



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus de São José do Rio Preto

Camila Fernanda Pereira

Dispositivo Quimioresistor Baseado em Poli(azo-Bismarck Brown Y) Para  
Detecção de Sulfito

São José do Rio Preto  
2020

Camila Fernanda Pereira

Dispositivo Quimioresistor Baseado em Poli(azo-Bismarck Brown Y) Para  
Detecção de Sulfito

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES- PROPG

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza  
Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Deuber Lincon Agostini

São José do Rio Preto  
2020

P436d

Pereira, Camila Fernanda

Dispositivo quimioresistor baseado em poli(azo-Bismarck Brown Y) para detecção de sulfito / Camila Fernanda Pereira. -- São José do Rio Preto, 2020

62 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Coorientador: Deuber Lincon Agostini

1. Eletroquímica. 2. Eletroanalítica. I.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

Camila Fernanda Pereira

Dispositivo Quimioresistor Baseado em Poli(azo-Bismarck Brown Y) Para  
Detecção de Sulfito

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES-PROPG

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira  
UNESP – Campus de Presidente Prudente  
Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elen Julciléia Romão Sartori  
UEL – Londrina/PR

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior  
UNESP – Campus de Presidente Prudente

Presidente Prudente  
03 de julho de 2020

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, família e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida, e por me manter de pé diante de todas as dificuldades, me mostrando sempre o verdadeiro sentido e propósito da vida.

A minha Família, Mãe Rosaly e ao meu Pai Paulo, por todo o sacrifício para que eu chegasse até aqui, me mostrando o caminho da verdade, honestidade e dedicação, me ensinando que tudo é possível com força, fé e respeito pelo próximo. Também por todo amor, cuidado e carinho dedicados ao longo de todos esses anos, mesmo que muitas vezes a distância, mas sempre próximos no coração.

Ao meu irmão Bruno, que me serviu de exemplo na profissão e na coragem de seguir seus sonhos independente das circunstâncias. Sou grata também a ele por sua família e pelo maior presente que poderia ter me dado, meu Joaquim, que me fez ser muito mais feliz, me trazendo um novo e colorido sentido para a vida.

Aos meus tios, Rosangela e Flávio, que são como pais para mim, sempre presentes e ao meu lado em todas as etapas da vida. As minhas primas (irmãs) Ana Flávia e Tais, que me trazem alegria desde pequena e que me mostraram o sentido de amizade, amor e cumplicidade.

Ao Prof. Dr. Marcos F. S. Teixeira, por todos esses anos de orientação. Pela confiança depositada em minha capacidade e pela oportunidade de desenvolver o presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Deuber L. Agostini, pela coorientação e imensurável contribuição para este trabalho. Além de Coorientador, um amigo que a faculdade e a vida me proporcionaram.

Aos companheiros da Trupe Quimiatividade e do Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES), Ana, André, Heitor, Hugo, Jéssica, Kevin, Mariana, Nayara e Yuri, em especial aos amigos Diego e Danielle, que me proporcionaram conhecimentos e muita diversão ao longo desses anos.

Aos companheiros que passaram pelo GPES, que além de conhecimentos e histórias, deixaram sua amizade. Em especial, aos meus amigos, Tone e Laís, por toda amizade, carinho, respeito e incansável apoio nos momentos difíceis.

A todo corpo docente da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente (FCT/UNESP), aos técnicos e funcionários do Departamento de Química e Bioquímica da FCT/UNESP, em especial ao Murillo, Sidnei, Marcelo, Juvanir, Fernanda, Angélica e a D. Margarida, por todo auxílio e atenção.

Ao Instituto de Biociências, Letras, Ciências Exatas de São José do Rio Preto (IBILCE/UNESP), em especial ao Prof. Dr. Luís Regasini e a Seção Técnica de Pós-Graduação pela colaboração e dedicação ao programa de Pós-Graduação em Química.

A minha companheira de república, Amanda, que dividiu sua vida comigo durante 7 anos, minha grande amiga, que esteve presente nos melhores e piores momentos neste período, sempre ao meu lado, me protegendo, sendo minha amiga, independente das circunstâncias. Hoje, mesmo longe, sei que tenho você ao meu lado para sempre.

Aos meus amigos Deuber e Jéssica, por todos os momentos vividos, por toda alegria, jantares, festas, acampamentos, apoio e principalmente pela amizade construída, vocês são um exemplo de casal e amigos que levarei sempre ao meu lado. Ao meu amigo Tone, que participou de vários momentos da minha vida, me dando suporte e acolhimento nos momentos difíceis, como também me alegrando com a sua felicidade contagiante.

As minhas amigas de Araçatuba, Jéssi, Lorena e Taila, minhas parceiras de técnico e de TCC, que fizeram parte do início desse sonho, e acompanharam todas as lutas e dificuldades até aqui, mostrando-me que vários “pecessos” digitados incorretamente em um texto poderiam expressar uma grande amizade e união. Também a minha grande amiga, Aline (Tickoh), muito obrigada por estar comigo todos esses anos, fazendo parte de vários momentos da minha vida, e mesmo com a distância, mostrou-me que uma verdadeira amizade empecilho nenhum destrói.

A minha segunda família, Cida, Parrinha, Lucas, Izabela, Tânia, Zé roberto, Pedro e, meu amorzinho que me mostrou primeiramente o amor de ser tia, Felipe, pelo imenso amor e carinho com o qual eu sempre fui e sou recebida. Também a toda Família David e Parra, em especial a Ana Paula, minha companheira e amiga.

A Família Cabrera, obrigada por todo o amor, amizade e carinho com o qual me acolheram, por cada momento dividido, histórias compartilhadas, almoços, jantares e cafés da tarde preparados com todo o amor. Em especial e respeito, a Gustavo Cabrera (*in memoriam*), que foi e será sempre um grande exemplo de homem, força, coragem, dedicação, e que sempre estará vivo em nossos corações.

Ao meu grande amor, Diego Parra, que me deu todo o suporte e ajuda necessária nos melhores e piores momentos, meu exemplo de força, dedicação, amizade e companheirismo, que agora além de companheiro de laboratório, será meu companheiro para a vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço o investimento.

## RESUMO

O presente estudo tem por objetivo o desenvolvimento de uma plataforma sensorial à base de azopolímero Bismarck Brown Y (poli(azo-BBY)) para determinação de íons sulfito pela mudança do sinal impedimétrico do material. A plataforma sensorial foi construída sobre eletrodo interdigitado de ouro (EID) coberto com uma dispersão contendo Nafion® e pó de grafite pela técnica de *drop coating* para formação de uma membrana condutora entre os dígitos do eletrodo. Posteriormente, foi realizado o recobrimento com o filme de poli(azo-BBY) sobre o EID pela técnica de voltametria cíclica (VC). Para análise e estudo dos processos interfaciais no eletrodo modificado e das propriedades físico-química do material sensorial, foi empregada a técnica de análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Por meio da EIE, verificou-se que o mecanismo de resposta do quimioresistor com o analito ocorre em duas etapas, primeiramente uma etapa química (EQ), seguida de uma etapa eletroquímica (EE), sendo na EE, foi observada uma diminuição significativa na resistência de transferência de carga em relação ao aumento da concentração de sulfito. A resposta impedimétrica do dispositivo por EIE a 0,1 Hz e pH≈2 apresentou linearidade em uma faixa de  $2,25 \times 10^{-4}$  a  $2,44 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> do analito. A curva analítica para o quimioresistor comprovou a viabilidade da aplicação na determinação de íons sulfito, apresentando sensibilidade ( $2,78 \times 10^8$  kΩ mol L<sup>-1</sup>) e limite de detecção de  $5,67 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Azopolímeros, Bismarck Brown Y, Quimioresistor, Sulfito.

