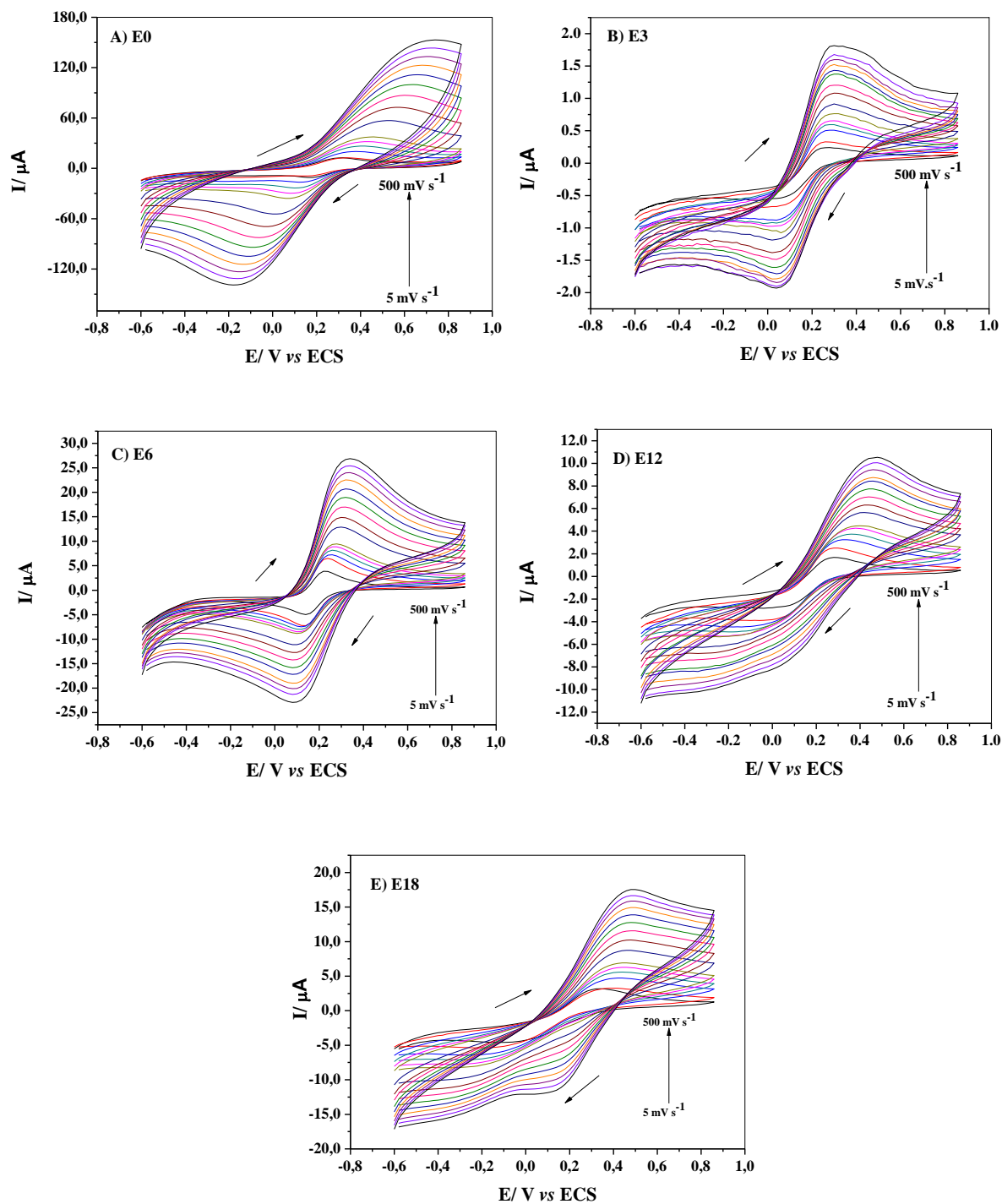
<b>Eletrodo</b>	<b><math>\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}</math> (V)</b>	<b><math>I_{pa}/I_{pc}</math></b>
E0	0,452-0,069 = 0,383	36,92/35,78 = 1,032
E3	0,279-0,074 = 0,205	0,768/1,062 = 0,723
E6	0,276- 0,115= 0,161	9,411/8,761 = 1,074
E12	0,392-(-0,163) = 0,555	4,517/5,142 = 0.878
E18	0,470-(-0,213) = 0,683	6,853/8,214 = 0,834

Fonte: Do Autor.

Os voltamogramas cíclicos podem ser classificados como quase- reversível devido o valor alto de  $\Delta E_p$ . De acordo com os dados da tabela acima, o eletrodo E6 se comparado aos outros, exibiu uma resposta voltamétrica com separação de pico de 0,161 V (ECS), e razão de corrente ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) de 1,074, mostrando que o mesmo possui maior reversibilidade no comportamento eletroquímico em estudo, se comparados aos eletrodos E0, E3, E12 e E18. Isto é, a transferência eletrônica entre as espécies redox e o eletrodo de trabalho ocorre com maior facilidade no eletrodo de trabalho que contém o material com 6% de PDMS. Este resultado mostra que o material sintetizado com 6 % de PDMS apresenta características mais apropriadas para a preparação do eletrodo, como por exemplo menor diferença entre o potencial anódico e catódico.

Para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi realizado um estudo da velocidade de varredura de potencial. A Figura 18, na próxima página, mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 em presença de 0,10 mol L<sup>-1</sup> de KCl e 0,99 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a 500 mV s<sup>-1</sup>, no intervalo de potencial de -0,6 a 0.85 V (ECS).

Figura 18. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos A) E0, B) E3, C) E6, D) E12 e E) E18, respectivamente.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte:  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ } 0,99 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Variação da velocidade de varredura de potencial de 5 a  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com relação a Figura 18, pode-se observar que o aumento da velocidade de varredura de potencial promove um aumento da intensidade das correntes de pico relacionadas com os processos redox dos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Observa-se que para todos os eletrodos foram apresentados os picos de oxidação e redução para a espécie eletroativa em todas as velocidades de varredura de potencial estudadas. Vale destacar que para os eletrodos E12 e 18, os picos de redução em altas velocidades de varredura de potencial não são bem definidos, o que está relacionado com a quantidade de PDMS presente nos materiais (18 e 12%), provavelmente o PDMS modifica a superfície dos eletrodos, diminuindo os números de poros, afetando o gradiente de concentração da espécie eletroativa  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Para o eletrodo E6 os picos de redução e oxidação apresentados no perfil voltamétrico ficaram mais bem definidos, o que mostra ser a quantidade de 6% de PDMS melhor para a preparação do eletrodo, não afetando os processos de oxidação e redução da molécula sonda.

Para todos os eletrodos, pode-se perceber que a corrente de pico anódico e catódico está diretamente relacionada com a velocidade de varredura de potencial na faixa de 5 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ .

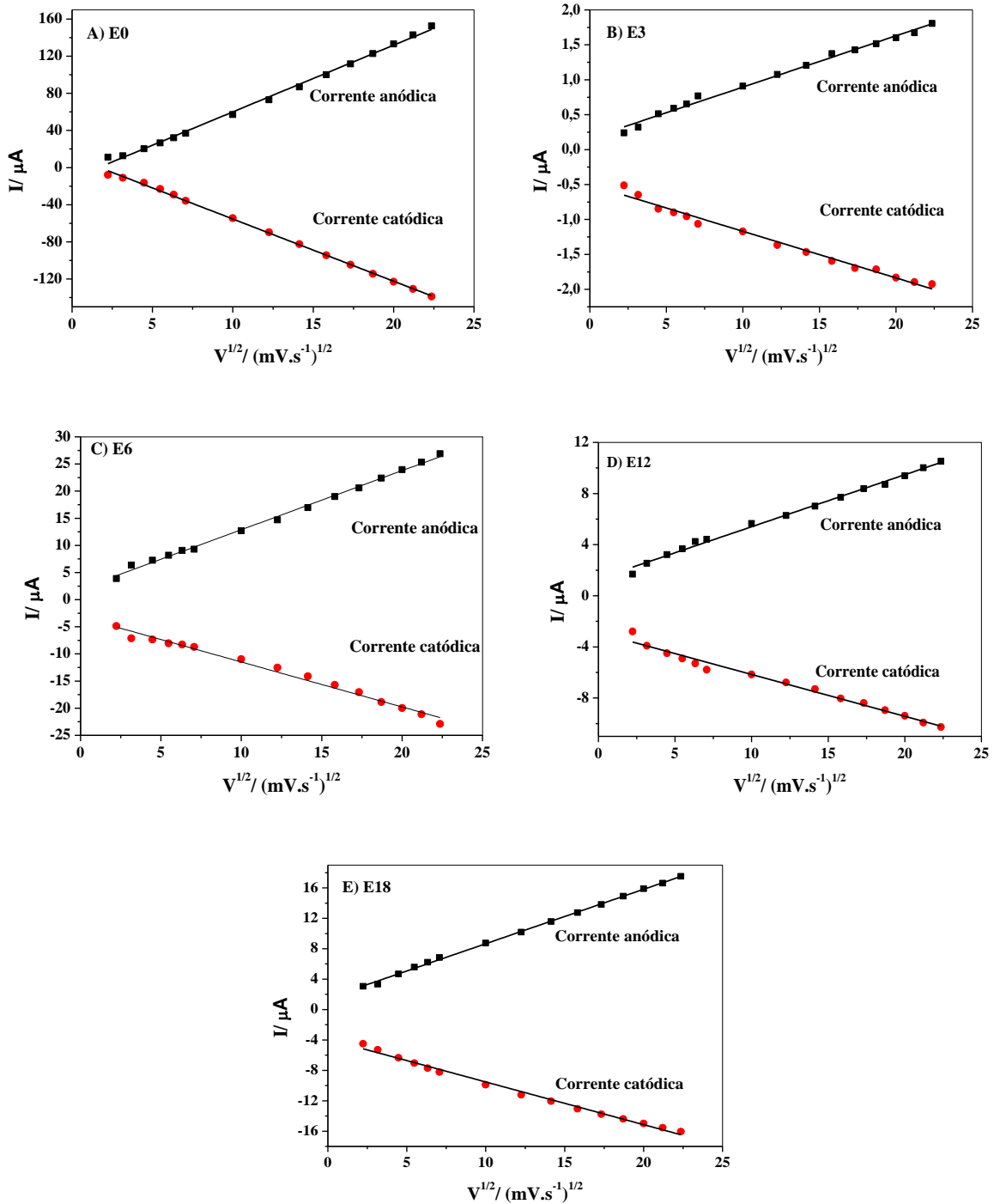
De acordo com a equação de Randles-Sevcik, a corrente de pico é dependente e diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (BARD; FAULKNER, 2002):

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

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

Sendo assim, os gráficos da intensidade de corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os eletrodos E0, E3, E6, E12 e E18 são representados na Figura 19.

Figura 19. Gráficos da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os eletrodos.



Fonte: Do Autor.

Observa-se que para todos os eletrodos, as correntes de pico anódico e catódico são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial na faixa de

5 a 500 mV s<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 E0, E3, E6, E12 e E18.

