

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MATHEUS HENRIQUE MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

ALFENAS/MG

2023

MATHEUS HENRIQUE MARTINS

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas, campus Alfenas.
Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a Alzira Maria Serpa Lucho.

ALFENAS/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Martins, Matheus Henrique.

Caracterização eletroquímica de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo sulfônico contendo nanopartículas metálicas / Matheus Henrique Martins. - Alfenas, MG, 2023.

97 f. : il. -

Orientador(a): Fábio Luiz Pissetti.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Polidimetilsiloxano. 2. Grupo Sulfônico. 3. Nanopartículas Metálicas. 4. Eletrodo Quimicamente Modificado. 5. Cobre. I. Pissetti, Fábio Luiz, orient. II. Título.

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO CONTENDO NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS**

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

Aprovado em: 27 de fevereiro de 2023

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

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

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



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Luiz Pissetti, Professor do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 15:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Márcia Regina Cordeiro, Professor do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 18:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



Documento assinado eletronicamente por **Emerson Schwingel Ribeiro, Usuário Externo**, em 27/02/2023, às 19:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0929298** e o código CRC **2532F36F**.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade e toda infraestrutura ao longo destes anos.

Ao meus pais, Isabel e Sadi, pelo incentivo, carinho, apoio e esforço. E também à minha irmã Larissa e meu sobrinho Arthur.

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

Ao Instituto de Química desta universidade por todo apoio, incluindo técnicos e funcionários.

Aos meus amigos Nicole, Diogo, Luiz Fernando e Wladimir por toda ajuda e apoio.

Aos colegas do LabIQ (Laboratório Interdisciplinar de Química) no qual este trabalho foi desenvolvido: Patrick Ricardo, Gustavo Silveira, Lucas Ferrarezi e Ricardo Patrick por toda ajuda e apoio.

Enfim, a todos que acompanharam/colaboraram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

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

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

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

RESUMO

Os materiais funcionalizados têm sido alvo de estudo em diversas áreas de interesse, dentre elas, a confecção de eletrodos quimicamente modificados para aplicação como sensores eletroquímicos. Neste trabalho foi preparada uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com grupo sulfônico contendo nanopartículas metálicas visando a obtenção de um material eletródico para utilização como sensor eletroquímico para determinação de cobre. Para tal, uma rede polimérica funcionalizada foi preparada com PDMS, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio no ambiente reacional para promover a oxidação do grupo tiol, obtendo o material funcionalizado com grupo sulfônico (PSO). Também foram preparados materiais contendo nanopartículas metálicas, de prata (PSOAg) e de ouro (PSOAu), adicionando essas espécies durante a preparação das redes. Os materiais preparados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), indicando a formação da rede polimérica proposta. Em seguida, foram confeccionados eletrodos de trabalho, pela adição de grafite ao PSO, PSOAg e PSOAu, na proporção 1:0,5, rede:grafite, m:m. O comportamento eletroquímico do material foi avaliado por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os eletrodos contendo as nanopartículas metálicas (PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite) apresentaram as melhores respostas no estudo com a molécula sonda ($K_3Fe(CN)_6$). Dentre estas, uma menor diferença de potencial anódico e catódico, razão de densidade de corrente anódica/catódica próxima a um e também maiores intensidades de densidades de correntes de pico. Com o intuito de avaliar a aplicabilidade do eletrodo como sensor foram realizadas medidas de VC para determinação do cobre, onde se obteve potenciais de oxidação de -0,05 V para o eletrodo PSOAg/Grafite e 0,06 para o eletrodo PSOAu/Grafite. Com a voltametria de onda quadrada, obteve-se os potenciais de oxidação de -0,27 V para o eletrodo contendo nanopartículas de prata e -0,25 V para o eletrodo contendo nanopartículas de ouro, enquanto os limites de detecção foram de $0,13 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $0,04 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente.

Palavras chave: Polidimetilsiloxano; Grupo Sulfônico; Nanopartículas Metálicas; Prata; Ouro; Eletrodo quimicamente modificado; Sensores Eletroquímicos; Cobre.

ABSTRACT

Functionalized materials have been the target of study in several areas of interest, among them, the manufacture of chemically modified electrodes for application as electrochemical sensors. In this work, a polymeric network of poly (dimethylsiloxane) (PDMS) functionalized with sulphonic group containing metallic nanoparticles was prepared to obtain an electrode material for use as electrochemical sensor. For this purpose, a functionalized polymeric network was prepared with PDMS and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (3- MPTMS), then hydrogen peroxide was added to promote oxidation of the thiol group, obtaining the functionalized material with sulphonic group (PSO). Materials containing metallic nanoparticles silver (PSOAg) and gold (PSOAu) were also prepared, adding these species during the preparation of the networks. The prepared materials were characterized by thermogravimetric analysis (TG) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Results indicate the formation of the proposed polymeric network. Then, working electrodes were prepared: Graphite was added to PSO, PSOAg and PSOAu, in the proportion 1:0.5, network:graphite, m:m. The electrochemical behavior of the material was evaluated by cyclic voltametry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrodes containing the metallic nanoparticles (PSOAg/Graphite and PSOAu/Graphite) presented the best responses in the study with the probe molecule $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$. Among them, a smaller difference in anodic and cathode potential, ratio of anodic/cathodic current density near to one and also higher intensities of peak current densities. In order to evaluate the applicability of the electrode as a sensor, CV measurements were performed to determine copper, where oxidation potentials of -0.05 V were obtained for the PSOAg/Graphite electrode and 0.06 for the PSOAu/Graphite electrode. With square wave voltametry, oxidation potentials of -0.27 V were obtained for the electrode containing silver nanoparticles and -0.25 V for the electrode containing gold nanoparticles, while the detection limits were $0.13 \mu\text{mol.L}^{-1}$ and $0.04 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectively.

Keywords: Polydimethylsiloxane; Sulphonic Group; Metallic nanoparticles; Silver; Gold; Chemically modified electrode; Electrochemical sensors; Copper.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-MPTMS	3-Mercaptopropiltrimetoxissilano
AgNp	Nanopartícula de prata
AuNp	Nanopartícula de ouro
DBTL	Dibutildilaurato de estanho
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
FRA	do inglês <i>Frequency Response Analyzer</i>
FTIR	do inglês <i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>
GPES	do inglês <i>General Purpose Electrochemical System</i>
IV	Espectroscopia de absorção do infravermelho
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
OCP	Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PSO	Poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo sulfônico
PSOAg	Poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo sulfônico contendo nanopartículas de prata
PSOAu	Poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo sulfônico contendo nanopartículas de ouro
RPS	Ressonância de plasmon de superfície
TG	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada
VRA	Voltametria de Redissolução Anódica

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade/SI
C	Capacitância	F
E	Potencial elétrico	V
E _p	Potencial elétrico de pico	V
Θ	Ângulo de defasagem	Grau
I	Corrente elétrica	A
J	Densidade de corrente	A.cm ⁻²
j _{PA}	Densidade de corrente de pico anódico	A.cm ⁻²
j _{PC}	Densidade de corrente de pico catódico	A.cm ⁻²
F	Frequência de oscilação	Hz
Q ₁	Elemento de fase constante	F
R ²	Coefficiente de determinação	-
R ₂	Resistência de polarização	Ω
R _{sol}	Resistência da solução	Ω
d _p	Desvio-padrão da média	-
T	Tempo	s
V	Velocidade de varredura	mV.s ⁻¹
X _C	Reatância capacitiva	Ω
Z	Impedância	Ω
Z''	Impedância imaginária	Ω
Z'	Impedância real	Ω
W	Impedância de Warburg	Ω
Ω	Frequência angular de oscilação	rad.s ⁻¹
T	Período	s
χ ²	Qui-quadrado	-

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura molecular de um poli(dimetilsiloxano).....	16
Figura 2- Representação de reações de A) hidrólise e B) condensação.	17
Figura 3- A) Mecanismo de oxidação do grupo tiol e B) etapas para formar o grupo sulfônico.	18
Figura 4- Fotografia da taça de Licurgo.	20
Figura 5- Esquema de preparação de nanopartículas de prata (NpAg) com íons borohidreto.	22
Figura 6- Esquema de preparação de nanopartículas de ouro (NpAu) contendo íons citrato.	23
Figura 7- Rampa de potencial aplicada em uma voltametria cíclica.	27
Figura 8- Voltamograma cíclico da oxirredução do ferrocianeto de potássio.....	28
Figura 9- Parâmetros obtidos com o diagrama de Bode.....	31
Figura 10- Representação da aplicação de potencial na técnica de voltametria de onda quadrada.	33
Figura 11- Voltamograma esquemático obtido pela voltametria de onda quadrada.	34
Figura 12- Etapas da redissolução anódica.....	35
Figura 13- Reação entre o PDMS e o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.	42
Figura 14- Representação da formação do grupo sulfônico na rede polimérica.	43
Figura 15- Espectro de absorção na região do UV-Vis para as nanopartículas de prata.....	44
Figura 16- Espectro de absorção na região do UV-Vis para as nanopartículas de ouro.	45
Figura 17- Curvas termogravimétricas obtidas para os materiais PSO, PSOAg e PSOAu.....	46
Figura 18- Espectros de absorção na região do IV.....	47
Figura 19- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos desenvolvidos no trabalho na presença do eletrólito suporte.	49
Figura 20- Diagramas de Bode obtidos em condições de potencial de circuito aberto. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.	51
Figura 21- Circuito elétrico simulado em potencial de circuito aberto.	53
Figura 22- Diagrama de Nyquist comparativo entre os eletrodos de trabalho produzidos.	55
Figura 23- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos na presença de $K_3Fe(CN)_6$	56
Figura 24- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos na presença de $K_3Fe(CN)_6$, variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	58

Figura 25- Variação das densidades de correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade varredura para os eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.....	60
Figura 26- Voltamogramas dos eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.	62
Figura 27- Variação das densidades de correntes de pico versus a concentração para os eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.	64
Figura 28- Diagramas de Bode obtidos nas condições de potencial de oxidação do ferro para os eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite B) PSO/Grafite C) PSOAg/ Grafite e D) PSOAu/Grafite.	65
Figura 29- Circuito elétrico simulado em condições de oxidação do ferro.....	67
Figura 30- Diagramas de Nyquist comparativos entre os eletrodos de trabalho.	69
Figura 31- Voltamogramas em 100 ciclos. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.	70
Figura 32- Voltamogramas em eletrólito suporte por 390 minutos. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.	71
Figura 33- Voltamogramas cíclicos na presença de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 . A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.....	73
Figura 34- Voltamograma de onda quadrada na presença de CuCl_2 . A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.	75
Figura 35- Gráfico da densidade de corrente de pico versus concentração de íons cobre. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.....	76
Figura 36- Estudo da seletividade. A) PSOAg/ Grafite + Cádmió, B) PSOAG/ Grafite + Chumbo, C) PSOAu/ Grafite + Zinco, D) PSOAu/ Grafite + Cádmió, E) PSOAu/ Grafite + Chumbo e F) PSOAu/ Grafite + Zinco.....	77
Figura 37- Interação do cobre com o eletrodo na técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.....	78
Figura 39- Curva analítica, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.....	80
Figura 40- Voltamograma de onda quadrada com redissolução anódica em cachaça.	83
Figura 41- Curva analítica da cachaça. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.....	37
Tabela 2- Principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros PSO, PSOAg e PSOAu.....	48
Tabela 3- Elementos do circuito simulado em potencial de circuito aberto.....	53
Tabela 4- Valores de impedância global em potencial de circuito aberto.....	54
Tabela 5- Comparação entre os valores de ΔE_p e razão j_{p_a}/j_{p_c} , entre os eletrodos preparados.	56
Tabela 6- Equações de Regressão Linear e Ajuste R^2 para os sentidos anódico e catódico. ...	61
Tabela 7- Valores obtidos para os elementos do circuito para cada eletrodo.....	67
Tabela 8- Valores de impedância global.	68
Tabela 9- Equações de Regressão Linear e Ajuste R^2	80
Tabela 10- Valores de LD e LQ para os eletrodos produzidos nesse trabalho.....	81
Tabela 11- Detecção de íons Cu^{2+} com eletrodos encontrados na literatura.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	POLI(DIMETILSILOXANO)	16
2.1.1	Materiais funcionalizados com o grupo sulfônico (-SO ₃ H).....	18
2.2	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	19
2.3	COBRE	23
2.3.1	Cachaça	24
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTROQUÍMICA	26
2.4.1	Voltametria cíclica	26
2.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	29
2.4.3	Voltametria de onda quadrada	32
2.4.4	Voltametria de redissolução anódica	34
3	OBJETIVOS.....	36
4	METODOLOGIA	37
4.1	MATERIAS E REAGENTES	37
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	37
4.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO.....	38
4.4	SÍNTESE DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS SULFÔNICO.....	39
4.5	FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS AOS SÍTIOS DA MATRIZ DE PDMS.....	39
4.6	PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO	40
4.7	CARACTERIZAÇÃO	40
4.7.1	Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	40
4.7.2	Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV).....	40

4.7.3	Análise termogravimétrica (TG).....	40
4.7.4	Caracterização eletroquímica.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	PDMS FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO	42
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	43
5.2.1	Nanopartículas de prata.....	43
5.2.2	Nanopartículas de ouro	44
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	45
5.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO (IV)	47
5.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	48
5.6	APLICAÇÃO COMO SENSOR DE COBRE.....	69
5.6.1	Voltametria Cíclica	70
5.6.2	Voltametria de Onda Quadrada.....	74
5.6.3	Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica.....	78
5.6.4	Aplicação em amostra real	82
6	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

O uso de matrizes funcionalizadas tem ganhado maior notoriedade em diversas áreas de pesquisa. Essas matrizes podem ser construídas a partir de materiais biológico, como redes de celulose, e sintéticos, como polímeros de sílica. (PAUL *et al.*, 2016; GURGEL *et al.*, 2009).

Essas matrizes, principalmente os polímeros, normalmente apresentam uma metodologia de obtenção simples, onde a maioria é sintetizada através de reações clássicas e com reagentes de baixo custo. Esses polímeros apresentam baixa reatividade, portanto o estudo de funcionalização dessas espécies tem ganhado maior visibilidade. O processo de funcionalização envolve a inserção de grupos funcionais à rede polimérica por métodos químicos ou biológicos, conferindo ao material diferentes propriedades, além de melhorar propriedades existentes. Deste modo, diversas vantagens podem ser obtidas na aplicação desses materiais funcionalizados nos mais variados campos de pesquisa, tais como catálise química, adsorção de metais e corantes, sensores eletroquímicos, entre outras (MARTINELLI *et al.*, 2003; FERRARESI, 2019).

As atividades de despejo industrial e de garimpo são grandes responsáveis pelo aumento de espécies contaminantes em ambientes aquáticos, dentre essas espécies destacam-se os íons metálicos, como ferro, cobre, zinco, mercúrio, cromo, entre outros. A presença desses íons em efluentes tem sido alvo de diversos estudos, visto que estes elementos apresentam natureza não biodegradável, portanto podem se acumular em organismos vivos, tornando-se um problema toxicológico, pois esses íons conseguem se difundir pelo contato direto com a água e pela cadeia alimentar (PENG *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2016; MORGANO *et al.*, 2007).

O aumento crescente na contaminação de efluentes tem promovido um desenvolvimento de políticas ambientais que estabelecem padrões de concentrações aceitáveis cada vez menores para esses elementos, além disso há uma intensificação na fiscalização do cumprimento dessas normas. Deste modo, as indústrias tem buscado alternativas para reduzir ou remover essas espécies tóxicas (PENG *et al.*, 2014).

Neste ponto, as técnicas eletroquímicas vêm ganhando grande destaque nos últimos anos nas diversas áreas de pesquisas, destacando o desenvolvimento e estudos de novos sensores eletroquímicos como uma das principais áreas de pesquisa. O desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem trazido vantagens, pois as técnicas eletroquímicas são mais rápidas, mais baratas, tão sensíveis e seletivas como outras técnicas analíticas, que em muitos casos, necessitam de aparelhos de maior porte e a uma grande infraestrutura de suporte (SAENSAK *et al.*, 2012). Além disso, estes sensores permitem medição direta na amostra, em

alguns casos, sem necessidade de pré-tratamentos da mesma, como purificação, concentração, extração (RIBEIRO, 2009).

A modificação química de eletrodos, na tentativa de imobilizar espécies quimicamente ativas em suas superfícies, tem como objetivo estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. Essa modificação visa obter e controlar a reatividade e/ou seletividade do eletrodo quimicamente modificado (EQM) (MURRAY, 1980), pois a obtenção da informação analítica depende da capacidade da superfície modificadora em reconhecer a espécie de interesse de forma seletiva. É possível encontrar na literatura eletrodos modificados utilizados na detecção de mercúrio, cobre, zinco, cádmio, chumbo, entre outros (ALVES *et al.*, 2021; HASANJANI *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2021; CHAIYO *et al.*, 2016).

Além da seletividade, busca-se por EQMs que apresentem boa sensibilidade, estabilidade, precisão, portabilidade, facilidade de uso, possibilidade de automatização e miniaturização. Para que os sensores eletroquímicos atinjam o nível comercial, é essencial que sejam de baixo custo e robustos; eletrodos sólidos são os mais práticos para fins comerciais (NASCIMENTO *et al.*, 1998). Sousa *et al.* (2010) destaca que os sensores feitos a partir de EQMs devem apresentar características específicas para o método e espécies químicas que se quer identificar, seja na área da medicina clínica, das análises bioquímicas, da agricultura, ambiental e industrial.

Preparar eletrodos de trabalho que apresentem características físico-químicas interessantes para aplicação como sensor eletroquímico é um grande desafio. Deste modo, estudar diferentes métodos de preparação de materiais permite uma ampliação nas opções de trabalho. Um exemplo é a utilização de materiais porosos na construção de novos eletrodos de trabalho (AFKHAMI *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2012).

‘Os materiais porosos usualmente apresentam altas áreas superficiais, verificando um aumento na superfície ativa, sensibilidade e velocidade das reações eletroquímicas. Porém esses materiais não apresentam alta condutividade, fator que dificulta a utilização em processos eletroquímicos. Portanto, a incorporação de materiais condutores é fundamental para a aplicação como eletrodos de trabalho, alguns exemplos de elementos incorporados são, grafite e nanopartículas metálicas (SÁNCHEZ *et al.*, 2013).

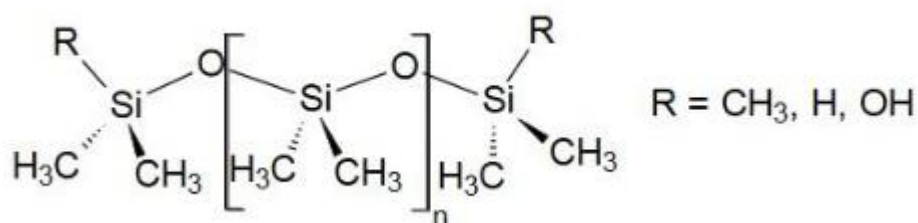
Neste contexto, no presente trabalho foi desenvolvido um eletrodo que contém como base uma rede de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com grupo sulfônico contendo nanopartículas metálicas, gerando características condutoras adequadas, tendo em vista o uso como sensor eletroquímico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLI(DIMETILSILOXANO)

As siliconas ou poli(organosiloxanos) são polímeros definidos como semi-inorgânicos, com fórmula geral $R_n(SiO_{(4-n)})_m$, onde n varia de 1 a 3, e m deve ser maior ou igual a 2. Esses polímeros apresentam cadeias principais formadas por ligações Si-O-Si e diferentes grupos orgânicos R ligados ao átomo de silício. (SILVA *et al.* 2014). A Figura 1 ilustra a estrutura molecular do PDMS com diferentes grupos no final da cadeia.

Figura 1- Representação da estrutura molecular de um poli(dimetilsiloxano).



Fonte: SILVA, 2012.

Esses polímeros apresentam diversas diferenças quando comparados aos polímeros orgânicos, algumas dessas são, maior resistência à temperatura e à oxidação, além de uma pequena variação nas propriedades físicas em determinadas condições de temperatura, tornando-os atrativos no campo da pesquisa e comercial. (PAOLI, 2015; EL-NAHHAL *et al.*, 2007; SILVA *et al.* 2014; OKTAY *et al.*, 2013).

Neste contexto, podemos citar as matrizes formadas por Poli(dimetilsiloxano) (PDMS), composto por monômeros $[-Si(CH_3)_2O]_n$ que formam a cadeia polimérica. Esta classe de compostos é quimicamente inerte, apresenta alta permeabilidade à gases, baixa energia de superfície, uma alta estabilidade mecânica, térmica e oxidativa e propriedades elastoméricas. Além disso, sua síntese envolve um baixo custo, tornando-a uma alternativa de grande interesse em diversas áreas de pesquisa. (OKTAY *et al.*, 2013; ZHOU, 2017; ZHANG *et al.*, 2009; HEMMILÄ *et al.*, 2012; KLONOS *et al.*, 2015; PAULA *et al.*, 2012).

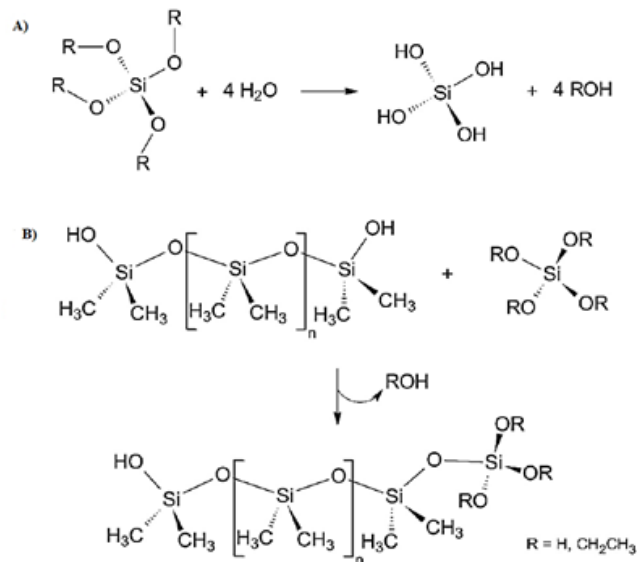
Também é possível observar um baixo impedimento estérico dos grupos metila laterais na estrutura do PDMS, devido uma alternância de átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal e do maior comprimento das ligações Si-O, quando comparada com as ligações C-C. Além disso, o PDMS apresenta baixa barreira energética rotacional nas ligações Si-O e

Si-C. Deste modo, tais características permitem movimentos vibracionais e rotacionais com maior liberdade para as cadeias de PDMS, tornado a cadeia mais flexível. (MARK, 2004).

Com o objetivo de obter redes poliméricas a partir do PDMS, é necessário que ocorra a reticulação das cadeias, processo conhecido como “cura”, formando assim um material sólido. A síntese a partir de poli(organossiloxanos) pode ser realizada de muitas maneiras, e um dos principais métodos consiste em uma reação de condensação dos grupos silanóis terminais presentes na cadeia de PDMS na presença de agentes reticulantes que apresentam funções silanol ou alcóxido, gerando H_2O ou ROH , respectivamente. (FLORIO *et al.*, 2016; PISSETTI *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 1999; IBRAHIM *et al.*, 2011).

Usualmente esses agentes reticulantes são moléculas trifuncionais, como $MeSi(OR)_3$ ou tetrafuncionais, como $Si(OR)_4$, em que, na presença de umidade atmosférica ou água sofrem uma reação de hidrólise, produzindo grupos silanóis. Deste modo, essas moléculas podem condensar as cadeias de silicônica contendo grupos silanóis terminais, gerando a cura, formando assim as redes poliméricas. (KIM *et al.*, 1999; IBRAHIM *et al.*, 2011; SILVA, 2012). A Figura 2, apresenta uma reação de hidrólise e condensação para uma molécula tetrafuncional e o PDMS.

Figura 2- Representação de reações de A) hidrólise e B) condensação.



Fonte: SILVA, 2012.

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, na confecção de biomateriais para serem utilizados no corpo

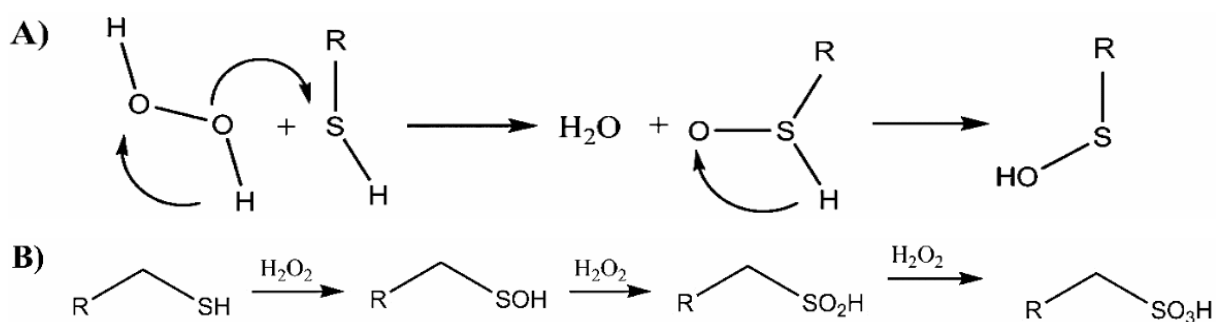
humano, dentre outros. Além disso, a literatura reporta o uso de PDMS em eletrodos, como sensores e biossensores para detectar espécies eletroativas em solução. (VARGÜN *et al.*, 2010; GUIMONT *et al.*, 2013; MADHAVAN *et al.*, 2011; SAENSAK *et al.*, 2012; GÖKÇEÖREN *et al.*, 2011).

2.1.1 Materiais funcionalizados com o grupo sulfônico (-SO₃H)

A inserção de grupos sulfônicos em redes poliméricas pode melhorar algumas propriedades do produto final. Uma delas é a adsorção de espécies ativas, devido a um aumento na quantidade de sítios ativos na estrutura do material. Esta característica é muito importante para a montagem de sensores, visto que é necessário que as espécies eletroativas se adsorvam na superfície do eletrodo, para que ocorram os fenômenos de oxirredução (COSTA *et al.*, 2016; TSAI *et al.*, 2011; NASEF *et al.*, 2010). Deste modo, uma maior quantidade de sítios ativos favorece que esses processos ocorram. Um dos agentes precursores para a funcionalização das redes poliméricas é o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, (CH₃O)₃Si(CH₂)₃SH, responsável pela disponibilização de grupos tiol para a modificação da rede (MIHELČIČ *et al.*, 2017; XIA *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2013; WAGNER, 2019).

O grupo sulfônico possui caráter de ácido forte devido ao efeito de ressonância da sua base conjugada e pode ser obtido a partir da oxidação do tiol. Após a obtenção dos grupos tióis pelo 3-mercaptopropiltrimetoxissilano 3-(MPTMS) é possível realizar uma reação de oxidação pelo peróxido de hidrogênio, onde três oxigênios se ligam ao enxofre do grupo tiol, um de cada vez, liberando uma molécula de água em cada oxigênio que se liga ao enxofre (BERGEN *et al.*, 2014). A Figura 3 apresenta o mecanismo de oxidação do grupo tiol e as reações que ocorrem para formação do grupo sulfônico.

Figura 3- A) Mecanismo de oxidação do grupo tiol e B) etapas para formar o grupo sulfônico.



Fonte: BERGEN, 2014.

Esse grupo apresenta uma densidade eletrônica maior que a do grupo tiol, permitindo uma maior interação das espécies eletroativas, fato fundamental para diversas aplicações, tais como, construção de sensores eletroquímicos, liberação de drogas, na adsorção de compostos, catálise química, células solares entre outras (ALI *et al.*, 2013; BASALDELL *et al.*, 2010; GETO *et al.*, 2021; SHYLES, *et al.*, 2004; VARGAS *et al.*, 2010).

Além disso, alguns trabalhos apontam que este grupo é utilizado para a funcionalização da sílica gel. A presença de grupos silanóis na estrutura da sílica gel, permite a imobilização de grupos funcionais orgânicos, conseguindo aumentar a sua capacidade de interação com diversas espécies (HAN *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2005). Grupos orgânicos que apresentam átomos de nitrogênio e enxofre são utilizados para essa funcionalização, devido a sua capacidade de coordenação com íons metálicos, como, cádmio, mercúrio, cobre, entre outros (DE MORAES *et al.*, 2003).

O trabalho desenvolvido por Güney e colaboradores, mostra que a sílica gel funcionalizada com nanopartículas de carbono contendo grupos sulfônico foi utilizada na construção de um eletrodo para determinação de teofilina, obtendo êxito nessa determinação, com limite de detecção (LD) = $1,4 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ (Güney *et al.*, 2015). Outro trabalho foi realizado por Hasanzadeh e colaboradores, no qual prepararam uma sílica porosa magnética funcionalizada com grupo sulfônico com foco na determinação de verapamil, obtendo êxito nessa determinação, com limite de detecção (LD) = 41×10^{-9} mol.L⁻¹ (HASANZADEH *et al.*, 2013).

Neste trabalho a matriz usada para a fixação do SO₃H foi uma rede polimérica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizada com grupo sulfônico. Esta rede foi utilizada como modificador de um eletrodo de pasta de carbono para a aplicação como sensor eletroquímico.