## ABSTRACT

The present study aims to develop a sensory platform based on Bismarck Brown Y azopolymer (poly (azo-BBY)) for the determination of sulfite ions by changing the material's impedimetric signal. The sensory platform was built on an interdigitated gold electrode (IDE) covered with a dispersion containing Nafion<sup>®</sup> and graphite powder using the drop coating technique to form a conductive membrane (CM) between the electrode digits. Subsequently, the poly(azo-BBY) film was coated over the IDE by cyclic voltammetry technique (CV). For analysis and study of the interfacial processes in the modified electrode and the physical-chemical properties of the sensory material, the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis was used. By means the EIE, was verified that the response mechanism of the chemiresistor with the analyte occurs in two steps, the first a chemical step (CS), followed by an electrochemical step (ES), in ES was observed a significant decrease in the charge transfer resistance in relation to increase in the sulfite concentration. The device's impedimetric response by EIE at 0.1 Hz and pH $\approx$ 2 showed linearity in a range of  $2.25 \times 10^{-4}$  to  $2.44 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> of the analyte. The analytical curve for the chemiresistor proved the feasibility of the application in determining sulfite ions, presenting sensitivity ( $2.78 \times 10^8$  k $\Omega$  mol L<sup>-1</sup>) and limit of detection of  $5.67 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Azopolymers, Bismarck Brown Y, Chemiresistor, Sulfite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Fórmula estrutural de um Azobenzeno. ....   | 17 |
| <b>Figura 2.</b> Fórmula estrutural do azopolímero Bismarck Brown Y. ....  | 18 |
| <b>Figura 3.</b> Ilustração de um quimioresistor. ....   | 19 |
| <b>Figura 4.</b> Diagrama esquemático das dimensões do eletrodo interdigitado. ....  | 26 |
| Figura 5. Eletrodo EID de ouro A) limpo, B) com deposição de 10 $\mu$ L da membrana de Nafion <sup>®</sup> -grafite e C) após eletrodeposição do poli(azo-BBY). ....   | 27 |
| <b>Figura 6.</b> Voltamogramas cíclicos para os filmes formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais para a etapa de eletropolimerização de 10 mmol L <sup>-1</sup> do monômero dissolvidos em solução aquosa contendo 1,0 mol L <sup>-1</sup> de HCl, sobre eletrodo EID de ouro contendo a membrana de Nafion <sup>®</sup> 1% e grafite 0,50 m/v, em um intervalo de potencial de -0,30 V a 1,0 V vs. ECS, com $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ e atmosfera de N <sub>2</sub> . .... | 30 |
| <b>Figura 7.</b> Voltamogramas cíclicos dos filmes de poli(azo-BBY) em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH $\approx$ 2) formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais, em um intervalo de potencial aplicado de -0,20 V a 0,80 V vs. Ag/AgCl, com $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ e atmosfera de N <sub>2</sub> . ....  | 32 |
| <b>Figura 8.</b> Voltamogramas cíclicos dos filmes de poli(azo-BBY) em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH $\approx$ 2) formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais, em um intervalo de potencial aplicado de -0,20 V a 0,80 V vs. Ag/AgCl, com $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (linha preta) e 200 (linha vermelha) mV s <sup>-1</sup> em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....  | 34 |
| <b>Figura 9.</b> Dependência dos logaritmos de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) com o logaritmo das velocidades de varreduras (5 mV s <sup>-1</sup> – 200 mV s <sup>-1</sup> ), nos eletrodos com diferentes ciclos de potenciais A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 de formação do filme de poli(azo-BBY). ....  | 36 |
| <b>Figura 10.</b> Dependência dos valores de carga em função do tempo, do eletrodo de poli(azo-BBY) formado com 20 ciclos de eletropolimerização, com potencial aplicado de -0,10 V. ....  | 38 |
| <b>Figura 11.</b> Espectros de plano complexo de Nyquist para as diferentes modificações do eletrodo interdigitado de ouro com potencial aplicado de A) -0,20 V, B) +0,20 V C) +0,40 V e D) +0,60 V vs. Ag/AgCl em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH $\approx$ 2). Atmosfera de N <sub>2</sub> . Frequência aplicada de 50 kHz a 0,10 Hz. ....   | 41 |
| <b>Figura 12.</b> Modelo de circuito equivalente propostos para os espectros de Nyquist da membrana formada de Nafion <sup>®</sup> 1% com grafite 0,50 m/v. ....   | 42 |
| <b>Figura 13.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da A) membrana condutora sobre EID, e dos filmes de poli(azo-BBY) com B) 80 ciclos de eletropolimerização e C) 100 ciclos de eletropolimerização sobre IDE recoberto com a membrana condutora. ....   | 45 |
| <b>Figura 14.</b> Espectros do plano complexo de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) para diferentes concentrações de sulfito (● sem adição de sulfito, ▼ 1,33 x 10 <sup>-3</sup> , ■ 4,17 x 10 <sup>-3</sup> , ★ 8,55 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> ), com potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH $\approx$ 2). ....   | 47 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 15.</b> Diagrama esquemático da operação do quimioresistor: Mecanismo de reação entre o sulfito e o filme poli(azo-BBY), resultando em uma diminuição na $R_{BBY}$ representada pelo semicírculo.....   | 48 |
| <b>Figura 16.</b> Modelos de circuito equivalentes propostos para os espectros de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) em KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH≈2) sob diferentes concentrações de sulfito no meio. ....  | 48 |
| <b>Figura 17.</b> Gráfico da variação da resistência de transferência de carga ( $\Delta R_{BBY}$ ) em função do valor de pH da solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> , contendo padrão de 0,10 mol L <sup>-1</sup> de sulfito dissolvido.....  | 51 |
| <b>Figura 18.</b> Espectros do plano complexo de BODE do filme de poli(azo-BBY) em diferentes valores de pH em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH≈2) na presença de sulfito sobre potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) em solução desareada.....  | 53 |
| <b>Figura 19.</b> Espectro do plano complexo de BODE ( $Z'$ vs. log(frequência)) para a resposta do filme de poli(azo-BBY) frente a diferentes concentrações de sulfito dissolvido em solução KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> , aplicando potencial de +0,60 V (vs. Ag/AgCl).....  | 54 |
| <b>Figura 20.</b> Variação da impedância real do filme poli(azo-BBY) na presença e ausência de sulfito em função da frequência.....   | 55 |
| <b>Figura 21.</b> Resposta cronoimpedimétrica do sensor de poli(azo-BBY) em solução de KCl 0,50 mol L <sup>-1</sup> (pH≈2), com frequência fixa de 0,10 Hz e potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) frente as variações de concentração de sulfito A) Curva de calibração para as sucessivas adições de sulfito e B) Curva analítica foi calculada a partir do desvio padrão de 3 medidas utilizando o mesmo sensor. Temp. 25°C..... | 56 |
| <b>Figura 22.</b> Resposta relativa do sensor quimioresistor frente aos interferentes. ....   | 57 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Fórmulas químicas e respectivos números de identificação internacional dos agentes sulfitantes. ....  | 21 |
| <b>Tabela 2.</b> Especificações dos reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho. ....  | 24 |
| <b>Tabela 3.</b> Dados eletroquímicos obtidos a partir do estudo voltamétrico para os diferentes filmes sintetizados com diferentes ciclos de potenciais na etapa de eletropolimerização. ....   | 33 |
| <b>Tabela 4.</b> Valores de capacitâncias dos eletrodos formados com diferentes ciclos de potenciais na etapa de eletropolimerização. ....   | 35 |
| <b>Tabela 5.</b> Valores de coeficientes angulares anódico ( $\theta_A$ ) e catódico ( $\theta_C$ ) obtido por gráfico $\log(I_p)$ em função de $\log(v)$ , em solução aquosa de KCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , com janela de potencial de -0,20 a 0,80V vs. Ag/AgCl. ....        | 37 |
| <b>Tabela 6.</b> Valores de coeficiente de espécie ativa ( $\Gamma$ ) calculados para os eletrodos com diferentes ciclos de potenciais aplicados na etapa eletropolimerização. ....  | 39 |
| <b>Tabela 7.</b> Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist da membrana depositada de Nafion® 1% com grafite $0,50 \text{ m}^2/\text{v}$ sobre o EID. Os erros apresentados para os ajustes matemáticos foram menores de 2%. ....                 | 42 |
| <b>Tabela 8.</b> Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) sob a superfície do EID. Os erros apresentados para os ajustes matemáticos foram menores de 2%. ....  | 43 |
| <b>Tabela 9.</b> Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist do poli(azo-BBY), em KCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ ( $\text{pH} \approx 2$ ) com diferentes concentrações de sulfito. Os erros apresentados para os ajustes foram menores de 2%. .... | 49 |
| <b>Tabela 10.</b> Parâmetros do ajuste matemático para o espectro de Nyquist para o filme de poli(azo-BBY) em diferentes valores de pH em solução de KCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de sulfito. Os erros apresentados para os ajustes foram menores de 2%. ....         | 50 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

**AA-** Ácido Ascórbico

**AC-** Ácido Cítrico

**AM-** Ácido Málico

**AT-** Ácido Tartárico

**AOAC-** Association of Official Analytical Chemists

**BBY-** Bismarck Brown Y

**EIE-** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

**EQM-** Eletrodo Quimicamente Modificado

**EID-** Eletrodo Interdigitado

**IUPAC-** International Union of Pure and Applied Chemistry

**MEV-** Microscópio Eletrônico de Varredura

**PC-** Polímeros Condutores

**VC-** Voltamétrica Cíclica

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução .....   | 14 |
| 2. Revisão Bibliográfica.....   | 16 |
| 2.1. Eletrodos Quimicamente Modificados.....  | 16 |
| 2.2. Azo-compostos .....  | 16 |
| 2.2.1 Bismarck Brown Y .....  | 18 |
| 2.3. Quimioresistores .....   | 19 |
| 2.4. Sulfito.....   | 20 |
| 3. Objetivos.....   | 23 |
| 4. Materiais e Métodos .....  | 24 |
| 4.1. Reagentes .....  | 24 |
| 4.1.1. Reagentes Utilizados Durante os Estudos de Formação do Filme de Poli(azo-BBY) e Caracterização do Sensor ..... | 24 |
| 4.2. Soluções.....  | 24 |
| 4.2.1. Solução Utilizada Para Eletropolimerização do Filme de Poli(Azo-BBY) .....                                     | 24 |
| 4.2.2. Solução de Cloreto de Sódio (KCl) .....  | 24 |
| 4.2.3. Solução de Sulfito de Sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) .....   | 25 |
| 4.3. Caracterização Morfológica.....  | 25 |
| 4.3.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura .....   | 25 |
| 4.4. Medidas Eletroquímicas .....   | 25 |
| 4.4.1. Preparação do Eletrodo Interdigitado.....  | 26 |
| 4.4.2. Recobrimento do Eletrodo Interdigitado .....   | 26 |
| 4.5. Voltametria Cíclica.....   | 27 |
| 4.5.1. Eletropolimerização.....   | 27 |
| 4.5.2. Avaliação do Desempenho Eletroquímico do Filme de Poli(azo-BBY) .....  | 27 |
| 4.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....   | 28 |
| 4.6.1. Caracterizações Eletroquímicas em Soluções de KCl .....  | 28 |
| 4.6.2. Construção da Curva Analítica Utilizando Cronoimpedância.....  | 28 |
| 5. Resultados e Discussão.....  | 29 |
| 5.1. Otimização do Filme de Poli(azo-BBY) Sobre a Membrana de Nafion <sup>®</sup> com Grafite ..                      | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 5.1.1. Estudo do Número de Ciclos na Etapa de Eletropolimerização do Filme de Poli(azo-BBY).....                                   | 29 |
| 5.1.2. Variação da Velocidade de Varredura na Caracterização Eletroquímica do Filme de Poli(azo-BBY).....                          | 33 |
| 5.1.3. Caracterização do Filme de Poli(azo-BBY) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....                         | 40 |
| 5.2. Caracterização Morfológica.....   | 45 |
| 5.2.1. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....   | 45 |
| 5.3. Aplicação do Sensor Quimioresistor para Sulfito.....  | 46 |
| 5.3.1. Estudo da Influência da Concentração de Sulfito no Sensor de Poli(azo-BBY) .....  | 46 |
| 5.3.2. Efeito do pH sobre a Resposta Eletroquímica do Sensor de Poli(azo-BBY) frente a Oxidação do Sulfito.....                    | 49 |
| 5.4. Otimização dos Parâmetros Para Desenvolvimento do Sensor Impedimétrico .....  | 54 |
| 5.4.1. Influência da Frequência na Resposta do Sensor Baseado em Poli(azo-BBY) frente as Diferentes Concentrações de Sulfito ..... | 54 |
| 5.4.2. Curva Analítica .....   | 56 |
| 5.4.3. Estudo dos Interferentes .....  | 57 |
| 6. Conclusão.....  | 58 |
| Referências .....  | 59 |

## 1. Introdução

O interesse no controle da concentração de sulfito tem sido investigado devido sua utilização indiscriminada em diversas áreas, como industriais e alimentícias (MATOS FAVERO; DA SILVA GOMES RIBEIRO; DANTAS DE AQUINO, 2011; NOROUZI; PARSA, 2018).

O sulfito é um conservante alimentício que seu excesso pode acarretar problemas à saúde humana (ISAAC et al., 2006). Tal aplicação é utilizada mundialmente pelas indústrias com o intuito de obtenção de alimentos com prazos de validade maiores, pois ele atua como agente antimicrobiano, fungicida, inibe leveduras e reações de escurecimento enzimático e não enzimático durante processamento e estocagem dos produtos. Essa prática vem sendo cada vez mais rentável devido ao constante aumento populacional e conseqüente incremento na demanda (NOROUZI; PARSA, 2018).

Desta forma, são desenvolvidos muitos estudos focados no controle da quantidade destes íons, com a finalidade de evitar contaminações provenientes da ingestão do ânion, acarretando alguns efeitos adversos a saúde humana, principalmente com relação a problemas respiratórios. Neste sentido, surge a necessidade de desenvolvimento de sensores mais eficazes e precisos para monitoramento.