Eletrodos	Equação de Regressão Linear	Ajuste R <sup>2</sup>
<b>E0</b>	$I_{pa} = 7,18819 (\pm 0,11368) v^{1/2} - 11,86173 (\pm 1,56838)$	0,99651
	$I_{pc} = -6,69953 (\pm 0,0643) v^{1/2} + 11,57461 (\pm 0,88709)$	0,99871
<b>E3</b>	$I_{pa} = 0,07332 (\pm 0,0018) v^{1/2} + 0,16255 (\pm 0,02484)$	0,99162
	$I_{pc} = -0,0667 (\pm 0,00231) v^{1/2} - 0,50216 (\pm 0,03189)$	0,98344
<b>E6</b>	$I_{pa} = 1,08874 (\pm 0,01737) v^{1/2} + 2,00106 (\pm 0,23964)$	0,99645
	$I_{pc} = -0,82851 (\pm 0,02584) v^{1/2} - 3,20137 (\pm 0,35645)$	0,98656
<b>E12</b>	$I_{pa} = 0,40722 (\pm 0,084) v^{1/2} + 1,33112 (\pm 0,11588)$	0,99408
	$I_{pc} = -0,32749 (\pm 0,01212) v^{1/2} - 2,88454 (\pm 0,16727)$	0,98115
<b>E18</b>	$I_{pa} = 0,71608 (\pm 0,00653) v^{1/2} + 1,49996 (\pm 0,09006)$	0,99408
	$I_{pc} = -0,56173 (\pm 0,01297) v^{1/2} - 3,90575 (\pm 0,1791)$	0,99258

Fonte: do autor.

Verifica-se que para todos os casos 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. 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, indicando ser um processo quase-reversível.

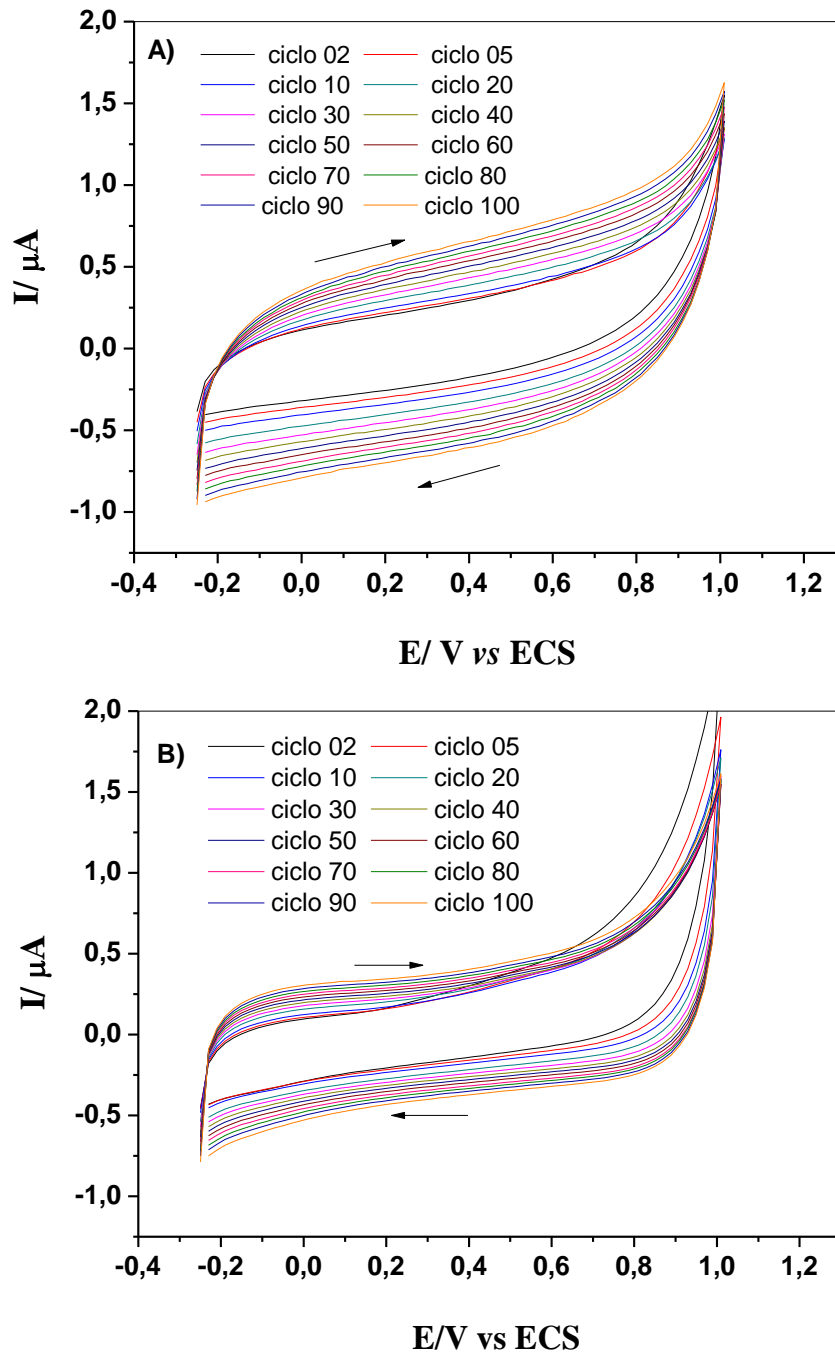
#### 5.4 Estudos eletroquímicos dos eletrodos E0 e E6 para aplicação como sensor de cobre.

Como os eletrodos E0 e E6 foram os que apresentaram melhores respostas voltamétricas frente ao estudo eletroquímico com  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , entre elas menor diferença de potencial anódico e catódico, razão de corrente anódica e catódica próximo a 1 e maiores intensidades de correntes de pico. Com estes eletrodos foram realizados estudos de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada para determinação de cátions cobre (II) em solução aquosa e na aplicação de análise em amostra de cachaça artesanal.

### 5.4.1 Estabilidade dos eletrodos

A Figura 20 representa os voltamogramas cíclicos obtidos pelos eletrodos E0 e E6.

Figura 20- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (A) E0 e (B) E6.



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> ; 100 ciclos consecutivos com varredura de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup> e no intervalo de potencial de -0,25 V a 1,0 V (ECS)..

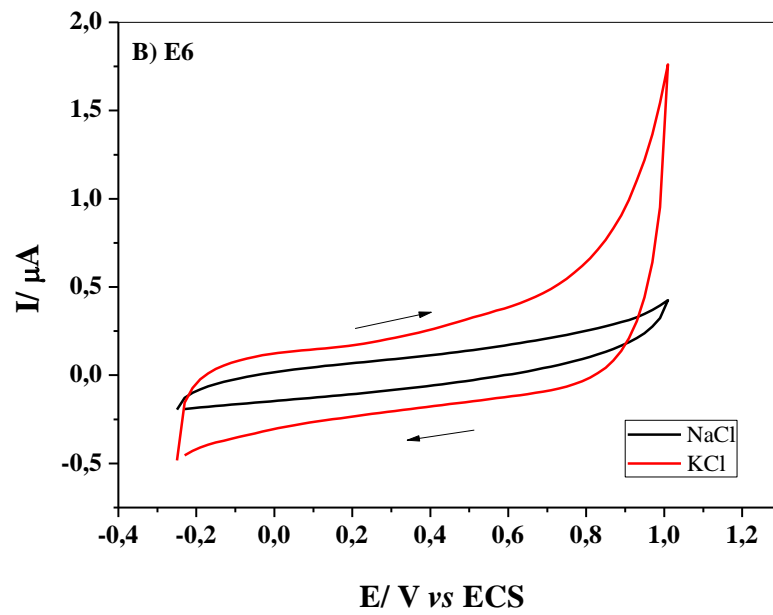
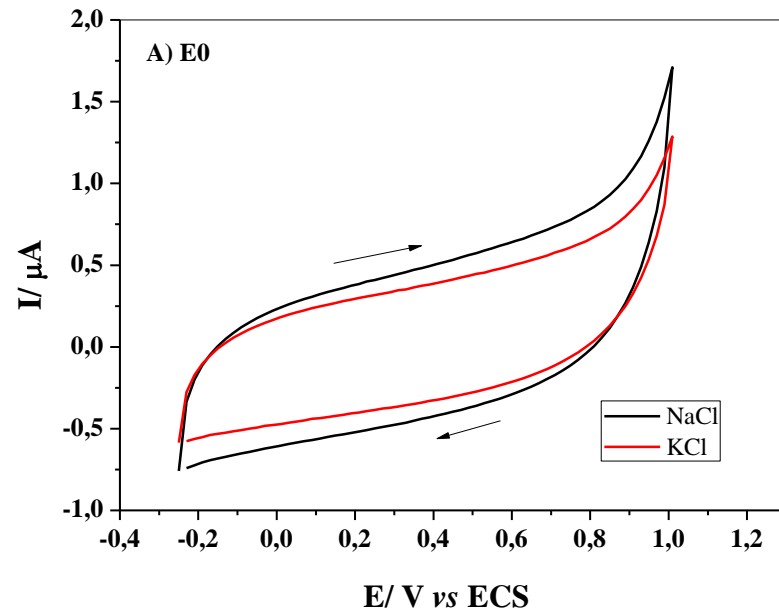
Foi realizado o estudo de estabilidade eletroquímica dos eletrodos E0 e E6 utilizando a técnica de Voltametria Cíclica com cem ciclos consecutivos.

Através das respostas dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos, verificou-se que estes apresentam boa estabilidade eletroquímica em um amplo intervalo de potencial. Observa-se que a variação da corrente referente ao rearranjo das cargas na superfície do eletrodo E6 é menor. A presença do PDMS na composição do E6, diminui a espessura da dupla camada elétrica, provavelmente devido às características hidrofóbicas do mesmo. Resultado este, que pode indicar que o eletrodo E6 apresenta características mais apropriadas para medidas eletroanalíticas, podendo resultar em maior sensibilidade as medidas.

#### **5.4.2 Estudo eletrólito suporte**

Na Figura 21, na próxima página, são mostrados os perfis dos voltamogramas para os eletrodos a) E0 e b) E6, em eletrólitos suporte de KCl e NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em intervalo de potencial de  $-0,25$  a  $1,0 \text{ V}$  e velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Figura 21- Voltamogramas cíclicos do eletrodos E0 e E6 em meio a NaCl e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: Do autor.

Nota: Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.



De acordo com os valores da Tabela 8, é possível observar o tamanho do raio atômico dos cátions potássio e sódio.

Tabela 8- Valores dos raios dos cátions  $K^+$  e  $Na^+$ .