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Embora uma ampla variedade de aplicações das nanopartículas tenha ganhado maior evidência no último século, a modificação de materiais orgânicos ou inorgânicos vem ganhando destaque, visto que, essas espécies possuem características que promovem melhorias de diversos materiais utilizados na área ambiental, na saúde e mesmo em processos industriais (DASTAFKAN *et al.*, 2015). Essas partículas são utilizadas há séculos, principalmente na fabricação de utensílios, vidrarias e vasos (XIONG, 2015; KUMAR, 2013). Um dos exemplos mais famosos é a taça de Licurgo, que possui mais de 1600 anos. Esse artefato apresenta uma

coloração verde na luz refletida, porém apresenta uma coloração vermelha quando a luz é transmitida através dela. Esse dicromismo verde-vermelho pode ser explicado pela presença de nanopartículas de prata (AgNps) e nanopartículas de ouro (AuNps) na taça. Essas espécies tem capacidade de espalhamento e absorção de luz diferentes do que em aglomerados macroscópicos, gerando uma coloração diferente da prevista (FREESTONE, 2007).

Figura 4- Fotografia da taça de Licurgo.



Fonte: KUMAR, 2013.

Nanomateriais são materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. As propriedades desses materiais dependem consideravelmente do seu tamanho, ou seja, da proporção entre área superficial e volume (ZARBIN *et al.*, 2007). As nanopartículas de metais apresentam características singulares, devido ao seu pequeno tamanho e grande área superficial específica, além disso, também apresentam propriedades ópticas, elétricas e magnéticas diferentes do mesmo material em escala macroscópica. Em escalas nanométricas a quantidade de átomos na superfície é maior que o número de átomos no interior do material, fazendo com que a energia superficial contribua mais significativamente para a energia total do sistema, provocando uma mudança nas propriedades do material (FATTORI *et al.*, 2012; SANTOS, 2015; MENEZES *et al.*, 2012).

O controle de parâmetros como o tamanho, composição e dispersão das partículas determina as suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e químicas, permitindo assim, a aplicação desses materiais em diversas áreas, na catálise heterogênea, na liberação controlada de fármacos e no uso eletroquímico como sensores e biossensores. (COURA *et al.*, 2018; MELO JR *et al.*, 2012).

As nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata são amplamente estudadas, pois apresentam maior resistência à oxidação e propriedades químicas, ópticas e eletrônicas diferenciadas. Além disso, as nanopartículas desses metais apresentam mudança de cor com a variação do tamanho. Esta mudança ocorre devido a um efeito de ressonância de plasmons de superfície (RPS) (MARAKATTI *et al.*, 2016). Este fenômeno ocorre em nanopartículas com elétrons em sua superfície, que quando submetidos à radiação eletromagnética sofrem uma oscilação coletiva, polarizando as cargas em um lado contrário ao campo elétrico, criando assim, por indução, um dipolo elétrico. Esse dipolo elétrico induzido promove o surgimento de um campo elétrico restaurador, com função de restabelecer o equilíbrio perdido. A partir da combinação destes efeitos uma ressonância plasmônica é gerada, permitindo que a nanopartícula absorva em um ou mais comprimentos de onda na região do visível. A frequência da ressonância depende de propriedades da nanopartícula como natureza do metal, forma, tamanho, entre outras características. (MELO JR, *et. al*, 2012; SANTOS *et al.*, 2016; SANTOS,2015; TRINDADE, 2012).

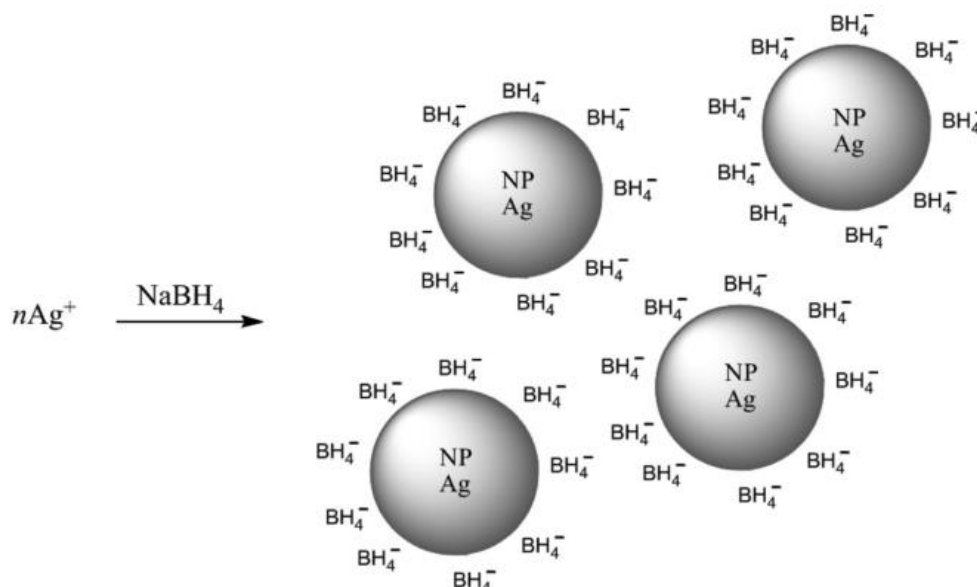
As nanopartículas metálicas têm sido aplicadas com êxito na construção de sensores, visto que essas espécies apresentam propriedades eletrônicas, ópticas e espectrais únicas, além de apresentarem uma grande área de superfície (Doria *et al.*, 2012). Essas características viabilizam a utilização das nanopartículas em sensores eletroquímicos, aumentando a transdução do sinal eletroquímico devido às suas propriedades condutoras, melhorando o desempenho desses sistemas quanto à estabilidade, sensibilidade, seletividade e eficiência (KUMAR *et al.*, 2009; Huang *et al.*, 2010). Além disso, a maior área superficial favorece uma maior sensibilidade de detecção, pois existem mais sítios ativos na superfície dos sensores (ALBERNAZ, 2014).

Um recente trabalho desenvolvido por Zhao e colaboradores mostra a utilização de um eletrodo de carbono modificado com nanopartículas de ouro e prata para determinação de Cromo (III) e Cromo (IV) simultaneamente em amostras de águas residuais, obtendo os resultados de 0,05–5 ppm para o Cr (IV) e 0,1-5 ppm para o Cr (III). (ZHAO *et al.*, 2021). Outro trabalho de Shetti e colaboradores apresenta a construção de um eletrodo de carbono modificados com nanopartículas de zinco para detecção de molinato, obtendo limite de detecção de $1,03 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ (SHETTI *et al.*, 2019).

Atualmente, as nanopartículas metálicas podem ser obtidas por métodos físicos, químicos ou biológicos, dentre eles, destacam-se os métodos de hard-template, a biorredução e os sistemas de solução-fase. Este último é utilizado na síntese de nanopartículas por reações do

tipo redox em solução (SUN, 2014). A Figura 5 apresenta o esquema de uma reação redox para obtenção de nanopartículas de prata reduzidas e estabilizadas por íons borohidreto.

Figura 5- Esquema de preparação de nanopartículas de prata (NpAg) com íons borohidreto.



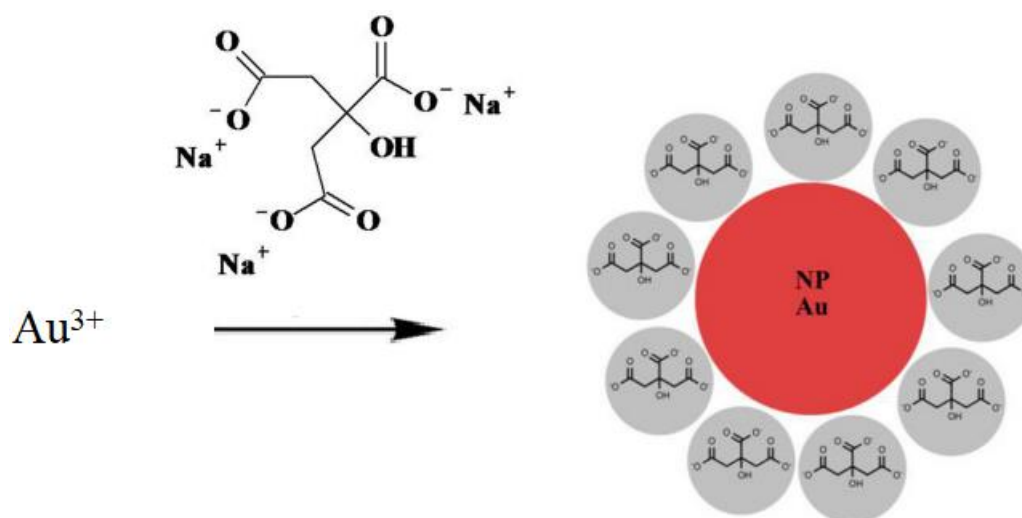
Fonte: MELO, 2012.

A maioria dos átomos de prata que compõem as nanopartículas possuem alta atividade química, e, estão na superfície das partículas, promovendo uma melhora na capacidade catalítica, óptica, eletromagnética e adsortiva dessas espécies. Este aumento de eficiência permite aplicar as nanopartículas de prata em diversas áreas, destacando-se a funcionalização de materiais para construção de sensores eletroquímicos (TEODORO *et al.*, 2015).

Özcan e colaboradores desenvolveram um eletrodo a base de sílica fundida modificada com nanopartículas de prata para obtenção de um sensor eletroquímico para determinação de carbendazin, apresentando limite de detecção de $9,4 \times 10^{-10}$ (Özcan *et al.*, 2021). Outro trabalho foi desenvolvido por Nantaphol, S. que construiu um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de prata para determinação de colesterol em soro bovino, com LD de 0.99 mg/dL (NANTAPHOL *et al.*, 2015).

Assim como as nanopartículas de prata, as de ouro podem ser obtidas por diversos métodos. A Figura 6 apresenta o esquema de uma reação redox para obtenção de nanopartículas de ouro estabilizadas por íons citrato.

Figura 6- Esquema de preparação de nanopartículas de ouro (NpAu) contendo íons citrato.



Fonte: MELO, 2012 (Adaptada).

As nanopartículas de ouro apresentam características químicas, ópticas e eletrônicas desejadas para aplicação em diversas áreas, como na construção de sensores eletroquímicos e biossensores, na catálise química, entre outras (IBRAHIM *et al.*, 2021; HUA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021). Alguns autores relatam que eletrodos modificados com nanopartículas de ouro apresentam maior condutividade, maior área superficial, maior transporte de massa e aumento da eficiência na eletrocatalise quando comparado aos eletrodos de ouro macroscópicos (WANG *et al.*, 2021). Oliveira mostra a eletrodeposição de ouro sobre o FTO por ciclagens consecutivas. Neste trabalho é evidenciado as propriedades eletrocatalíticas do filme de ouro sobre o FTO frente ao processo de eletro-oxidação do paracetamol e da cafeína (OLIVEIRA, 2016). Wenninger e colaboradores desenvolveram um eletrodo de pasta carbono modificado com Nafion, nanopartículas de ouro e nanofitas de grafeno para determinação de óxido nítrico, apresentando $\text{LD}=40 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ (WENNINGER *et al.*, 2021).

2.3 COBRE

Estima-se que o cobre vem sendo utilizado a pelo menos 7000 anos. Sua aplicação possibilitou que as civilizações progredissem e atualmente há um forte emprego deste no desenvolvimento de novas tecnologias. Este elemento é naturalmente encontrado nos minerais calcocitas, calcopirita, malaquita e na constituição da turquesa. É um metal dúctil, de coloração avermelhada e maleável. Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Quando combinado com

outros elementos, apresenta número de oxidação +1 (CuCl), + 2 (CuCl₂) e +3 (K₃CuF₆). O cobre metálico é excelente condutor de eletricidade e calor, flexível, além de ser relativamente barato e resistente à corrosão (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012).

O cobre é considerado essencial aos seres humanos e animais. Pode ser encontrado em carnes, frutos do mar, vegetais, cereais e nozes. No organismo tem funções biológicas relacionadas a enzimas do grupo das oxidases, agindo no transporte de oxigênio e na fotossíntese. Apesar da importância para o organismo, o excesso de cobre pode trazer riscos, pois pode ocasionar interferências nas atividades catalíticas de algumas enzimas. Estima-se que são necessários 2 a 5 mg de ingestão de cobre por dia. A enfermidade mais conhecida relacionada a distúrbios metabólicos do cobre é a doença de Wilson, os sintomas se dão pela precipitação do metal nas córneas, destruição do fígado e do tecido nervoso. Além disso, o cobre está associado a doenças neurodegenerativas. E seu consumo em excesso pode causar complicações como leucemia, artrite, cirrose e até levar a morte (AZEVEDO *et al.*, 2003).

2.3.1 Cachaça

A cachaça no Brasil teve sua origem graças à concorrência pelo açúcar holandês, por conta disso, houve uma desvalorização no mercado de açúcar brasileiro. Essa desvalorização foi tão grande que os produtores perderam o interesse neste produto. Sendo assim, como forma de minimizar os prejuízos, os senhores de engenho começaram a produzir a cachaça a partir da fermentação e destilação do melaço da cana-de-açúcar (TRINDADE, 2006).

Cachaça é uma denominação típica e exclusiva de aguardente de cana produzida no Brasil, a qual possui uma porcentagem alcoólica de 38% a 48% em volume a 20°C, sendo obtida através da destilação do mosto fermentado da cana de açúcar, possuindo características sensoriais peculiares e podendo adicionar açúcares (BRASIL,2009). Essa bebida é inteiramente nacional, logo, tem quase a mesma idade que o Brasil (CÂMARA, 2018).

Sabendo que a cachaça é exclusiva do Brasil, a diferença entre ela e a aguardente está relacionada ao percentual de álcool encontrado em ambas, pois na cachaça, o percentual é de 38% a 48%, já na aguardente é de 38% a 54% (VENTURINI FILHO, 2010).

Segundo Brasil (2009) a cachaça possui as seguintes classificações:

- a) Cachaça: adição de açúcares até 6g/L expresso em sacarose;
- b) Cachaça adoçada: quantidades de açúcares superior a 6g/L e inferior a 30g/L;

- c) Cachaça envelhecida: 50% do seu volume, deve ser envelhecido em recipientes de madeira apropriados com capacidade máxima de 700L e ficar por um período não inferior a 1 ano;
- d) Cachaça premium: 100% do seu volume, deve ser envelhecido em recipientes de madeira apropriados com capacidade máxima de 700L e ficar por um período não inferior a 1 anos;
- e) Cachaça extra premium: 100% do seu volume, deve ser envelhecido em recipientes de madeira apropriados com capacidade máxima de 700L e ficar por um período não inferior a 3 anos;

O processo característico de fabricação da cachaça se dá pelas seguintes etapas: recepção, limpeza de matéria prima, moagem, fermentação, destilação, envase e armazenamento.

O local de recepção da cana de açúcar deve possuir uma capacidade de armazenamento suficiente para a produção diária e ser livre de qualquer contaminação por meio de microrganismos. O tempo entre o corte da matéria prima e o início da fermentação não deve exceder 24 horas, pois após o corte a cana pode sofrer contaminações e prejudicar tanto o rendimento, quanto a qualidade da cachaça (SILVA, et al, 2011).

A limpeza da cana é necessária para evitar supostas contaminações durante o processo de fabricação da cachaça. A etapa de moagem tem como objetivo extrair o açúcar que está dissolvido no caldo (FILHO, 2010).

No processo de fermentação ocorre a transformação dos açúcares presentes nos caldos em álcoois, esta transformação é feita por meio de ação de leveduras (SILVA, et al, 2011).

Após a fermentação, o mosto fermentado da cana é transferido para um alambique, onde é realizado a concentração dos compostos presentes, utilizando-se da destilação. Neste processo de destilação o mosto é dividido em três frações: cabeça, coração e cauda, porém, apenas a fração do coração é utilizada, já as demais são descartadas, pois possuem grandes quantidades de componentes tóxicos, tais como metanol e furfural (SILVA, et al, 2011).

Após esta etapa ocorre a filtração, a qual tem por objetivo eliminar as impurezas ainda remanescentes, dando assim, mais limpidez, transparência e brilho ao produto. Para realizar esta etapa são utilizados filtros de algodão, os quais não irão influenciar nas características sensoriais dos produtos (FILHO, 2010).

Por fim, o processo de envelhecimento ocorre logo após a destilação, com o objetivo de melhorar a qualidade do produto e dar aromas e sabor ao mesmo, ou seja, o processo de

envelhecimento contribui para aspectos sensoriais pela incorporação de compostos da madeira (SILVA, et al, 2011).

As cachaças podem ser preparadas por alambiques de cobre ou de outros materiais, como, o aço inox. No entanto, a cachaça produzida em alambiques de cobre possuem uma melhor qualidade, visto que esses alambiques promovem uma melhora sensorial da cachaça, pois o cobre atua como catalisador em algumas reações na fase de vapor e é fundamental na remoção de radicais provenientes do enxofre. Porém, caso a higienização desses alambiques seja feita de maneira inadequada, pode ocorrer a contaminação do produto (NASCIMENTO *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2003; SILVA, et al, 2011).

Sobre os possíveis contaminantes, destaca-se o cobre o qual possui um limite não superior a 5mg/L de concentração na cachaça. A contaminação por cobre na cachaça vem preocupando os produtores, pois o limite de cobre para a exportação dessa bebida é de 2 mg/L (MASSON *et al.* 2012).

Segundo o IBRAC, Instituto Brasileiro da Cachaça, em relação aos dados de 2021, a produção desta bebida é de quase 800 milhões de litros por ano. A cachaça, no Brasil, é a segunda bebida alcoólica mais consumida nos dias atuais, representando cerca de 72% do mercado de destilado do país e, mais ainda, sendo o quarto destilado mais consumido no mundo (CANAL RURAL, 2020).

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTROQUÍMICA

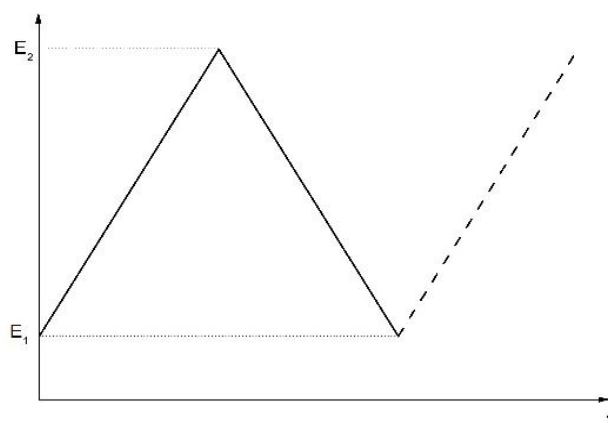
2.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que possui grande aplicação na detecção e quantificação de diversas espécies de interesse, como, metais, fármacos, contaminantes, dentre outras. Além dessa possibilidade, essa técnica permite realizar modificações na superfície de um eletrodo, fazendo a redução ou oxidação do mesmo ou ainda, promovendo a eletrodeposição de alguma espécie eletroativa em solução sobre o eletrodo de trabalho. A ampla utilização dessa técnica está relacionada a sua eficiência e rápida obtenção de 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).

Essa técnica baseia-se inicialmente na escolha de um intervalo potenciais, aplicando uma rampa de potencial na forma de varreduras, isto é, aumentando ou diminuindo

gradativamente o potencial, a uma taxa constante pré-determinada. (BARD; FAULKNER, 2002). A Figura 7 ilustra a forma de aplicação do potencial.

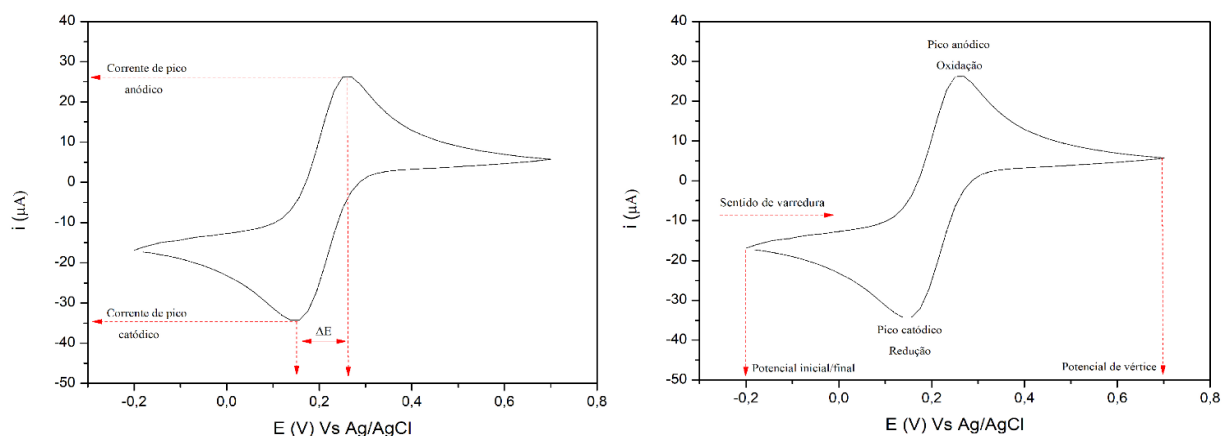
Figura 7- Rampa de potencial aplicada em uma voltametria cíclica.



Fonte: do autor.

A varredura de potencial é feita nos dois sentidos, denominados anódico e catódico, do potencial inicial ao potencial de vértice e deste para o final. Durante todo o processo a corrente elétrica é medida, obtendo assim os voltamogramas, que mostram a variação da corrente (i , em Ampère) em função do potencial (E , em Volt) (BRETT *et al.*, 1993). A Figura 8 apresenta um voltamograma obtido para uma solução aquosa contendo ferrocianeto de potássio, em eletrólito suporte de KCl $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, intervalo de potenciais de $-0,20$ até $0,70 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . A partir desse voltamograma podemos visualizar alguns dos dados importantes fornecidos pela técnica.

Figura 8- Voltamograma cíclico da oxirredução do ferrocianeto de potássio.



Fonte: do autor.

Nota: Eletrodo de trabalho de ouro, contra-eletrodo de platina, eletrólito KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, na presença de 20 mmol.L^{-1} de ferrocianeto de potássio, no intervalo de potencial de $-0,20$ a $0,70 \text{ V}$ (Ag/AgCl).

A variação do potencial sobre o eletrodo de trabalho pode promover processos de transferência de elétrons, provocando um aumento na intensidade da corrente. Quando processos de oxidação ou redução ocorrem sobre a superfície do eletrodo de trabalho, a corrente elétrica apresenta uma maior intensidade, gerando a formação de picos no voltamograma. Deste modo, o analista deve interpretar os dados, 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 *et al.*, 2013; BRETT *et al.*, 1993).

Um dos fatores que influencia no formato de um voltamograma é a velocidade de varredura, usualmente, quanto maior a velocidade, maiores as correntes de pico. A separação entre os picos, ΔE , é um dos parâmetros que indica a reversibilidade dos processos de oxirredução. Valores baixos de ΔE mostram que a transferência de elétrons no eletrodo ocorre rapidamente de forma que o sistema se mantenha em equilíbrio, neste caso, o processo limitante da corrente medida é a difusão das espécies eletroativas desde o seio da solução até o sítio de oxidação ou redução no eletrodo (BRETT *et al.*, 1993). Em alguns casos apenas um pico pode ser observado no voltamograma, indicando um fenômeno irreversível, ou seja, uma espécie oxidada, não retorna à sua forma reduzida, ou vice-versa. Além disso, ainda existem espécies não eletroativas ou ativas em outra faixa de potencial, que não apresentam picos no voltamograma (PACHECO *et al.*, 2013).

2.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Diversas informações sobre as características condutivas de um determinado material, como a capacitância, resistência e ocorrência de processos difusionais e de acúmulo de carga em sua superfície podem ser obtidas pela espectroscopia de impedância eletroquímica. Essa técnica é de extrema importância no estudo das variações ocorridas em eletrodos modificados, principalmente na avaliação das propriedades de interface, e se mostra muito efetiva no monitoramento das modificações sobre um eletrodo, favorecendo o entendimento dos processos associados à superfície condutora (CHANG *et al.* 2010; PARK *et al.*, 2003).

Nas técnicas eletroquímicas de pulso ou varredura, nas quais há a imposição de um potencial, o eletrodo é retirado de seu estado de equilíbrio, deste modo, a resposta observada é de um sinal transiente. Na espectroscopia de impedância de corrente alternada, a perturbação é causada por um sinal de magnitude baixa e a resposta do sistema é obtida em estado de equilíbrio; isso somente ocorre quando a magnitude da perturbação é inferior a 25 mV. Já a espectroscopia de impedância de corrente alternada é uma técnica baseada na aplicação de pequenas perturbações senoidais, causadas por um sinal de baixa magnitude, quando essa magnitude é inferior a 25 mV a resposta do sistema é obtida em um estado estacionário (SANTOS, 2007; LASIA, 2014).

Deste modo, a aplicação dessa técnica fornece algumas vantagens, destacando-se:

- a) Capacidade de se fazer medidas de alta precisão, uma vez que a resposta se dá em equilíbrio e pode ser tratada estatisticamente;
- b) Possibilidade de tratamento matemático das respostas de potencial e de corrente por linearização;
- c) Realização de medidas em um amplo espectro de frequências, de 1×10^{-3} Hz a 1×10^6 Hz (que pode ser entendido também como uma larga escala de tempo, de 1 s a 1000 s).

Devido sua alta precisão, a EIE tem sido empregada na determinação de parâmetros de transferência de carga heterogênea e no estudo estrutural da dupla camada elétrica (LORD *et al.*, 2010).

Os processos de transferência de elétrons, adsorção, difusão, formação da dupla camada elétrica, dentre outros, ocorrem usualmente em intervalos de frequências diferentes entre si. Deste modo, a aplicação do potencial em diferentes frequências permite reconhecer cada um desses processos, fato que torna a utilização dessa técnica muito interessante, visto que, nas

outras técnicas eletroquímicas, a resposta total é considerada a soma de todas as respostas obtidas para esses fenômenos (CARVALHO *et al.*, 2006).

Fisicamente, a impedância é um tipo de resistência, que indica o impedimento à passagem de corrente elétrica através de um elemento qualquer de um circuito elétrico (CHANG *et al.*, 2010). Inclui-se nessa definição, a resistência pura de um resistor, que é representada por R e sua unidade padrão o Ohm, Ω . Os capacitores em circuitos de corrente alternada também apresentam impedância, cujo nome específico é reatância capacitiva, X_C , que é obtida de acordo com a Equação 1.

$$X_c = 1/\omega C \quad (1)$$

Onde, ωC é o produto da frequência angular de oscilação do sinal da perturbação ($\omega=2\pi f$), pela capacitância, C .

A técnica de impedância eletroquímica consiste na aplicação de um potencial senoidal de corrente alternada, e na leitura da corrente gerada pela perturbação aplicada em um intervalo de frequências. Para esta técnica a perturbação senoidal de potencial deve ser de pequena amplitude (entre 5 e 10 mV), a fim de minimizar qualquer modificação na superfície do eletrodo em estudo (LASIA, 2014). O potencial senoidal é descrito pela Equação 2:

$$E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2)$$

Onde, E_0 corresponde a amplitude máxima do potencial aplicado.

Em resposta à perturbação senoidal surge uma corrente elétrica alternada, I , expressa na Equação 3. Esta corrente pode estar atrasada em relação ao potencial, deste modo existe a necessidade de um termo que represente essa defasagem, denominado ângulo de fase (ϕ), nessa equação:

$$I = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (3)$$

De acordo com a lei de Ohm para circuitos de corrente contínua, a resistência elétrica é a relação entre o potencial e a corrente, como mostra a Equação 4:

$$R = E/I \quad (4)$$

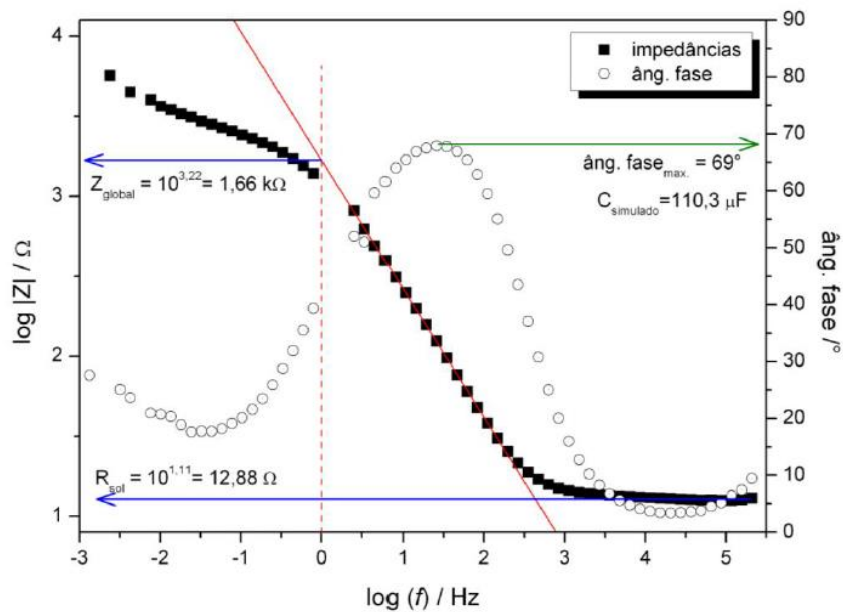
Para circuitos de corrente alternada, em que a soma de todas resistências (resistiva, capacitiva e indutiva) é expressa pela impedância Z , e o potencial e a corrente dependem da frequência angular de oscilação, é possível escrever a lei de Ohm como mostra a Equação 5:

$$Z = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

Os diagramas de Bode são uma das formas de representar os resultados de EIE, onde 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, $\log(f)$. Através desses diagramas é possível reconhecer comportamentos capacitivos e/ou resistivos dos eletrodos, observando a forma global das curvas de defasagens. Também se pode determinar a resistência da solução, tomando-se em conta os valores iniciais dos módulos das impedâncias. A impedância global de um dado eletrodo é obtida pela interseção da reta de inclinação negativa com o eixo das abscissas (CHANG *et al.* 2010; PARK *et al.*, 2003). A Figura 9 apresenta alguns dos parâmetros obtidos com o diagrama de Bode.