Atualmente a técnica mais comumente usada para monitoramento deste analito é o método de Monier-Williams, considerado um método padrão pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC), o qual se baseia na quantificação de sulfito total encontrado nos alimentos; esse procedimento utiliza-se de várias etapas, sendo a amostra aquecida com ácido clorídrico em atmosfera inerte, posteriormente o SO<sub>2</sub> liberado é coletado em solução de peróxido de hidrogênio, o qual sofre oxidação a ácido sulfúrico, e este determinado por titulação com hidróxido de sódio (NAGATO et al., 2013). Todavia, tal método possui algumas desvantagens, tornando-o muitas vezes custoso e inviável, tais como: demanda tempo, várias etapas no processo, não adequado para análises de rotina e baixa sensibilidade (MACHADO et al., 2008).

Visando minimizar tais desvantagens, emerge a necessidade de metodologias alternativas, como a utilização das técnicas eletroanalíticas para desenvolvimento de diversos tipos de sensores, como por exemplo, potenciométricos (HASSAN et al., 2001) e, eletrodos quimicamente modificados (EQM) com polímeros condutores (DADAMOS; TEIXEIRA, 2009; NOROUZI; PARSA, 2018). A modificação química de eletrodos tem ganhado destaque sendo

muito explorada durante as últimas décadas, principalmente por ser uma área de grande interesse em estudos eletroquímicos e eletroanalíticos (KUBOTA; PEREIRA; SANTOS, 2002). A potencial utilização de polímeros condutores (PC) no desenvolvimento de sensores químicos e biológicos como agentes modificadores, se dá pela sua flexibilidade de mudar a sua condutividade frente a interações específicas com espécies de interesse em sua cadeia polimérica, sendo um material muito versátil para aplicação como dispositivos eletrônicos, fotovoltaicos e sensores eletroquímicos (LANGE; MIRSKY, 2011).

Uma classe extensamente explorada recentemente são os azopolímeros, derivados do grupo dos azobenzenos, que podem reagir seletivamente com diversos íons através dos sítios ativos diazo presentes em sua estrutura polimérica. Os azopolímeros condutores apresentam extensas cadeias  $\pi$ -conjugadas, onde pequenas perturbações em pontos específicos de sua cadeia podem refletir no comportamento eletrônico em todo o polímero. Essas perturbações, no caso do azopolímero de Bismarck Brown Y (poli(azo-BBY)), torna possível alterar as propriedades de condução eletrônica do material e consequentemente a resistência de transferência de carga do filme polimérico.

Estudos recentes desenvolvidos pelo grupo de pesquisa em eletroanalítica e sensores (GPES) do Prof. Dr. Marcos F. S. Teixeira visam o estudo e a aplicação do poli(azo-BBY), como por exemplo, o trabalho inicial desenvolvido por Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016), que se baseia na formação de diferentes filmes de poli(azo-BBY) sob eletrodo de FTO, e o estudo das propriedades eletroquímicas e ópticas do azopolímero via técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, com possíveis aplicações em sensores. Desta forma, acredita-se que o presente trabalho traz uma proposta inovadora na aplicação deste tipo de material, visando o desenvolvimento de uma plataforma sensorial sobre eletrodo interdigitado (EID) de ouro recoberto com membrana condutora, e o estudo da característica do grupo diazo da cadeia polimérica frente a interação com o sulfito e sua possível aplicação como sensor eletroquímico.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Eletrodos Quimicamente Modificados

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido por Murray e colaboradores (MOSES; WLER; MURRAY, 1975), e classificado como eletrodos de origem semicondutora ou condutora, que são recobertos por materiais de origem polimérica, iônica ou molecular, que proporcionam controle da natureza físico-química de interface eletrodo/solução (SOUZA, 2008). O interesse nesse tipo de modificação se dá pela ampla aplicabilidade desses sensores em diversas áreas, como ambientais, industriais e clínicas (BOONYASIT et al., 2016; CHEN et al., 2018).

Os substratos apresentam características eletroquímicas exclusivas e apropriadas, por isso é de suma importância que sua escolha seja adequada ao método de modificação que será realizado. Dentre os substratos, destacam-se o ouro, platina e carbono. O desenvolvimento de substratos miniaturizadas para utilização como sensores eletroquímicos, proporciona portabilidade desses dispositivos, reduzem o consumo de reagentes e amostra, reduzem o tempo de resposta, melhoram o limite de detecção, melhoram os tipos de operação em meios altamente resistentes, e reduzem a área de cobertura do equipamento envolvido (KAMATH; MADOU, 2014).

Eletrodos interdigitado têm atraído grande atenção na área da química eletroanalítica nos últimos anos, mostrando sensibilidades mais elevadas do que os eletrodos convencionais na medição eletroquímica (ZOU et al., 2007). O mecanismo de resposta desses eletrodos consiste nas medidas de condutividade, resistividade, impedância ou admitância. As mudanças na condutividade elétrica ou na resistência variam em função de diversos fatores, tais como, tipo e concentração das espécies químicas que atuam no meio, morfologia, propriedades interfaciais e detecção de analitos (MEDEIROS et al., 2015). Técnicas apropriadas que traduzem essa vasta gama de processos são de grande importância para obtenção de análise mais precisas.

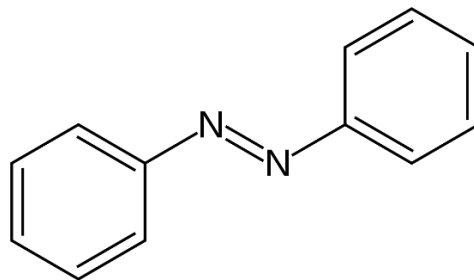
### 2.2. Azo-compostos

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) denomina os azocompostos como derivados do diazeno (diimida, diazeno ou diimina) (G.P. MOSS, 1995), onde o grupo azo é representado pela dupla ligação entre os átomos de nitrogênio ( $N=N$ ), e o

grupamento R ou R' ligados ao grupo azo, que podem ser compostos arílicos ou alquílicos (CHUNG, 2016).

O composto azobenzeno (Figura 1) foi descrito pela primeira vez por Mitscherlich (Mitscherlich, 1834) em 1834. Mas somente após 100 anos Hartley e colaboradores (HARTLEY, 1937) investigaram a influência da luz sobre a isomerização dos azobenzenos, indicando a mudança de conformação molecular conforme o comprimento de onda de luz incidido, sendo considerado um dos melhores interruptores moleculares. Esse tipo de fotoisomerização podem ser considerados como um interruptor molecular, ou molecular switch, que atuam modulando a passagem de um estímulo através de sua estrutura molecular, sendo que esta reage ao estímulo gerando um sinal de resposta, podendo ser este estímulo de origem físico (óptico, magnético, elétrico) quanto químico (ânions, cátions) (DOMÍNGUEZ, 2013; GUTERRES; RONCONI, 2009).

**Figura 1.** Fórmula estrutural de um Azobenzeno.



Fonte: Autoria própria.

Atualmente, os azobenzenos constituem aproximadamente 50% da fabricação mundial de corantes na indústria, produzindo uma média de  $7 \times 10^5$  toneladas anualmente, sendo fabricados mais de 2000 tipos desses corantes, que são utilizados nas áreas de: alimentos, medicamentos e cosméticos (CHUNG, 2016). Além de aplicações como corantes, a condutividade destes compostos propicia diversas aplicações para o polímero, como na fabricação de dispositivos emissores de luz (LEDs) (BALDO M. A. et al., 1998; C DAVID et al., 2003), desenvolvimento de células solares (GRANSTROM M. et al., 1998) e compostos fotoativos (K. MEERHOLZ, B. L. VOLODIN, SANDALPHON, 1994).

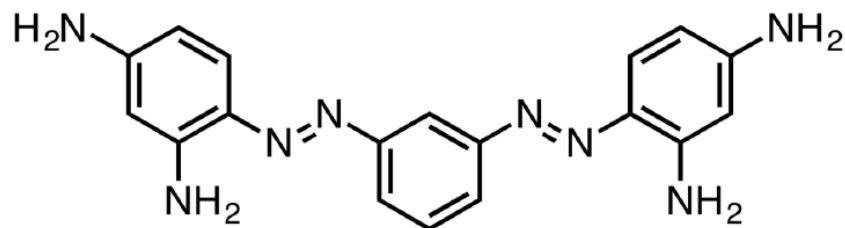
Por conseguinte, a alteração da condutividade da cadeia polimérica possibilita diversas aplicações na área da eletroquímica e eletroanalítica, principalmente no desenvolvimento de plataformas sensoriais (AMALNERKA, 1993; JANATA; JOSOWICZ, 2003).

### 2.2.1 Bismarck Brown Y

O azopolímero Bismarck Brown Y (4,4'-[1,3-Fenilenobis(azo)]-bis[1,3-fenildiamina), de fórmula química  $C_{18}H_{18}N_8 \cdot 2HCl$ , pertence à classe dos azobenzenos, foi um dos tipos de corantes azo comercialmente fabricado em 1865.

Pode ser sintetizado facilmente devido a sua alta disponibilidade e o baixo custo das moléculas de partida (*m*-diaminobenzeno). A estrutura molecular do azopolímero (Figura 2), é caracterizada por apresentar dois grupos azo, sendo classificado como um diazo, e duas aminas terminais, que ao se aplicar altos potenciais ocorre a formação de cátions radicais como mediadores no processo de transferência de elétrons, contribuindo para o crescimento da cadeia polimérica, desempenhando papel fundamental para a formação do filme polimérico poli(azo-Bismarck Brown Y) (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

**Figura 2.** Fórmula estrutural do azopolímero Bismarck Brown Y.



Fonte: Autoria própria.

Os estudos desenvolvidos por Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016), demonstraram as alterações das características morfológicas, e físico-químicas do filme durante sua polimerização através da variação do número de ciclos de potenciais aplicados. O filme formado demonstrou extensa cadeia  $\pi$ -conjugada, exibindo alta sensibilidade a pequenas perturbações causadas sobre sua estrutura, refletindo diretamente nos valores de resistência de transferência eletrônica do material.