<b>Cátion</b>	<b><math>r_{cátion}/ pm</math></b>
<b><math>Na^+</math></b>	98
<b><math>K^+</math></b>	138

Fonte: Adaptado de (SILVA; MARTINS; ANDRADE, 2004)

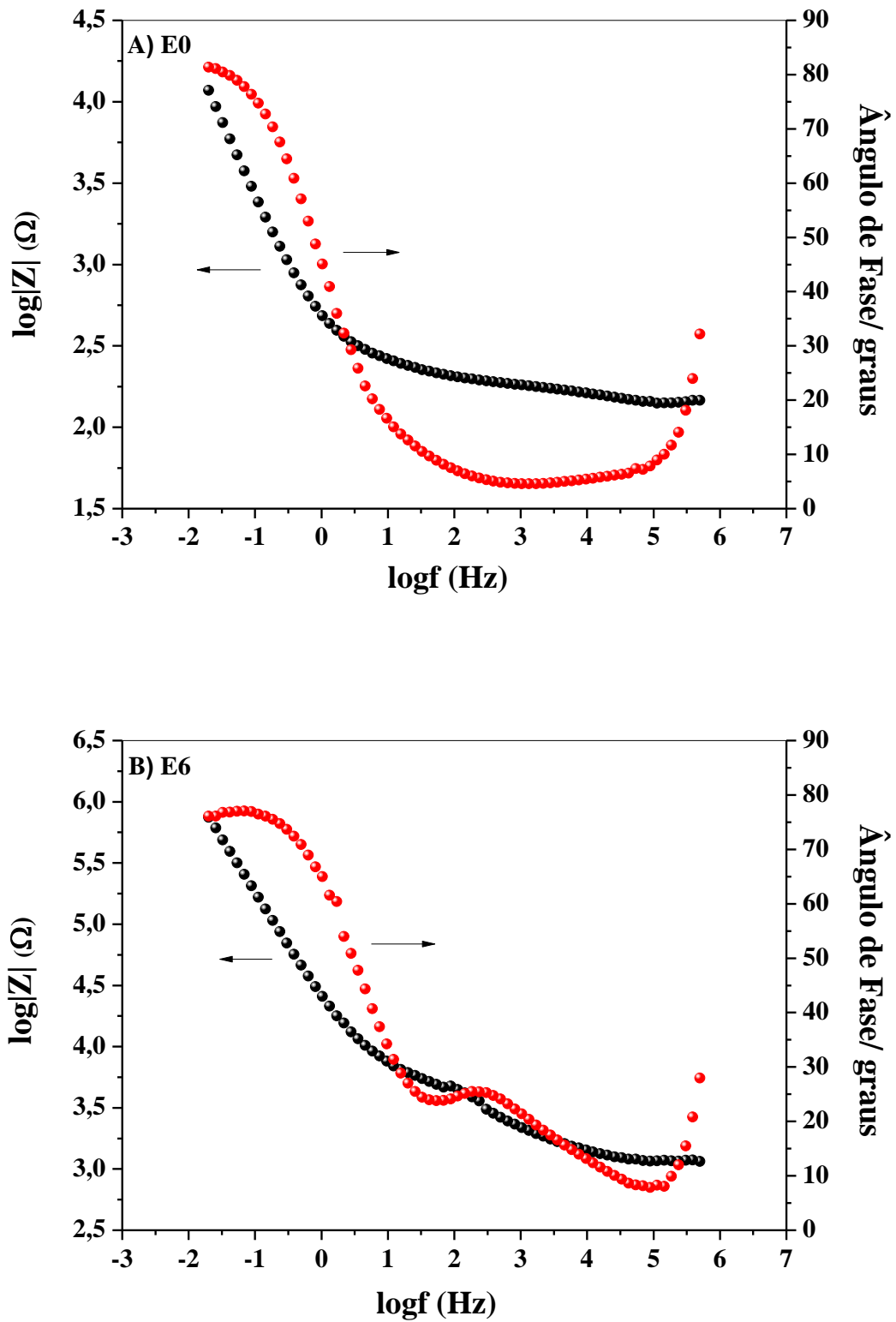
Uma vez que íons com elevada relação carga/raio têm grande afinidade pelo dipolo da molécula da água, os íons potássio possuem raio de hidratação menor com relação aos íons sódio.

É observado que para o eletrodo E0, que não possui PDMS na estrutura do material, a corrente capacitiva com relação ao rearranjo das cargas na superfície do eletrodo, aumenta de acordo com o aumento do raio de hidratação dos íons do eletrólito suporte. Visto que ao se comparar o valor de corrente capacitiva do eletrodo nos eletrólitos estudados, verifica-se que a corrente aumenta quando usado como eletrólito suporte  $NaCl$   $0,1 mol L^{-1}$ . Esse aumento de corrente é devido ao maior rearranjo na superfície do eletrodo E0 para esse eletrólito. Enquanto que para o eletrodo E6, este comportamento não acontece devido a presença de 6% de PDMS e suas características hidrofóbicas, o cátion  $K^+$  que possui menor raio de hidratação, aumenta a corrente capacitiva, mostrando uma maior organização na dupla camada elétrica.

### 5.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Com o intuito de obter mais informações eletroquímicas sobre os eletrodos E0 e E6 e verificar as suas diferenças, na Figura 22, na próxima página, são mostrados os diagramas de Bode para ambos os eletrodos em  $KCl$   $0,1 mol L^{-1}$  e em potencial de circuito aberto.

Figura 22- Espectros de Bode para os eletrodos a) E0, b) E6 em meio KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em potencial de circuito aberto.



Fonte: Do autor.

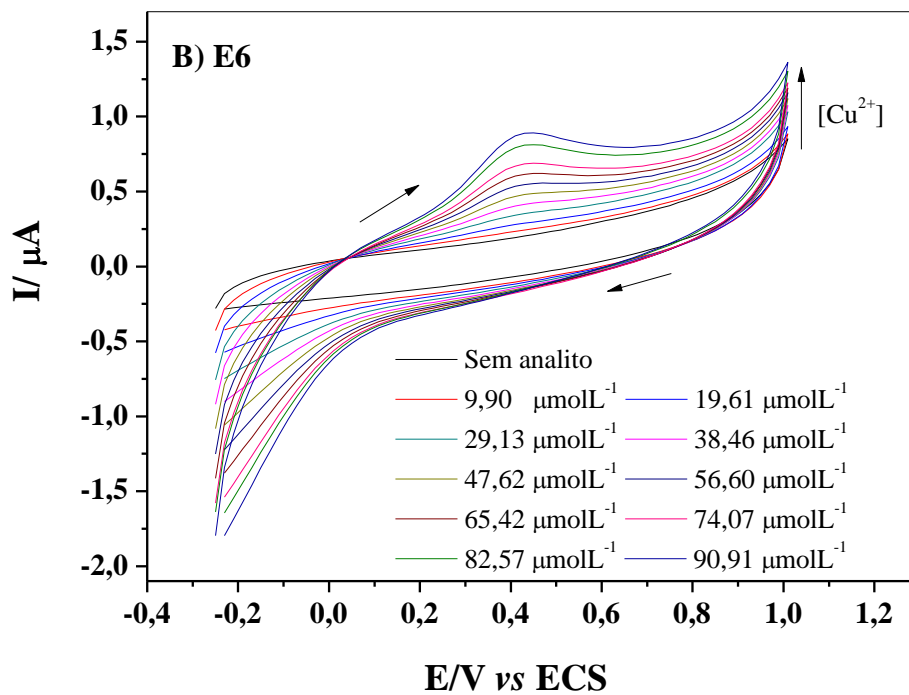
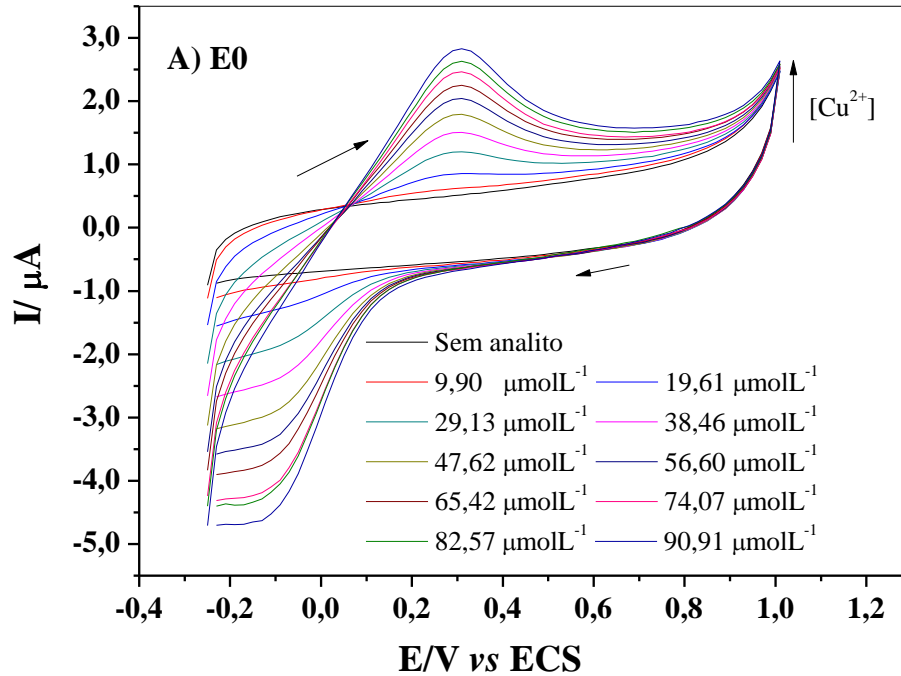
Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, potencial de circuito aberto.

Fica evidente pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica que realmente a presença do PDMS na rede polimérica altera o comportamento eletroquímico. Quando comparamos os diagramas verifica-se que ambos apresentam uma constante de tempo em frequências mais baixas com características predominantemente de um capacitor. As diferenças de comportamento ficam evidentes na presença de PDMS, pois o diagrama do eletrodo E6 apresenta uma segunda constante de tempo em altas frequências com características resistivas e um aumento da resistência de polarização do material. Estas diferenças indicam que a presença do PDMS na síntese do material faz surgir uma segunda fase na rede polimérica e a mesma apresenta características não condutoras.

#### **5.4.4 Voltametria Cíclica**

Os estudos de Voltametria Cíclica foram realizados para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos para determinação de cátions cobre em solução aquosa. A Figura 23, mostra as respostas encontradas usando os eletrodos desenvolvidos como eletrodos de trabalho, usando como eletrólito suporte  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,25$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS), como analito adições de alíquotas de cloreto de cobre II variando de  $9,9$  a  $90,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ). É importante destacar que utilizou-se a metodologia de pré-concentração dos íons cobre na superfície do eletrodo, por um tempo de 60 segundos e no potencial de  $-0,25 \text{ V}$  previamente avaliados, para melhorar a resposta da corrente do processo de oxidação dos íons cobre.

Figura 23- Voltamogramas cíclicos dos eletrodos a) E0, b) E6 em meio a  $\text{CuCl}_2$ .