Figura 9- Parâmetros obtidos com o diagrama de Bode.



Fonte: OLIVEIRA, 2016.

Para auxiliar no entendimento dos diagramas e sua interpretação, princípios básicos da teoria de circuitos elétricos são apresentados a seguir. A Equação 6 representa a aplicação da lei de Ohm em circuitos simples, contendo apenas um resistor:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{R} \quad (6)$$

Neste caso, a corrente é proporcional ao potencial, de modo que não há defasagem, ou seja, $\phi = 0^\circ$, para qualquer valor de frequência (ω). Aplicando a Equação 7 para calcular a impedância, temos:

$$Z = \frac{E}{E/R} = R \quad (7)$$

Ou seja, a impedância é numericamente igual à resistência, independentemente da frequência.

Avaliando agora um circuito contendo um capacitor, a corrente que o percorre é descrita pela relação entre a capacitância e a variação do potencial no tempo, como mostra a Equação 8:

$$I = C \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (8)$$

Substituindo, na Equação 8, a definição do potencial E e derivando em relação ao tempo, obtém-se a Equação 9:

$$I = C \left(\frac{d(E_0 \cdot \text{sen}(\omega t))}{dt} \right) = C (E_0 \cdot \omega \cdot \text{cos}(\omega t)) \quad (9)$$

Reagrupando os termos da Equação 9 e aplicando a relação trigonométrica entre seno e cosseno, obtemos a Equação 10:

$$I = \omega C \cdot E_0 \cdot \text{cos}(\omega t) = \omega C \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (10)$$

Sabendo que a reatância capacitiva é dada por $X_c = 1/\omega C$, como mostra a Equação 1. A relação entre a corrente e o potencial em um capacitor é descrita pela Equação 11:

$$I = \frac{1}{X_c} \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (11)$$

Obtendo assim, um circuito composto por um capacitor puro apresenta uma defasagem de 90° ($\pi/2$) entre corrente e potencial.

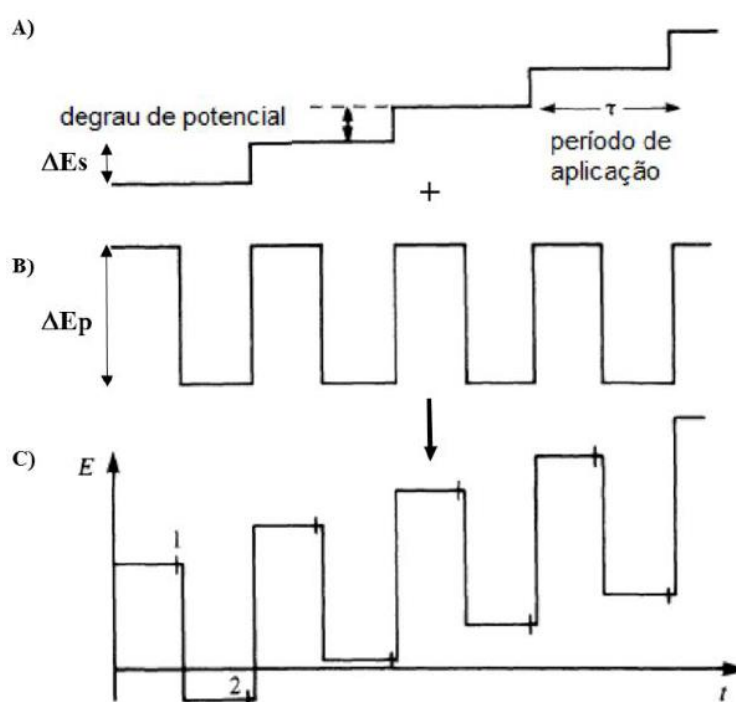
Quando em um sistema predomina a característica capacitiva, o ângulo de defasagem atinge valor próximo ou igual a 90° , e isto ocorre em baixas frequências. Para característica puramente resistiva este valor de ângulo de defasagem é próximo a 0° , em altas frequências, demonstrando que o sistema se comporta como um resistor puro. Os valores de ângulo de defasagem em torno de 45° , 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 *et al.*, 2010; ORAZEM *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2003).

2.4.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada é uma técnica de voltametria de pulso de potencial, que se baseia em uma onda quadrada simétrica de amplitude ΔE_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pela amplitude ΔE_s , largura a e período τ aplicada ao eletrodo de trabalho (PACHECO *et al.*, 2013). São realizadas duas medidas da corrente, aos finais do pulso direto e reverso, ou seja, uma quando a direção do pulso é igual a direção de varredura, e a outra quando a direção do pulso é contrária a direção de varredura. Esta dupla amostragem da corrente minimiza a contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total,

uma vez que corrente capacitiva diminui mais rapidamente que a corrente faradaica. O voltamograma é resultado da diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado. Assim como a técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradaicos, onde a sua altura, posição e largura são característicos do sistema redox avaliado e sua concentração (PACHECO *et al.*,2013; SOUZA *et al.*,2004). A Figura 10 mostra uma representação esquemática da aplicação de potencial pela técnica de voltametria de onda quadrada.

Figura 10- Representação da aplicação de potencial na técnica de voltametria de onda quadrada.



Fonte: PACHECO, 2013.

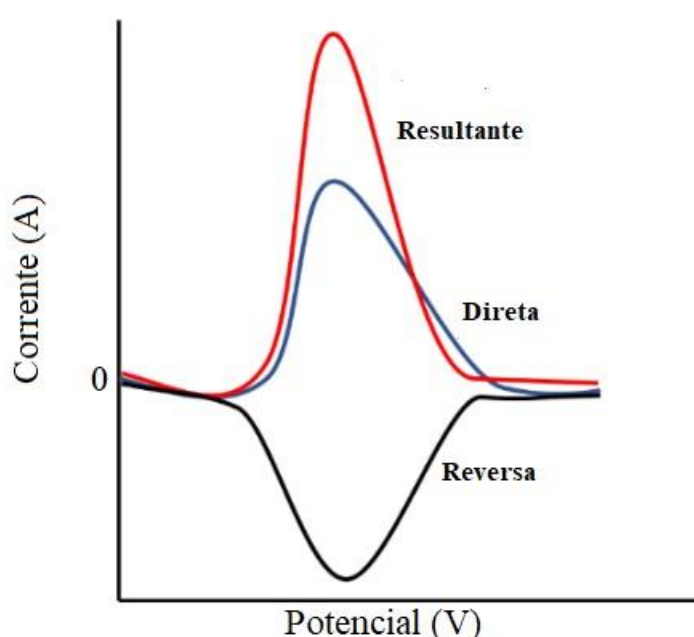
A voltametria de onda quadrada é uma das técnicas de pulso mais sensíveis, apresentando limites de detecção semelhantes a técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Outra grande vantagem dessa técnica é a velocidade para a obtenção de dados quando comparada a outras técnicas com alta sensibilidade. Enquanto a voltametria de pulso diferencial apresenta velocidades de varredura que variam de 1 a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a voltametria de onda quadrada apresenta velocidades que variam de 100 a 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, este fato resulta em uma grande diminuição para o tempo de análise, de cerca de 3 a 5 minutos para alguns poucos segundos sem haver perda da resolução dos picos (WAGNER, 2019).

Além da alta sensibilidade e velocidade, a voltametria de onda quadrada foi desenvolvida levando em consideração espécies eletroativas adsorvidas na superfície eletrônica

e reações redox totalmente irreversíveis. Esses critérios são de extrema importância na eletroquímica, especialmente na análise de compostos orgânicos (PACHECO *et al.*, 2013).

Devido a análise de componentes de corrente direta e reversa, essa técnica possibilita a obtenção de dados semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas (SOUZA *et al.*, 2004). A Figura 11 apresenta um voltamograma esquemático obtido para a técnica de voltametria de onda quadrada.

Figura 11- Voltamograma esquemático obtido pela voltametria de onda quadrada.



Fonte: SOUZA, 2003.

2.4.4 Voltametria de redissolução anódica

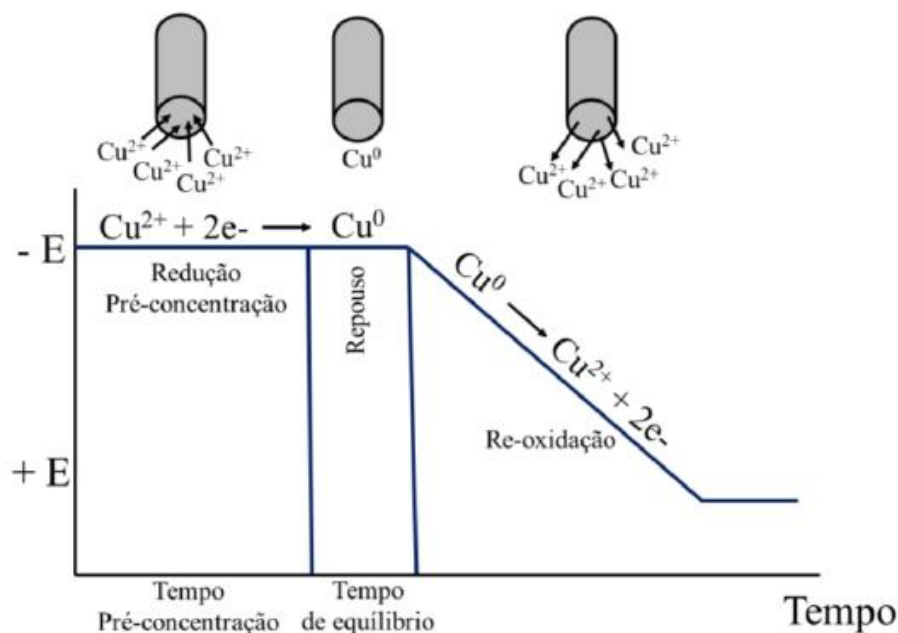
Mesmo com a redução da corrente capacitiva causada pela técnica de onda quadrada, a análise de traços requer limites de detecção muito baixos. Deste modo, as técnicas que usam a pré-concentração do analito tem ganhado maior visibilidade, visto que, esse processo promove um aumento da corrente faradaica (FERREIRA, 2008). Uma das técnicas de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA), empregada usualmente na determinação de cátions. As técnicas voltamétricas mais comuns escolhidas para a etapa de redissolução são a voltametria de varredura linear, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (BORRILL *et al.*, 2019).

Esta técnica envolve três etapas: a etapa de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo, etapa de indução e a etapa de redissolução. Na primeira etapa o analito é reduzido sobre o eletrodo de trabalho, por meio da aplicação de um potencial negativo. Já a etapa de indução ou tempo de repouso (t_r), é necessária para que o sistema retorne ao seu estado de equilíbrio e para que a concentração do metal depositado se homogeneíze na superfície do eletrodo de trabalho. Finalizando, inicia-se o processo de varredura em direção a potenciais positivos, no qual as espécies pré-concentradas são oxidadas (PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de redissolução anódica permite análises simultâneas em concentrações inferiores a partes por bilhão, deste modo, essa técnica apresenta maior sensibilidade que métodos espectrométricos por absorção atômica com chama, e sensibilidade equivalente ao ICP-OES, com a vantagem de requerer um investimento muito mais baixo e prático (WANG, 1985).

Neste trabalho a voltametria de redissolução anódica foi utilizada para a determinação de íons cobre em cachaça, a etapas envolvidas nesse processo são apresentadas na Figura 12.

Figura 12- Etapas da redissolução anódica.



Fonte: SILVA, 2022.

Na primeira etapa, os íons Cobre são reduzidos a cobre metálico sobre o eletrodo de trabalho, por meio da aplicação de um potencial negativo. Em seguida, a solução é mantida em repouso para o sistema entrar em equilíbrio. Na etapa seguinte procede-se a varredura de

potencial para valores mais positivos (anódicos), e o cobre é redissolvido retornando à solução, devido à sua oxidação, tal processo promove uma variação da corrente, resultando na formação de um pico com o valor de E_p anódico. A corrente de pico obtida é diretamente proporcional à concentração do analito.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi preparar uma rede polimérica de PDMS funcionalizado com o grupo sulfônico contendo nanopartículas metálicas para construir um eletrodo de trabalho a partir da incorporação de grafite a rede, a fim de se obter as propriedades necessárias para a construção de um sensor eletroquímico. O trabalho envolve as seguintes etapas:

- a) Preparação de redes poliméricas funcionalizadas a partir do PDMS, que contenham silanóis terminais ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) utilizando o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e H_2O_2 a fim de que se resulte em grupos funcionais sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) incorporados a rede;
- b) Sintetizar nanopartículas de ouro e de prata via reação química de redução;
- c) Caracterizar as nanopartículas metálicas pela técnica de Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (UV-Vis);
- d) A partir da rede funcionalizada de PDMS/ SO_3H , fixar nanopartículas metálicas aos grupos funcionais, no intuito de aumentar a capacidade de adsorção da rede.
- e) Caracterizar a estrutura do material obtido pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- f) Estudar as propriedades eletroquímicas dos eletrodos através da técnica de Voltametria Cíclica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Voltametria de Onda Quadrada e Voltametria de Redissolução Anódica;
- g) Estudar o potencial dos eletrodos confeccionados como sensores eletroquímicos, primeiramente com a molécula sonda $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e posteriormente na determinação de íons cobre (II);
- h) Estudar possíveis interferentes (Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) na determinação de cobre;
- i) Avaliar o comportamento do eletrodo por meio da Voltametria de Redissolução Anódica, em uma análise de cobre em amostra real de cachaça.

4 METODOLOGIA

A seguir, são descritos os reagentes utilizados e as etapas para a realização da preparação dos materiais, seguido da preparação dos eletrodos. Além disso, também são descritos os métodos e condições que as caracterizações estruturais e eletroquímicas foram realizadas. Todos os procedimentos e análises foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Química - LabIQ, da Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL.

4.1 MATERIAS E REAGENTES

A Tabela 1 apresenta a relação dos reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

Tabela 1- Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

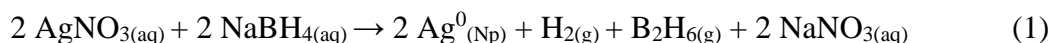
Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Álcool etílico absoluto	C ₂ H ₅ OH	Vetec	> 99,80 %
Poli(dimetilsiloxano)	(C ₂ H ₆ OSi) _n	Sigma Aldrich	-
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano	H ₃ C(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Sigma Aldrich	-
Tetrahidrofurano	C ₄ H ₈ O	Synth	100%
Grafite	C	Sigma Aldrich	> 99,99 %
Cloreto de potássio	KCl	Sigma Aldrich	≥ 99,00 %
Ferricianeto de Potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	B. Herzog	> 98,00 %
Dibulil Dilaurato de Estanho	-	Sigma Aldrich	95,00 %
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	35,00 %
Ácido Tetracloro Áurico	AuCl ₄ H.3 H ₂ O	Sigma Aldrich	≥ 49,00 %
Nitrato de prata	AgNO ₃	Isofar	99,00 %
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma Aldrich	≥ 98,00 %
Citrato de sódio	HOC(COONa)(CH ₂ COONa) ₂	Sigma Aldrich	99,00 %
Cloreto de Cobre II	CuCl ₂	Vetec	99,00 %
Nujol	-	Êxodo Científica	100 %

Fonte: do autor.

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata (AgNps) foram preparadas segundo Melo Jr (MELO JR *et al.*, 2012). A obtenção das nanopartículas baseia-se no método de redução da prata em ambiente aquoso na presença de um agente estabilizante. Esse agente impede a agregação das partículas

de prata entre si, evitando a redução da capacidade adsortiva, óptica, catalítica, ou inativação dessas espécies (DASTAFKAN *et al.*, 2015). A Reação 1, representa a redução de Ag^+ em Ag^0 por meio da reação com borohidreto de sódio.



Antes do início da síntese das nanopartículas, é necessário eliminar a presença de impurezas presentes nas vidrarias a serem utilizadas, deste modo, todas as vidrarias utilizadas nesta síntese permanecem em banho ácido de HNO_3 10% por 24h. Após esse período foram lavadas com água destilada.

A reação de redução é realizada tomando-se 75 mL de uma solução $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de borohidreto de sódio em um Erlenmeyer de 250 mL. Esta solução é colocada em um banho de gelo por cerca de 10 a 15 minutos, a fim de reduzir a efervescência produzida pelo NaBH_4 . Após o tempo de resfriamento, é iniciada a agitação e com o auxílio de uma bureta, é adicionado, gota a gota, 25 mL de uma solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de nitrato de prata. Esse processo deve durar cerca de 4 a 5 minutos. Ao término da síntese as nanopartículas foram armazenadas à temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

O ouro nanoparticulado foi obtido através da redução do ácido tetracloroáurico frente a um agente redutor. A Reação 2, a seguir representa a redução de Au^{3+} (em $\text{H}^+[\text{AuCl}_4]^-$) a Au^0 por meio da reação com citrato de sódio:



O método utilizado para a síntese de nanopartículas de ouro é baseado nesse processo e foi desenvolvido por Turkevich *et al.* (1951).

Assim como a síntese das nanopartículas de prata, é necessário um rígido controle sobre as impurezas presentes, portanto todas as vidrarias utilizadas e a barra magnética foram inseridas em um banho de ácido nítrico 10% por 24 horas para a remoção completa de possíveis contaminantes. Após as 24 horas as vidrarias foram lavadas com água destilada.

As soluções utilizadas de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) 1% (p/v) e citrato tri-sódio 1% (p/v) foram preparadas em água destilada. Em um balão de Erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 300 mL de água destilada, que foi aquecida até a fervura e mantida por 5 minutos para limpeza da vidraria. Após esse processo a água foi descartada. Em seguida, 232,5 mL de água destilada foram adicionadas, com a barra magnética em seu interior. Com a água em

temperatura de ebulição e sob agitação, foi adicionado 15 mL de citrato de sódio 1% (p/v), e mantido sob agitação durante 5 minutos.

Após este processo, a agitação foi aumentada e a temperatura foi mantida em 100 °C. Adicionou-se rapidamente 2,5 mL de ácido tetracloroáurico 1% (p/v), e mantido sob as mesmas condições até que a coloração da solução ficasse avermelhada, aproximadamente 20 min. As soluções coloidais foram armazenadas à temperatura de 10 °C.

4.4 SÍNTESE DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS SULFÔNICO

A funcionalização da rede polimérica de PDMS com grupos sulfônicos foi realizada de acordo com o procedimento proposto (SILVA, 2014).

As redes elastoméricas de PDMS modificadas com o grupo sulfônico foram preparadas a partir do PDMS, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (3-MPTMS), tetrahidrofurano (THF) e catalisador dibutildiacetato de estanho (DBTL), na proporção de 3% em relação a massa de PDMS. A reação foi realizada utilizando as seguintes proporções de 1,0:0,5:1,0, PDMS:3-MTPS:THF, massa:massa:volume.

Após 60 minutos (aumento da viscosidade no ambiente reacional), foi adicionado peróxido de hidrogênio para oxidar o grupo tiol formando o grupo sulfônico na rede polimérica (SILVA, 2012). Na proporção 1,0:5,0, 3-MPTMS:H₂O₂, massa:volume.

Foram adicionados primeiramente em um béquer de TeflonTM, 1,0 grama de PDMS, 1,0 grama de solvente THF, 0,5 grama de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e o catalisador, agitando a mistura por 60 minutos. Após este tempo 20 ml de peróxido de hidrogênio foram inseridos à mistura, que permaneceu em agitação por mais 20 minutos.

Em seguida, a solução resultante foi depositada em placa de Petri de TeflonTM e logo foi levada para uma estufa a 100 °C por 24 horas para o processo de cura. Após ser retirado da estufa, o material foi lavado com o solvente THF durante 60 minutos e em seguida lavado com etanol por 60 minutos, depois o material foi seco a vácuo por 24 horas a 60 °C. Este recebeu o nome de PSO.

4.5 FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS AOS SÍTIOS DA MATRIZ DE PDMS

A fixação das nanopartículas aos sítios ativos dos grupos sulfônicos da matriz de PDMS foi realizada pela inserção da solução contendo as nanopartículas durante a reação de formação

das redes elastoméricas. Na proporção 1,0:1,0, 3-MPTMS:Np, massa:massa. Ou seja, foi adicionado 0,5 grama da suspensão contendo as nanopartículas. O material contendo nanopartículas de prata foi denominado PSOAg, enquanto o material com nanopartículas de ouro foi chamado de PSOAu.

4.6 PREPARO DOS ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho foram preparados por meio da trituração manual dos materiais sintetizados com incorporação de grafite, na proporção 1:0,5, material:grafite, massa:massa até a obtenção de um sólido homogêneo (para produção dos eletrodos foram utilizadas 60 mg do material e 30 mg de grafite). Em seguida, foram adicionados 2 microlitros de nujol para produzir uma pasta, que posteriormente foi inserida na cavidade de um eletrodo, que apresenta profundidade de 0,1 cm.

4.7 CARACTERIZAÇÃO

4.7.1 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As suspensões de nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas pelo espectrofotômetro UV Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible. As leituras foram realizadas com uso de cubeta de quartzo de 1cm, e intervalo de varredura de 1nm na região de 200 a 900 nm, a fim de verificar a existência de uma banda característica de ressonância das nanopartículas dos metais.

4.7.2 Espectrofotometria de absorção na região do infravermelho (IV)

Os polímeros sintetizados foram analisados num Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige 21, utilizando-se de pastilhas de KBr. As análises foram realizadas em uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans por amostra.

4.7.3 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado por medidas de termogravimetria. Os resultados foram obtidos a partir do equipamento da marca TA Instruments, modelo Q600.

As medidas foram realizadas sob um fluxo contínuo ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de nitrogênio, com uma razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de 20 a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.7.4 Caracterização eletroquímica

A modificação da superfície do eletrodo foi avaliada por voltametria cíclica. Já as propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas do EQM fabricado foram inicialmente estudadas através de técnicas eletroquímicas aplicadas a uma molécula sonda de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas 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).

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar as propriedades condutoras e determinar a resistência de transferência eletrônica do eletrodo no potencial de oxidação da molécula sonda e em condições de potencial aberto. Essas medidas foram feitas utilizando o mesmo equipamento descrito acima. E a aquisição e análise dos dados foram realizadas com auxílio do software FRA (Frequency Response Analysis System Software). As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no intervalo de frequências de 40 kHz a 150 mHz, com aplicação de 5 mV de amplitude de voltagem senoidal.

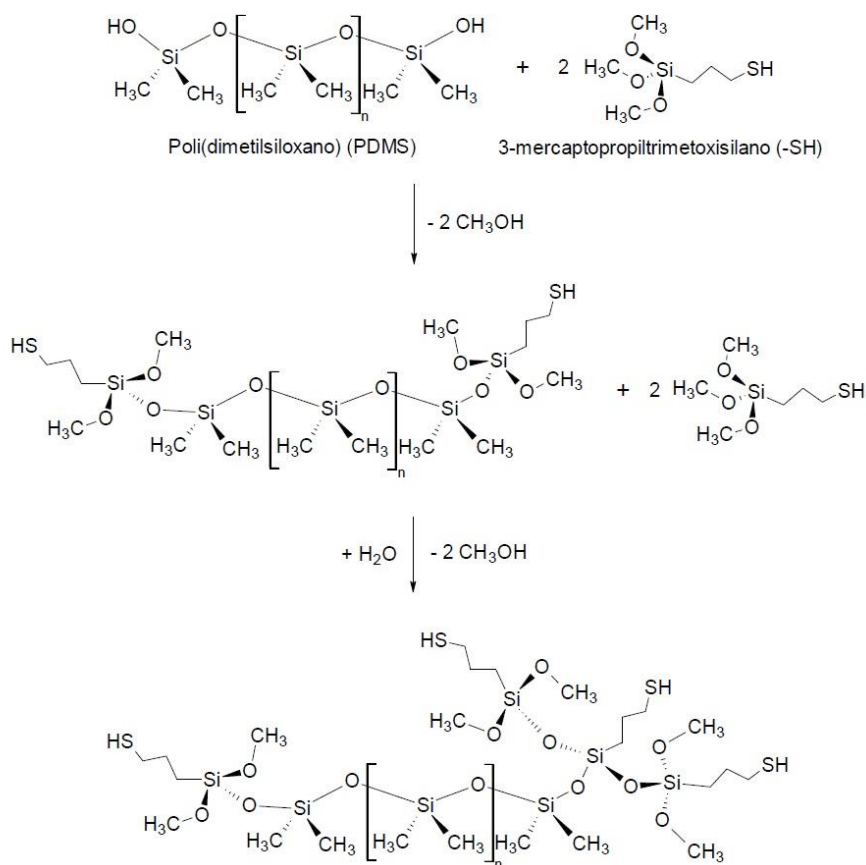
Todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando os eletrodos confeccionados como eletrodos de trabalho, um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência e um fio de platina como contra eletrodo, contendo 20 ml do eletrólito suporte KCl $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Na voltametria cíclica o intervalo máximo de potencial foi de -0,60 a 1,2 V. Os parâmetros usados nas medidas de VOQ foram $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, intervalo de potencial -0,50 a 0,50 V (Ag/AgCl), amplitude 0,2 V, degrau de potencial de 1 mV e tempo de equilíbrio de 60 segundos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PDMS FUNCIONALIZADO COM GRUPO SULFÔNICO

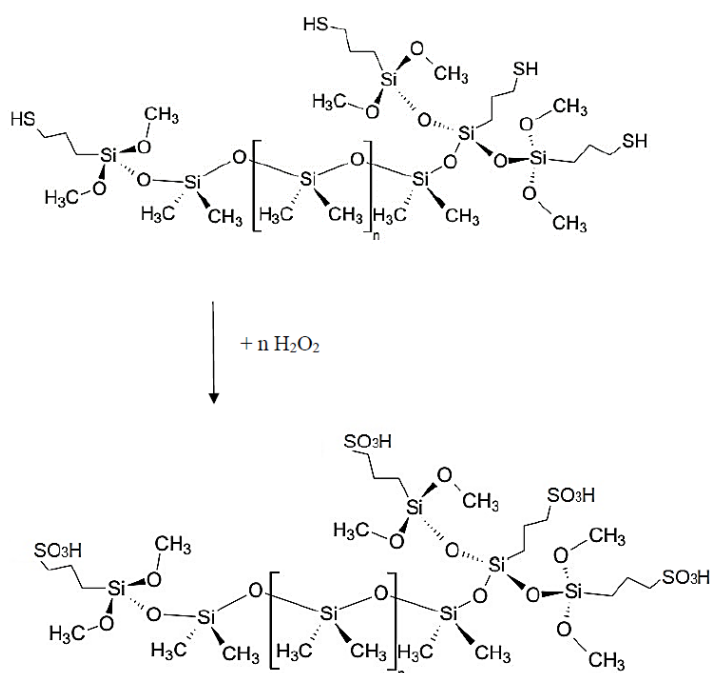
A preparação do PDMS funcionalizado foi realizada em ambiente aberto, ou seja, ocorreu em contato com a umidade do ar durante as etapas da preparação. Essa umidade auxilia a hidrólise dos grupos alcoxissilanos, gerando silanóis (Si-OH), que por sua vez, condensam-se com outros silanóis, que podem ser do PDMS ou de outra molécula reticulante. As reações de hidrólise e condensação que ocorrem nestes precursores contendo os grupos sulfônico são relativamente rápidas, devido a acidez inerente ao grupo (ROZENBERG *et al.*, 1999). Porém para garantir a formação de um filme mecanicamente estável foi realizado um processo de cura, mantendo o material sob aquecimento em estufa por pelo menos 24h a 100°C. As Figuras 13 e 14 apresentam uma ilustração das reações para obtenção do material PSO.

Figura 13- Reação entre o PDMS e o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: SILVA, 2012.

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



Fonte: SILVA, 2012 (Adaptado).