Recentes trabalhos desenvolvidos, realizaram investigações das propriedades dos azopolímeros, visando sua aplicação como plataformas sensoriais. O trabalho desenvolvido por Olean-Oliveira e colaboradores (OLEAN-OLIVEIRA; TEIXEIRA, 2018), estudou o desenvolvimento de uma plataforma sensorial eletroquímica para monitoramento em tempo real de oxigênio dissolvido, aplicada no monitoramento do consumo de oxigênio mitocondrial, baseando-se na alteração de resistência elétrica do material nanocompósito de azopolímero e óxido de grafeno frente a interação com a cadeia  $\pi$ -conjugada do azopolímero. Outro

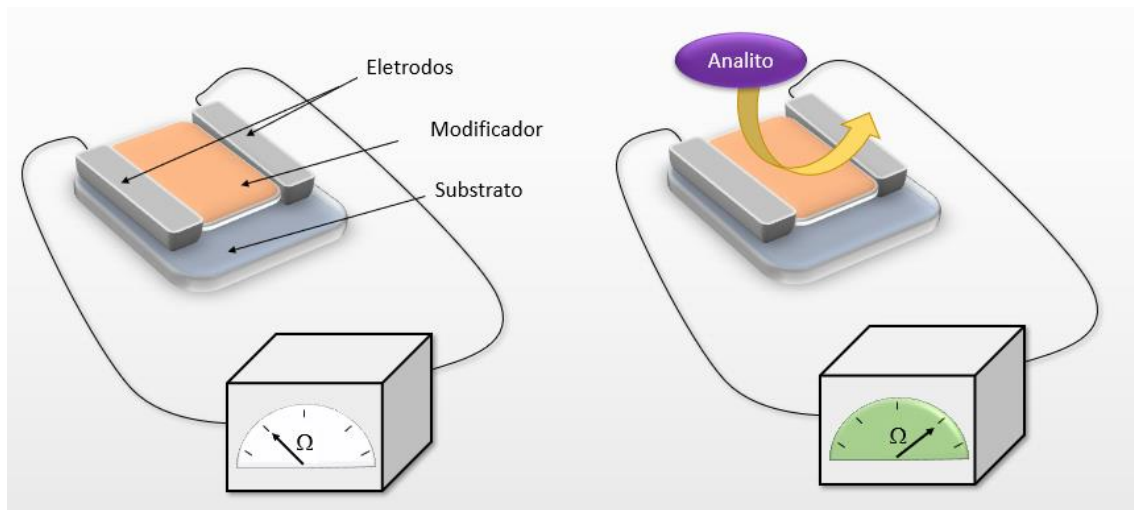
trabalho foi desenvolvido por Pacheco e colaboradores (PACHECO; TEIXEIRA, 2018), que também pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), investigou as mudanças reversíveis de condutividade elétrica, induzidas pela luz, devido à fotoisomerização do grupo azo do poli(azo-Bismarck Brown R).

### 2.3. Quimioresistores

Em 1938, Wagner e Hauffe observaram uma interação entre materiais semicondutores e alguns átomos provocando mudança nas propriedades destes materiais, como na condutividade e potencial elétricos (WAGNER; HAUFFE, 1938).

O mecanismo de funcionamento de um sensor quimioresistivo ocorre através da interação química e/ou física do analito e o material sensorial, propiciando uma transferência de carga entre a camada do material semicondutor e o analito, resultando uma mudança nos valores de condutividade ou resistência (Figura 3) (LANGE; ROZNYATOVSKAYA; MIRSKY, 2008).

**Figura 3.** Ilustração de um quimioresistor.



Fonte: Adaptado de (FRADEN, 2016)

Desta forma, uma gama de materiais pode ser empregada para o desenvolvimento de sensores. Assim, torna-se imprescindível a boa escolha do material para a fabricação destes dispositivos, acarretando a obtenção de propriedades intrínsecas, visando principalmente o aumento da seletividade e sensibilidade destes sensores.

De acordo com o uso do material para fabricação, podemos dividir os quimioresistores em duas classes principais: i) os sensores de alta temperatura (200 a 600 °C), como aqueles contendo óxido metálicos (TONEZZER et al., 2018; YAO et al., 2016) e nanotubos

de carbono (WORDOFA et al., 2016), e ii) os sensores aplicados para baixas temperaturas contendo polímeros condutores (GHOORCHIAN; ALIZADEH, 2018; SHINOHARA; SASSA; HAYASHI, 2016). Dentre os materiais supracitados, a utilização dos PC destaca-se por possuírem vantagens atrativas para o campo da eletroanalítica, como: baixo consumo de energia, alta sensibilidade, facilidade de preparo, boa condutividade, operação à temperatura ambiente e ampla aplicabilidade.

Em meio a classe dos PC, o poli(azo-Bismarck Y), em estudos anteriores realizados pelo grupo GPES, revelou-se um material altamente promissor no preparo de um quimioresistor (OLEAN-OLIVEIRA; TEIXEIRA, 2018; PACHECO; TEIXEIRA, 2018). No trabalho desenvolvido por Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016), o poli(azo-BBY) apresentou em sua caracterização via impedância eletroquímica uma relação direta da resistência de transferência de carga com a alteração da estrutura do polímero.

#### **2.4. Sulfito**

Os compostos utilizados como aditivos alimentares denominados de agentes sulfitantes, são compostos que possuem em sua composição o dióxido de enxofre gasoso ( $\text{SO}_2$ ), bissulfito ou metabissulfito de sódio, potássio e cálcio (DOS SANTOS BENEDETTI et al., 2015).

O sulfito é classificado como aditivo alimentar por sua característica redutora, atuando como antioxidante na conservação dos alimentos. O uso deste composto visa inibir a proliferação de bactérias, fungos e leveduras além de evitar o escurecimento dos alimentos nas etapas de processamento e estocagem por ação enzimática e não enzimática.

A utilização desse agente redutor baseia-se em sua capacidade de sequestrar o oxigênio e demais agentes oxidantes que possam entrar em contato com o alimento (FAZIO; WARNER, 1990). Desta forma, os agentes sulfitantes adicionados aos alimentos geram  $\text{SO}_2$  nas condições de uso desses produtos alimentícios. No caso das bebidas fermentadas, como nos vinhos e cervejas, essas substâncias são provenientes da produção endógena de leveduras durante o processo fermentativo (GUIDO, 2016; MACHADO; TOLEDO, 2007).

Os agentes utilizados como aditivos alimentares permitidos pela legislação brasileira estão descritos na Tabela 1 (MACHADO; TOLEDO, 2006).

**Tabela 1.** Fórmulas químicas e respectivos números de identificação internacional dos agentes sulfitantes.

| <b>Substância</b>                 | <b>Fórmula química</b>                        | <b>INS</b> |
|-----------------------------------|---|------------|
| <b>Dióxido de enxofre</b>         | SO <sub>2</sub>                               | 220        |
| <b>Metabissulfito de sódio</b>    | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 223        |
| <b>Metabissulfito de potássio</b> | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 224        |
| <b>Sulfito de cálcio</b>          | CaSO <sub>3</sub> .2 H <sub>2</sub> O         | 226        |
| <b>Sulfito de sódio</b>           | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (anidro)      | 221        |
| <b>Sulfito de potássio</b>        | K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                | 225        |
| <b>Bissulfito de cálcio</b>       | Ca (HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>           | 227        |
| <b>Bissulfito de sódio</b>        | NaHSO <sub>3</sub>                            | 222        |
| <b>Bissulfito de potássio</b>     | KHSO <sub>3</sub>                             | 228        |

INS: *International Numbering System* (Sistema Internacional de Numeração)

Fonte: Adaptado de (MACHADO; TOLEDO, 2006).

Os agentes sulfitantes podem ser encontrados de duas maneiras nos alimentos, a forma ligada, onde o sulfito pode se ligar com moléculas presentes na matriz, como aldeídos, cetonas, açúcares, taninos e proteínas, originando diferentes formas combinadas de sulfitos (DOS SANTOS BENEDETTI et al., 2015; MACHADO; TOLEDO, 2006); e a forma livre, que compreende o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) que não se liga a outros compostos do alimento.

Quando se observa a forma livre do agente sulfitante, acontece a formação de uma mistura, contendo: SO<sub>2</sub>, íons bissulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e íons sulfito (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) em equilíbrio químico dinâmico, sendo convertidos rapidamente em dióxido de enxofre em meio ácido. A faixa de pH com valores acima de 7 tem-se predominantemente a espécie SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, já para a faixa que compreende entre 3 e 7 tem-se a espécie íon bissulfito (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) em maior quantidade, e na faixa de pH abaixo de 2 a espécie predominante é o SO<sub>2</sub> (FAZIO; WARNER, 1990).

Os principais alimentos nos quais são encontrados maiores níveis de conservante a base de sulfito são os sucos de frutas, vinhos, frutas secas e geleias (MACHADO et al., 2008; MACHADO; TOLEDO, 2006). Em diversos países, assim como no Brasil, seguem as recomendações do JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives), para utilização segura dos aditivos em alimentos (BRASIL, 1997).

Um estudo publicado em 2011, por Mota e colaboradores, foi relatado dois surtos de intoxicação exógena por exposição à rapadura, ocorridos em três municípios do estado do Rio Grande do Norte, entre janeiro e fevereiro de 2008: um por circunstância acidental e o outro ocupacional, cujo alimento implicado foi a rapadura contaminada com metamidofós – agrotóxico de uso agrícola – e sulfito (SO<sub>2</sub>) (MOTA et al., 2011).

O monitoramento do uso desse tipo de aditivo é importante para evitar que o consumo não ultrapasse a Ingestão Diária Aceitável (IDA – 0,7 mg/kg massa corpórea dia), evitando-se malefícios a saúde (MATOS FAVERO; DA SILVA GOMES RIBEIRO; DANTAS DE AQUINO, 2011). No Brasil, o órgão responsável pela regulamentação de aditivos alimentares é o Ministério da Saúde (MS), por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

### **3. Objetivos**

Estudar a formação e caracterização eletroquímica do filme polimérico de Bismarck Brown Y sobre o eletrodo interdigitado de ouro para potencial aplicação na determinação de sulfito.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Reagentes

#### 4.1.1. Reagentes Utilizados Durante os Estudos de Formação do Filme de Poli(azo-BBY) e Caracterização do Sensor

Os reagentes utilizados nos experimentos, assim como suas fórmulas moleculares, procedência e pureza analítica encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Especificações dos reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

| Reagentes   | Fórmula/Sigla                      | Procedência   | Pureza (%) |
|---|------------------------------------|---------------|------------|
| 4,4'-[1,3-Fenilenobis(azo)] - bis[1,3- fenildiamina] (Bismarck Brown Y) | BBY                                | Sigma-Aldrich | 99%        |
| Ácido Clorídrico  | HCl                                | Sigma-Aldrich | ACS        |
| Cloreto de Potássio   | KCl                                | Synth         | 99%        |
| Nafion <sup>®</sup>   | -                                  | Sigma-Aldrich | -          |
| Grafite   | -                                  | Sigma-Aldrich | -          |
| Etanol  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | Sigma-Aldrich | 99,5%      |
| Sulfito de Sódio  | Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>    | Sigma-Aldrich | 99%        |

Fonte: Autoria própria.

### 4.2. Soluções

#### 4.2.1. Solução Utilizada Para Eletropolimerização do Filme de Poli(Azo-BBY)

A solução para a formação do filme nanocompósito foi preparada de acordo com Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016). Pesou-se 0,1050 g do monômero poli(azo-BBY), transferiu-se o conteúdo para o balão contendo 2,1 mL de HCl e completou o volume do balão com água deionizada. Após, a solução foi levada a banho de ultrassom por 10 min.

#### 4.2.2. Solução de Cloreto de Sódio (KCl)

Os estudos eletroquímicos foram conduzidos em solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> de KCl, com valor de pH da solução ajustado para 2 com adição de HCl concentrado, seu valor foi monitorado com o auxílio de um pHmetro (781 pH/íon Meter – Metrohm). Esta solução apresenta o valor ideal de pH para verificação dos processos redox envolvendo o filme

polimérico de BBY de acordo com Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016). A solução foi saturada com gás  $N_2$  por tempo mínimo de 15 min para retirada do oxigênio dissolvido devido o filme polimérico de Bismarck Brown Y apresentar resposta seletiva para o gás  $O_2$ .