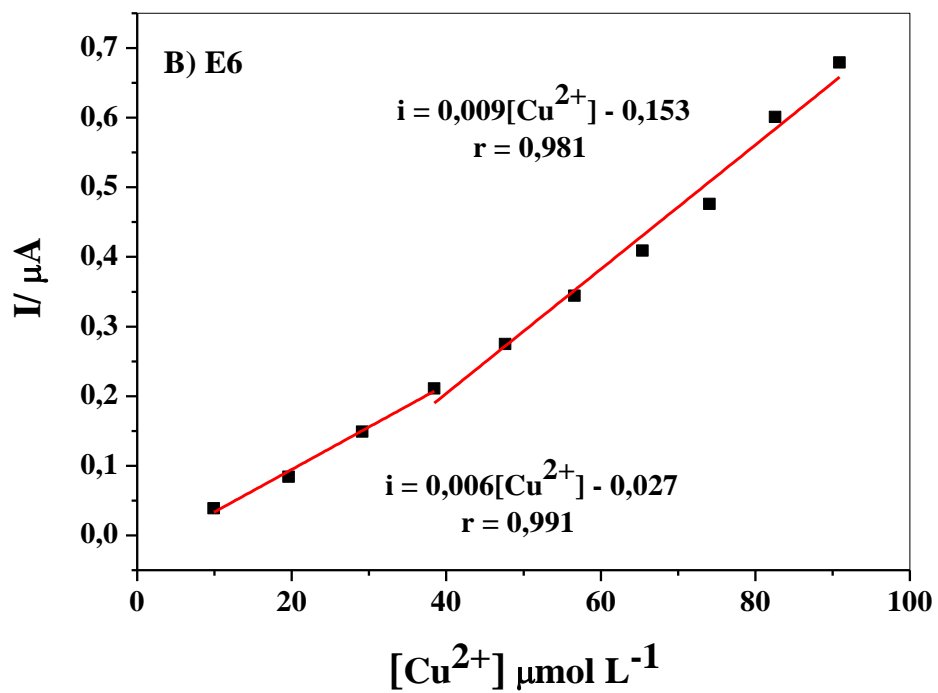
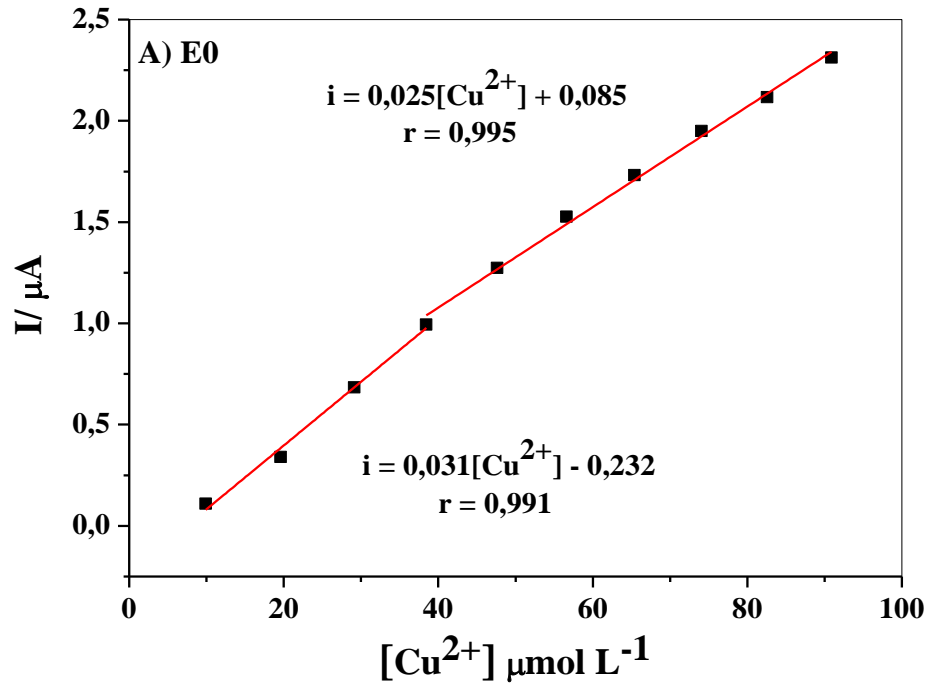
Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte:  $\text{KCl}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Tempo de pré- concentração 60 segundos. Adições de alíquotas de  $\text{CuCl}_2$  variando de 9,9 a 90,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura 50  $\text{mV s}^{-1}$ .

Os resultados das Figuras 23A e 23B evidenciam que o eletrodo E0 apresentou um resultado um pouco melhor com relação a intensidade de corrente gerada no processo de oxidação dos íons cobre e que o processo apresenta também uma certa reversibilidade na varredura catódica.

O tempo de pré concentração de 60 segundos, no potencial de -0,25 V, provoca a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , fazendo com que os mesmos se acumulem nos sítios ativos dos eletrodos, isto é, na superfície do eletrodo no qual provavelmente estará presente o grupo amino, o que faz com que aumente a sensibilidade do eletrodo.

Durante a varredura de potencial no sentido anódico, percebe-se nos voltamogramas correntes negativas até em torno de 0,1 V, isto significa que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão se reduzindo na superfície do eletrodo, e em potenciais mais anódicos aproximadamente em 0,40 V aparece um pico anódico de oxidação destes íons. A partir das correntes de pico anódico foram plotadas curvas analíticas para cada eletrodo preparado, conforme mostra a Figura 24.

Figura 24- Gráficos da intensidade de corrente anódica com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Fonte: Do Autor.

Os resultados mostraram que existe um comportamento quase linear do aumento de corrente de pico anódico com relação ao aumento da concentração de  $\text{CuCl}_2$ . O fato de existirem duas faixas lineares *versus* corrente de pico anódico pode ser atribuído que no primeiro seguimento da reta, até a concentração de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ , o efeito predominante é o difusional e no segundo o efeito é controlado pela cinética do processo de oxidação dos íons cobre.

Observa-se que as correntes anódicas para o eletrodo E0 são pouco maiores quando comparadas com as correntes geradas no processo de oxidação do cobre no eletrodo E6, devido este possuir maior quantidade de grupos aminos na estrutura do material. Assim, fica evidenciado que a presença de PDMS na síntese dos materiais melhora o aspecto prático de preparação do eletrodo, mas quando aplicado na determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  confere características físicas e químicas que podem dificultar o processo de adsorção e transferência de carga do cobre para o eletrodo, uma vez que este possui 3% a menos de APTMS em sua composição.

#### 5.4.4.1 Parâmetros analíticos

A quantificação de íons cobre engloba a determinação de alguns parâmetros analíticos como Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), empregando a técnica de Voltametria Cíclica.

Por definição, o limite de detecção é a menor quantidade de um analito que um método pode detectar, porém, sem adequadas precisão e exatidão. Também, pode ser definido como sendo a menor quantidade detectável estatisticamente diferente do branco. O limite de quantificação expressa a real quantidade do analito na amostra com precisão e exatidão consideráveis. Matematicamente, o LD é obtido a partir da seguinte equação:

$$LD = \frac{3x \text{ std}}{m}$$

onde, *std* é o desvio padrão absoluto de dez leituras do branco e *m* é o coeficiente angular da equação da curva analítica. O LQ, por sua vez, é calculado a partir da equação:

$$LQ = \frac{10x \text{ std}}{m}$$

Foram realizadas medidas voltamétricas em diferentes concentrações de íons cobre para a plotagem da curva analítica. A faixa estudada foi de 9,9 a 90,9  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , em que foi encontrada duas faixas lineares. A primeira faixa linear encontra-se entre 9,9 a 40  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , já a segunda 40 a 90,9  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , isso ocorre tanto para o eletrodo E0 quanto para o E6. Segue na **Tabela 9** os dados de limite de detecção e quantificação estudados:

Tabela 9- Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).

<b>Eletrodo</b>	<b>Faixa Linear (<math>\text{mol.L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD (<math>\text{mol.L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ (<math>\text{mol.L}^{-1}</math>)</b>
E0	$(9 \text{ a } 40) \times 10^{-6}$	<b><math>4,51 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,51 \times 10^{-5}</math></b>
E0	$(40 \text{ a } 90,9) \times 10^{-6}$	$5,60 \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^{-5}$
E6	$(9 \text{ a } 40) \times 10^{-6}$	$7,29 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-5}$
E6	$(40 \text{ a } 90,9) \times 10^{-6}$	<b><math>4,86 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>1,62 \times 10^{-5}</math></b>

Fonte: Do Autor.

Verifica-se que o eletrodo E0 apresenta maior sensibilidade na primeira faixa linear com um limite de detecção e quantificação de  $4,51 \times 10^{-6}$  e  $1,51 \times 10^{-5}$   $\text{mol.L}^{-1}$ . Enquanto que na segunda faixa linear o eletrodo E6 possui maior sensibilidade com limite de detecção e quantificação de  $4,86 \times 10^{-6}$  e  $1,62 \times 10^{-5}$   $\text{mol.L}^{-1}$ .

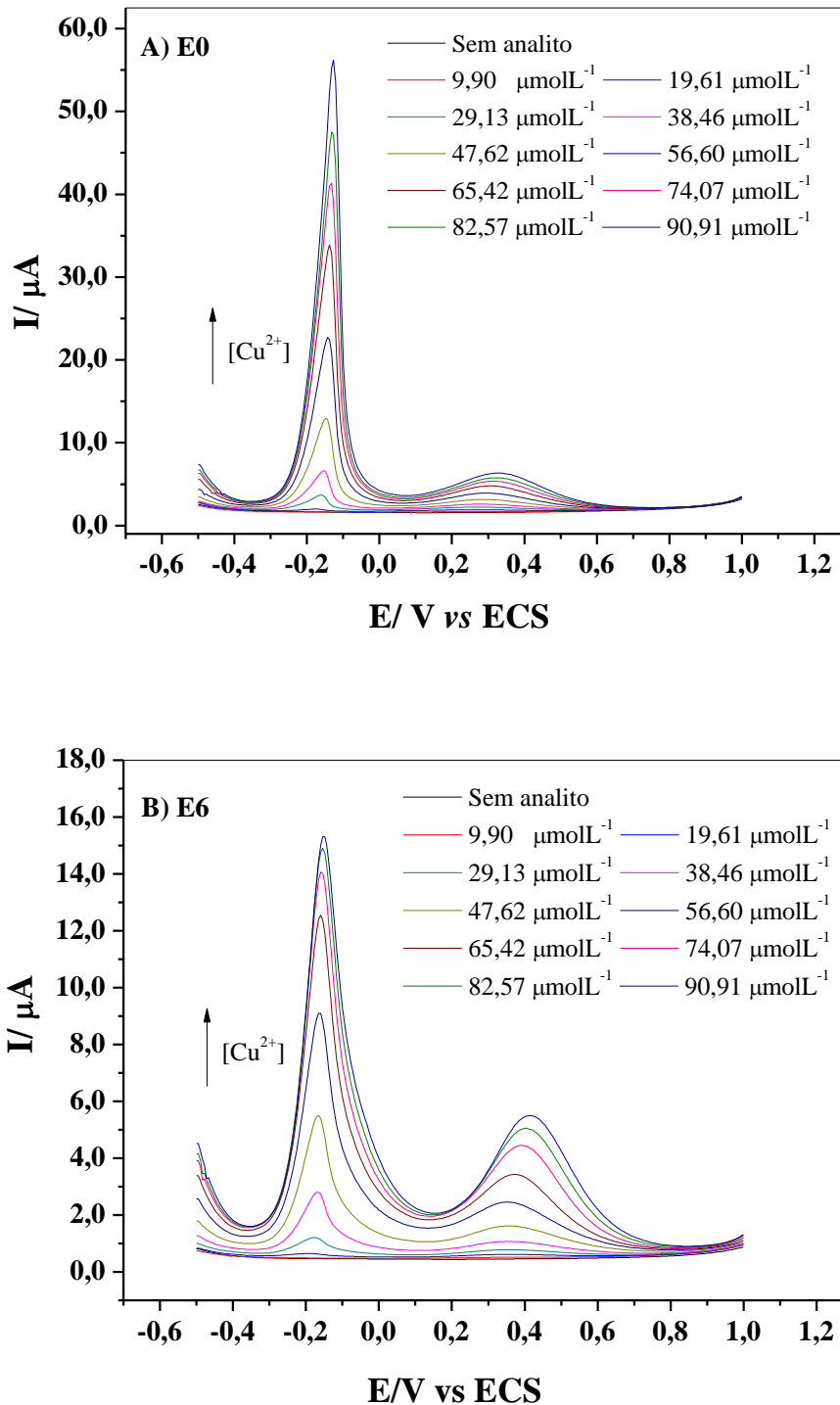
#### 5.4.5 Voltametria de Onda Quadrada

Os estudos de Voltametria de Onda Quadrada também foram realizados para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos para 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 25, mostra as respostas encontradas usando os eletrodos desenvolvidos como eletrodos de trabalho, como eletrólito suporte 50 mL de KCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de, velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , intervalo de potencial  $-0,5 \text{ V}$  a  $1,0 \text{ V}$  (ECS), como analito adições de alíquotas de cloreto de cobre II variando de 9,9 a 90,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$  cloreto de cobre II ( $\text{CuCl}_2$ ) e tempo de pré-concentração de 60 segundos.