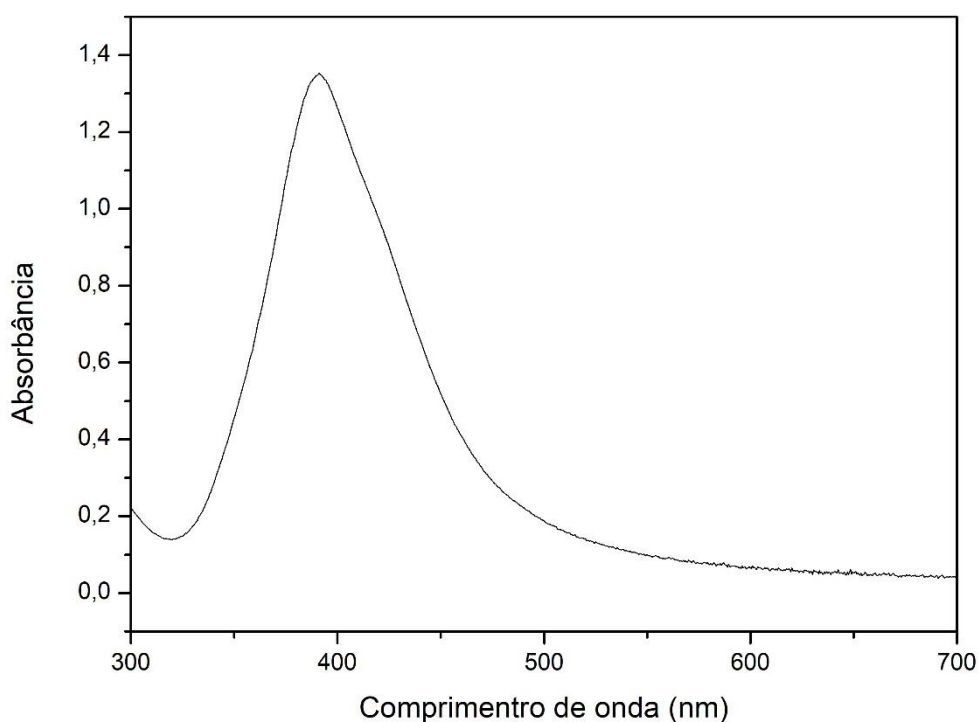
Todos os materiais sintetizados apresentaram uma característica quebradiça, com coloração amarelada após lavagem e secagem. No processo de lavagem observou-se intumescimento, mas a rede polimérica permaneceu estável e o solvente cristalino, indicando que não houve decomposição da rede polimérica.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

5.2.1 Nanopartículas de prata

A Figura 15 apresenta o espectro de absorção na região do UV-Vis obtido para as nanopartículas de prata:

Figura 15- Espectro de absorção na região do UV-Vis para as nanopartículas de prata.



Fonte: do autor.

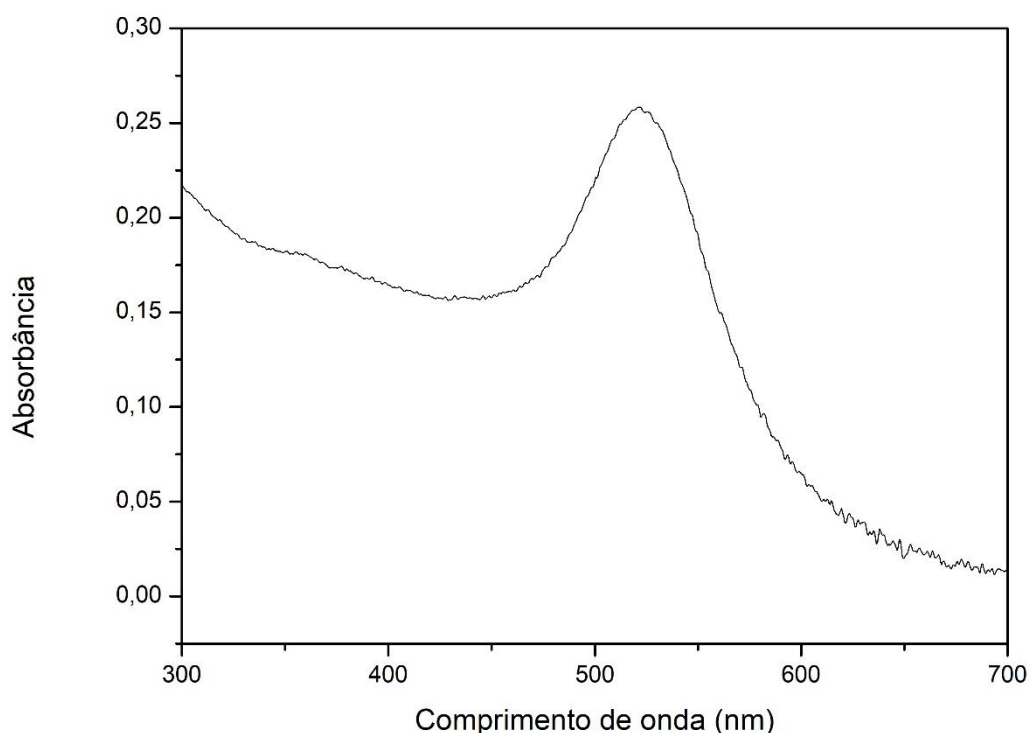
As nanopartículas de prata apresentaram uma solução de coloração amarelada. Foi observado uma banda em 393 nm, condizente com nanopartículas de prata de diâmetro em torno de 5 nm (MUKHERJI *et al.*, 2018).

A banda observada é referente ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície, resultante da oscilação coletiva dos elétrons livres na banda de condução induzida pela radiação eletromagnética incidente (GRIEP, 2018). A coloração amarela observada decorre do efeito de confinamento quântico, responsável pela mudança de coloração observada na suspensão contendo as nanopartículas de prata, diferente da cor prateada que é notada quando este metal possui dimensões macroscópicas (MELO JR *et al.*, 2012).

5.2.2 Nanopartículas de ouro

A Figura 16 apresenta o espectro de absorção na região do UV-Vis para as nanopartículas de ouro:

Figura 16- Espectro de absorção na região do UV-Vis para as nanopartículas de ouro.



Fonte: do autor.

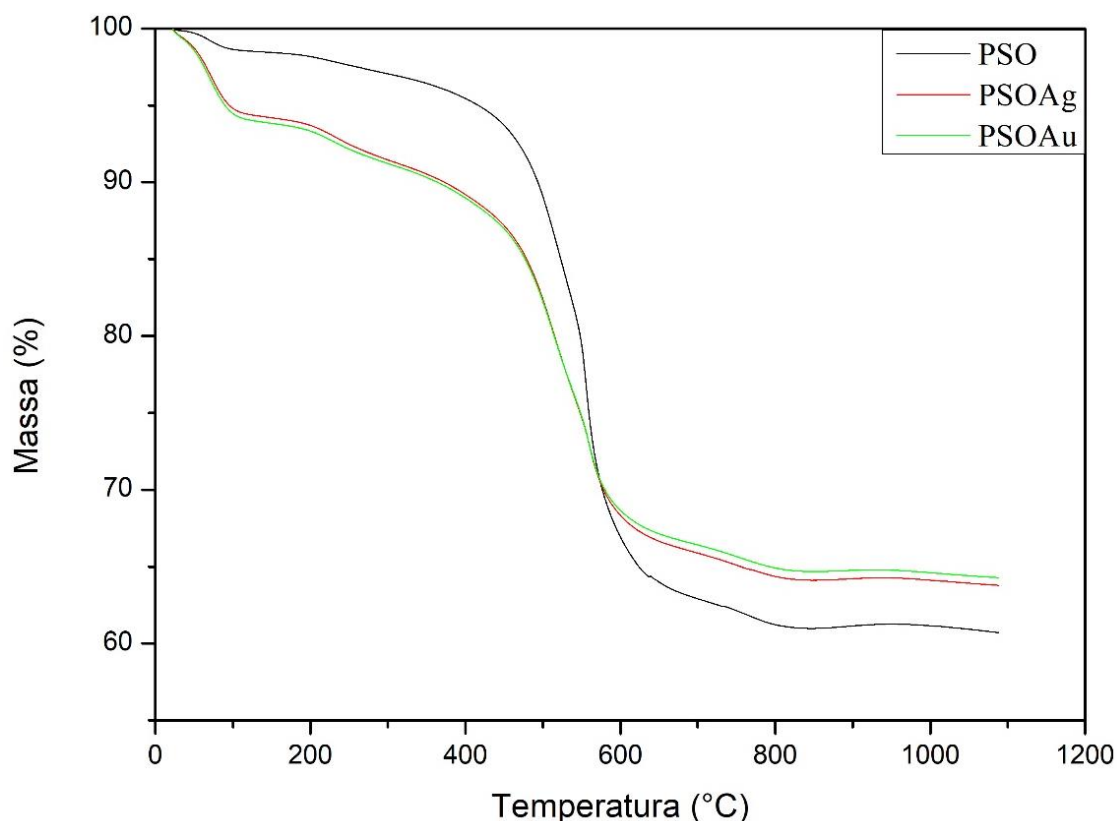
As nanopartículas de ouro apresentaram uma solução de coloração vermelha ao final da síntese. Foi observado uma banda em 522 nm, condizente com nanopartículas de ouro de diâmetro em torno de 20 nm (BERTIN, 2020).

Assim como as nanopartículas de prata a banda observada é referente ao fenômeno de ressonância de plasmon de superfície (GRIEP, 2018). A coloração vermelha, diferente da coloração dourada apresentada pelo ouro macroscópico, também pode ser explicada pelo efeito de confinamento quântico (MELO JR *et al.*, 2012).

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A Figura 17 apresenta as curvas termogravimétricas para os materiais PSO, PSOAg e PSOAu.

Figura 17- Curvas termogravimétricas obtidas para os materiais PSO, PSOAg e PSOAu.



Fonte: do autor.

Avaliando esses materiais, nota-se uma perda de massa de 2 % até a temperatura de 120°C para o material sem nanopartículas e uma perda média de 6,5% para os materiais contendo essas espécies. Essa perda para o material sem nanopartículas se deve a presença de água e/ou solvente oriunda de umidade/lavagem. Como as nanopartículas são estabilizadas em meio aquoso, observa-se uma perda maior para os materiais PSOAg e PSOAu, visto que há uma soma desse fator. A alta temperatura necessária para esta dessorção da água está relacionada pela presença de três átomos de oxigênio do grupo sulfônico, que apresentam ressonância e são capazes de realizar ligações de hidrogênio (SILVA, 2014).

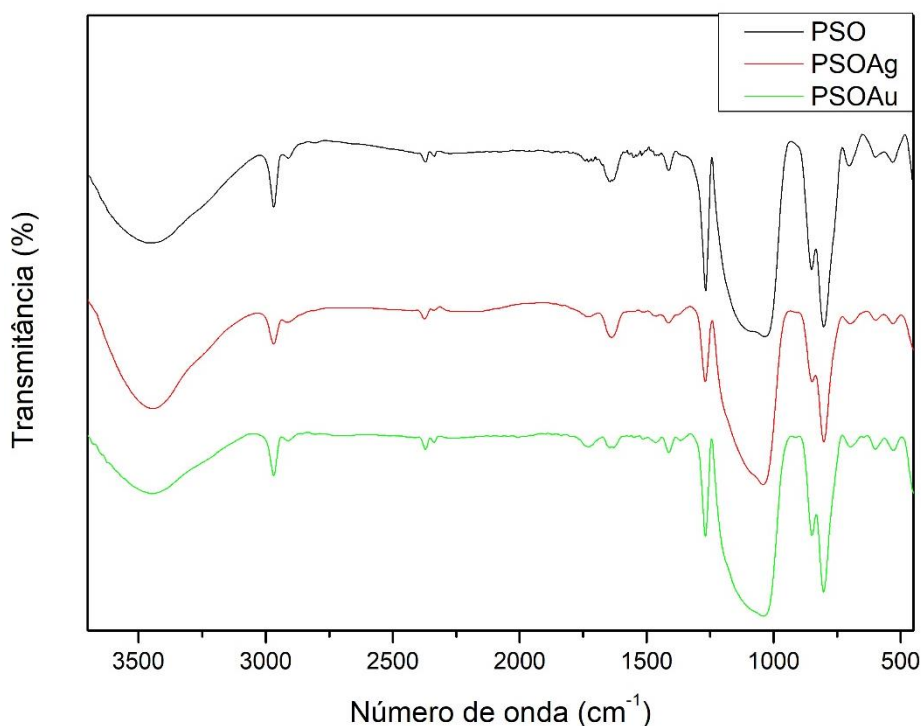
Após esse processo, observou-se uma perda de massa média de 6,5 % no intervalo de 121°C até 450 °C para todos os materiais, este resultado está relacionado com a degradação do grupo sulfônico (WILSON, 2002). Uma terceira perda de massa de 33% para o PSO e 23% para os materiais contendo nanopartículas pode ser observada até a temperatura de 800 °C, provavelmente relacionada a processos de degradação da rede polimérica, tais como condensação dos grupos residuais SiOR e SiOH, e também rearranjos da cadeia de PDMS, seguida da etapa de mineralização do resíduo, restando provavelmente, o SiC_xO_y (WÓJCIK-

BANIA *et al.*, 2017; PISSETTI *et al.*, 2015). O resíduo final médio de 64% para as redes contendo nanopartículas metálicas e de 61% para o PSO. Indicando a formação da rede polimérica de PDMS modificada com grupo sulfônico contendo ou não nanopartículas metálicas.

5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO (IV)

A Figura 18 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PSO, PSOAg e PSOAu.

Figura 18- Espectros de absorção na região do IV.



Fonte: do autor.

Nota-se que os polímeros apresentam banda de absorção em cerca de 3450 cm^{-1} referente ao estiramento (ν) das ligações O-H, devido a presença do grupo Si-OH, proveniente da hidrólise incompleta do alcoxissilano (SILVA, 2012). Também apresentam uma banda de absorção em torno de 2960 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico (ν_a) das ligações C-H presentes nos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. A banda observada em torno de 2910 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento simétrico (ν_s) nas ligações de C-H também do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$. As absorções ocorrentes em torno de 1270 e 1410 cm^{-1} , também em todos os polímeros, podem ser relacionadas com as deformações assimétricas (δ_a) e simétricas (δ_s), respectivamente, das

ligações C-H do grupo Si(CH₃)₂. Na região compreendida entre 1100-1000 cm⁻¹ se percebe duas bandas, estas são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, características de cadeias lineares de polissiloxanos (ZHANG *et al.*, 2009). As bandas presentes em torno de 860 e 790 cm⁻¹ podem ser relacionadas, em sequência, a deformação angular do tipo balanço (ρ) das ligações C-H e ao estiramento da ligação Si-C.

Estes polímeros também apresentam bandas características do grupo sulfônico. Estas bandas estão presentes em 1360 cm⁻¹, devido ao estiramento assimétrico (ν_a) SO₂, além de duas bandas fracas em cerca de 610 e 520 cm⁻¹, relacionadas a deformação do grupo SO₂. A banda em torno de 1165-1150 cm⁻¹ resultada do estiramento das ligações S-O, deve estar sobreposta pelas bandas atribuídas ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si já apresentada anteriormente (LI *et al.*, 2005). A Tabela 2 apresenta os valores obtidos pelas análises em IV para os polímeros sintetizados.

Tabela 2- Principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros PSO, PSOAg e PSOAu.

Atribuição	Número de onda (cm-1)		
	PSO	PSOAg	PSOAu
ν O-H	3456	3462	3460
ν_a C-H	2964	2974	2966
ν_a C-H	2912	2908	2904
δ_s C-H	1413	1409	1413
δ_a C-H	1269	1269	1271
ν_a Si-O-Si	1099 - 1028	1093 - 1041	1083 - 1027
ρ C-H	848	850	852
ν Si-C	802	804	806
ν_a SO₂	1354	1367	1367
δ SO₂	605 - 526	599 - 530	603 - 526

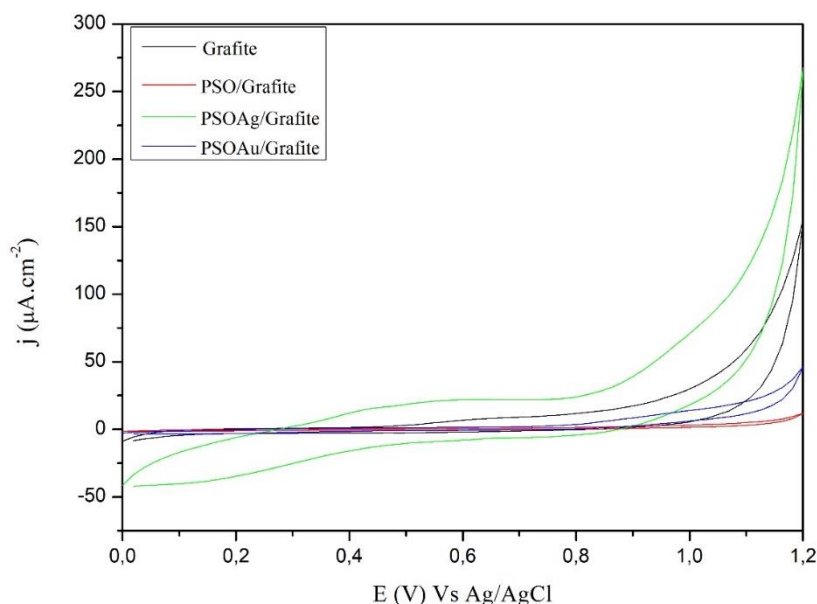
Fonte: do autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A Voltametria Cíclica permite avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos, as características condutoras, a dupla camada elétrica e a influência das nanopartículas metálicas.

Inicialmente, foi realizado o estudo eletroquímico dos eletrodos PSO/Grafite; PSOAg/Grafite, PSOAu/Grafite e Grafite. A Figura 19 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os quatro eletrodos na presença de 0,10 mol.L⁻¹ de KCl, no intervalo de potencial 0 a 1,20 V (Ag/AgCl) e com velocidade de varredura de potencial de 50 mV.s⁻¹.

Figura 19- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos desenvolvidos no trabalho na presença do



Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol.L⁻¹, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, no intervalo de potencial de 0,00 a 1,20 V (Ag/AgCl).

Verifica-se que os quatro eletrodos apresentam boa estabilidade eletroquímica dentro do intervalo de potencial aplicado. Além disso, é possível observar que os eletrodos apresentam uma diferença nas correntes capacitivas, que são referentes ao rearranjo das cargas na interface eletrodo/solução e estão relacionadas com a formação da dupla camada elétrica.

A presença do PDMS nos materiais faz com que a corrente capacitiva seja menor, isto é, reduz a espessura da dupla camada elétrica. Este fato pode ser explicado devido ao PDMS apresentar características hidrofóbicas rearranjando as moléculas dos íons K^+ e Cl^- solvatados, e pode ser observado comparando o eletrodo de grafite com os eletrodos PSO/Grafito e PSOAu/Grafito.

O eletrodo PSOAg/Grafito apresenta correntes capacitivas maiores que os outros e não segue a hipótese proposta anteriormente, essa resposta indica que as nanopartículas presentes provocam uma alteração no comportamento do material, possivelmente devido a um efeito de área (CROCOMO, 2018), esses efeitos promovem um aumento na espessura da dupla camada elétrica. O mesmo não é observado para o eletrodo PSOAu/Grafito, pois as nanopartículas de ouro apresentam dimensões maiores.

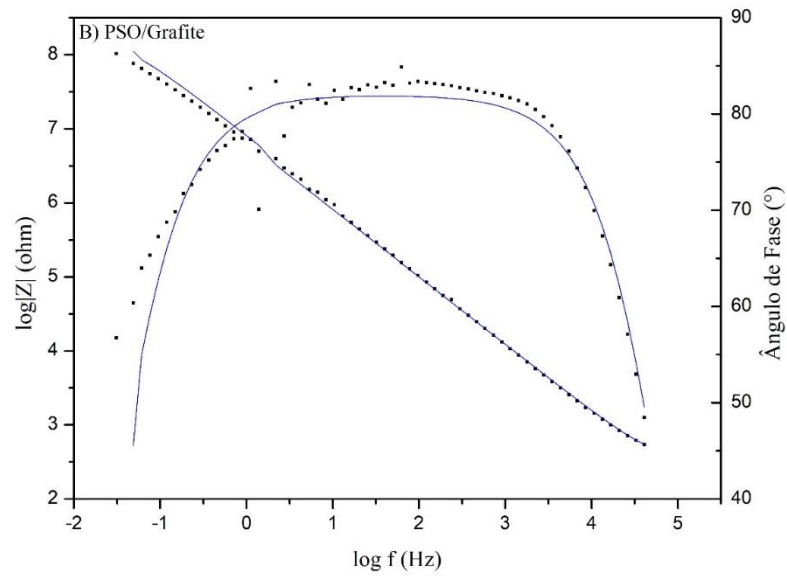
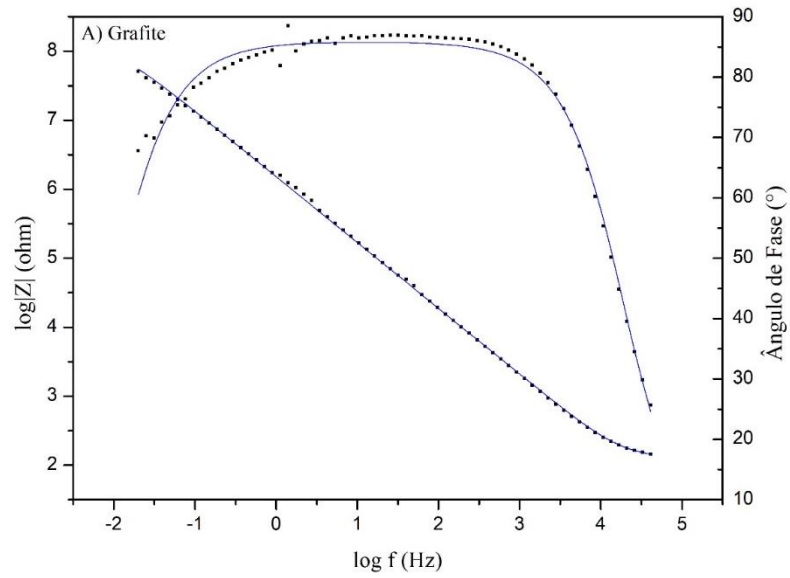
Com o intuito de obter mais informações sobre os eletrodos preparados e compreender o comportamento eletroquímica dos mesmos, foram realizadas medidas de espectroscopias de

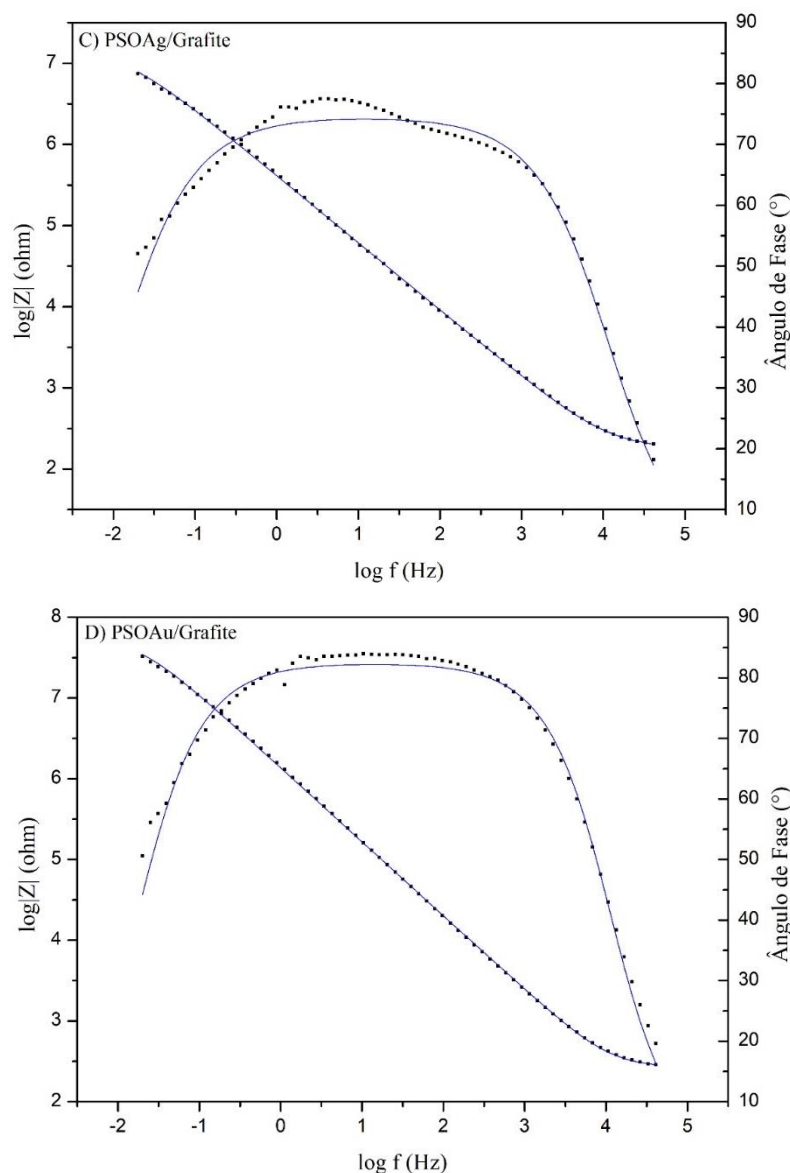
impedância eletroquímica. Essa técnica possibilita a obtenção de diversas informações sobre a superfície dos eletrodos e a interface eletrodo/solução e os processos que predominam no sistema. Os resultados também permitem simular circuitos elétricos equivalentes, dos quais é possível fazer associações entre os elementos do circuito simulado e os elementos da célula eletroquímica, como por exemplo, resistência da solução entre os eletrodos de referência e de trabalho, resistência de polarização do eletrodo, capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução, impedância difusional de Warburg, dentre outros.

Os resultados encontrados foram dispostos na forma de diagramas de Bode, Figura 20, que são apresentados na forma de gráficos com dois eixos y, em que um dos eixos ordenados contém valores de $\log|Z|$, em ohm e, o outro, ângulo de fase, em graus, enquanto o eixo das abcissas contém valores de $\log(f)$, em Hz. Assim, os diagramas de Bode permitem visualizar todo o intervalo de frequência no qual foram realizadas as medidas e atribuir elementos do circuito equivalente aos sistemas.

Observando os diagramas na Figura 20 é possível verificar que os eletrodos Grafite, PSO/Grafite, PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentam comportamentos semelhantes onde predomina o comportamento capacitivo, com ângulo de fase em torno de 80 graus. Essa comparação corrobora com os dados obtidos na voltametria cíclica, onde o eletrodo contendo as nanopartículas de prata apresentam uma diferença. Neste caso, foi possível observar que predomina o comportamento capacitivo, mas o perfil do diagrama mostra a existência de duas constantes de tempo. Essa diferença de comportamento na presença das nanopartículas de prata pode ser atribuída provavelmente ao tamanho e a distribuição das mesmas no material (JIANG *et al.*, 2015).

Figura 20- Diagramas de Bode obtidos em potencial de circuito aberto. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D)PSO Au/Grafite.





Fonte: do autor.

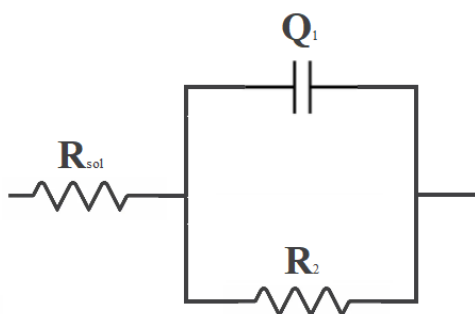
Nota: (.) Dados Experimentais (-) Dados Simulados. Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L⁻¹, potencial de circuito aberto, intervalo de frequência: 500 kHz a 20 mHz, amplitude: 0,05 V.

Após a obtenção dos resultados de impedância, em potencial de circuito aberto, os circuitos equivalentes foram simulados na condição de potencial de circuito aberto utilizando-se do software Frequency Response Analyser (FRA).

Os circuitos foram propostos a partir de uma suposição dos elementos presentes na célula eletroquímica e no perfil dos diagramas de impedância eletroquímica. Para todos os eletrodos de trabalho produzidos, foi proposto um circuito contendo um elemento de fase constante, Q_1 , associado em paralelo com uma resistência, R_2 , representando a formação da

dupla camada elétrica na interface eletrodo-solução. Além disso, este conjunto foi associado à resistência da solução, R_s , que é própria do eletrólito suporte. A Figura 21 apresenta o circuito elétrico simulado.

Figura 21- Circuito elétrico simulado em PCA.



Fonte: do autor.

Revisando a literatura sobre circuitos elétricos de corrente alternada, elementos puramente resistivos apresentam uma reta constante em 0° , já capacitores ideais mostram tal reta em 90° . Elementos que são controlados pela difusão das espécies apresentam ângulo de fase de 45° (CHANG *et al.*, 2010; ORAZEM *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2003). Avaliando os dados obtidos nota-se um comportamento que apresenta mais características capacitivas que difusionais para os dois eletrodos, pois ambos apresentam ângulos de fase superiores a 70° . Sendo assim, a formação da dupla camada ocorre na interface eletrodo-solução, onde a camada de contra-íons da solução atua como uma placa do capacitor e a superfície carregada do eletrodo como a outra (OLIVEIRA, 2016).

Os valores obtidos para cada um dos elementos do circuito simulado, assim como os valores de potencial de circuito aberto (OCP) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Elementos do circuito simulado em potencial de circuito aberto.

Eletrodo	OCP/V	R_{sol}/Ω	$R_2/M\Omega$	$Q_1/\mu F$	n	χ^2
Grafite	0,148	127,2	129	0,1142	0,954	0,2749
PSO/Grafite	0,403	295,1	187,8	0,0281	0,9112	0,3776
PSOAg/Grafite	0,387	177,1	15,67	0,5293	0,8278	0,1604
PSOAu/Grafite	0,266	265,6	55,3	0,1363	0,9159	0,1416

Fonte: do autor.