#### **4.2.3. Solução de Sulfito de Sódio ( $Na_2SO_3$ )**

Para a construção das curvas analítica da oxidação de sulfito, foi utilizado o procedimento da adição padrão de alíquotas de sulfito de sódio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Os preparos das soluções utilizadas nas medidas para determinação de sulfito foram realizados no dia das análises, a partir da dissolução de  $0,252 \text{ g}$  de sulfito de sódio em  $20 \text{ mL}$  de solução de  $KCl$   $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo o  $KCl$  utilizado como eletrólito suporte, desareada com gás  $N_2$ . Após, a solução foi devidamente tampada e mantida sob atmosfera de  $N_2$  durante o uso.

### **4.3. Caracterização Morfológica**

#### **4.3.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens do eletrodo interdigitado de ouro recoberto com a membrana de Nafion<sup>®</sup>-grafite e o poli(azo-BBY) foram obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

### **4.4. Medidas Eletroquímicas**

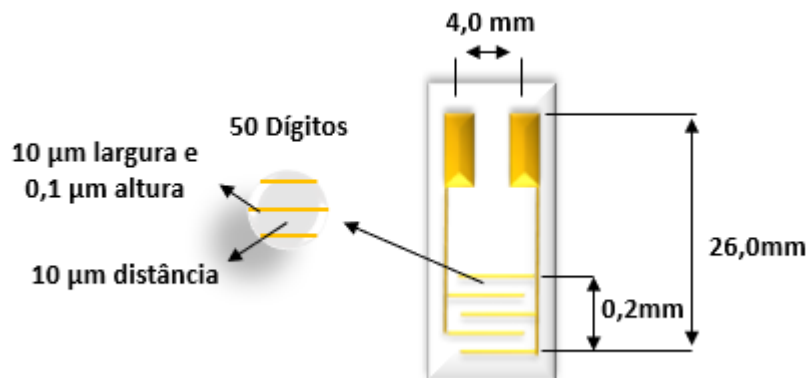
As medidas voltamétricas foram realizadas empregando um potenciostato/galvanostato  $\mu$ -Autolab tipo III (Metrohm/Pensalab) conectado a um microcomputador, gerenciado pelo software NOVA 2.1, em uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) para formação do filme polimérico e eletrodo de  $Ag/AgCl$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  para caracterização do filme em solução aquosa, como eletrodo de trabalho foi utilizado o interdigitado de ouro (área geométrica  $\approx 0,08 \text{ cm}^2$ ). Para as medidas utilizando EIE, foi utilizado um potenciostato/galvanostato/analizador de Impedância, modelo PalmSens3 conectado à uma célula eletroquímica, contendo eletrodo de referência de

Ag/AgCl 3 mol L<sup>-1</sup>, e como eletrodo auxiliar foi utilizado um dos conectores do IDE e o outro conector foi utilizado como eletrodo de trabalho, gerenciados pelo software PSTrace.

#### 4.4.1. Preparação do Eletrodo Interdigitado

A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático sobre a dimensão e a estrutura do IDE produzido sob um substrato de vidro revestido com plástico isolante com linhas condutoras de ouro, contendo 50 dígitos, cada um com 10 µm de largura e 0,1 µm de altura e 10 µm de distância um do outro. Antes da utilização do substrato condutor, foi necessário que os eletrodos passassem por um processo de limpeza, que consiste na imersão em álcool isopropílico a uma temperatura próxima de 50°C, ou em acetona, logo após, o eletrodo foi lavado com água deionizada em abundância.

**Figura 4.** Diagrama esquemático das dimensões do eletrodo interdigitado.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.4.2. Recobrimento do Eletrodo Interdigitado

Preparou-se uma dispersão contendo 0,40 mL de Nafion<sup>®</sup>, 0,10 mg de grafite em pó, e 1,6 mL de etanol absoluto, que foi submetida à agitação em ultrasonicador por 15 min (NGUYEN et al., 2013). A seguir, um total 10 µL dessa solução foi depositada por *drop coating* sobre os dígitos do eletrodo de trabalho previamente limpo para formação de uma membrana protetora e condutora na superfície dos dígitos do eletrodo, sendo primeiramente depositado uma alíquota de 5 µL sobre o eletrodo, e posteriormente seco em dessecador, e em seguida depositado mais 5 µL sobre o eletrodo. O eletrodo foi mantido em dessecador por aproximadamente 12 h até a completa evaporação do solvente. Finalmente, o eletrodo modificado foi lavado com água deionizada, seco a temperatura ambiente e submetido a

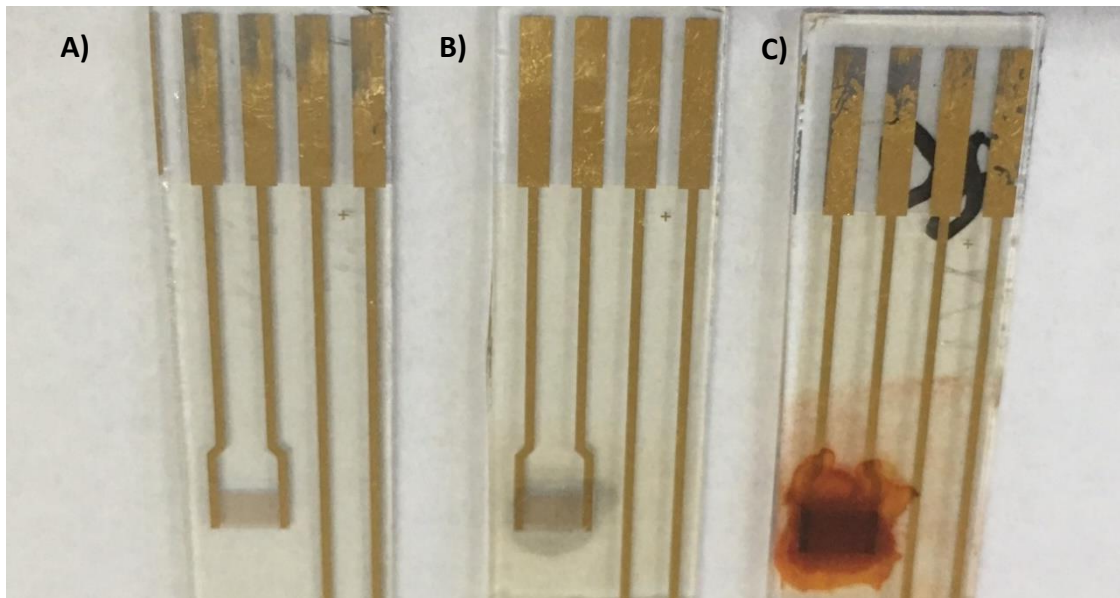
medidas eletroquímicas. Para medidas comparativas, também foi realizado o recobrimento do IDE apenas com 10  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo Nafion<sup>®</sup>.

#### 4.5. Voltametria Cíclica

##### 4.5.1. Eletropolimerização

A eletropolimerização do poli(azo-BBY) foi realizada utilizando o procedimento estudado por Teixeira e colaboradores (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016). A formação do filme foi realizada através da técnica de eletrodeposição utilizando uma janela de potencial de -0,30 a +1,0 V (vs. ECS) em solução contendo o monômero BBY e HCl sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Após a construção dos filmes, os eletrodos foram lavados em abundância com água deionizada a fim de retirar possíveis monômeros adsorvidos sobre o filme (Figura 5). Posteriormente foram estocados em recipiente plástico com a face condutora do eletrodo voltada para cima.

**Figura 5.** Eletrodo EID de ouro A) limpo, B) com deposição de 10 $\mu\text{L}$  da membrana de Nafion<sup>®</sup>-grafite e C) após eletrodeposição do poli(azo-BBY).



Fonte: Autoria própria.

##### 4.5.2. Avaliação do Desempenho Eletroquímico do Filme de Poli(azo-BBY)

As caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica foram conduzidas em solução de KCl 0,50 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 2), em uma janela de potencial de -0,30 a +0,80 V (vs. Ag/AgCl), utilizando velocidade de varredura de 25  $\text{mV s}^{-1}$  e 3 ciclos de potenciais. Apenas o terceiro ciclo foi utilizado para o estudo do desempenho eletroquímico, após confirmação da sua estabilização em comparação ao segundo ciclo de potencial.

## **4.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

### **4.6.1. Caracterizações Eletroquímicas em Soluções de KCl**

Para as medidas de EIE utilizando varredura de frequência, a célula eletroquímica foi introduzida em uma gaiola de Faraday devidamente aterrada. Após, foi aplicado um sinal de perturbação senoidal de 10 mV de amplitude, e utilizou-se potenciais aplicados de -0,20 V a +0,60 V (vs. Ag/AgCl) em uma janela de frequência de 50 kHz a 0,10 Hz. Os ajustes matemáticos dos modelos de circuito equivalentes utilizados para análise dos espectros foram obtidos através do software ZPlot 2.4. e EIS Spectrum Analyser. Os potenciais aplicados foram definidos através do voltamograma cíclico para avaliar o polímero em sua forma reduzida e oxidada.

### **4.6.2. Construção da Curva Analítica Utilizando Cronoimpedância**

As medidas utilizando cronoimpedância foram realizadas em gaiola de Faraday devidamente aterrada aplicando frequência fixa de 0,10 Hz, sinal de perturbação senoidal de 10 mV e potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) e, solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. As adições de padrão foram então realizadas com o auxílio de micropipeta Digipet<sup>®</sup>. O tempo utilizado para as adições foi em função da estabilização do sinal de impedância durante a medida. As medidas foram conduzidas sob agitação mecânica.