Figura 25- Voltamogramas de Onda Quadrada dos eletrodos  
a) E0, b) E6 em meio a  $\text{CuCl}_2$ .



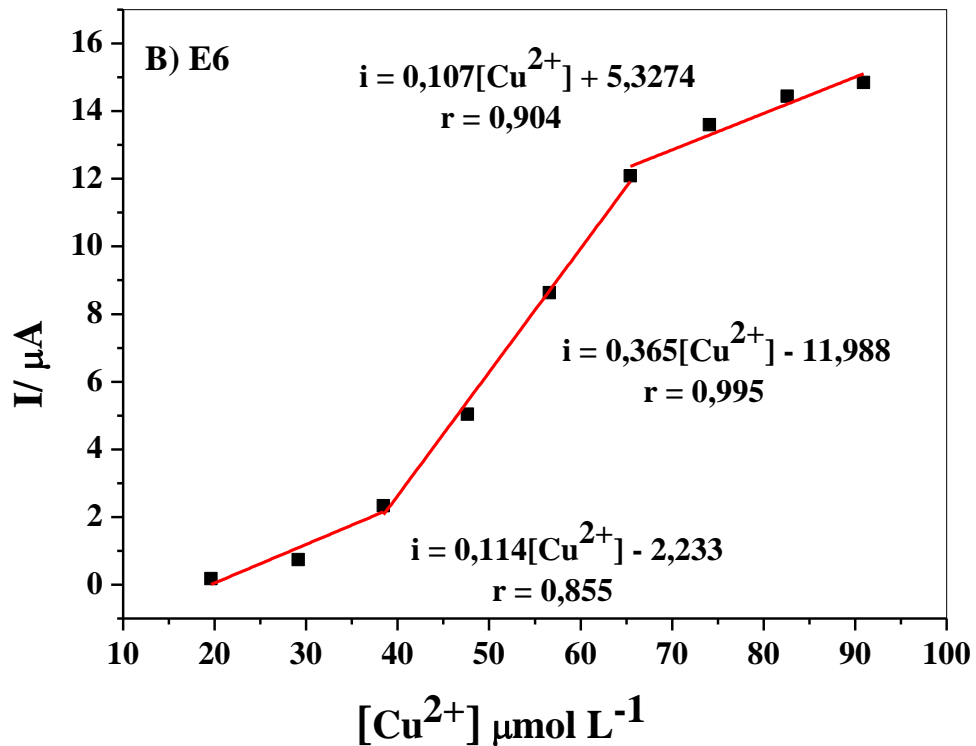
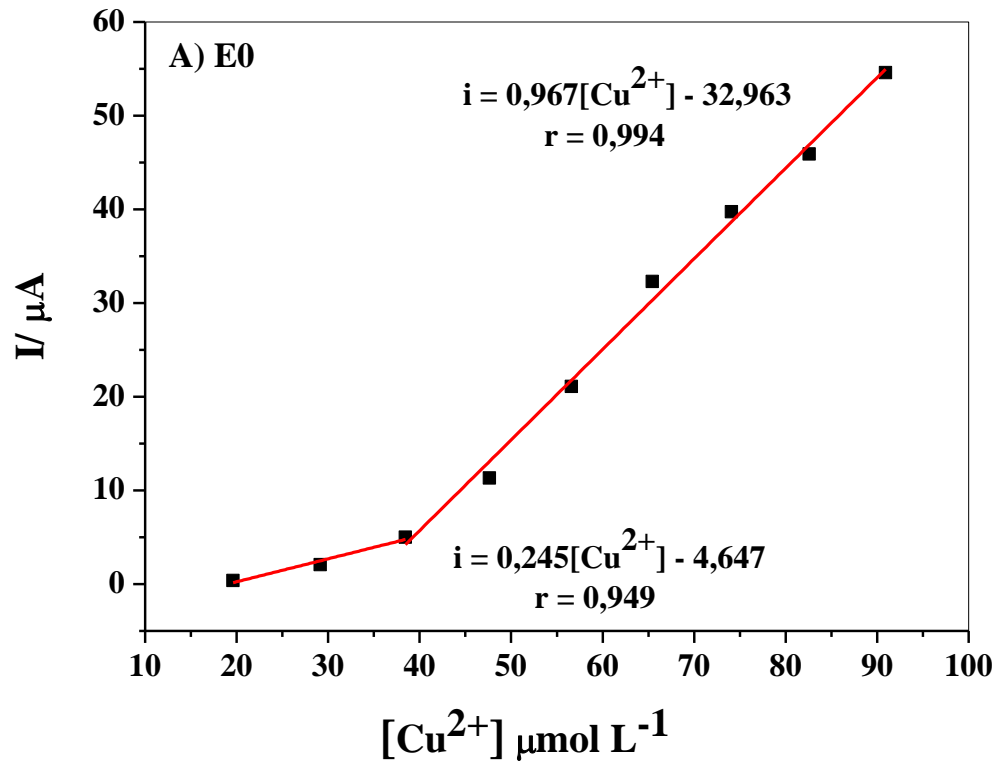
Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte:  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de pré- concentração 60 segundos. Adições de alíquotas de  $\text{CuCl}_2$  variando de 9,9 a  $90,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

De acordo com a Figura 25, é possível observar um primeiro pico em aproximadamente -0,15 V. Este pico pode ser atribuído ao processo químico de adsorção dos íons cobre a superfície dos eletrodos, já que este possui interação forte com o grupo amino presente nos materiais sintetizados, e observando os perfis dos voltamogramas, é possível notar que as intensidades de correntes para o E0 são pouco maiores, quando comparadas as do eletrodo E6, o que está relacionada com a quantidade presente, de grupos aminos na composição dos materiais. Isso pode ser explicado de acordo com a teoria de Ácidos e Bases Duros e Macios de Pearson. Enquanto que o segundo pico em aproximadamente 0,4 V pode ser atribuído ao processo de oxidação dos íons cobre adsorvidos fisicamente na superfície do eletrodo os quais se difunde do seio da solução até a superfície do eletrodo durante a medida

A partir dos valores de correntes referente ao primeiro pico foram plotadas curvas analíticas para cada eletrodo preparado, conforme mostra a Figura 26.

Figura 26- Gráficos da intensidade de corrente referente ao primeiro pico com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ .

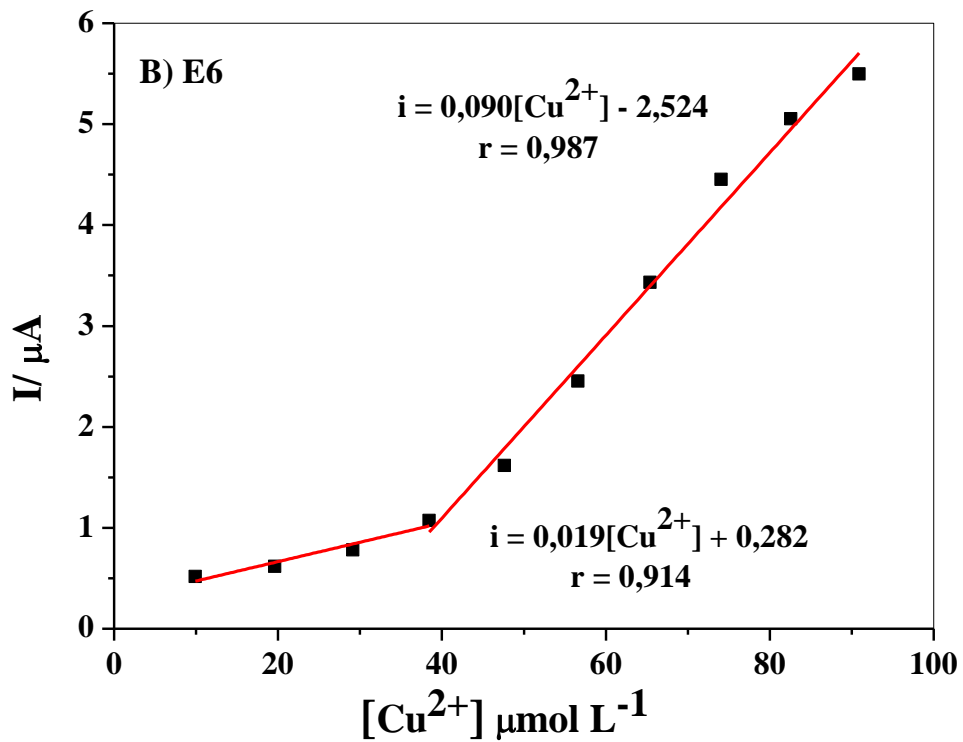
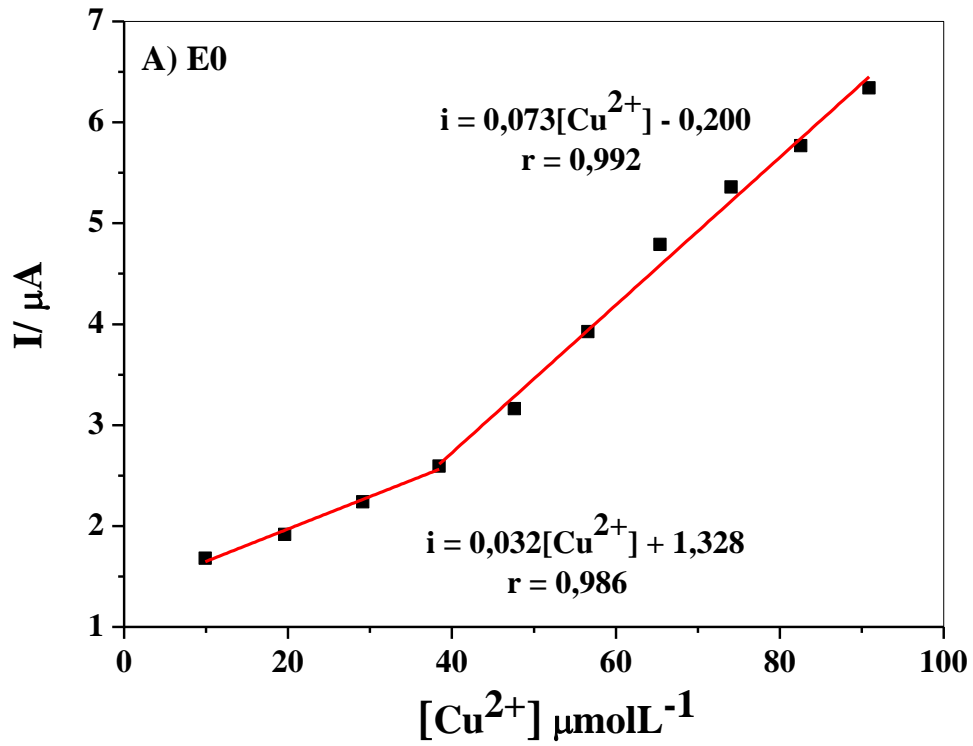


Fonte: Do Autor.