A Tabela 3 mostra que a distribuição χ^2 obtida nas simulações apresenta valores baixos para todos os eletrodos, verificando também uma variação dos potenciais de circuito aberto para

os eletrodos produzidos, indicando que os mesmos apresentam diferentes características quando comparados entre si, visto que os mesmos apresentam diferentes composições. Além disso, nota-se valores elevados para as resistências de solução, pois a presença de materiais não condutores no eletrodo de trabalho interfere diretamente na resistência da solução e do sistema como um todo.

Avaliando as resistências e capacitâncias relacionadas à formação da dupla camada elétrica é possível observar valores de resistências menores e capacitâncias maiores para os eletrodos contendo as nanopartículas metálicas. Esses dados tem correlação direta com os resultados descritos na Figura 19, em que esses eletrodos apresentaram duplas camadas elétricas maiores.

Outra informação muito importante que pode ser obtida através da Figura 20 é a impedância global de cada um dos eletrodos. Os valores foram obtidos através da regressão linear da região de inclinação negativa de cada curva e o valor de $\log|Z|$ obtido na interseção da reta simulada com a reta $\log(f) = 0$. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Valores de impedância global em potencial de circuito aberto.

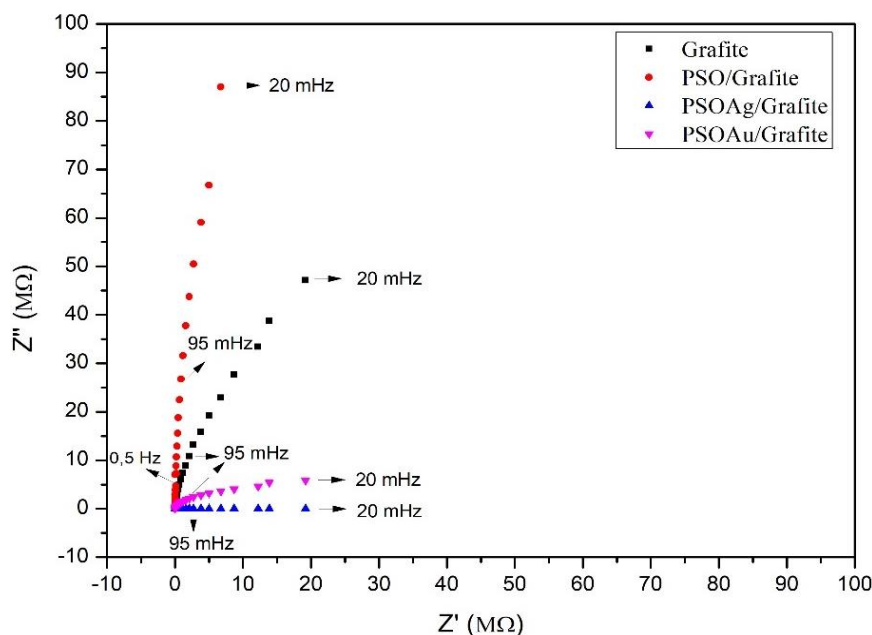
Eletrodos	 Z KΩ	R²
Grafite	1473	0,9988
PSO/Grafite	7180	0,9995
PSOAg/Grafite	386	0,9969
PSOAu/Grafite	578	0,9970

Fonte: do autor.

Nota-se uma redução da impedância global dos eletrodos contendo nanopartículas metálicas comparados aos eletrodos Grafite e PSO/Grafite.

Os resultados também foram apresentados na forma de diagramas de Nyquist. A Figura 22 apresenta os diagramas para os eletrodos de trabalho, esse diagrama permite comparar as impedâncias reais de forma mais simples, além de permitir visualizar de modo mais claro os dados presentes na Tabela 4.

Figura 22- Diagrama de Nyquist comparativo entre os eletrodos de trabalho produzidos.



Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L⁻¹, potencial de circuito aberto, intervalo de frequência: 500 kHz a 20 mHz, amplitude: 0,05 V.

A partir dos dados presentes na Tabela 4 e do diagrama de Nyquist é possível observar que a impedância global dos eletrodos diminui com a presença das nanopartículas. Deste modo, a redução da impedância indica que as transferências eletrônicas ocorrem de forma mais eficiente nesses eletrodos e/ou que houve um aumento da rugosidade da superfície, gerando um aumento na capacidade de adsorção de espécies eletroativas (OLIVEIRA, 2016).

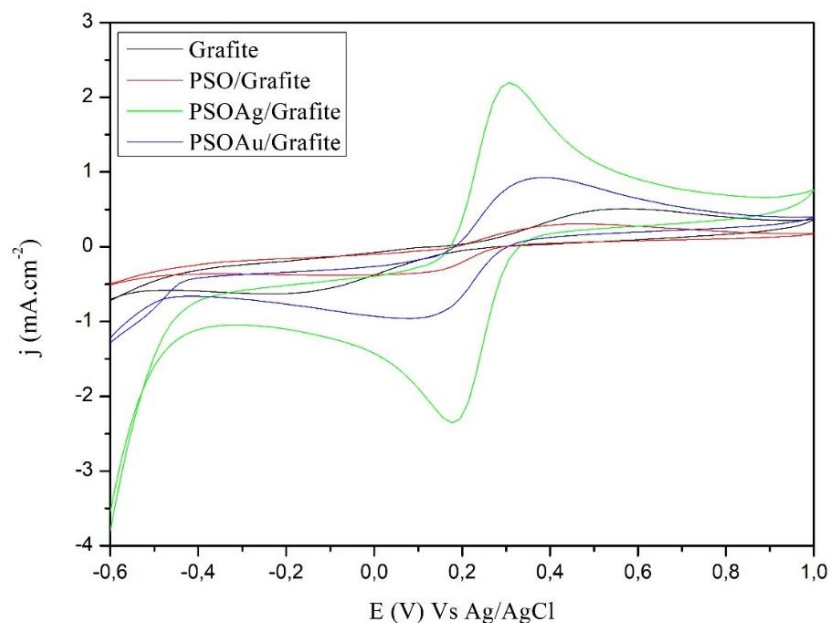
Através da técnica de Voltametria Cíclica foi realizada a caracterização do comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho preparados na presença de uma espécie eletroativa. Para o estudo inicial dos processos foi utilizado o K₃Fe(CN)₆ como composto sonda, visto que o processo de oxido-redução desta espécie é bem definido, envolvendo apenas um elétron (MÓDOLO *et al.*, 2013), como mostrado na Reação 3 a seguir:



O processo redox de uma espécie eletroativa, como o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ é importante para obter informações sobre a barreira cinética da interface eletrodo/solução (DE MORAIS *et al.*, 2012). A Figura 23 compara voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos em presença

de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, no intervalo de potencial de -0,60 a 1,00 V (Ag/AgCl) e 20 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆.

Figura 23- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos na presença de K₃Fe(CN)₆.



Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol.L⁻¹, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, na presença de 20 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e intervalo de potencial de -0,60 a 1,00 V (Ag/AgCl).

Com os dados dos voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos, é possível verificar a presença dos picos de correntes faradaica anódicos e catódicos para o composto sonda. Observa-se também uma diferença de comportamento em função das intensidades das densidades de correntes de picos e potenciais de pico. Os eletrodos contendo as nanopartículas metálicas apresentam melhores resultados quando comparados aos resultados dos eletrodos Grafito e PSO/Grafito, conforme indica a Tabela 5.

Tabela 5- Comparação entre os valores de ΔE_p e razão j_{pa}/j_{pc} , entre os eletrodos preparados.

Eletrodo	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (V)	j_{pa}/j_{pc}
Grafito	0,571 - (-0,237) = 0,808	1,255/1,553 = 0,808
PSO/Grafito	0,476 - 0,007 = 0,469	0,758/0,922 = 0,822
PSOAg/ Grafito	0,307 - 0,176 = 0,131	5,408/5,798 = 0,933
PSOAu/ Grafito	0,382 - 0,082 = 0,300	2,286/2,361 = 0,968

Fonte: do autor.

De acordo com os dados da tabela acima, os eletrodos preparados a partir do PDMS apresentaram melhores resultados quando comparados ao eletrodo de grafite. Todos eles apresentaram valores de ΔE_p muito menores comparados ao valor apresentado pelo grafite, essa resposta indica que a transferência eletrônica entre as espécies e o eletrodo de trabalho demanda menor energia para ocorrer, ou seja, o processo é mais favorável nos eletrodos preparados a partir do PDMS, sendo o eletrodo PSOAg/Grafite o que apresentou melhores resultados, com separação entre os picos igual a 0,131 V (COMPTON, 2017).

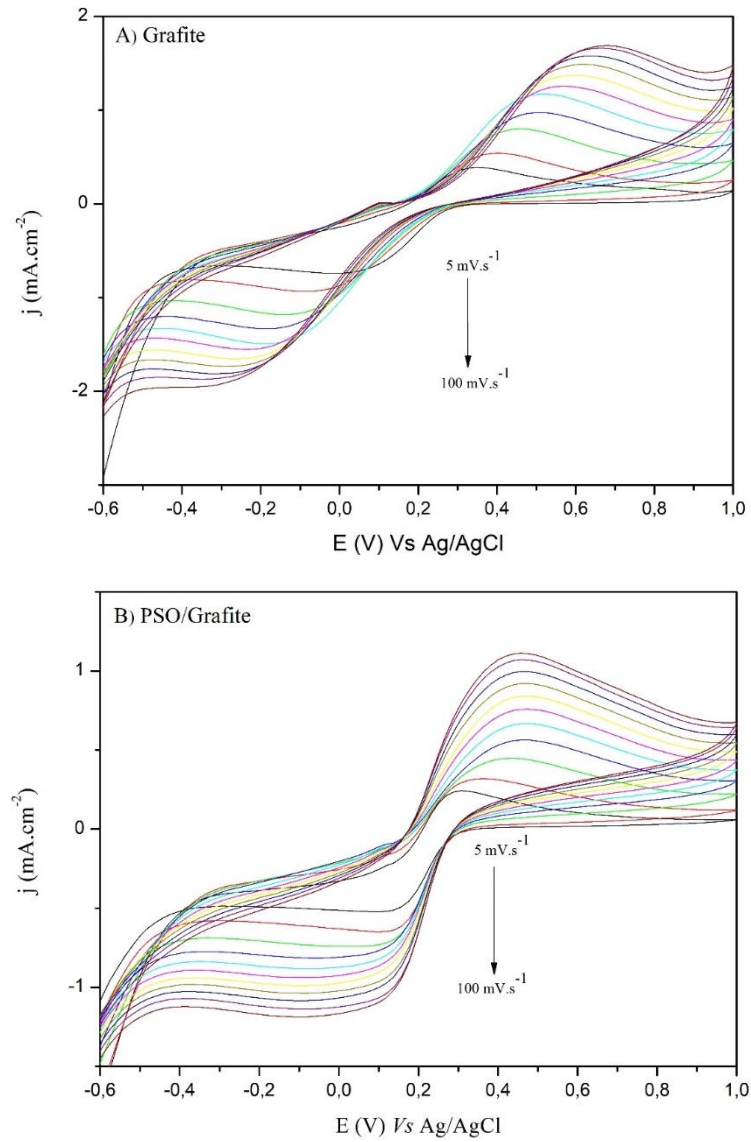
Os valores obtidos para a razão j_{pa}/j_{pc} , indicam que todos os eletrodos apresentam uma boa reversibilidade (COMPTON, 2017), visto que os valores de razões apresentados estão bem próximos de 1. Neste caso, o eletrodo que apresentou o melhor resultado foi o PSOAu/Grafite, apresentando a razão igual a 0,968. Vale ressaltar que o eletrodo PSOAg/Grafite também apresentou um bom resultado, com razão j_{pa}/j_{pc} igual a 0,933.

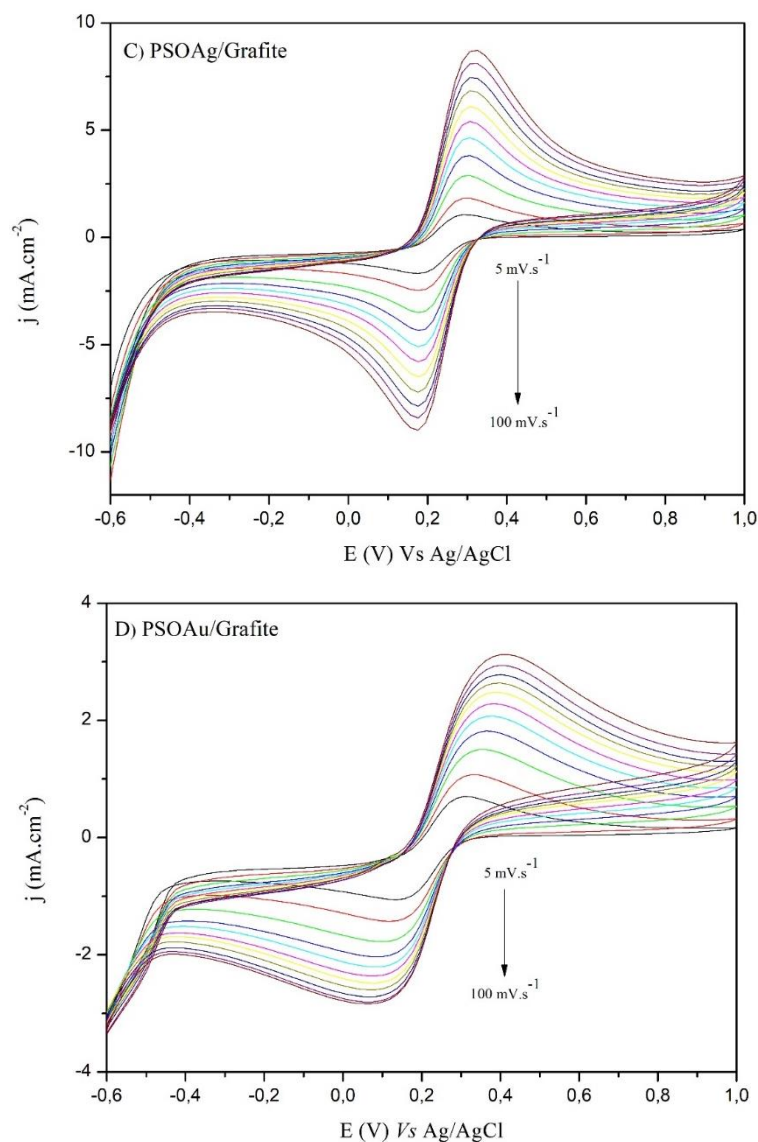
Além disso, também é possível observar em potenciais mais negativos o início da decomposição do hidrogênio. O resultado apresentado permite observar que essa decomposição gera correntes altas que podem dificultar a visualização de processos faradaicos que ocorram próximos a essa região. Os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentaram a decomposição do hidrogênio em potenciais maiores, indicando assim uma janela de trabalho menor.

Na comparação dos valores de ΔE_p e j_{pa}/j_{pc} para os eletrodos contendo as nanopartículas metálicas observa-se novamente que o material contendo nanopartículas de prata apresenta resultados mais favoráveis à transferência eletrônica e indica uma maior reversibilidade do processo de oxidorredução.

Para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi realizado um estudo da influência da velocidade de varredura de potencial nas respostas obtidas. A Figura 24, mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos em presença de 0,10 mol.L⁻¹ de KCl e 20 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆, variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a 100 mV.s⁻¹, no intervalo de potencial de -0,60 a 1,00 V (Ag/AgCl).

Figura 24- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos, variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a 100 mV.s^{-1} .





Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol.L⁻¹, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, na presença de 20 mmol.L⁻¹ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ no intervalo de potencial de -0,60 a 1,00 V (Ag/AgCl).

A partir da Figura 24 é possível observar que há um aumento das correntes de pico, relacionadas com os processos de óxido-redução das espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Nestes voltamogramas também é possível verificar que todos os eletrodos apresentam os picos de oxidação e redução para a espécie eletroativa em todas as velocidades de varredura, porém os eletrodos de trabalho produzidos a partir dos materiais sintetizados apresentam uma melhor definição. No caso do eletrodo de PSOAg/Grafite observa-se também que ocorre um menor deslocamento do potencial de pico com o aumento da velocidade de varredura e as correntes de pico são maiores.

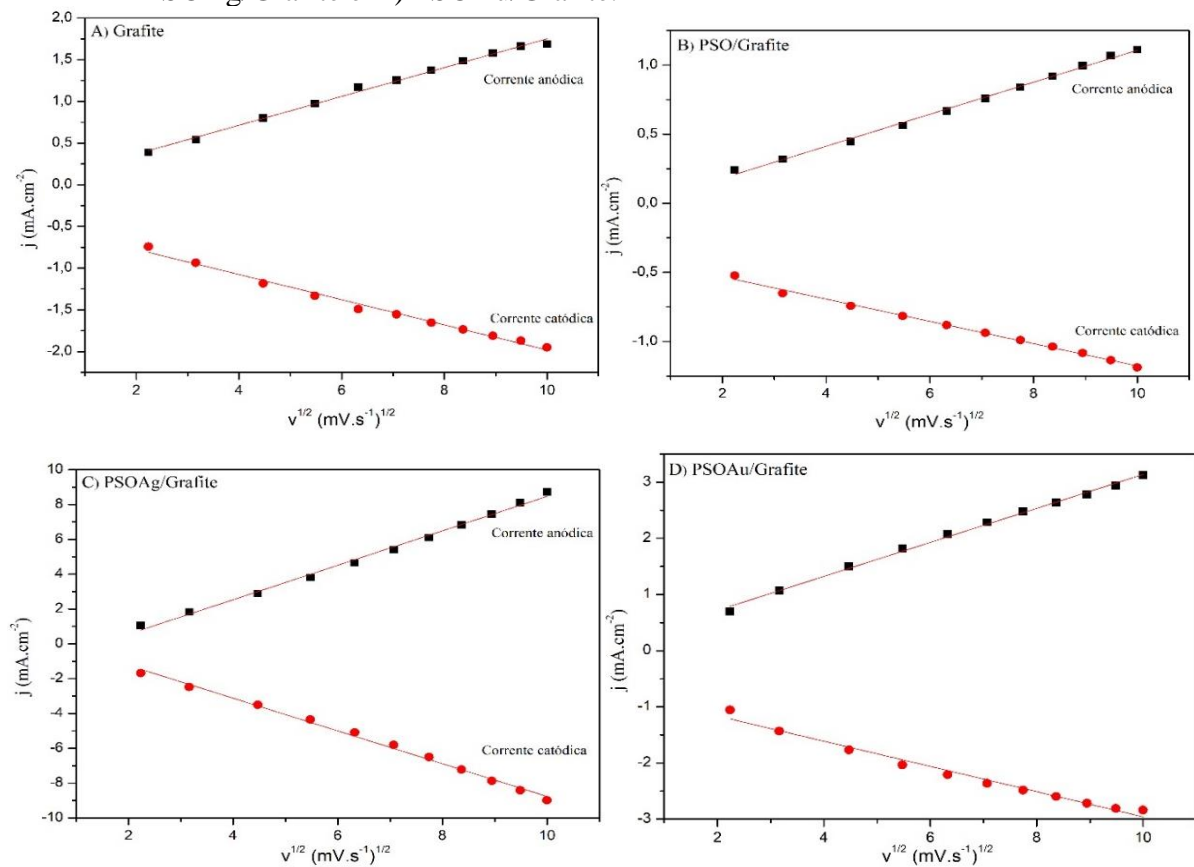
Avaliando os voltamogramas pode-se perceber que há uma relação direta entre as correntes de pico anódico e catódico com a velocidade de varredura de potencial para todos os eletrodos. De acordo com a equação de Randles-Sevcik, a corrente de pico é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (BARD; FAULKNER, 2002), como mostra a Equação 12:

$$j_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (12)$$

Na qual, j_p é a densidade de corrente de pico, n é o número de elétrons envolvidos na semirreação, A corresponde à área do eletrodo em cm^2 , C_0 equivale à concentração em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, D refere-se ao coeficiente de difusão em $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ e v é a velocidade de varredura de potencial em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Sendo assim, a equação determina que as correntes de pico são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, a Figura 25 apresenta o gráfico obtido a partir dessa relação.

Figura 25- Variação das densidades de correntes de pico versus a raiz quadrada da velocidade varredura para os eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.



Fonte: do autor.

Observa-se que para todos os eletrodos, as densidades de correntes de pico anódico e catódico são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial na faixa de 10 a 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. As equações de regressão linear encontradas para os eletrodos são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6- Equações de Regressão Linear e Ajuste R^2 para os sentidos anódico e catódico.

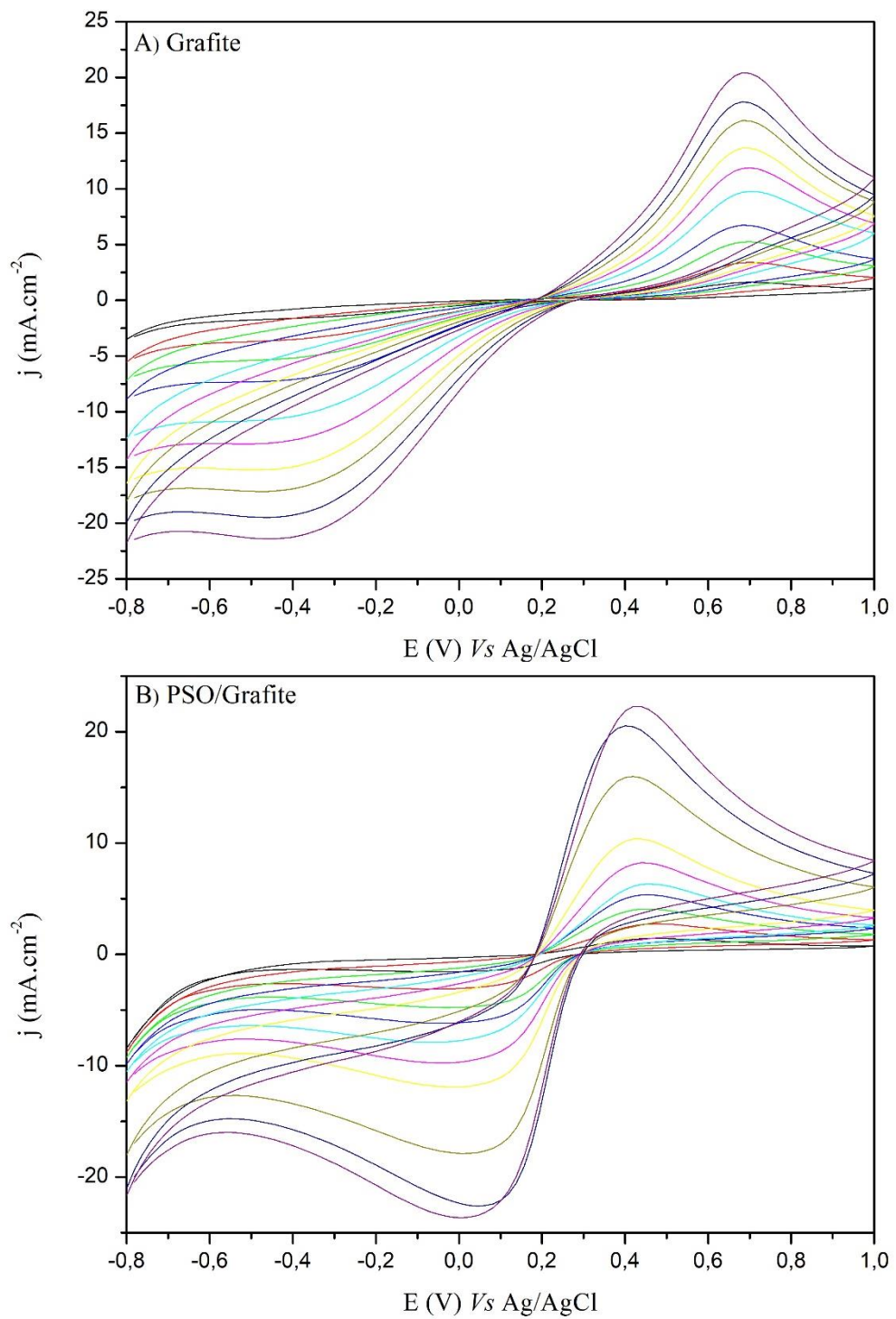
Eletrodos	Equação de Regressão Linear	Ajuste R^2
Grafite	$j_{pa} = 0,17291 (\pm 0,00388) v^{1/2} + 0,02285 (\pm 0,02759)$	0,99497
	$j_{pc} = -0,15095 (\pm 0,00483) v^{1/2} - 0,47201 (\pm 0,03431)$	0,98985
PSO/Grafite	$j_{pa} = 0,11585 (\pm 0,00219) v^{1/2} - 0,05028 (\pm 0,01557)$	0,99643
	$j_{pc} = -0,08065 (\pm 0,00173) v^{1/2} - 0,37004 (\pm 0,01229)$	0,99542
PSOAg/Grafite	$j_{pa} = 0,98940 (\pm 0,02232) v^{1/2} - 1,42014 (\pm 0,15856)$	0,99493
	$j_{pc} = -0,94073 (\pm 0,01021) v^{1/2} - 0,64715 (\pm 0,15423)$	0,99471
PSOAg/Grafite	$j_{pa} = 0,30254 (\pm 0,00560) v^{1/2} + 0,11263 (\pm 0,03979)$	0,99658
	$j_{pc} = -0,22441 (\pm 0,01021) v^{1/2} - 0,71336 (\pm 0,07256)$	0,99966

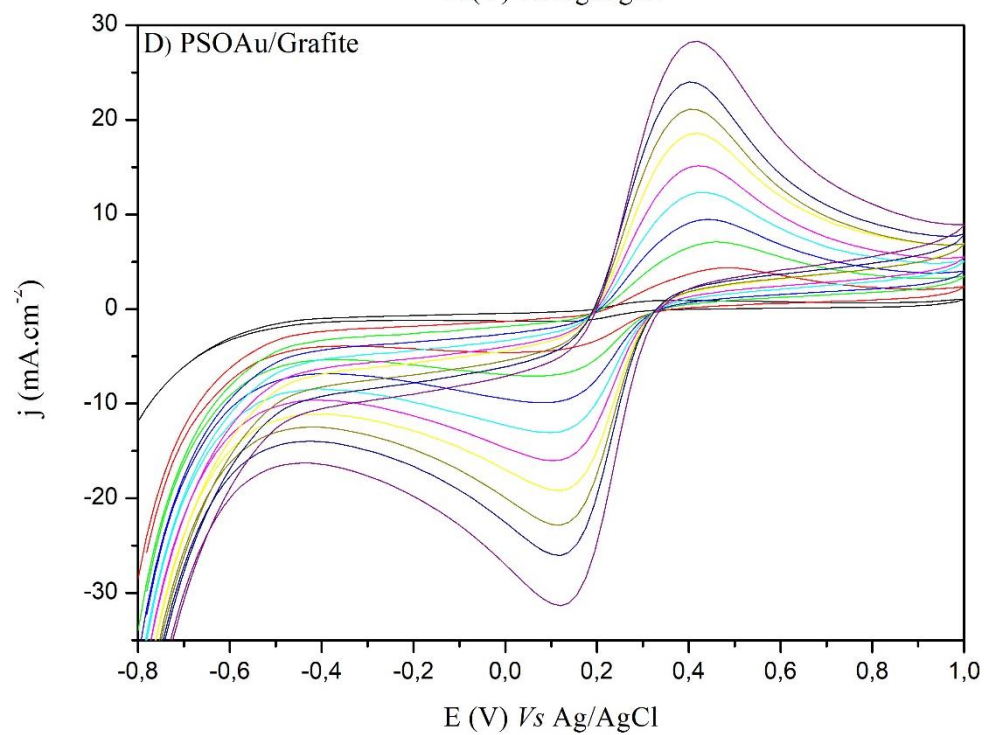
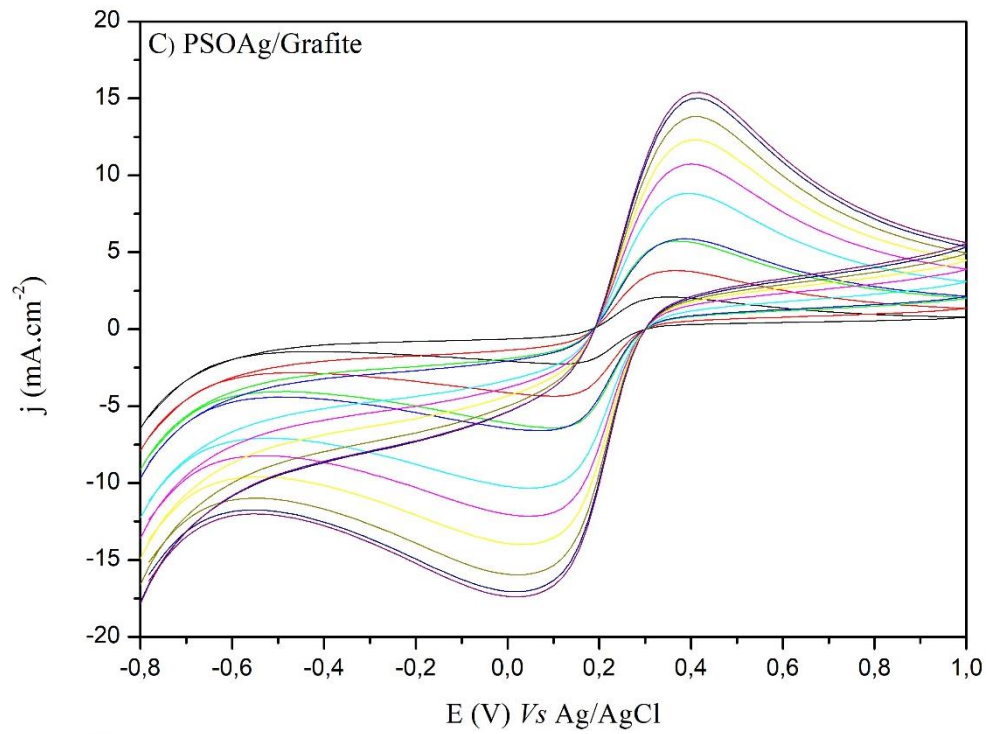
Fonte: do autor.