## **5. Resultados e Discussão**

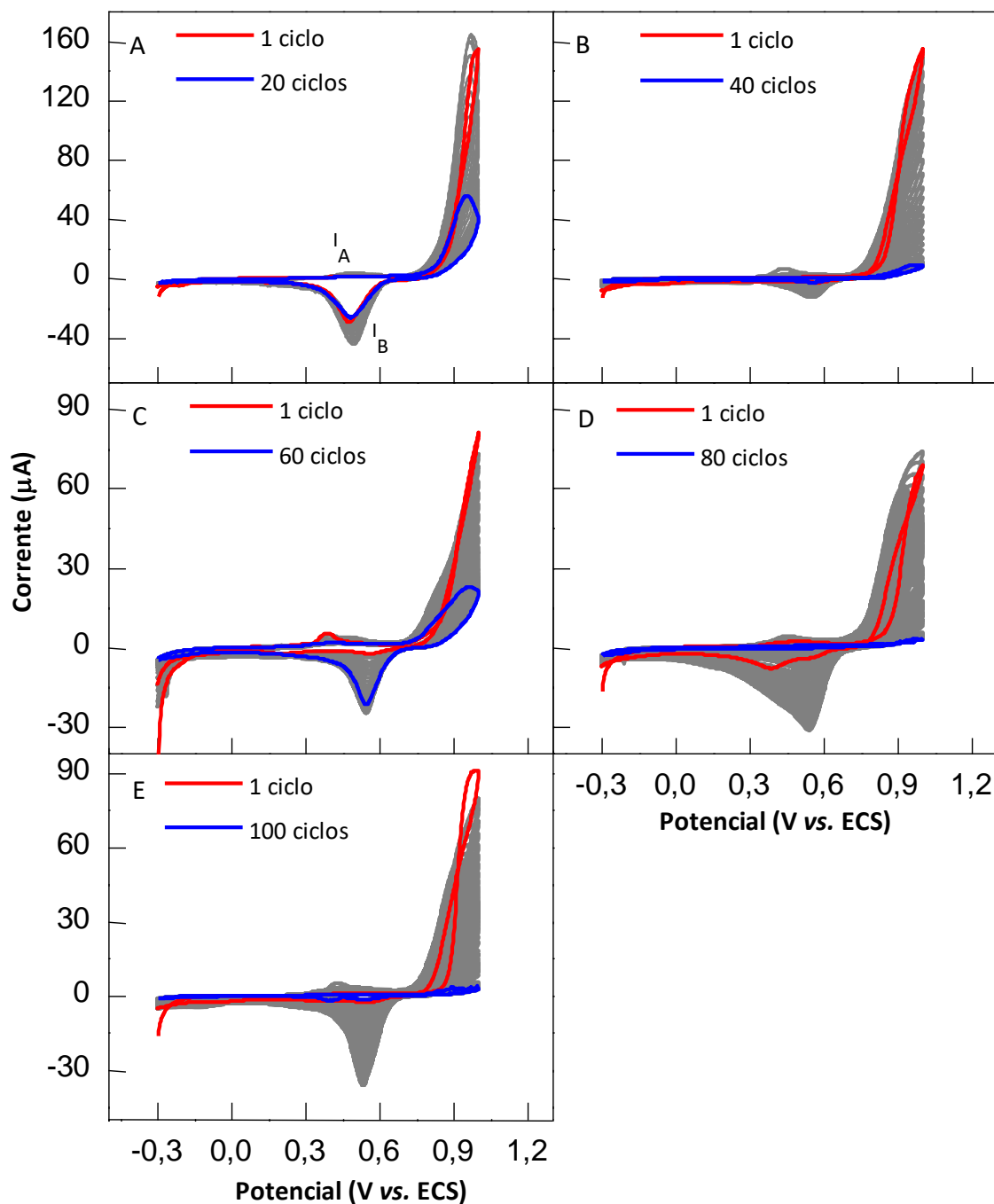
### **5.1. Otimização do Filme de Poli(azo-BBY) Sobre a Membrana de Nafion<sup>®</sup> com Grafite**

#### **5.1.1. Estudo do Número de Ciclos na Etapa de Eletropolimerização do Filme de Poli(azo-BBY)**

Para a realização das medidas foram utilizados EID de ouro. A utilização do EID é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa condutividade.

A influência do número de ciclos de potenciais aplicados é um fator de grande importância para a formação do filme polimérico, pois fornecem informações a respeito da organização do filme e quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo modificado (CYSEWSKA; KARCZEWSKI; JASIŃSKI, 2015; RUSH; JAMES; GIANNESCHI, 2015). O processo de eletropolimerização foi realizado a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ , em um intervalo de potencial de -0,30 V a 1,0 V vs. ECS, aplicando intervalo de 20 a 100 ciclos de potencial. Os voltamogramas correspondentes a esses processos estão apresentados na Figura 6.

**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos para os filmes formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais para a etapa de eletropolimerização de  $10 \text{ mol L}^{-1}$  do monômero dissolvidos em solução aquosa contendo  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, sobre eletrodo EID de ouro contendo a membrana de Nafion<sup>®</sup> 1% e grafite  $0,50 \text{ m}^2/\text{v}$ , em um intervalo de potencial de  $-0,30 \text{ V}$  a  $1,0 \text{ V vs. ECS}$ , com  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$  e atmosfera de  $\text{N}_2$ .

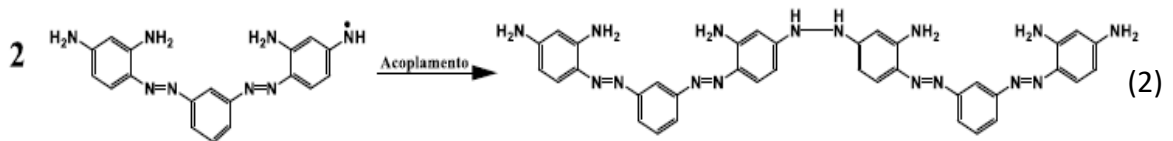


Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos de eletropolimerização foram similares em todos os filmes quanto ao comportamento eletroquímico durante as seguidas varreduras de potenciais aplicados.

O mecanismo de eletropolimerização do filme polimérico de BBY, é dado através da aplicação de um potencial positivo elevado (+1,0 V), oxidando o grupo amina terminal do azopolímero, formando um cátion radical, ou em meio ácido um dicátion; e posteriormente ocorre a ligação covalente entre os átomos de nitrogênios dos cátions radicais gerados anteriormente (acoplamento head-to-head) (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

As Equações 1 e 2 ilustram os processos envolvidos na etapa de eletropolimerização do filme. Inicialmente ocorre a oxidação da amina terminal do azopolímero (Eq. 1), gerando o cátion radical, este se liga covalentemente a outro cátion radical (R-HN-NH-R) formando um hidrazobenzeno (Eq. 2), podendo este ser oxidado para formar uma nova espécie de azobenzeno.

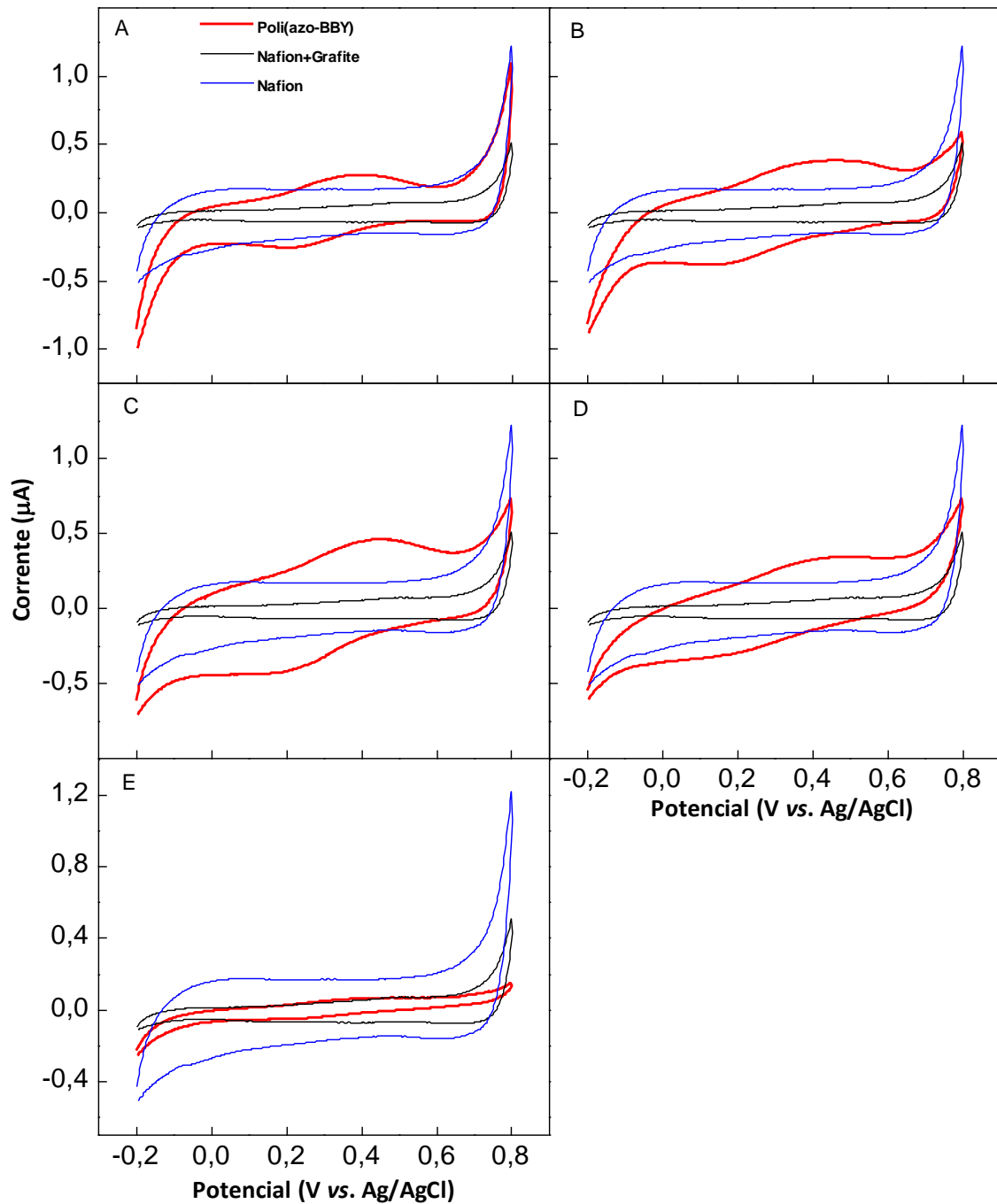


É necessário um potencial anódico acima de + 1,0 V para a formação do cátion radical, o que dá início ao processo de polimerização. Os filmes de poli(azo-BBY) formados com os diferentes ciclos de potenciais (Figura 6), apresentaram um pico de potencial na varredura anódica ( $I_A$ ) em aproximadamente 0,40 V vs. ECS, associado a oxidação do grupo azo do polímero, e um pico de potencial na varredura catódica ( $I_B$ ) em aproximadamente 0,50 V vs. ECS, associado a redução dos sítios azo do poli(azo-BBY) (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

Nota-se uma diminuição na magnitude de corrente dos picos de oxirredução dos grupos azo com o aumento do número de ciclos de potenciais aplicados, esse fenômeno pode ser atribuído a saturação da superfície do eletrodo com o filme de poli(azo-BBY). A corrente gerada próxima ao potencial anódico, associada a formação dos cátions radicais, também diminui, corroborando com a saturação superficial do eletrodo.

Após a eletropolimerização, os EID recobertos com o filme de poli(azo-BBY), foram estudados em solução de KCl (pH $\approx$ 2) por voltametria cíclica (Figura 7), para verificar o comportamento eletroquímico do material polimérico depositado.