Neste caso observa-se que para o eletrodo E6, ocorre uma diferença nos últimos três valores de concentração onde a variação da corrente com a concentração de cobre é menor. As outras duas faixas lineares de concentração versus corrente de pico anódico observado na Voltametria Cíclica, com o ponto de inflexão na mesma concentração de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  permanecem iguais. Indicando assim que a partir dessa concentração o processo é limitado predominantemente pela transferência de elétron.

Da mesma forma como foi feito para os valores de intensidade de correntes para o primeiro pico, foram plotados gráficos de corrente versus concentração de íons cobre para o segundo pico, conforme mostra a Figura 27.

Figura 27- Gráficos da intensidade de corrente referente ao segundo pico com a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ .



Fonte: Do Autor.

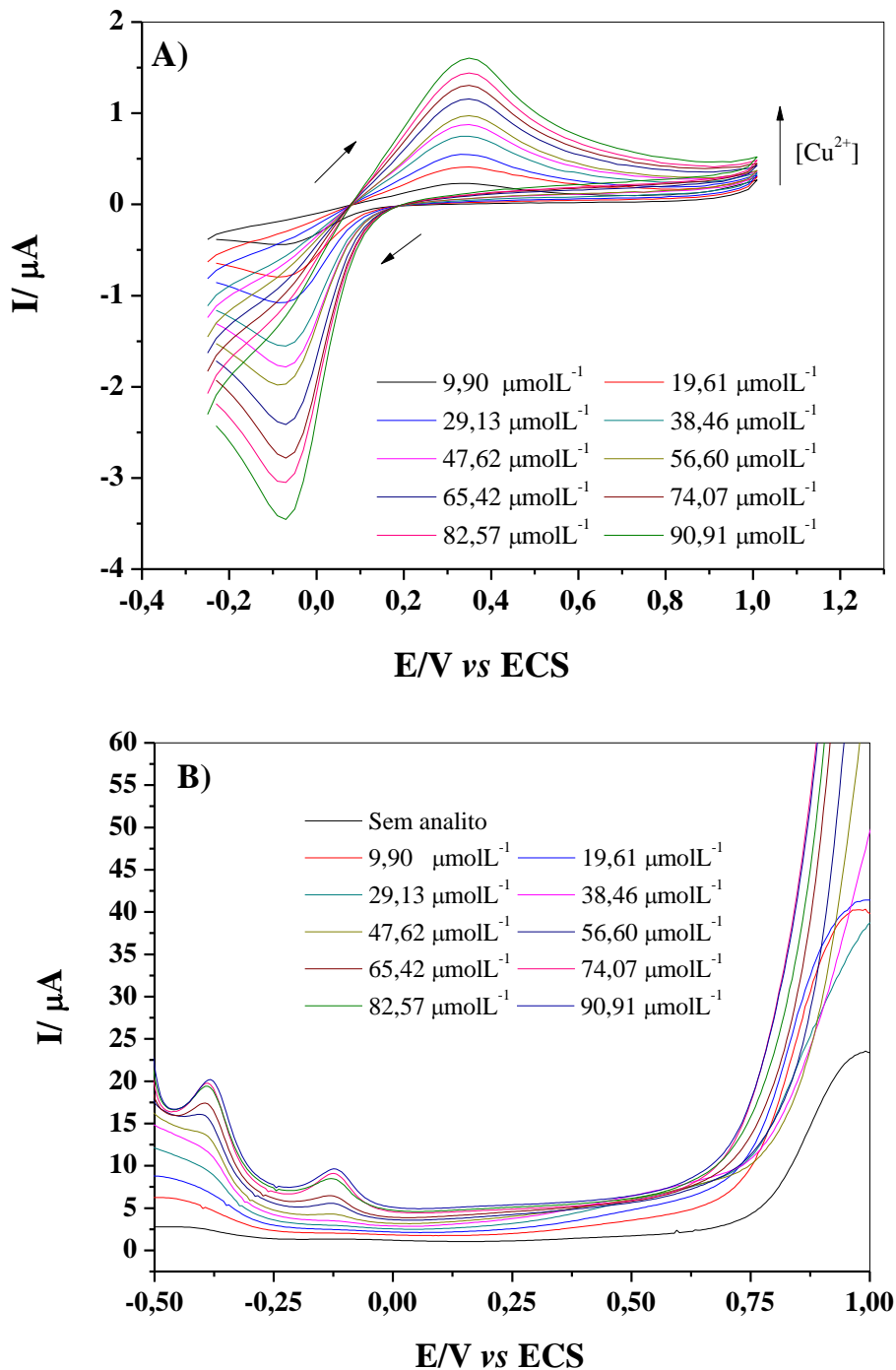
Observa-se o efeito semelhante com relação a presença de duas faixas lineares de concentração versus corrente de pico anódico observado na Voltametria Cíclica, com o ponto de inflexão na mesma concentração de  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Indicando assim que a partir dessa concentração o processo é limitado predominantemente pela transferência de elétron.

#### 5.4.6 Comparação dos eletrodos estudados com o eletrodo de grafite

A fim de se comprovar de que os íons cobre interagem fortemente com o grupo amino presente na rede polimérica e que a presença de PDMS favorece a preparação do eletrodo foram realizadas medidas com um eletrodo apenas contendo grafite e o aglutinante Nujol®.

Da mesma forma que para os eletrodos preparados, o eletrodo de grafite também foi usado como eletrodo de trabalho para determinação de cátions cobre. A Figura 28 mostra a resposta dos voltamogramas cíclicos (A) e também dos voltamogramas de onda quadrada (B). Os parâmetros utilizados para fazer estas medidas foram os mesmos usados no estudo dos eletrodos E0 e E6.

Figura 28- A) Voltamograma obtido pela Voltametria Cíclica. B) Voltamograma obtido pela Voltametria de Onda Quadrada para o eletrodo de pasta de grafite.



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte:  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Tempo de pré-concentração 60 segundos. Adições de alíquotas de  $\text{CuCl}_2$  variando de 9,9 a  $90,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como pode se observar através da Figura 28A, que o processo de pré concentração na presença de íons cobre o eletrodo de grafite apresenta resultados mais lineares de corrente e concentração de cobre do que para a molécula sonda. É importante ressaltar que o grafite apresenta uma área superficial muito maior, o que gera uma intensidade dos sinais de pico também maiores (BAIO; RAMOS; CAVALHEIRO, 2014), assim não sendo possível uma comparação entre os valores de correntes geradas em cada situação.

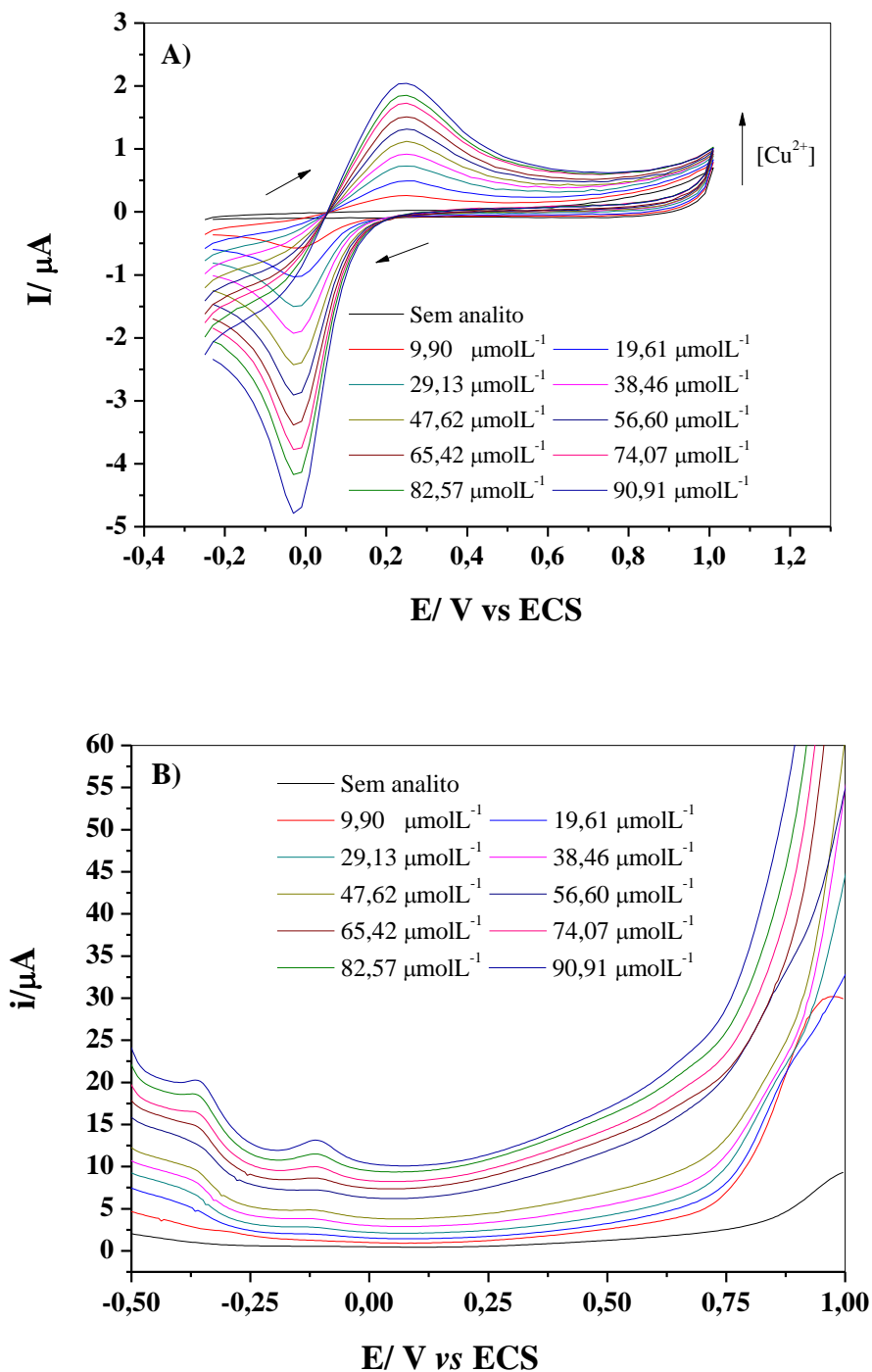
Os resultados das Figuras 28A e 28B corroboram com a afirmação de que ocorrem dois tipos de interação do cobre e o material sintetizado, uma adsorção física do cobre nas partículas de grafite dispersas na rede e uma adsorção química do cobre nos sítios ativos (amino), visto que não é observado o pico característico de adsorção em torno de  $-0,15$  V como mostrado na figura 24. O potencial de oxidação dos íons cobre adsorvidos fisicamente sobre o grafite ocorre em aproximadamente em  $0,30$  V (ECS), e um pico de corrente catódica, referente a redução desses mesmos íons aproximadamente em  $-0,08$  V (ECS). Observa-se que este pico de redução é bem definido e com corrente de pico bem intensa