Verifica-se que para todos os casos a relação é linear, evidenciando que o processo de transferência eletrônica é controlado pela difusão dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ para a interface eletrodo/solução e não pela cinética de transferência de carga. Também é possível observar que todos os eletrodos contendo PSO apresentam um valor de R^2 de 0,99, tanto para os valores de correntes anódicas quanto catódicas, indicando um comportamento reversível. 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. Além disso, nota-se que o eletrodo PSOAg/Grafite apresenta coeficientes angulares (catódico e anódico) maior que os demais eletrodos, indicando que este eletrodo apresenta uma maior sensibilidade para a molécula sonda.

Com o intuito de avaliar de forma mais consistente os processos de transferência eletrônica, foi realizado um estudo para verificar os efeitos da concentração nas respostas obtidas. A Figura 26, mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de trabalho produzidos em presença de $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl, no intervalo de potencial de $-0,80$ a $1,00 \text{ V}$ (Ag/AgCl), $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, variando a concentração de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ de 10 a $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 26- Voltamogramas dos eletrodos de trabalho produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.





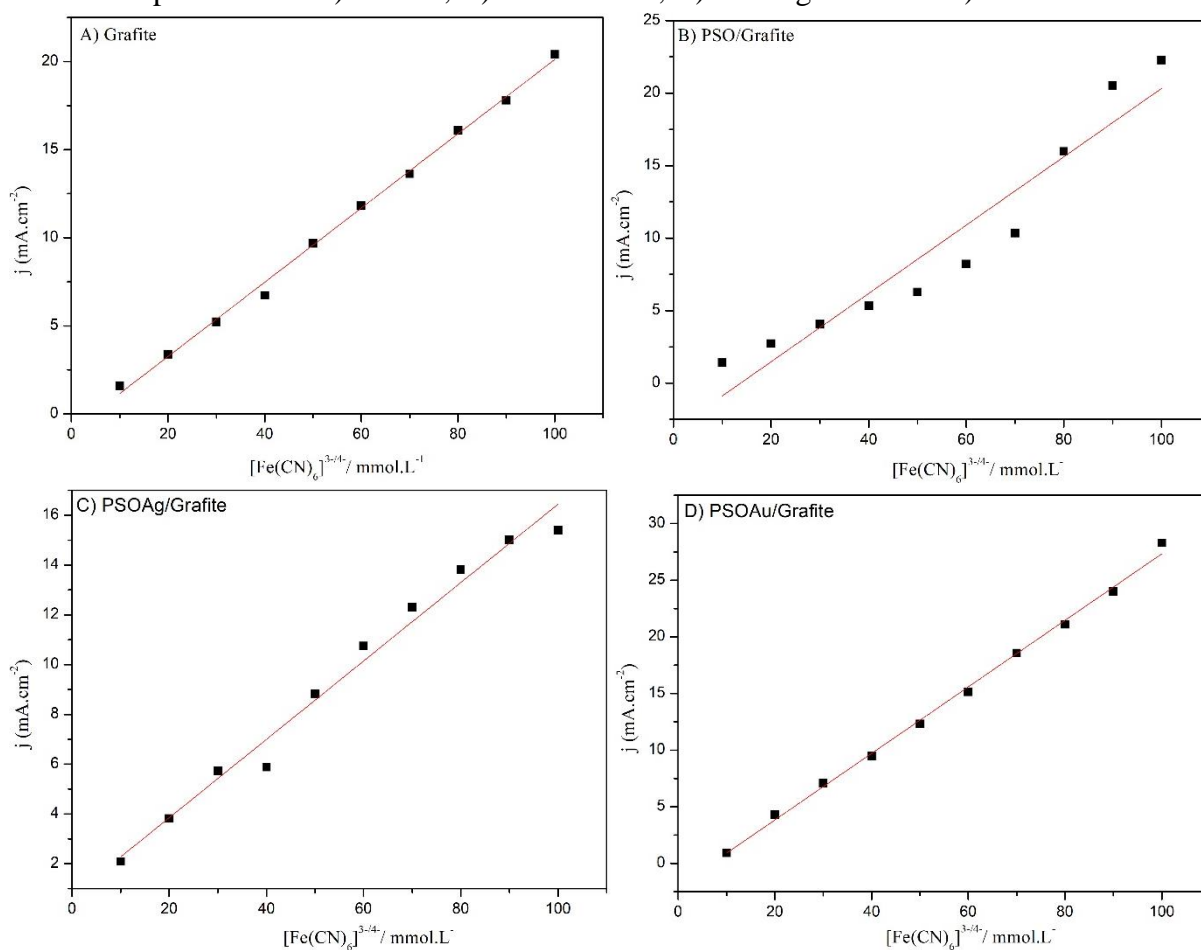
Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol.L⁻¹, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, na presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em concentrações diferentes de 10 a 100 mmol.L⁻¹, no intervalo de potencial de -0,80 a 1,00 V (Ag/AgCl).

Os dados obtidos mostram que o aumento da concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na célula eletrolítica promove um aumento das j_{pa} e j_{pc} para todos os eletrodos. Este resultado indica que

o processo de interação do composto sonda com a superfície do eletrodo é um processo que depende da adsorção e dessorção da espécie eletroativa. Ou seja, os resultados apontam que não ocorre o bloqueio dos sítios ativos, as moléculas eletroativas na dupla camada interagem com a superfície do eletrodo perdem ou recebem o elétron e se deslocam para o seio da solução liberando os sítios ativos dos eletrodos para um novo processo ocorrer. A Figura 27, apresenta a relação entre a variação da corrente de pico anódico com a concentração.

Figura 27- Variação das densidades de correntes de pico versus a concentração para os eletrodos produzidos. A) Grafite, B) PSO/Grafite, C) PSOAg/Grafite e D) PSOAu/Grafite.



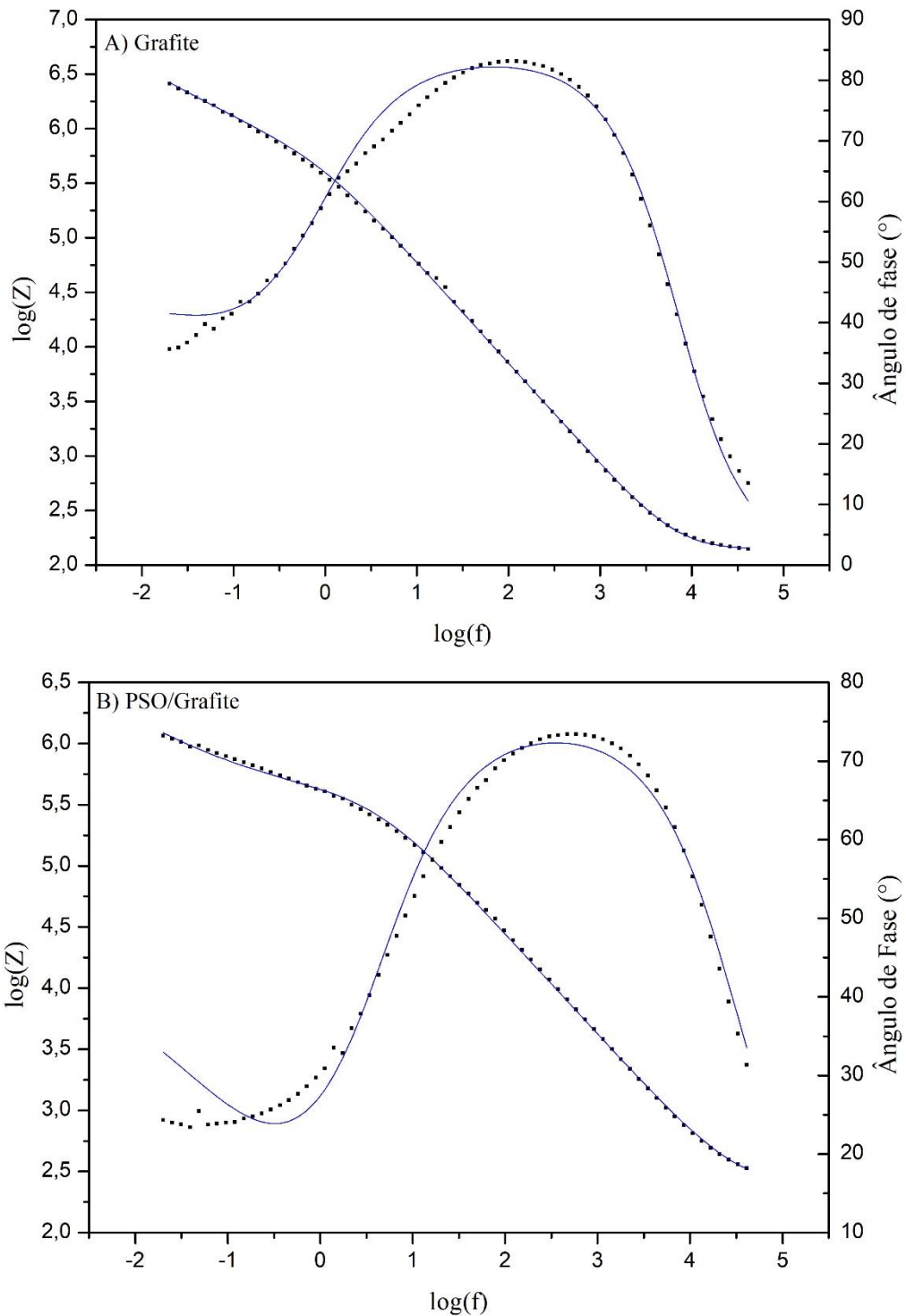
Fonte: do autor.

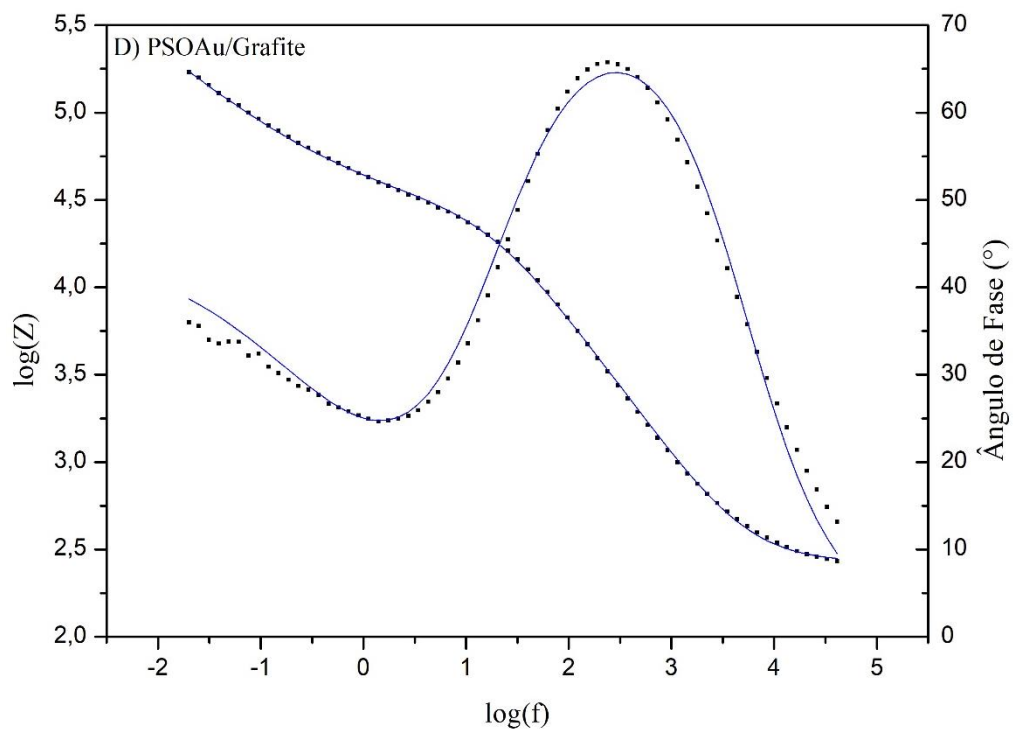
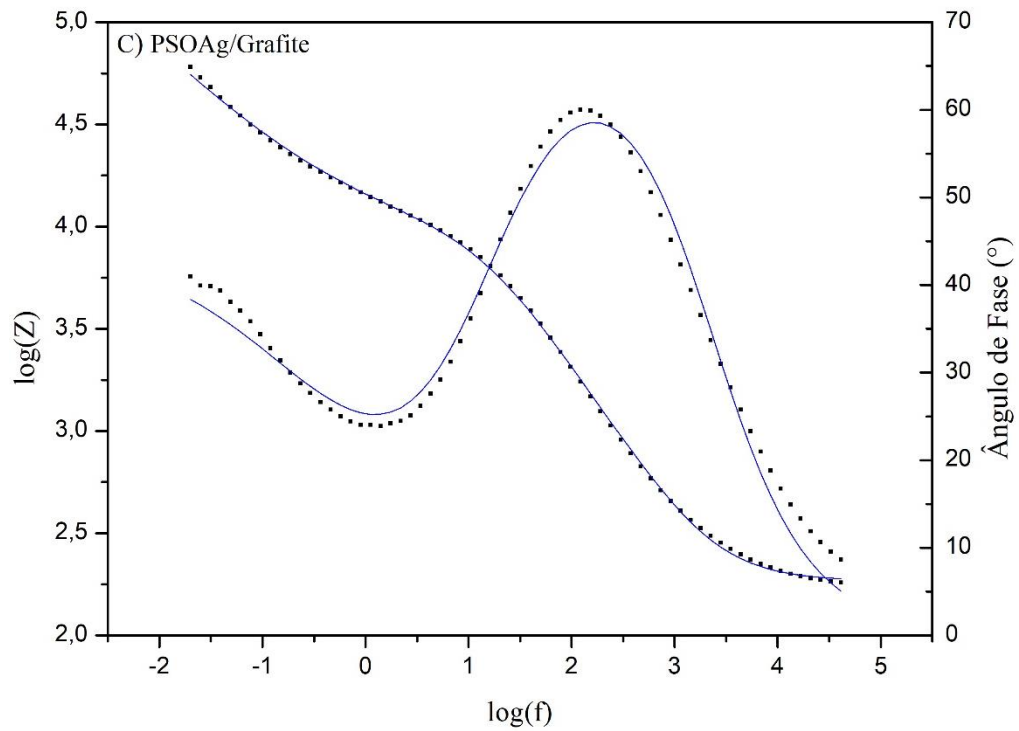
Ao comparar a variação da densidade de corrente de pico com o aumento da concentração da espécie eletroativa, verifica-se um aumento linear para todos os eletrodos produzidos. Além disso, também é possível observar que o eletrodo de PSOAu/Grafite apresenta valores de correntes maiores e uma melhor linearidade.

Considerando resultados eletroquímicos, onde os eletrodos de trabalho produzidos demonstraram a capacidade de detecção de ferro, foram realizadas medidas de espectroscopia

de impedância aplicando os potenciais de pico de oxidação apresentados na Figura 28 para cada eletrodo, em solução de eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L⁻¹, na presença de 100 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆.

Figura 28- Diagramas de Bode obtidos nas condições de potencial de oxidação do ferro para os eletrodos produzidos. A) Grafite B) PSO/Grafite C) PSOAg/ Grafite e D) PSOAu/Grafite.





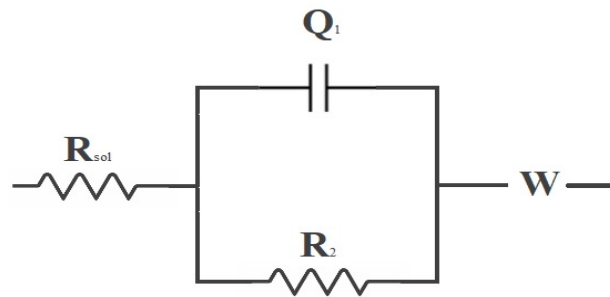
Fonte: do autor.

Nota: (.) Dados Experimentais (-) Dados Simulados. Eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença de 100 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, intervalo de frequência: 500 kHz a 20 mHz, amplitude: 0,05 V.

Durante a realização das medidas notou-se uma variação nas curvas dos diagramas de Bode, deste modo, foi necessário utilizar um novo circuito elétrico nas simulações. Nesse caso, uma impedância de Warburg (W) foi inserida para todos os eletrodos. Deste modo, o circuito

foi simulado contendo um elemento de fase constante, Q_1 , associado em paralelo com uma resistência de polarização (R_2). E a este conjunto foi associado à resistência da solução (R_s) e à impedância de Warburg (W). As principais mudanças ocorridas nos espectros de impedância em potencial de oxidação do ferro comparados aos casos de circuito aberto foram relacionadas à diminuição do comportamento capacitivo dos eletrodos modificados, relacionado ao processo de difusão das espécies eletroativas da solução até a superfície do eletrodo. A representação desse circuito é dada por $[R_s(R_2Q_1)W]$, como mostra a Figura 29.

Figura 29- Circuito elétrico simulado no potencial de oxidação do ferro.



Fonte: do autor.

Os valores obtidos para cada um dos elementos do circuito simulado, assim como os valores de potencial de oxidação do ferro para cada eletrodo foram apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valores obtidos para os elementos do circuito para cada eletrodo.

Eletrodo	P_{oxi}/V	R_{sol}/Ω	R₂/MΩ	Q₁/μF	n	W/μΩ	χ²
Grafite	0,771	137,3	0,667	0,3497	0,9309	1,164	0,1249
PSO/Grafite	0,476	226,7	0,417	0,1672	0,8315	3,039	0,2633
PSOAg/Grafite	0,344	183	0,011	2,706	0,7996	57,69	0,1381
PSOAu/Grafite	0,42	124	0,034	0,504	0,8271	18,56	0,1416

Fonte: do autor.

Observando os valores obtidos para cada um dos elementos do circuito elétrico proposto, pode-se observar que a resistência da solução apresenta valores muito próximos aos valores obtidos em OCP, indicando que a composição da solução não afeta significativamente a R_s e que as montagens da célula eletroquímica foram sempre feitas da mesma forma, mantendo-se constante a distância entre os eletrodos de trabalho e de referência (OLIVEIRA, 2016).

Também foi observado que a capacitância da dupla camada elétrica aumenta com a presença das nanopartículas metálicas. Enquanto isso, há uma redução da resistência de polarização na presença dessas espécies. Diante desses valores, é possível afirmar que o eletrodo PSOAg/Grafite é o que tem maior capacidade de acumular cargas e, consecutivamente, é capaz de atrair para sua superfície um número maior de contra-íons e, proporcionalmente, maior número moléculas carregadas do analito.

Quando avaliamos a impedância de Warburg, observamos que os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentam os maiores valores. A interpretação dessa impedância está associada à maior rugosidade do material e o maior efeito difusional das espécies no sistema (OLIVEIRA, 2016)

A partir da Figura 30 também foi possível obter os valores das impedâncias globais de cada um dos eletrodos, obtidas por meio da regressão linear da região de inclinação negativa das curvas $\log|Z|$ versus $\log(f)$. os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores de impedância global.

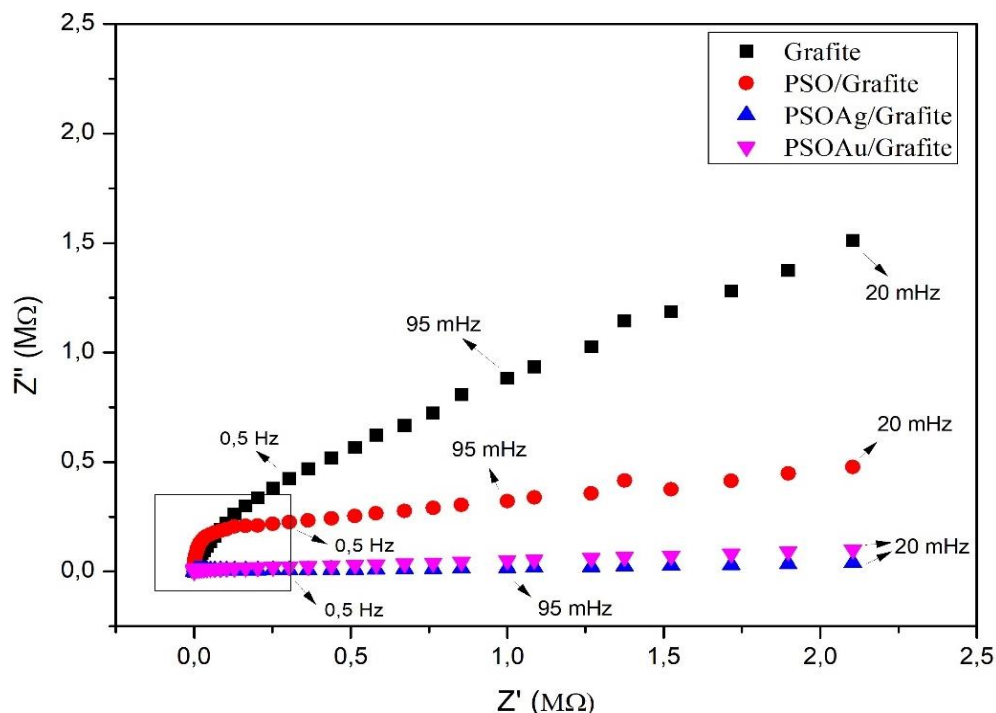
Eletrodo	 Z kΩ	r²
Grafite	257,5	0,9894
PSO/Grafite	240,6	0,9862
PSOAg/Grafite	13,29	0,9975
PSOAu/Grafite	41,39	0,9970

Fonte: do autor.

Os cálculos das impedâncias globais para todos os eletrodos apresentados na Tabela 8, mostram que o eletrodo PSOAg/Grafite é o que apresenta o menor valor, indicando que os processos ocorrem de forma mais favorável neste eletrodo.

A Figura 30 apresenta diagramas de Nyquist comparativos entre os eletrodos de trabalho.

Figura 30- Diagramas de Nyquist comparativos entre os eletrodos de trabalho.



Fonte: do autor.

Assim como os dados apresentados na Tabela 8, os diagramas mostram que os eletrodos contendo as nanopartículas metálicas apresentam um comportamento diferenciado quando o sistema é perturbado de forma a provocar o processo de transferência eletrônica. Deste modo, os resultados obtidos apontam que os eletrodos preparados a partir do PDMS, apresentam características específicas. Além disso, os resultados mostram que os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentam um comportamento semelhante nesse caso.

A rede polimérica de PDMS sozinha não apresenta características condutoras, mas quando a rede é funcionalizada propicia condições de imobilizar nanopartículas metálicas obtendo-se um material com valores de impedâncias globais altos se comparado a eletrodos convencionais, mas com um comportamento eletroquímico favorável à transferência eletrônica.

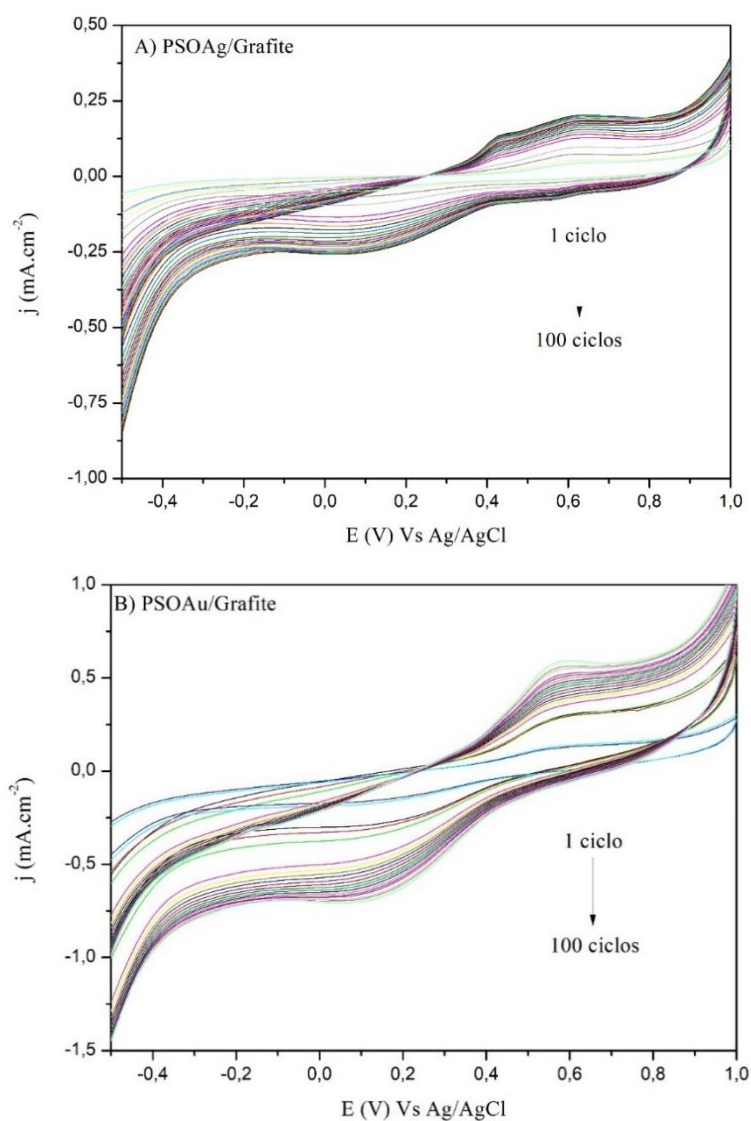
5.6 APLICAÇÃO COMO SENSOR DE COBRE

Diante dos resultados obtidos, foram realizados estudos de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada para avaliar a aplicação dos eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite como sensores eletroquímicos para íons cobre em solução.

5.6.1 Voltametria Cíclica

Inicialmente foram realizadas medidas de voltametria cíclica para verificar a estabilidade e a capacidade de intumescimentos dos eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite. Para o estudo de estabilidade eletroquímica foram realizados 100 ciclos na presença de 20 ml do eletrólito suporte $\text{KCl } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, no intervalo de $-0,50$ a $1,00 \text{ V}$ e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. A Figura 31 demonstra os resultados obtidos para cada eletrodo de trabalho produzido.

Figura 31- Voltamogramas em 100 ciclos. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.



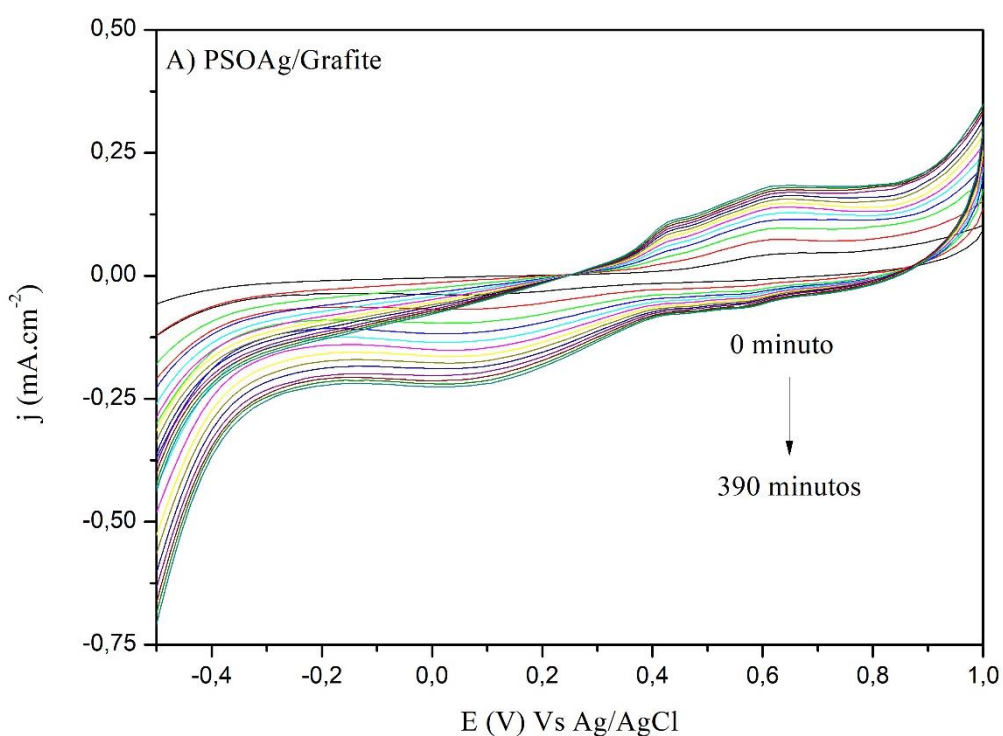
Fonte: do autor.