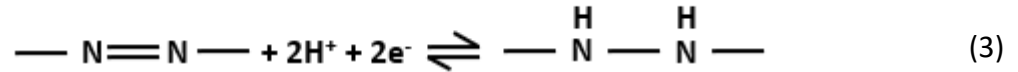
**Figura 7.** Voltamogramas cíclicos dos filmes de poli(azo-BBY) em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2) formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais, em um intervalo de potencial aplicado de -0,20 V a 0,80 V vs. Ag/AgCl, com  $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$  e atmosfera de N<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

Os filmes formados com diferentes ciclos de potencial (Figura 7), apresentaram par redox característico do filme polimérico do poli(azo-BBY) ( $E_{pa} \approx 0,40$  e  $E_{pc} \approx 0,20$  V vs. Ag/AgCl), que são atribuídos a oxidação e redução dos sítios ativos azo no polímero (OLEAN-OLIVEIRA; TEIXEIRA, 2018; TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016), ilustrado na Equação 3. Os pares redox do

grupo azo dos eletrodos recobertos com o filme de poli(azo-BBY) não são observados nos eletrodos recobertos apenas com Nafion<sup>®</sup>-grafite, ou apenas com Nafion<sup>®</sup>.



Pelos voltamogramas cíclicos foi observado um deslocamento nos valores de potencial de pico do filme de 20 ciclos para 40 ciclos, e um incremento dos valores de corrente ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) até o 60º ciclo (Tabela 3).

**Tabela 3.** Dados eletroquímicos obtidos a partir do estudo voltamétrico para os diferentes filmes sintetizados com diferentes ciclos de potenciais na etapa de eletropolimerização.

| Ciclos de Potenciais | $I_{pa}$      | $I_{pc}$ | $E_{pa}$       | $E_{pc}$ | $\Delta E_p$ |
|----------------------|---------------|----------|----------------|----------|--------------|
|                      | $\mu\text{A}$ |          | mV vs. Ag/AgCl |          |              |
| 20                   | 0,28          | -0,26    | 39             | 23       | 16           |
| 40                   | 0,37          | -0,38    | 44             | 20       | 24           |
| 60                   | 0,46          | -0,44    | 44             | 20       | 24           |
| 80                   | 0,34          | -0,32    | 44             | 20       | 24           |
| 100                  | 0,064         | -0,051   | 40             | 23       | 17           |

Fonte: Autoria própria.

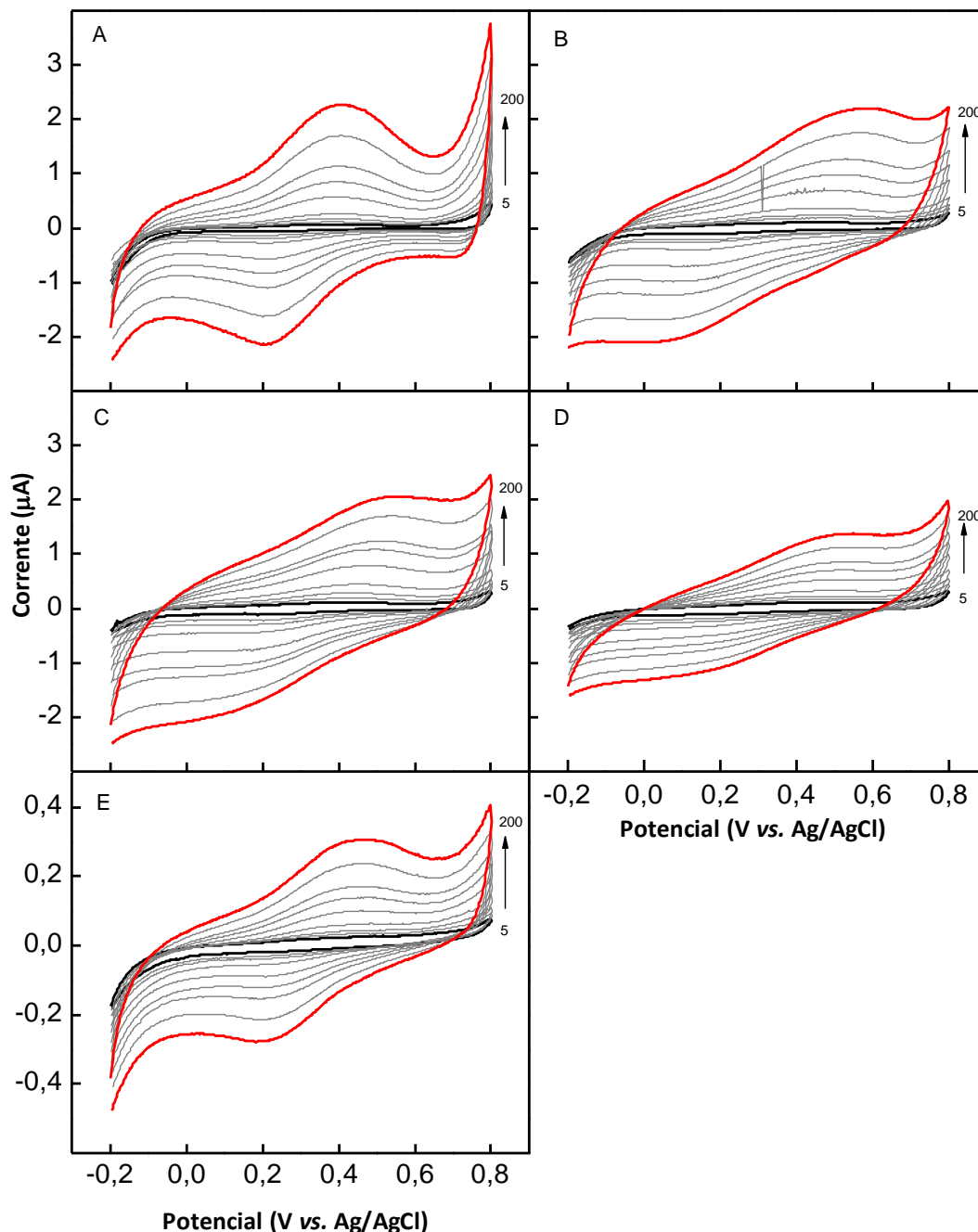
Ao analisar a resposta eletroquímica dos filmes preparados com diferentes números de ciclos na Tabela 3, foi possível observar maiores valores de variação de potencial de pico ( $\Delta E_p$ ) para os eletrodos com 40, 60 e 80 ciclos de potencial, revelando a necessidade de maiores quantidades de energias para obtenção dos processos de oxidação e redução dos sítios ativos azo, em relação aos filmes formados com 20 e 100 ciclos de potencial, esses indicando ser um sistema reversível (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, 2004).

### 5.1.2. Variação da Velocidade de Varredura na Caracterização Eletroquímica do Filme de Poli(azo-BBY)

O efeito do comportamento eletroquímico dos eletrodos formados com diferentes ciclos de potenciais aplicados de poli(azo-BBY) frente a diferentes velocidades de varreduras, foram estudados por voltametria cíclica em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2) em atmosfera

de  $N_2$ , aplicando-se velocidades de varredura de 5 a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , os mesmos estão apresentados na Figura 8.

**Figura 8.** Voltamogramas cíclicos dos filmes de poli(azo-BBY) em solução de KCl  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} \approx 2$ ) formados com A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 ciclos de potenciais, em um intervalo de potencial aplicado de  $-0,20 \text{ V}$  a  $0,80 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , com  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  (linha preta) e  $200$  (linha vermelha)  $\text{mV s}^{-1}$  em atmosfera de  $N_2$ .



Fonte: Autoria própria.

Observa-se nos voltamogramas da Figura 8, um deslocamento de potenciais de picos anódicos e catódicos com o aumento da velocidade aplicada, indicando que o processo de transferência eletrônica é reversível em baixas velocidades, sendo esta mais apropriada. A fim

de determinar a influência da corrente capacitiva nos eletrodos formados com diferentes ciclos de potenciais, obteve-se os valores de capacitância pelo coeficiente angular da reta do gráfico de corrente capacitiva em função das velocidades de varreduras aplicadas, no potencial de 0,10 V, os valores estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores de capacitâncias dos eletrodos formados com diferentes ciclos de potenciais na etapa de eletropolimerização.

| Quantidade de ciclos de potenciais | Valor de capacitância ( $\mu\text{F}$ ) |
|------------------------------------|---|
| 20                                 | 3,49                                    |
| 40                                 | 4,15                                    |
| 60                                 | 4,57                                    |
| 80                                 | 2,21                                    |
| 100                                | 0,474                                   |

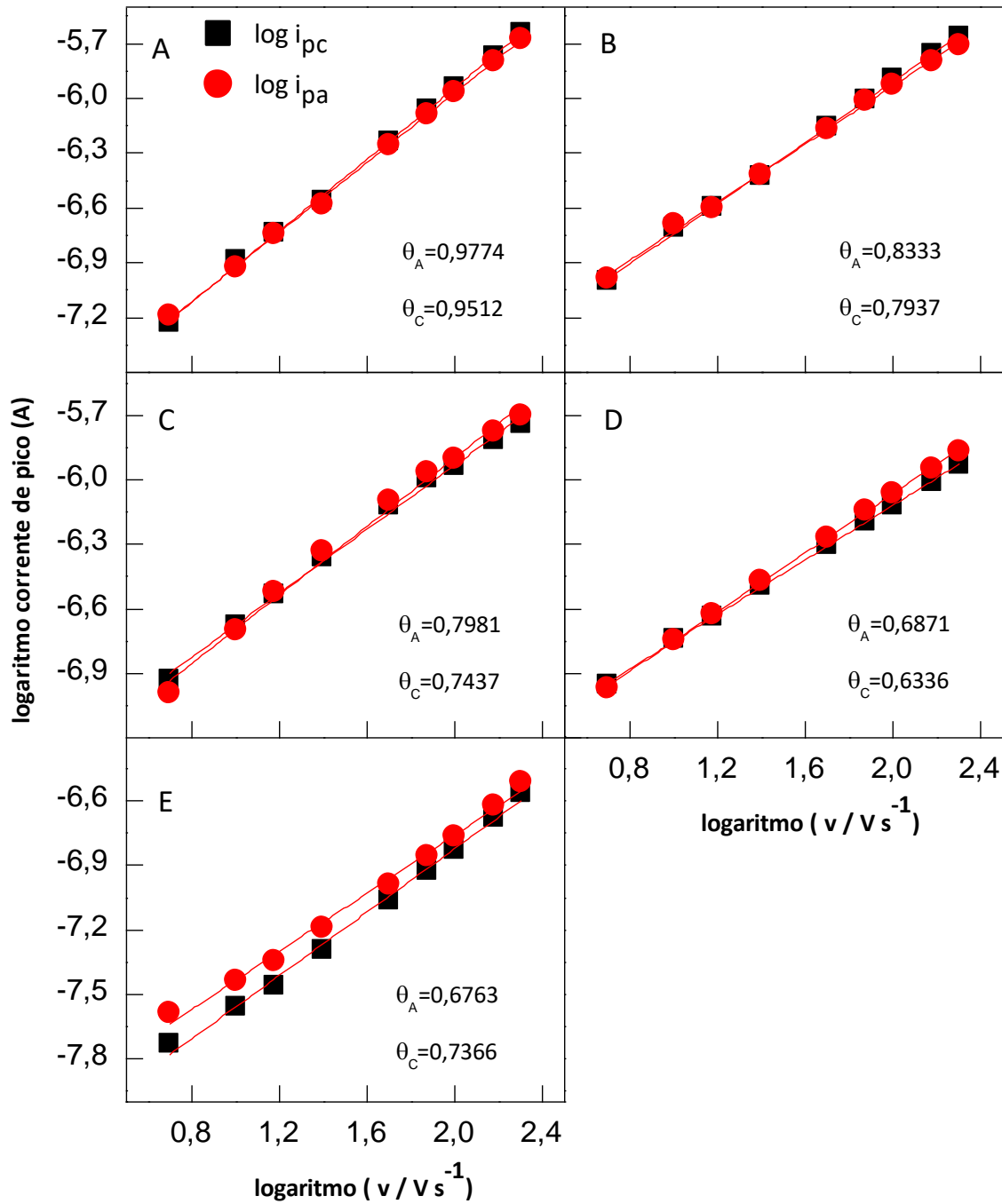
Fonte: Autoria própria.