#### 5.4.7 Comparação dos eletrodos E0 e E6 preparados com o material sintetizado com TEOS/PDMS/Grafite

Com o intuito de mais uma vez confirmar que a interação dos íons cobre ocorrem com o grupamento amino, preparou-se eletrodos com o material sintetizado sem o APTMS. A Figura 29, na próxima página, mostra a resposta dos voltamogramas cíclicos (A) e também dos voltamogramas de onda quadrada (B). Os parâmetros utilizados para fazer estas medidas foram os mesmos usados no estudo dos eletrodos E0 e E6.



Figura 29- A) Voltamograma obtido pela Voltametria Cíclica. B) Voltamograma obtido pela Voltametria de Onda Quadrada para o eletrodo TEOS/ PDMS/ grafite.



Fonte: Do Autor.

Nota: Eletrólito suporte: KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Tempo de pré-concentração 60 segundos. Adições de alíquotas de CuCl<sub>2</sub> variando de 9,9 a 90,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura 50 mV s<sup>-1</sup>.

Observa-se que o eletrodo preparado com o mesmo procedimento, mas sem a presença do grupo amino apresenta comportamento eletroquímico semelhante ao eletrodo de grafite, com os picos de oxidação e redução bem definidos e com valores de potencial de pico próximos.

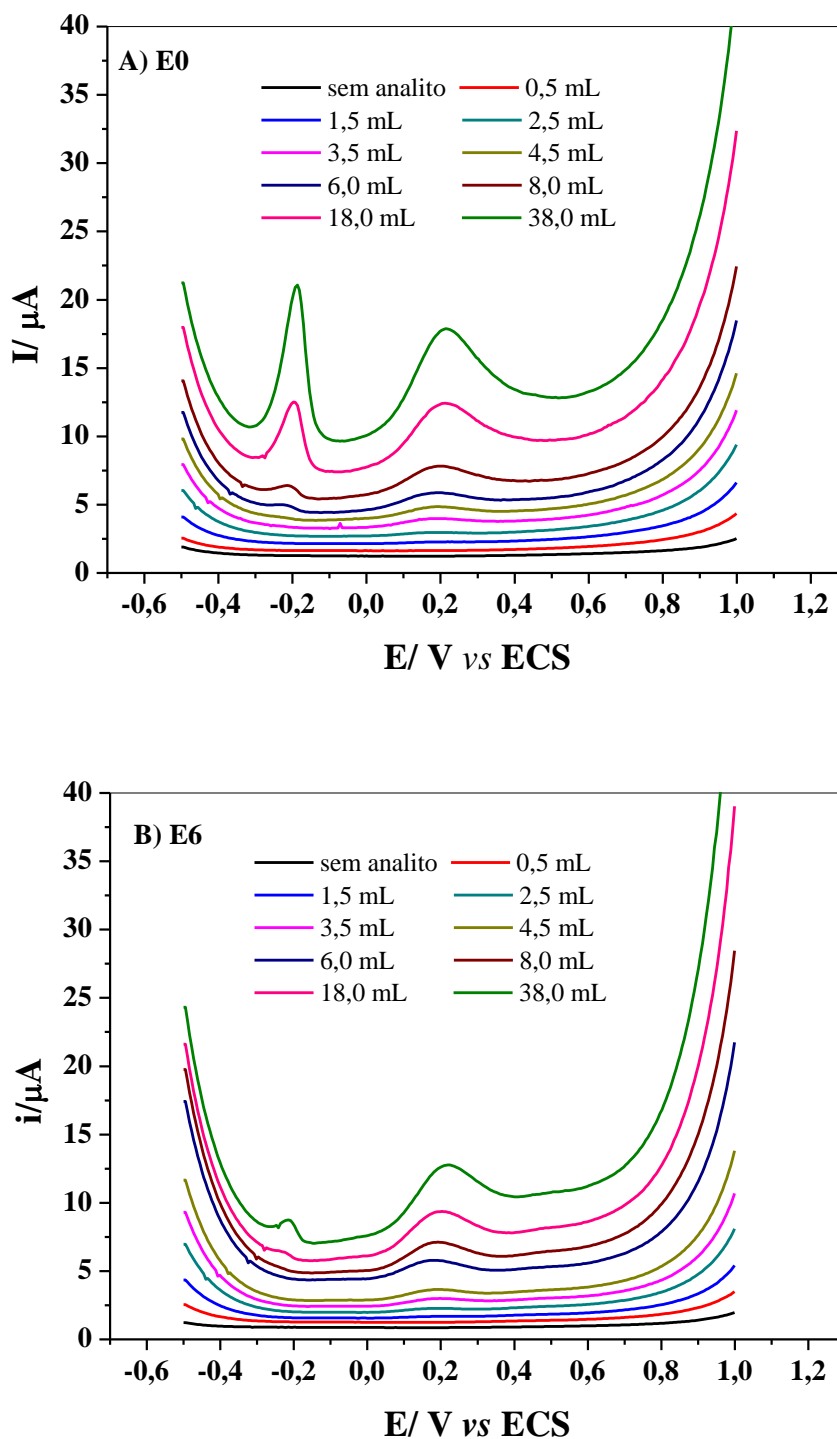
Comparando os resultados dos eletrodos E0, E6, Grafite e o TEOS/PDMS/Grafite, na presença de íons cobre pode se concluir que os eletrodos E0 e E6 apresentam picos de correntes relacionados a interação forte dos íons cobre com o grupo amino, nas medidas de voltametria de onda quadrada. Assim, fica evidente que a perturbação na dupla camada elétrica é importante para que ocorra o processo de oxidação destes íons. Já a oxidação dos íons cobre em solução ocorre nos quatro eletrodos com diferentes magnitudes de corrente.

#### 5.4.8 Análise de íons cobre em cachaça

Uma vez desenvolvidos os EQM's e visto que os eletrodos E0 e E6 são os que melhor apresentam comportamento eletroquímico para determinação de cobre, procurou-se aplicá-lo em determinação analítica de amostra real. Optou-se por realizar esta aplicação na determinação de cobre em aguardentes.

A Figura 30, na próxima página, mostra os voltamogramas obtidos para os eletrodos a) E0 e b) E6, através da técnica de voltametria de onda quadrada com adição de alíquotas de cachaça ao eletrólito suporte.

Figura 30- Voltamogramas de onda quadrada para os eletrodos A) E0 e B) E6 em amostra de cachaça.



Fonte: Do autor.

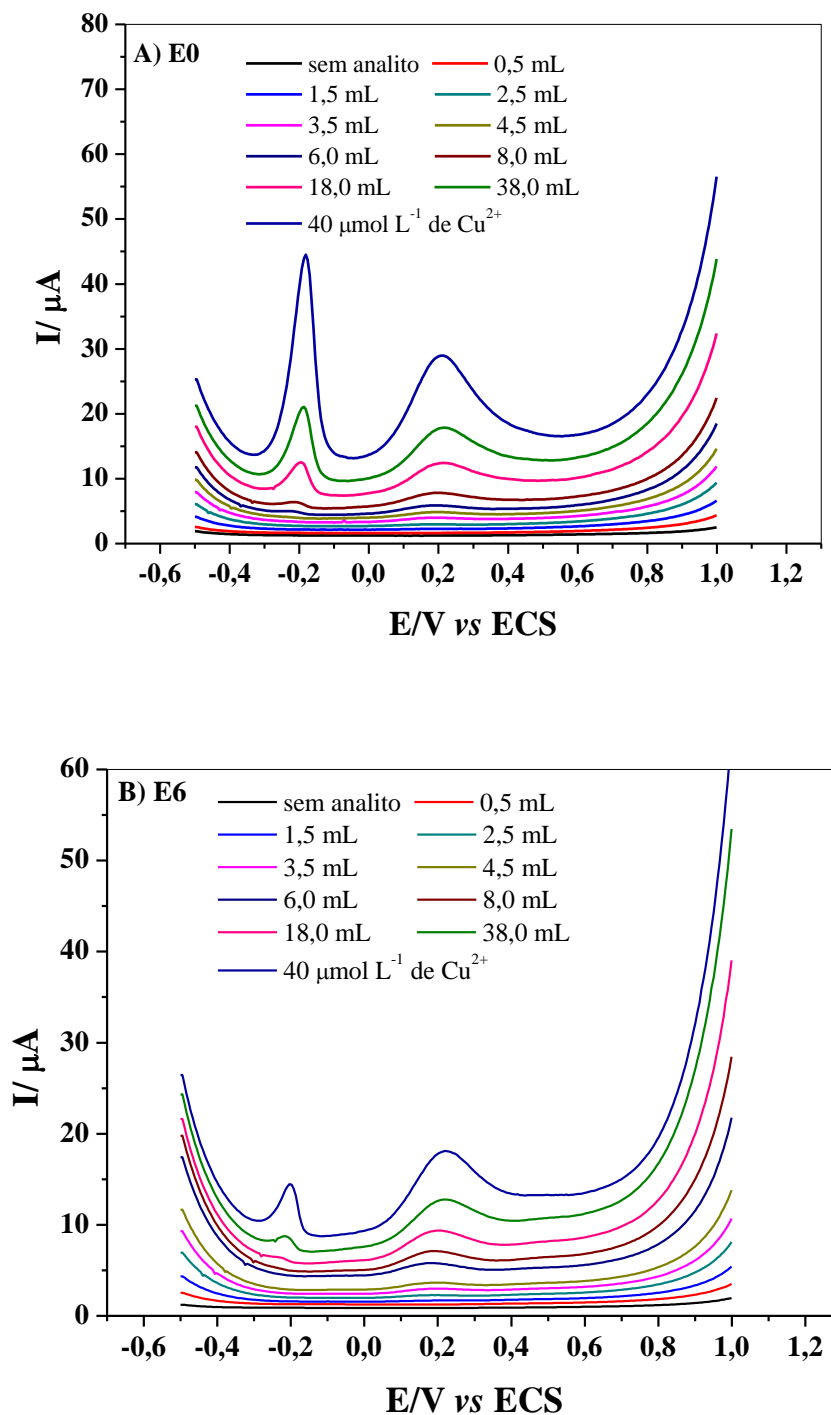
Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de potencial de 50,0 mV s<sup>-1</sup>, com a adição de alíquotas de cachaça e tempo de pré-concentração de 60 segundos.