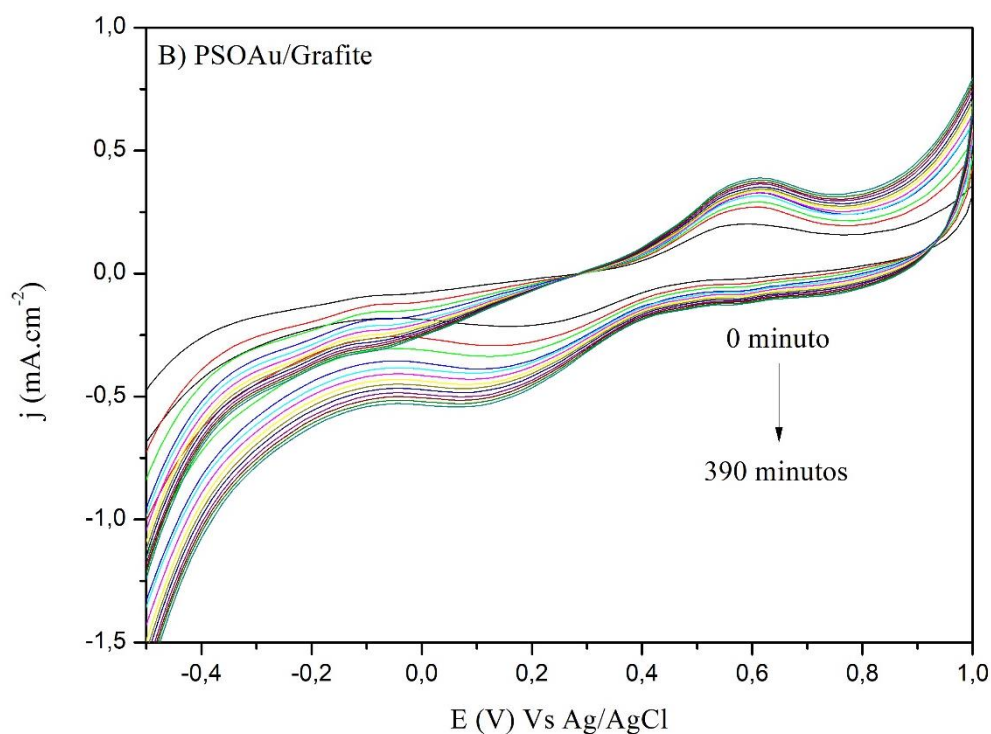
Nota: Eletrólito suporte $\text{KCl } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, intervalo de potencial de $-0,50$ a $1,00 \text{ V}$ (Ag/AgCl) e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Os voltamogramas obtidos demonstram que os eletrodos de trabalho produzidos apresentam estabilidade eletroquímica no intervalo de potencial aplicado, pois os processos eletroquímicos se mantêm ao longo das ciclagens consecutivas. O que se observa é a variação das correntes capacitivas e faradaicas em função de que a solução eletrolítica se difunde no eletrodo. O processo difusional do eletrólito e as ciclagens consecutivas ocasionam um aumento das densidades de correntes atribuídas ao grupo sulfônico em torno de +0,10 e +0,60 V para ambos os eletrodos. Esse aumento mostra que a perturbação do sistema disponibiliza mais sítios ativos do grupo sulfônico (WAGNER, 2019).

Em seguida foi realizado o estudo de intumescimento dos eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite. Neste estudo, os eletrodos foram mantidos imersos na célula eletroquímica com 20 ml solução de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, intervalo de $-0,50$ a $1,00 \text{ V}$ e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Os ciclos foram realizados aumentando 5 minutos para a realização de cada ciclo, totalizando 390 minutos de imersão. A Figura 32 apresenta o resultado obtido.

Figura 32- Voltamogramas em eletrólito suporte por 390 minutos. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.





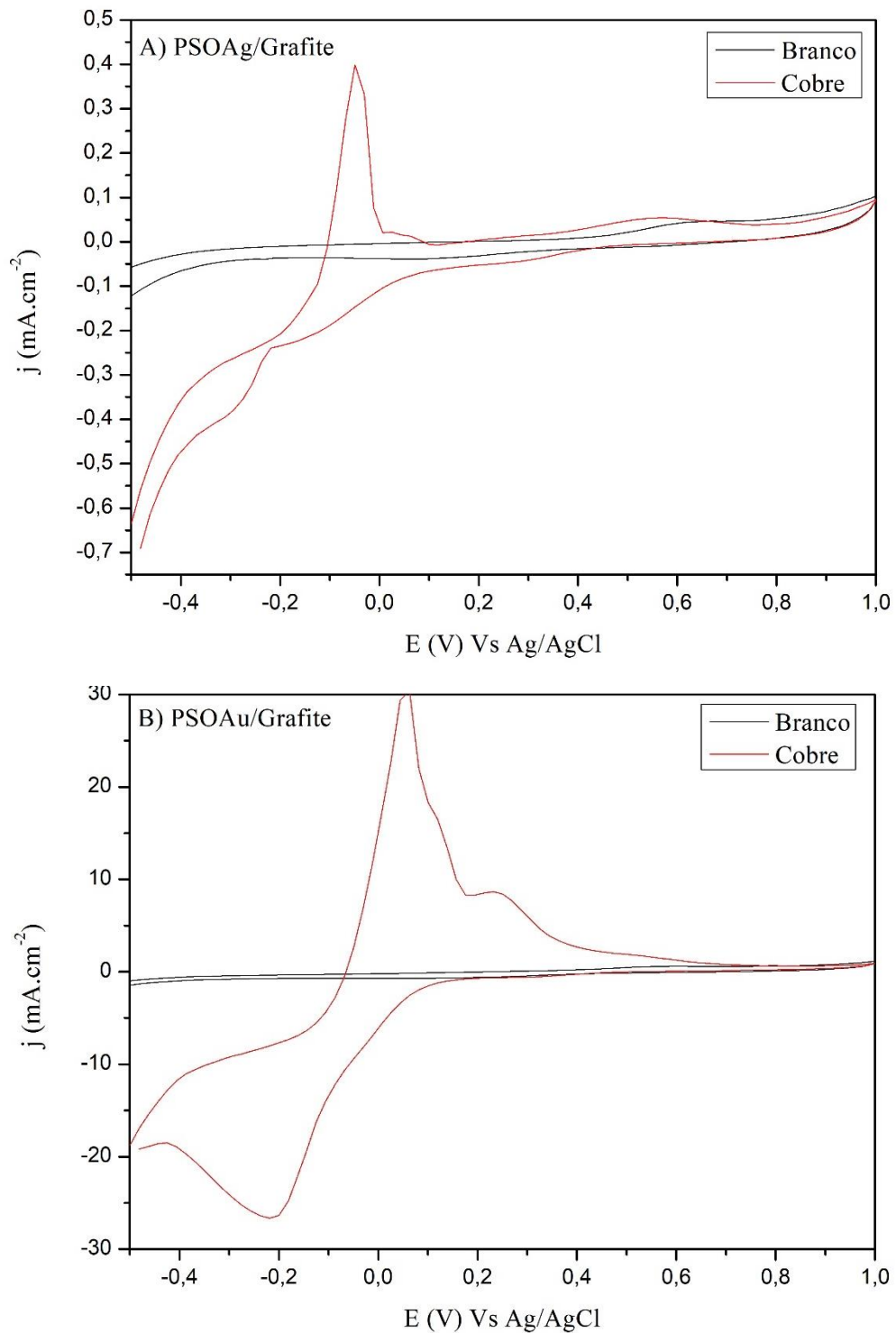
Fonte: do autor.

Nota: Eletrólito suporte KCl 0,10 mol.L⁻¹, intervalo de potencial de -0,50 a 1,00 V (Ag/AgCl) e $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se o intumescimento dos materiais sintetizados. Na literatura é relatado que o PDMS, um dos precursores dos eletrodos de trabalhos produzidos nesse trabalho, apresenta uma alta hidrofobicidade, dificultando a difusão das moléculas de água (GIUSTO, 2021). Neste trabalho o intumescimento da rede é facilitado em função das cargas do grupo sulfônico e das nanopartículas imobilizadas. Observa-se que ao longo do tempo ocorre a migração do eletrólito suporte para a parte interna do eletrodo fazendo com que os grupos sulfônicos fiquem mais expostos ao processo redox. Deste modo, os materiais dos eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentam estabilidade mesmo num tempo grande em contato com a solução eletrolítica e o intumescimento dos mesmos.

A voltametria cíclica também foi utilizada para verificar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na presença de cátions cobre em solução aquosa. A Figura 33, mostra os resultados obtidos para os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite, com eletrólito suporte 0,10 mol.L⁻¹ de KCl, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, intervalo de potencial -0,50 a 1,00 V (Ag/AgCl) e 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl₂.

Figura 33- Voltamogramas cíclicos na presença de $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 .
A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite



Fonte: do autor.

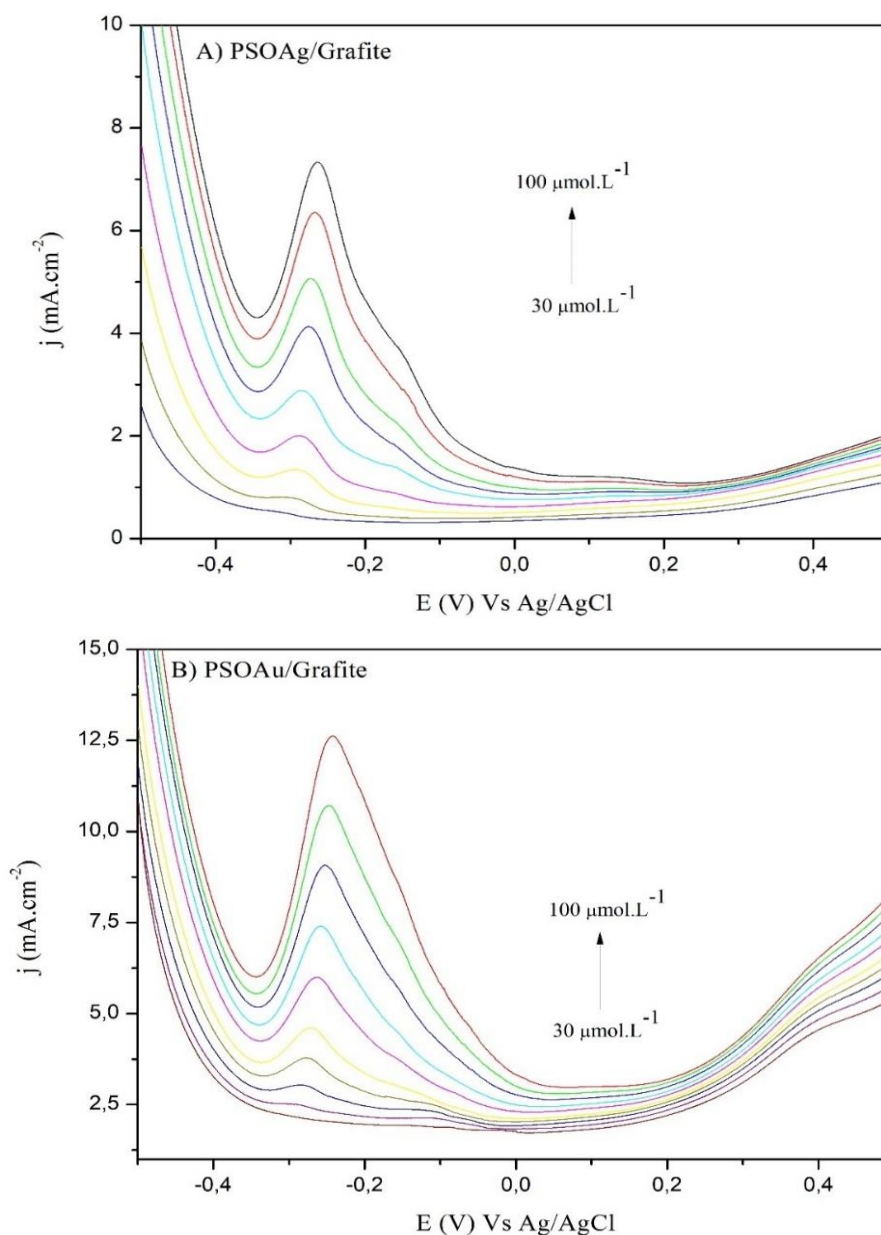
Nota: Eletrólito suporte $\text{KCl } 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, intervalo de potencial de -0,50 a 1,00 V (Ag/AgCl),
 $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ e $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 .

Os resultados obtidos com os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite na presença de íons cobre evidenciam o processo redox dos íons cobres, ou seja, ocorre a interação dos íons cobre com a superfícies dos eletrodos e a transferência de elétrons, para ambos. Durante a varredura do primeiro ciclo de potencial é possível verificar que na varredura anódica as correntes catódicas são maiores. Este fato pode estar relacionado à forte interação dos íons cobre ao material, o que facilita o processo de redução dos íons cobre em solução para uma posterior oxidação em potenciais mais anódicos. Também é possível observar que o eletrodo PSOAu/Grafite apresenta maiores densidade de corrente de pico dos processos de oxidação e redução do cobre comparado ao eletrodo contendo nanopartículas de prata. Outro dado observado é a presença de dois picos de oxidação em 0,06 e 0,23 V, e um pico de redução em -0,21 V para o eletrodo contendo nanopartículas de ouro, enquanto o eletrodo PSOAg/Grafite os picos de oxidação em -0,05 e 0,04 V e o de redução em -0,29 V, indicando que os processos redox ocorrem em potenciais menores para o eletrodo contendo nanopartículas de prata. A evidência dos voltamogramas apresentarem mais de um pico de oxidação dos íons cobre é um indicativo que ocorre a interação do cobre em sítios ativos diferentes, envolvendo energias diferentes nos processos de transferência dos elétrons. Esse fato é corroborado com os resultados da simulação do circuito equivalente, pois na simulação se fez necessário inserir o elemento Q, o qual está relacionado a característica de um capacitor heterogêneo.

5.6.2 Voltametria de Onda Quadrada

Com o intuito de verificar a aplicabilidade dos eletrodos como sensores eletroquímicos para íons cobre, foram realizadas medidas de voltametria de onda quadrada. A VOQ é uma técnica mais sensível que a voltametria cíclica, pois essa técnica reduz as correntes capacitivas, em função da aplicação de pulso de potencial. A Figura 34 mostra os resultados obtidos usando os eletrodos de trabalho produzidos, com eletrólito suporte 20 mL de KCl 0,10 mol.L⁻¹, intervalo de potencial de -0,50 a 0,50 V (Ag/AgCl), $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, amplitude 0,20 V, degrau de potencial de 1 mV, com concentrações de 30 a 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl₂, e tempo de equilíbrio de 60 segundos.

Figura 34- Voltamograma de onda quadrada na presença de CuCl_2 .
A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.



Fonte: do autor.

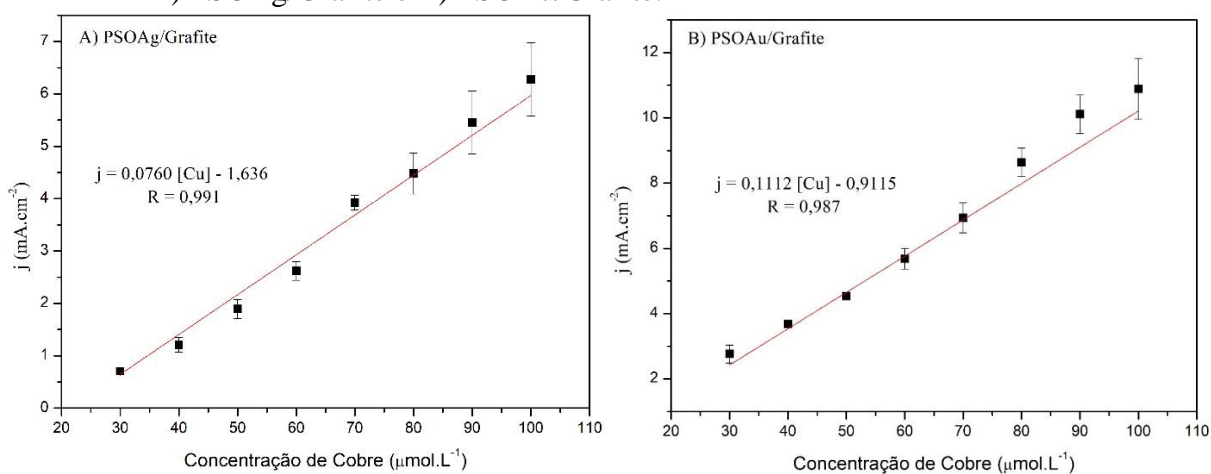
Nota: eletrólito suporte 20 mL de KCl $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, velocidade de varredura de potencial de 10 mV.s^{-1} , intervalo de potencial $-0,50$ a $0,50\text{V}$ (Ag/AgCl), amplitude $0,20 \text{ V}$, degrau de potencial de 1 mV , com concentrações de 30 a $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 , e tempo de equilíbrio de 60 segundos.

Ambos os eletrodos apresentam picos de densidade de corrente semelhantes, referente aos processos de transferência eletrônica dos íons cobre presentes na solução. Comparando os eletrodos produzidos neste trabalho, nota-se que o eletrodo PSOAg/Grafite apresenta o pico de corrente em torno de $-0,27 \text{ V}$ e densidades de correntes em torno de 50% mais baixa comparada

ao eletrodo PSOAu/Grafite, que apresenta o pico de corrente principal em torno de -0,25 V. É possível observar outro pico em potenciais maiores, esse processo pode indicar que o processo de oxidação dos íons cobre está ocorrendo em sítios ativos diferentes, ou seja, existe a possibilidade do cobre interagir diretamente com a nanopartículas imobilizadas e também numa outra interface do material, como já mencionado anterior nos dados de VC.

A partir dos valores de densidade de correntes referentes aos picos de oxirredução foram plotadas as curvas analíticas para os eletrodos desenvolvidos, como mostra a Figura 35.

Figura 35- Gráfico da densidade de corrente de pico versus concentração de íons cobre. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.

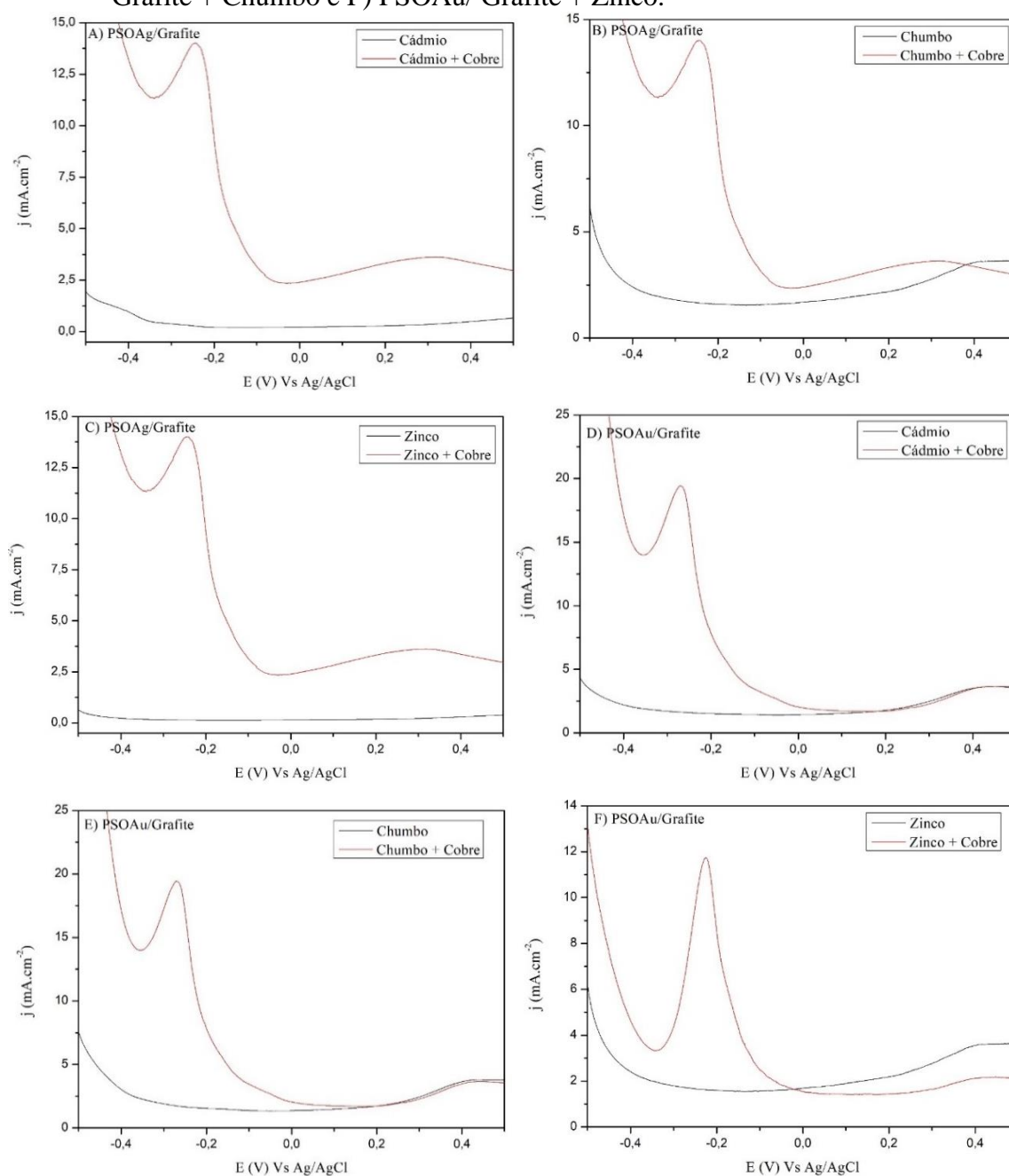


Fonte: do autor.

O eletrodo PSOAu/Grafite apresenta maiores valores de densidade de corrente, indicando que há uma maior interação entre a superfície desse eletrodo com os íons cobre da solução, quando comparado ao eletrodo contendo nanopartículas de prata. Além disso, também se verifica que eletrodo PSOAu apresenta uma sensibilidade maior, visto que o mesmo apresenta um coeficiente angular da reta maior (VALDERRAMA, 2009).

A técnica de VOQ também foi utilizada para verificar a seletividade dos eletrodos na presença de três cátions diferentes, cádmio, chumbo e zinco, essa medida tem como objetivo avaliar a influência dessas espécies na determinação dos íons cobre. Esse estudo foi realizado com os íons Cd²⁺, Pb²⁺, e Zn²⁺, pois alguns trabalhos apontam a presença desse analitos em amostras de cachacas comerciais (CESARINO, 2009; FERREIRA, 2015; MEIRA, 2016). As medidas foram realizadas utilizando 20 mL de KCl 0,10 mol.L⁻¹ nas mesmas condições da Figura 34, na presença de 100 μmol.L⁻¹ dos íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺, na presença e ausência de cobre na concentração de 100 μmol L⁻¹, como mostra a Figura 36.

Figura 36- Estudo da seletividade. A) PSOAg/ Grafite + Cádmiu, B) PSOAG/ Grafite + Chumbo, C) PSOAu/ Grafite + Zinco, D) PSOAu/ Grafite + Cádmiu, E) PSOAu/ Grafite + Chumbo e F) PSOAu/ Grafite + Zinco.



Fonte: do autor.

Nota: eletrólito suporte 20 mL de KCl 0,10 mol.L⁻¹, velocidade de varredura de potencial de 10 mV.s⁻¹, intervalo de potencial -0,50 a 0,50V (Ag/AgCl), amplitude 0,20 V, degrau de potencial de 1 mV, com concentrações de 100 μmol.L⁻¹ de cádmio, chumbo e zinco, e tempo de equilíbrio de 60 segundos.

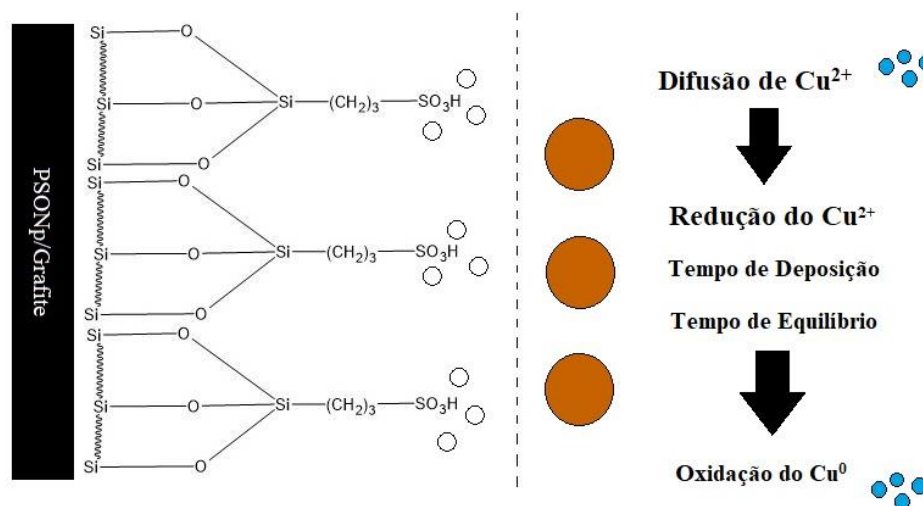
A partir dos resultados obtidos é possível observar que os voltamogramas não apresentam picos referentes aos processos de oxirredução para os íons cádmio, chumbo e zinco para ambos os eletrodos. Os VOQ apresentam perfis semelhantes, mas com alteração na espessura da dupla camada elétrica em função do aumento da concentração de íons no meio.

Ao adicionar o cobre na célula eletroquímica com cada um dos interferentes estudados, verifica-se a presença de picos de densidade de corrente para ambos eletrodos, referente aos processos redox dos íons cobre. O resultado apresentado na Figura 36, mostra que os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite são seletivos para o cobre, na presença de íons cádmio, chumbo e zinco.

5.6.3 Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica

A técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica tem a capacidade de obter limites de detecção e quantificação menores, visto que essa técnica tem a capacidade de aumentar as correntes faradaicas, pois realiza a pré-concentração dos íons cobre na superfície dos eletrodos antes de realizar a varredura. A Figura 37 mostra uma representação da interação dos íons cobre com a superfície do eletrodo na técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

Figura 37- Interação do cobre com o eletrodo na técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

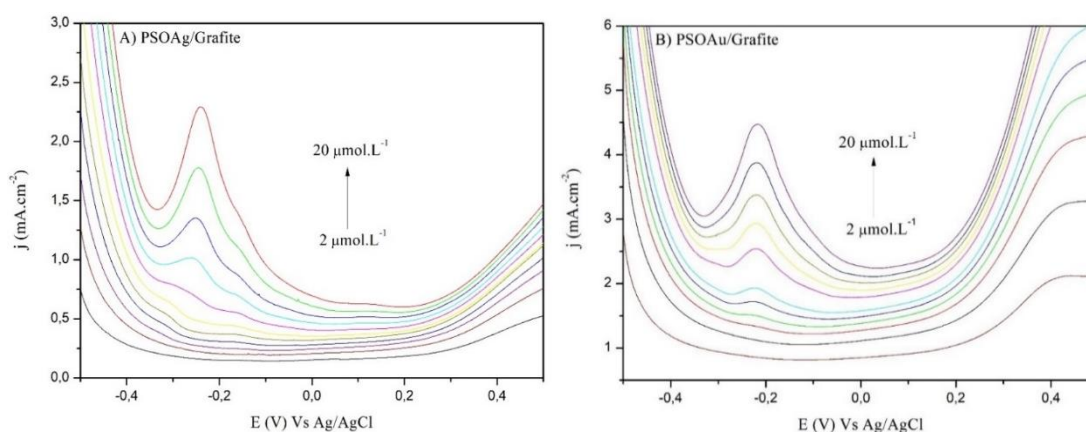


Fonte: do autor.

As medidas foram realizadas utilizando KCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, com os mesmos parâmetros usados nas medidas anteriores de voltametria de onda quadrada, juntamente com os parâmetros referentes a redissolução anódica, que são tempo de deposição (pré-concentração) de 300 seg, potencial de deposição de -0,30 V e tempo de equilíbrio de 60

seg. Para a obtenção da curva analítica foram usadas alíquotas de cloreto de cobre (II), variando de 2,00 – 20,00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A Figura 38 mostra os voltamogramas obtidos.

Figura 38- Voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica, variando a concentração do cobre de 2,00 a 20,00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.

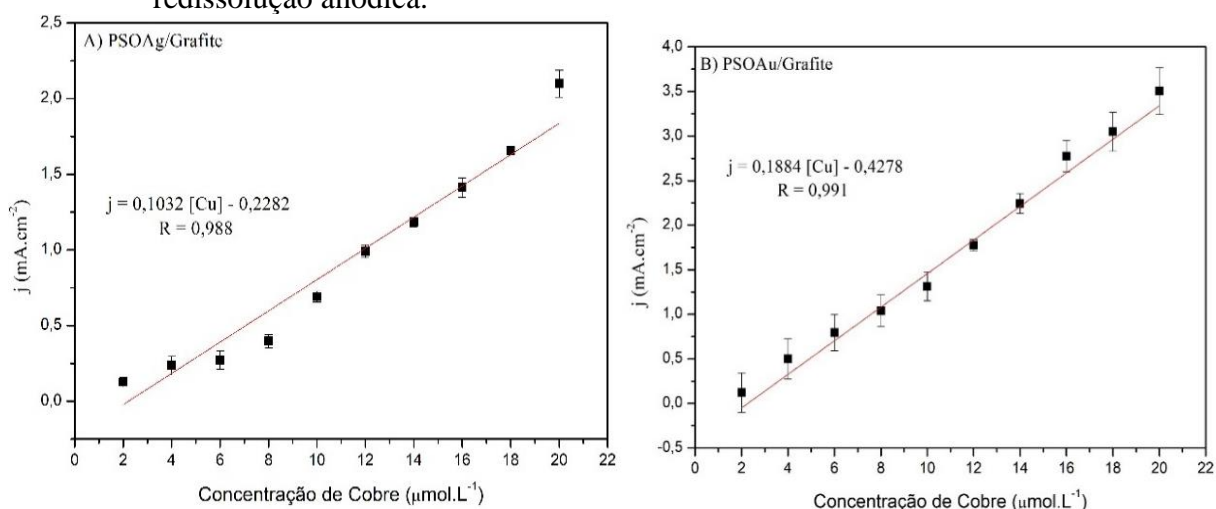


Fonte: do autor.

Nota: KCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, com os mesmos parâmetros usados nas medidas anteriores de voltametria de onda quadrada, potencial de deposição de -0,30 V, tempo de deposição (pré-concentração) de 300 segundos e tempo de equilíbrio de 60 seg. na presença de 2,00 – 20,00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de íons cobre.

Avaliando os voltamogramas obtidos, observa-se resultados semelhantes aos apresentados na Figura 34, onde o eletrodo PSOAu/Grafite apresenta uma maior densidade de corrente de pico que o eletrodo contendo nanopartículas de prata. Com a técnica de VOQ foi possível quantificar quantidades menores de íons cobre em solução, A partir dos valores de densidade de correntes referentes aos picos de oxirredução foram plotadas as curvas analíticas para os eletrodos desenvolvidos, como mostra a Figura 39.

Figura 38- Curva analítica, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.



Fonte: do autor.

As curvas analíticas demonstram uma maior sensibilidade para o eletrodo PSOAu/Grafite, pois o mesmo apresenta uma maior densidade de corrente de pico, além de um maior coeficiente angular (VALDERRAMA, 2009). As equações de regressão linear encontradas foram apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9- Equações de Regressão Linear e Ajuste R².

Eletrodos	Equação de Regressão Linear	Ajuste R ²
PSOAg/Grafite	$j = 0,1032 (\pm 0,0057) [Cu] - 0,2282 (\pm 0,0809)$	0,9878
PSOAu/Grafite	$j = 0,1884 (\pm 0,0092) [Cu] - 0,4278 (\pm 0,1121)$	0,9906

Fonte: do autor.

Além disso, as curvas permitem o cálculo do limite de quantificação e de detecção para cada eletrodo, a partir das Equações 13 e 14.

$$LD = \frac{3,3 \times dp_{branco}}{a} \quad (13)$$

$$LQ = \frac{10 \times dp_{branco}}{a} \quad (14)$$

No qual, dp_{branco} é o desvio padrão do branco e a é o coeficiente angular da reta da curva analítica. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos para cada eletrodo.

Tabela 10- Valores de LD e LQ para os eletrodos produzidos.

PSOAg/Grafite	PSOAu/Grafite
LD = 0,13 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	LD = 0,04 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
LQ = 0,39 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	LQ = 0,24 $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Fonte: do autor.

A Tabela 11 apresenta uma comparação, dos eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite com outros eletrodos quimicamente modificados encontrados na literatura.

Tabela 11- Detecção de íons Cu^{2+} com eletrodos encontrados na literatura.

Eletrodos	Tempo de pré-concentração (s)	Faixa linear ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
PSOAg/Grafite	300	2-20	0,13
PSOAu/Grafite	300	2-20	0,04
Eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com rede polimérica de PDMS funcionalizada com 2-aminotiazol (SILVA, 2022)	180	2,00-19,60	0,12
Eletrodo de pasta de carbono com OM-COOH (ROMERO-CANO <i>et al.</i> , 2019)	180	0,20-1,00	0,04
Eletrodo de pastade carbono impresso com 4-vinilpiridina (ZHIHUA <i>et al.</i> , 2011)	4800	0,07-1,00 1,00-10,00	0,02
Eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana (JANEGITZ <i>et al.</i> , 2007)	270	0,20-7,40	0,08

(Continua)

Tabela 11- Detecção de íons Cu^{2+} com eletrodos encontrados na literatura.

(Conclusão)

Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica gel organofuncionalizada com 2-aminotiazol (TAKEUCHI <i>et al.</i> 2007)	1200	0,07-2,50	0,03
Eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015)	6000	1,50-31,00	0,4

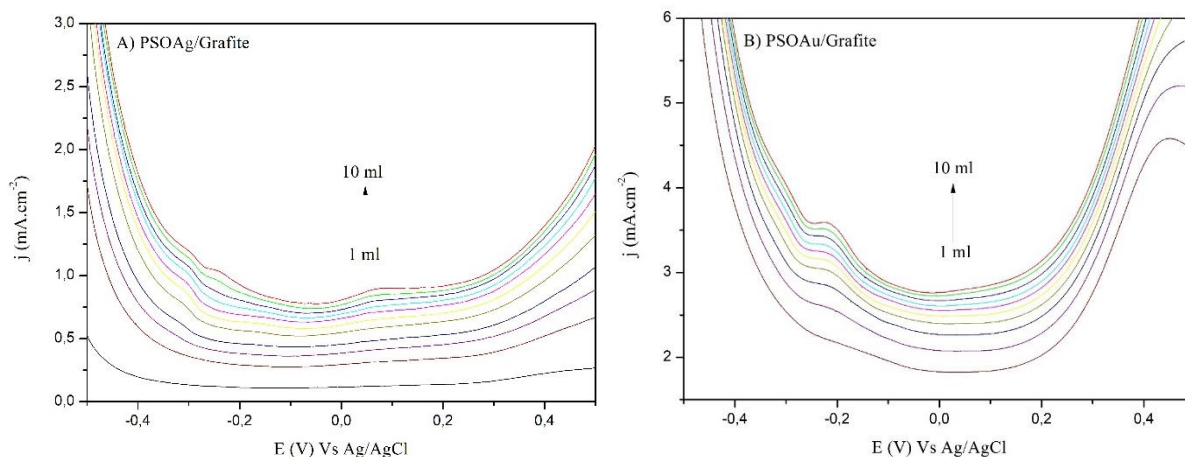
Fonte: SILVA, 2022 (Adaptado).

Os valores de faixa linear e limite de detecção observados para os eletrodos desenvolvidos nesse trabalho são próximos aos obtidos para outros sistemas. Além disso, apresenta o tempo de pré-concentração baixo, próximos aos valores apresentados pelo eletrodo e de pasta de carbono quimicamente modificado com rede polimérica de PDMS funcionalizada com 2-aminotiazol (SILVA, 2022) e ao eletrodo de pasta de carbono modificado com OM-COOH (ROMERO-CANO *et al.*, 2019).

5.6.4 Aplicação em amostra real

Os eletrodos desenvolvidos nesse trabalho foram aplicados na detecção de íons cobre em cachaça. A Figura 40, apresenta os voltamogramas obtidos para os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite, através da voltametria de onda quadrada com redissolução anódica, utilizando os mesmos parâmetros aplicados na detecção dos padrões de cobre, adicionando alíquotas de cachaça comercial, variando de 0 a 10 ml.

Figura 39- Voltamograma de onda quadrada com redissolução anódica em cachaça.

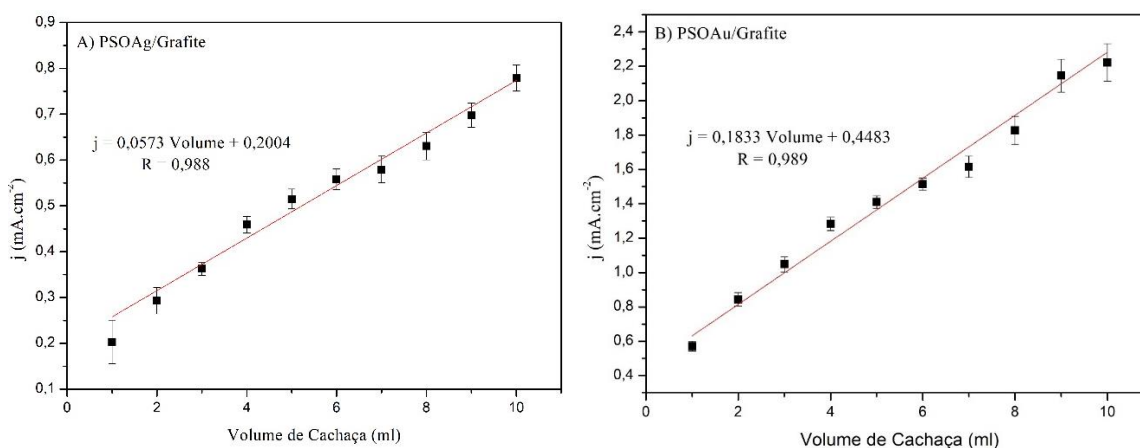


Fonte: do autor.

Nota: KCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, com os mesmos parâmetros usados nas medidas anteriores de voltametria de onda quadrada, tempo de deposição (pré-concentração) de 300 segundos, potencial de deposição de - 0,30 V e tempo de equilíbrio de 60 seg. e adição de 1 – 10 ml de cachaça.

Os voltamogramas obtidos mostram a presença de picos de oxirredução referente aos íons cobre para ambos os eletrodos, o eletrodo PSOAg/Grafite apresenta um pico, em torno de -0,26 V, enquanto o eletrodo PSOAu/Grafite mostra o pico em torno de -0,21 V, visto que há um aumento dessas densidades de correntes de acordo com a adição da cachaça. A partir dos resultados apresentados foi plotada a curva analítica da cachaça para ambos os eletrodos, como mostra a Figura 41.

Figura 40- Curva analítica da cachaça. A) PSOAg/Grafite e B) PSOAu/Grafite.



Fonte: do autor.

As curvas mostram que o aumento da densidade de corrente é diretamente proporcional ao aumento do volume da amostra e o aumento da definição dos picos.

A concentração da amostra foi determinada por meio da interpolação da densidade de corrente apresentada pela alíquota de 10 mL para ambos eletrodos na curva analítica apresentada na Figura 39, onde foi obtida uma concentração de íons cobre de $1,41 \text{ mg.L}^{-1}$ para o eletrodo PSOAg/Grafite e de $1,37 \text{ mg.L}^{-1}$ para o eletrodo PSOAu/Grafite. Os resultados obtidos foram comparados com a determinação via Absorção atômica de chama, que apresentou um valor de $1,37 \text{ mg L}^{-1}$. Avaliando os resultados obtidos e comparando as duas técnicas obteve-se um erro relativo de 0,03 para o eletrodo contendo nanopartículas de prata e uma equivalência para o eletrodo contendo nanopartículas de ouro, o que demonstra que os eletrodos produzidos nesse trabalho apresentam uma alta sensibilidade e podem ser utilizados na determinação de íons cobre em cachaça.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi feita uma rede polimérica de PDMS funcionalizada com grupos sulfônico, contendo tanto nanopartículas de prata, bem como, nanopartículas de ouro.

A caracterização por análise térmica indicou a formação da rede polimérica proposta. Além disso, permitiu verificar que o material preparado possui uma elevada estabilidade térmica para medidas eletroquímicas, visto que, as cadeias permanecem inalteradas até 120°C e que os materiais preparados contendo nanopartículas apresentaram em média 64% de resíduo, enquanto o material sem essas espécies apresentou 61%. Além disso, a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho permitiu confirmar a formação da rede polimérica proposta, devido à presença de bandas características do grupo sulfônico.

As medidas eletroquímicas mostraram que todos os eletrodos de trabalho produzidos apresentaram estabilidade eletroquímica e um comportamento eletroquímico adequado em função da presença do grupo sulfônico e das nanopartículas metálicas. O estudo eletroquímico dos eletrodos construídos mostrou que a presença das nanopartículas metálicas na rede polimérica altera o comportamento eletroquímico do material, visto que os eletrodos PSOAg/Grafite e PSOAu/Grafite apresentam maior reversibilidade, quando comparados aos outros eletrodos, visto que apresentam menor diferença de potencial anódico e catódico, razão de corrente anódica e catódica próxima a 1 e maiores intensidades de correntes de pico, no processo de transferência de elétrons da molécula sonda.

Também verificou-se que o processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução é controlado pela difusão dos íons da molécula sonda, $K_3Fe(CN)_6$ do seio da solução até a superfície do eletrodo, indicando que esse processo ocorre de forma eficiente. Além disso, observou-se que o processo de transferência de elétrons é mais efetivo para o eletrodo PSOAg/Grafite em baixas concentrações de espécies eletroativas. Ao variar a concentração das espécies verifica-se que a linearidade de densidade de corrente é mais eficaz para o eletrodo contendo nanopartículas de ouro.

As medidas eletroquímicas na presença de íons cobre possibilitaram evidenciar que a interação dos íons pode ocorrer em sítios ativos diferentes, confirmando os dados de impedância eletroquímica onde foi necessário incluir o elemento de fase, Q . Os estudos eletroquímicos também demonstraram a possibilidade de aplicar os eletrodos desenvolvidos, nesse trabalho, como sensores para íons cobre, em amostras reais, visto que esses eletrodos apresentaram limites de detecção, quantificação e faixa linear semelhantes a alguns eletrodos presentes na

literatura. Além disso, mostraram que os eletrodos apresentam seletividade ao cobre, não interagindo com os íons cádmio, chumbo e zinco.

O estudo com a cachaça demonstrou a possibilidade de utilizar os eletrodos nesse trabalho na determinação de íons cobre, pois o material desenvolvido nesse trabalho apresenta algumas vantagens comparado a outros métodos, tais como: baixa complexidade para preparação, análises mais rápidas e medida direta da amostra.

REFERÊNCIAS

- AFKHAMI, A. *et al.* Investigation of the electrochemical behavior of some catecholamines in the presence of 4-aminobenzoic acid. **Int. J. Electrochim. Acta**, Hamadan, v. 50, n. 28, p. 5633-5640, 2005.
- Agência Brasil. Da proibição ao domínio do mercado: o caminho da cachaça no Brasil. **Canal Rural**, 2020. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/noticias/dia-nacional-cachacabrasil/> Acesso 02 fev. de 2023.
- ALBERNAZ, V. L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização fisicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico.** Dissertação (Mestrado em nanociência e nanobiotecnologia) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2014.
- ALI, R. N. *et al.* Sulphonic acid functionalized porphyrin grafted ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications in the solid-state dye sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, Islamabad, v. 99, n. 3, p. 571-576, 2013.
- ALVES, G. M. *et al.* A novel citrus pectin-modified carbon paste electrochemical sensor used for copper determination in biofuel. **Measurement**, Araraquara, v. 169, 2021.
- AZEVEDO, S. M. de *et al.* Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 3, p. 618-624, jun. 2003.
- BARD, A; FAULKNER, L. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, New York: Wiley, 2001. **Russian Journal of Electrochemistry**, New York, v. 38, n. 12, p. 1505-1506, 2002.
- BASALDELLA, E. I.; LEGNOVERDE, M. S. Functionalized silica matrices for controlled delivery of cephalixin. **J Sol-Gel Sci Technol**, La Plata, v. 56, p. 191-196, 2010.
- BERGEN, L. A. H. V.; ROOS, G.; PROFT, F. D. From Thiol to Sulfonic Acid: Modeling the Oxidation Pathway of Protein Thiols by Hydrogen Peroxide. **The Journal of Physical Chemistry A**, Brussels, v. 118, n. 31, p. 6078-6084, 2014.
- BERTIN, M.; PEROTTONI, C. A. Efeito da ressonância plasmônica sobre o espectro de absorção de nanopartículas metálicas. **Scientia cum Industria**, Caxias do Sul, v. 8, n. 1, p. 12-24, 2020.
- BRASIL. Decreto 6.871 de 4 de junho de 2009. **Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/vinhos-e-bebidas>.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications.** New York: Oxford University Press, 1993.

BORRILL, A. J.; REILY, N. E.; MACPHERSON, J. V. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: A tutorial review. **Analyst**, Coventry, v. 144, p. 6834-6849, 2019.

CÂMARA, M. **Cachaça: prazer brasileiro**, 2 Ed., Mauad X, Rio de Janeiro, 2018.

CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A. R. de; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada aos estudos das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Quím. Nova**, Ribeirão Preto, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CESARINO, I. **Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2009.

CHAIYO, S. *et al.* Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, Bangkok, v. 918, p. 26-34, 2016.

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

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E. **Understanding Voltammetry**, University of Oxford, UK, 2017.

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

CROCOMO, P. Z. **Preparo de eletrodos à base de nanopartículas de prata e silsesquioxano aplicados à determinação de isômeros de nitrofenol**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2018.

DASTAFKAN, K.; KHAJEH, M.; GHAFARI-MOGHADDAM, M. Trends in analytical chemistry silver nanoparticles for separation and preconcentration processes. **Trends in Analytical Chemistry**, Zabol, v. 64, p. 118–126, 2015.

DORIA, G. *et al.* Noble metal nanoparticles for biosensing applications. **Sensors**, Caparica, v. 12, n. 12, p. 1657-1687, 2012.

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

FATTORI, N. *et al.* Ion-Exchange Properties of Imidazolium-Grafted SBA-15 toward AuCl⁴⁻ Anions and Their Conversion into Supported Gold Nanoparticles. **Langmuir**, Campinas, v. 28, n. 27, p. 10281–10288, 2012.

FERRARESI, L. **Adsorção de íons mercúrio em uma rede de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com tiol contendo nanopartículas de prata**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2019.

FERREIRA, H. B. P. **Determinação de íons zinco em óleos lubrificantes por voltametria de redissolução anódica**. Dissertação (Mestrado em Química) -Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

FERREIRA, R. J. **Determinação Simultânea de Metais em Cachaças Utilizando Voltametria de Redissolução Com Eletrodos de Nanotubo de Carbono e Calibração Multivariada**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

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

FREESTONE, I. *et al.* The Lycurgus cup – a roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, Cardiff, v. 40, n. 4, p. 270-277, 2007.

GETO, A.; BRETT, C. M. A. Electrochemical sensor for caffeine in coffee and beverages using a naphthalene sulfonic acid polymer film–based modified electrode. **Food Analytical Methods**, Coimbra, v. 14, p. 2386-294, 2021.

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

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

GRIEP, J. B. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de polipirrol e nanopartículas de ouro: aplicação na detecção eletroquímica não enzimática do pesticida metil paration**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.

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

GÜNEY, S.; CEBECI, F. Ç. Selective electrochemical sensor for theophylline based on an electrode modified with imprinted sol-gel film immobilized on carbon nanoparticle layer. **Sensors and Actuators B**, Istanbul, v. 208, p. 307-314, 2015.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. **Water Research**, Ouro Preto, v. 43, n. 18, p. 4479-4488, 2009.

HAN, L. *et al.* A novel electrochemical sensor based on poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-reduced graphene oxide composite film for the sensitive and selective detection of levofloxacin in human urine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Shandong, v. 817, p. 141-148, 2018.

HASANJANI, H. M. A.; ZAREI, K. An electrochemical sensor for attomolar determination of mercury (II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, Damghan, v. 128, p. 1-8, 2019.

HASANZADEH, M. *et al.* A verapamil electrochemical sensor based on magnetic mobile crystalline material-41 grafted by sulfonic acid. **Electrochimica Acta**, Tabriz, v. 89, p. 660-668, 2013.

HEMMILÄ, S. *et al.* Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS Surfaces. **Applied Surface Science**, Tampere, v. 258, n. 24, p. 9864–9875, 2012.

HUA, Z. *et al.* Recent advances in gold nanoparticles-based biosensors for food safety detection. **Biosensors and Bioelectronics**, Zhejiang, v. 179, 2021.

HUANG, L. *et al.* Identifying the emerging roles of nanoparticles in biosensors. **Journal of Business Chemistry**, Arizona, v. 7, n. 1, p. 15-30, 2010.

IBRAHIM, N. *et al.* A review on the development of gold and silver nanoparticles-based biosensor as a detection strategy of emerging and pathogenic RNA virus. **Sensors**, Selangor, v. 21, 2021.

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

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**, São Carlos, v. 30, n. 7, p. 1673–1676, 2007.

JIN, G. *et al.* Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid, **Sensors and Actuators B**, Tianjin, v. 107, p. 528-234, 2005.

KIM, G. D. *et al.* Synthesis and Applications of TEOS PDMS Hybrid Material by the Sol-Gel Process. **Applied Organometallic Chemistry**, Seoul, v. 13, p. 361–372, 1999.

KLONOS, P.; KYRITSIS, A.; PISSIS, P.; Interfacial dynamics of polydimethylsiloxane adsorbed on fumed metal oxide particles of a wide range of specific surface area. **Polymer**, Athens, v. 77, p. 10-13, 2015.

KUMAR, C. S. S. R. **UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Heidelberg Springer, 2013.

KUMAR, V.; YADAV, S. K. Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Palampur, v. 84, n. 2, p. 151-157, 2009.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. Sherbrooke, v. 29, 2014.

LI, Y. *et al.* Vibrational spectroscopic studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta Part A**, Memphis, v. 61, n. 13-14, p. 3032-3037, 2005.

LIMA, T. M. *et al.* A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of cadmium and lead using graphite electrodes modified with poly(p-coumaric acid). **Microchemical Journal**, Uberlândia, v. 168, 2021.

LORD, H. L. *et al.* Fundamentals and Applications of Needle Trap Devices. **Analytica Chimica Acta**, Waterloo, v. 677, n. 1, p. 3-18, 2010.

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

MARAKATTI, V. S.; PETER, S. C. Nickel-antimony nanoparticles confined in SBA-15 as highly efficient catalysts for the hydrogenation of nitroarenes. **New Journal of Chemistry**, Jeddah, v. 40, n. 6, p. 5448-5457, 2016.

MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, Cincinnati, v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004.

MARTINELLI, M. *et al.* Materiales poliméricos funcionalizados. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Córdoba, v. 4, n. 4, p. 30-47, 2003.

MASSON, J. *et al.* Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 568-572, 2012.

MEIRA, L. A. **Desenvolvimento de método analítico baseado na microextração líquido-líquido dispersiva assistida por ultrassom utilizando 5-(4-dimetilaminobenzilideno) rodanina para pré-concentração de cádmio e zinco**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié, 2016.

MELO JR., M. A. *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, Campinas, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

MENEZES, E. W. DE *et al.* Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, Porto Alegre, v. 16, n. 12, p. 3703-3713, 2012.

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

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

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

MORGANO, M. A. *et al.* Mercúrio total em pescado da cadeia produtiva da baixada santista, estado de São Paulo. **Revista Institucional Adolfo Lutz**, Campinas, v. 66, n. 2, p. 164-171, 2007.

MUKHERJI, S. *et al.* Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles. **Physical Sciences Reviews**, Bombay, v. 4, n. 1, 2018.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. **Accounts of Chemical Res.**, North Carolina, v. 13, p. 135-141, 1980.

NANTAPHOL, S. *et al.* Sensitive and selective electrochemical sensor using silver nanoparticles modified glassy carbon electrode for determination of cholesterol in bovine serum. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Bangkok, v. 207, p. 193-198, 2015.

/

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por “silk-screen”. **Química Nova**, Recife, v. 21, n. 5, p. 614-629, 1998.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Carlos, v. 21, n. 6, p. 735–739, 1998.

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

Números da cachaça, **Expocachaça**, 2018. Disponível em: <https://www.expocachaca.com.br/numeros-da-cachaca/> Acesso em: 02 fev. 2023.

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

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

OLIVEIRA, R.; PISSETTI, F.L.; LUCHO, A.M.S. Eletrodos de FTO modificados por eletrodeposição direta de ouro: produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Química Nova**, Alfenas, v. 39 No. 2, p. 146-155, 2016.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, Florida, 2008.

ÖZCAN, A. *et al.* Synthesizing of a nanocomposite based on the formation of silver nanoparticles on fumed silica to develop an electrochemical sensor for carbendazim detection. **Talanta**, Eskisehir, v. 222, 2021.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual Química**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 4, p. 516, 2013.

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

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

PAUL, U. C. *et al.* Functionalized cellulose networks for efficient oil removal from oil-water emulsions. **Polymers**, Genova, v. 8, n. 52, p. 1-12, 2016.

PAULA, M. S. Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ion from ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, São Paulo, v. 398, p. 1-8, 2012.

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

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**, Campinas, 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**, Alfenas, v. 26, n. 2, p. 266–272, 2015.

RIBEIRO, W. F. **Análise de traços do pesticida carbendazim por voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono.** Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB/CCEN, João Pessoa, 2009.

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

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

ROZENBERG, M. S. *et al.* Structural and IR-spectroscopic evidence of S–H···Ph hydrogen bonding in the solid state. **New Journal of Chemistry**, Berlin, v. 23, n. 9, p. 585-586, 1999.

SAENSAK, R. *et al.* Voltammetric Responses of On-Chip Glucose Oxidase Immobilized Diamond-Like Carbon Electrodes. **Procedia Engineering**, Khon Kaen, v. 47, p. 374–377, 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**, Madrid, v. 689, p. 76–82, 2013.

SANTOS, A. R. **Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC)**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SANTOS, J. F. L. *et al.* Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, Porto Alegre, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016.

SANTOS, L. S. S. **Síntese de nanopartículas de ouro suportadas em sílicas mesoporosas funcionalizadas com cloreto de 3-N-propilpiridínio e sua aplicação em sensores eletroquímicos**. Tese (Doutorado em Química - UNICAMP) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2015.

SHETTI, N. P. *et al.* A novel electrochemical sensor for detection of molinate using ZnO nanoparticles loaded carbon electrode. **Electroanalysis**, Karnataka, v. 31, p. 1-11, 2019.

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

SILVA, C. A. B. da *et al.* **Projeto de Empreendimentos Agroindustriais: Produtos de Origem animal**, 1 Ed., Editora UFV, Viçosa, 2011.

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**, Alfenas, v. 416, p. 95–100, 2014.

SILVA, F. A. B. *et al.* Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] based cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Alfenas, v. 27, n. 12, p. 2181–2191, 2016.

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

SILVA, R. P. D. **Eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado contendo uma rede de polimérica de Poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com o ligante 2-Aminotiazol para a determinação de cobre**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2022.

SOUSA, M. *et al.* Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide. **The Journal of Physical Chemistry B**, Lisboa, v. 114, p. 10939-10953, 2010.

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, São Carlos, v. 26, n. 1, p. 81–89, jan. 2003.

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

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, Seattle, v. 2176, n. 2002, p. 2176–2179, 2014.

TAKEUCHI, R. *et al.* Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, Araraquara, v. 71, n. 2, p. 771–777, 2007.

TEODORO, K. B. R. *et al.* Detection of hydrogen peroxide (H₂O₂) using a colorimetric sensor based on cellulose nanowhiskers and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, São Carlos, v. 202, p. 235-241, 2019.

TRINDADE, A. G. **Cachaça: um amor brasileiro**, ed. Melhoramentos, São Paulo, 2006.

TRINDADE, M. A. M. E T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, Aveiro, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

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

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discuss. Faraday Soc.**, Princeton, v. 11, p. 55–75, 1951.

VALDERRAMA, P. *et al.* Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Quim. Nova**, Campinas, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

VARGAS, D. P. *et al.* Preparation and characterization of textural and energetic parameters of common and functionalized SBA-15 mesoporous silicas. **Adsorption Science & Technology**, Bogotá, v. 28, n. 5, p. 387-396, 2010.

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**, Ankara, v. 59, n. 12, p. 1586–1597, 2010.

VENTURINI FILHO, W. G. **Bebidas alcoólicas: Ciência e tecnologia**, 1 Ed., Blucher, São Paulo, 2010.

WAGNER, A. G. **Síntese, caracterização e aplicação eletroquímica do poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo sulfônico**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2019.

WANG, H. *et al.* Strong metal–support interactions on gold nanoparticle catalysts achieved through Le Chatelier’s principle. **Nature Catalys**, Hangzhou, v. 4, p. 418–424, 2021.

Wang, J. **Stripping analysis – Principles, instrumentation, and applications**, 1 ed., VCH Plubishers, Deerfield Beach, FL, 1985.

WENNINGER, N. *et al.* Development of an electrochemical sensor for nitric oxide based on carbon paste electrode modified with Nafion, gold nanoparticles and graphene nanoribbons. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, Graz, v. 346, 2021.

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

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

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

XIONG, Y.; LU, X. **Metallic nanostructures: from controlled synthesis to applications**. Heidelberg Springer, 2015.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, Curitiba, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

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

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

ZHAO, K. *et al.* Gold-silver nanoparticles modified electrochemical sensor array for simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) in wastewater samples. **Chemosphere**, Singapore, v. 281, 2021.

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

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