Há o surgimento de dois picos para ambos eletrodos, em torno de -0,2 V e 0,2 V, respectivamente. Estes picos são referentes aos íons metálicos Cu (II) presentes na cachaça. Pode ser observado que, com o aumento das alíquotas, há variação das correntes de pico, e os picos tornam-se mais definidos. É importante ressaltar que, o primeiro pico pode estar relacionado com os íons cobre adsorvidos ao grupo amino presente na superfície dos eletrodos.

É observado que no voltamograma do eletrodo E0 as correntes de pico são pouco maiores, o que está de acordo com a quantidade de grupos aminos presentes no material, sendo que este apresenta maior porcentagem de APTMS na composição do material.

Para verificar se esses picos eram mesmo referentes aos íons cobre presentes na amostra de cachaça, foram adicionados 2,0 ml da solução de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na concentração  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , o que corresponde a uma concentração de aproximadamente  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . A Figura 31, ilustra o comportamento dos eletrodos A) E0 e B) E6, para esta análise.

Figura 31- Voltamogramas de onda quadrada para os eletrodos A) E0 e B) E6, em amostra de cachaça e alíquota de  $\text{CuCl}_2$ .



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte  $\text{KCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , velocidade de varredura de potencial de  $50,0 \text{ mV.s}^{-1}$ , com a adição de alíquotas de cachaça e tempo de pré-concentração de 60 segundos. Adição de 2 mL de  $\text{CuCl}_2$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ .

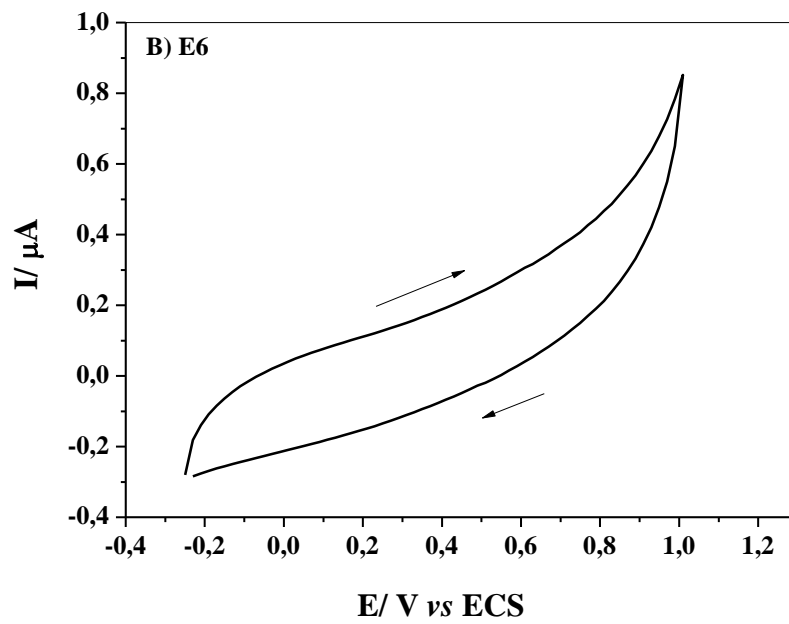
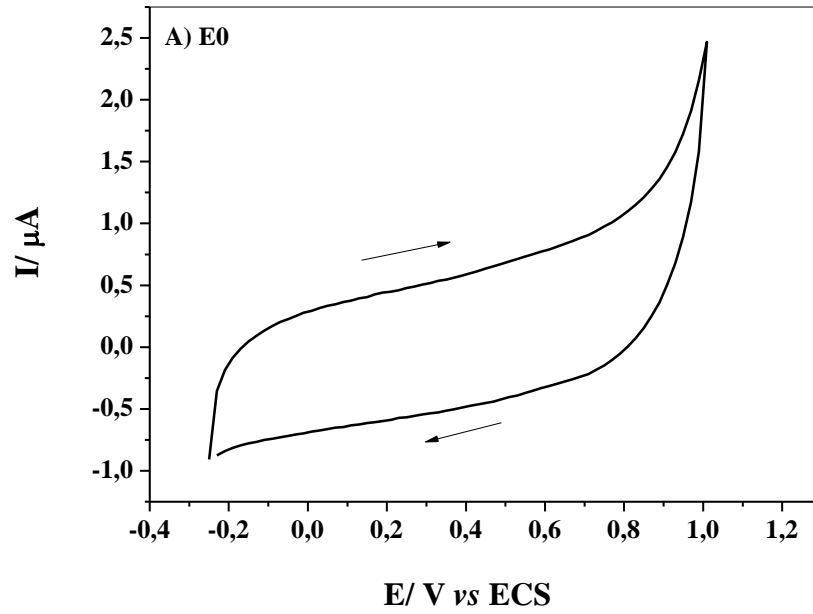
Com essas medidas, se observa o aumento da intensidade das correntes de pico nos potenciais -0,2 V e 0,2 V, isto mostra que ambos foram corretamente atribuídos aos íons metálicos Cu (II) presentes na cachaça.

## 5.5 Estudos de seletividade

Foram realizadas medidas de Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada na presença de diferentes metais com o intuito de avaliar a seletividade do material na aplicação da determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram realizadas medidas na presença de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , pois estes de acordo com a Teoria de Pearson são classificados como ácidos intermediários, semelhante aos íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Foi verificado que para ambos eletrodos E0 e E6, não apareceu nenhum pico dos íons zinco, chumbo, níquel; os voltamogramas permaneceram com o mesmo perfil de quando se faz a varredura de potencial somente com o eletrólito suporte, conforme apresenta a Figura 32.

Figura 32- Voltamograma cíclico dos eletrodos A) E0 e B) E6 em presença dos íons zinco, chumbo e níquel.



Fonte: Do autor.

Nota: Eletrólito suporte  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura de potencial de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 6 CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico dos materiais mostrou que a porcentagem de PDMS presente na rede polimérica altera o comportamento eletroquímico dos materiais; como foi o caso do E6, por apresentar maior reversibilidade se comparado aos outros eletrodos. Além disso, foi mostrado também que a transferência eletrônica na interface eletrodo/solução é controlada pela difusão dos íons da molécula sonda,  $K_3Fe(CN)_6$ , além do mais que os eletrodos E0 e E6 apresentam comportamento eletroquímico mais adequado.

Os eletrodos E0 e E6 apresentam uma boa estabilidade física e eletroquímica e também apresentam boa reprodutibilidade.

Comparando os voltamogramas dos eletrodos E0 e E6, obtidos nas medidas de Voltametria Cíclica quanto na Voltametria de Onda Quadrada, usando alíquotas de cloreto de cobre, evidenciou que a presença de PMDS e de APTMS influenciam nas características do material, possivelmente alterando a estrutura da rede polimérica. Os eletrodos desenvolvidos E0 e E6 apresentaram potencial para determinação de cátions cobre presente em solução aquosa, com picos de oxidação de  $Cu^{2+}$  bem definidos. Além disso ambos eletrodos podem ser utilizados para determinação de íons  $Cu(II)$  em cachaça, empregando-se a técnica de Voltametria de Onda Quadrada.

Com a comparação dos voltamogramas para os eletrodos E0, E6, Grafite e PDMS/TEOS/Grafite fica evidente que sem a perturbação da dupla camada elétrica todos os eletrodos apresentam correntes características do processo de oxidação dos íons cobre em diferentes magnitudes e quando perturba-se a dupla camada elétrica possibilita-se a interação forte dos íons cobre com o grupo amino, sendo assim possibilitando o estudo da quantidade de grupos aminos presentes, ou seja a presença da dupla camada elétrica afeta a interação das espécies com a superfície do eletrodo e conseqüentemente a análise quantitativa.

Os eletrodos apresentam uma especificidade alta para os íons cobre uma vez que na presença de outros íons como  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  não apresentam pico de corrente.

Em vista destes fatores, conclui-se que os materiais sintetizados, especialmente E0 e E6 apresentam características condutoras e também capacidade para serem usados como sensor eletroquímico, para detectar íons cobre em solução aquosa e também em aguardentes de cana.



## 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  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  ions in water and some foodstuff samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 771, p. 21–30, 10 abr. 2013.
- 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.
- ANETTE SCHRAG, PH.D., F. R. C. P.; JONATHAN M. SCHOTT, M.D., M. R. C. . Kayser–Fleischer Rings in Wilson’s Disease. **New England Journal of Medicine**, v. 366, n. 17, p. 1650–1650, 2012.
- BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; cavalheiro, é. T. G. Construction of a graphite electrode removed from common batteries: didactic applications. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2014.
- BARD, A; FAULKNER, L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1505–1506, 2002.
- 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.
- BRASIL. Decreto nº 6.871 de 4 de junho de 2009. Regulamenta a lei nº. 8.918, de 4 de junho de 1994, que dispõe a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm)>. Acesso em: 26 jun. 2016.
- BRASIL. Instrução Normativa nº13, de 29 de junho de 2005. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Diário Oficial da União, Brasília, s.1, p. 3, 2005. Disponível em:< <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=12386>> . Acesso em: 26 jun. 2016.
- CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 207–229, jun. 2010.

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.

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

DEMIREL, G. et al. An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(111)-(1 $\times$ 1) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3740–3744, 2007.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1042–1050, 2011.

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.

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.

HASTALIĞI, W.; HANAĞASI, F.; HANAĞASI, H. A. Wilson ' s Disease. n. 5, p. 122–127, 2013.

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.

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

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.

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.

MÓDOLO, M. L. et al. Carbon ceramic electrodes obtained by basic catalysis of sol–gel process. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 783–790, dez. 2013.

NAGARALE, R. K.; LEE, J. M.; SHIN, W. Electrochemical properties of ferrocene modified polysiloxane/chitosan nanocomposite and its application to glucose sensor. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6508–6514, 2009.

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.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. [s.l.: s.n.].

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

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, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6a, p. 1012–1021, nov. 2002.

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.

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

ROHANI, T.; TAHER, M. A. Preparation of a carbon ceramic electrode modified by 4-(2-pyridylazo)-resorcinol for determination of trace amounts of silver. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1827–31, 15 mar. 2010.

SAADEH, S. M. et al. A new potentiometric thiosalicylamide-functionalized polysiloxane carbon paste electrode for lead(II) determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 687, p. 11–17, nov. 2012.

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.

SÁNCHEZ, A. et al. A comparative study on carbon paste electrodes modified with hybrid mesoporous materials for voltammetric analysis of lead (II). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p. 76–82, jan. 2013.

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, 15 fev. 2014a.

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, 2014b.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. DE. POR QUE TODOS OS NITRATOS SÃO SOLÚVEIS? Luciana Almeida Silva, Cláudia Rocha Martins e Jailson Bittencourt de Andrade\*. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1016–1020, 2004.

SOUZA, D. DE et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790–797, out. 2004.

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.

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.

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.

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.