Desta forma, nota-se que os menores valores de capacitância são encontrados para os eletrodos formados com 80 e 100 ciclos de potenciais, isso pode ser explicado pela diminuição da área exposta do Nafion<sup>®</sup> com o aumento de espécies eletropolimerizadas na superfície.

Os voltamogramas cíclicos também exibiram um incremento da corrente capacitiva com o aumento da velocidade aplicada, pois a mesma é diretamente proporcional com a velocidade (BRETT; BRETT, 1993).

Uma linearidade, com valores de coeficientes próximos a 0,999, foram observadas entre estas com o logaritmo da corrente em função do logaritmo das velocidades de varredura aplicadas, como apresentado na Figura 9.

**Figura 9.** Dependência dos logaritmos de correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ) com o logaritmo das velocidades de varreduras ( $5 \text{ mV s}^{-1} - 200 \text{ mV s}^{-1}$ ), nos eletrodos com diferentes ciclos de potenciais A) 20, B) 40, C) 60, D) 80 e E) 100 de formação do filme de poli(azo-BBY).



Fonte: Autoria própria.

A determinação do mecanismo de transferência de carga por superfície (processo adsorativo) correlaciona coeficiente angular tendendo a valores próximos a 1,0, com  $I_p$  vs.  $v$ , representado de acordo com a Equação 4, e coeficientes angulares tendendo a 0,50 apontam para controle de processo mediado por controle difusional de espécies, em gráfico de  $\log I_p$  vs.  $\log v$ , de acordo com a Equação 5 (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, 2004).

$$\theta = \frac{\partial \log(I_p)}{\partial \log(v)} = 1,0 \quad (4)$$

$$\theta = \frac{\partial \log(I_p)}{\partial \log(v)} = 0,50 \quad (5)$$

A corrente ( $I$ ) é dada em amperes, e a velocidade de varredura ( $v$ ) em  $V s^{-1}$ . Os dados obtidos pelos coeficientes angulares ( $\theta$ ) obtidos por regressão linear do gráfico de  $\log I$  em função  $\log v$  (Tabela 5), sugerindo que os processos do filme de poli(azo-BBY) em solução aquosa, em intervalos de velocidades de varreduras aplicados, apresentam na Figura 9A e 9B mecanismo controlados por transferência de carga por superfície, na Figura 9C e 9E mecanismo misto, onde o processo adsorptivo de transferência eletrônica sofre uma competição por processo controlado difusionalmente a partir da velocidade de varredura, e em 9D mecanismo mediado por controle difusional.

**Tabela 5.** Valores de coeficientes angulares anódico ( $\theta_A$ ) e catódico ( $\theta_C$ ) obtido por gráfico  $\log(I_p)$  em função de  $\log(v)$ , em solução aquosa de KCl 0,50 mol  $L^{-1}$ , com janela de potencial de -0,20 a 0,80V vs. Ag/AgCl.

| Ciclos de Potencial | 5 - 25 $mV s^{-1}$ | 50 - 200 $mV s^{-1}$ | 5 - 25 $mV s^{-1}$ | 50 - 200 $mV s^{-1}$ |
|---------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
|                     | $\theta_A$         |                      | $\theta_C$         |                      |
| 20                  | 0,9601             | 0,9817               | 0,8768             | 0,9657               |
| 40                  | 0,8152             | 0,8223               | 0,7916             | 0,8066               |
| 60                  | 0,9491             | 0,6480               | 0,8172             | 0,6274               |
| 80                  | 0,7092             | 0,6652               | 0,6578             | 0,6188               |
| 100                 | 0,5565             | 0,7885               | 0,6153             | 0,8287               |

Fonte: Autoria própria.

A caracterização eletroquímica em solução também foi realizada por cronoamperometria, aplicando um intervalo de potencial de -0,10 V e 0,70 V com um intervalo de tempo de 0,10 segundos, durante 400 segundos, a fim de se obter a corrente dos processos faradaicos do filme de poli(azo-BBY). Sabendo que a corrente é dada pela variação de carga por unidade de tempo (Equação 6) (VILLATE, [s.d.]):

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (6)$$

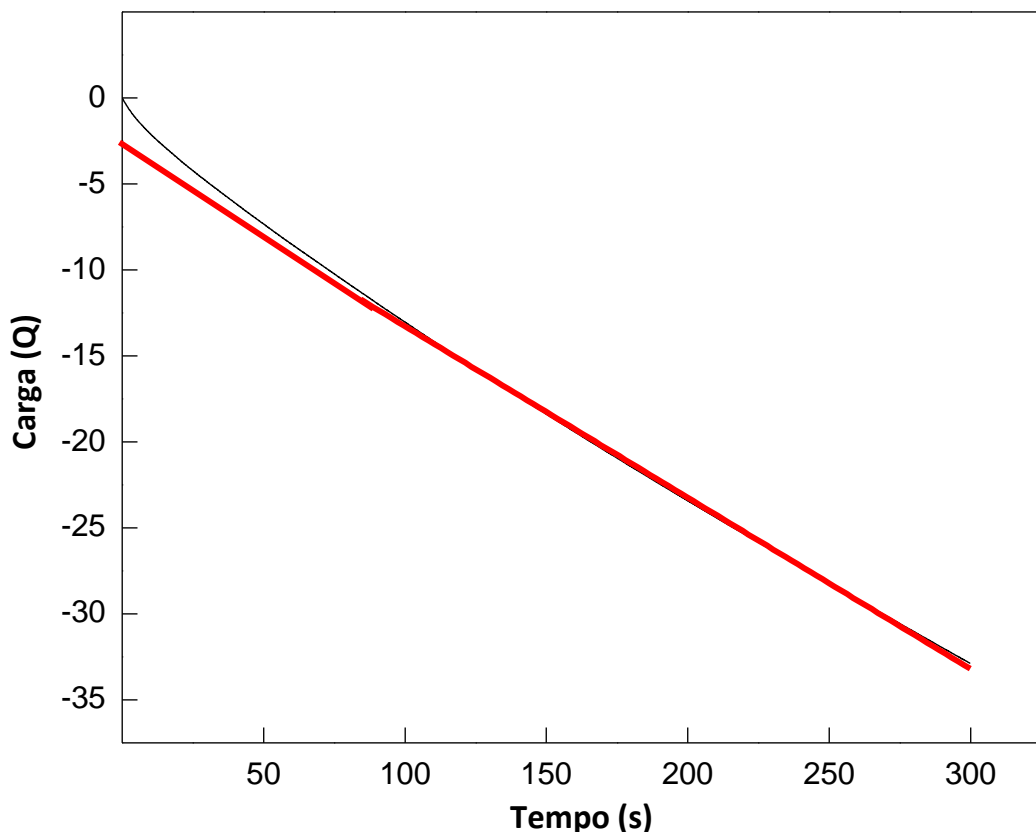
onde  $Q$  é a carga expressas em coulomb (C),  $i$  é corrente dada em ampéres (A), e  $t$  é o tempo em segundos (s). A carga pode ser obtida assim pelo inverso da derivada, a integral ( $\int$ ), dada na Equação 7.

$$dQ = i \cdot dt \rightarrow \int dQ = \int i \cdot dt \rightarrow Q = \int i \cdot dt \quad (7)$$

A partir da integral dos valores de corrente pelo tempo, foi possível a construção do gráfico de  $Q$  vs.  $t^{1/2}$  (Figura 10), permitindo melhor distinção das cargas devidos aos processos faradaicos. A Figura 10 mostra o gráfico obtido para o eletrodo com filme de poli(azo-BBY) formado com 20 ciclos de potencial, com potencial aplicado de -0,10 V. Para todos os outros eletrodos formados com diferentes ciclos de potencial foram construídos o mesmo gráfico.

Desta forma, traçando a tangente, obteve-se os valores de carga total, do sistema pelo intercepto da reta ( $y$ ) do gráfico de  $Q$  vs.  $t^{1/2}$ .

**Figura 10.** Dependência dos valores de carga em função do tempo, do eletrodo de poli(azo-BBY) formado com 20 ciclos de eletropolimerização, com potencial aplicado de -0,10 V.



Fonte: Autoria própria.

Para a determinação da concentração de espécies eletroativas ( $\Gamma$ ) do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo, a mesma foi calculada para minimizar a influência da corrente capacitiva nos processos envolvidos, utilizando as seguintes Equações (BARD, ALLEN J.; FAULKNER, 2004):

$$Q_{dc} = C_p \cdot E \quad (8)$$

$$Q_r + Q_{dc} = y \quad (9)$$

$$\Gamma = \frac{Q_r}{nFA} \quad (10)$$

onde  $Q_{dc}$  é a carga da dupla camada elétrica,  $Q_r$  a carga de espécies eletroativas,  $C_p$  é a capacitância,  $E$  o potencial,  $y$  é o valor de intersecção da reta da integral do potencial de -0,10 V da cronoamperometria,  $n$  o número de elétron da corrente do processo redox por unidade de monômero ( $n = 2$ ),  $F$  a constante de Faraday ( $96485,3 \text{ C mol/e}^-$ ) e  $A$  é a área do eletrodo ( $0,080 \text{ cm}^2$ ). Os valores obtidos dos coeficientes de espécies ativas para cada eletrodo com diferentes ciclos de potenciais aplicados estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores de coeficiente de espécie ativa ( $\Gamma$ ) calculados para os eletrodos com diferentes ciclos de potenciais aplicados na etapa eletropolimerização.

| Ciclos de Potenciais | $C_p$ ( $\mu\text{F}$ ) | $Q_{dc}$ ( $\mu\text{C}$ ) | $Q_r$ ( $\mu\text{C}$ ) | $\Gamma$ ( $\text{mol cm}^{-2}$ ) |
|----------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 20                   | 3,59                    | 0,349                      | 2,97                    | $1,92 \times 10^{-10}$            |
| 40                   | 4,15                    | 0,415                      | 4,40                    | $2,85 \times 10^{-10}$            |
| 60                   | 4,57                    | 0,457                      | 4,80                    | $3,11 \times 10^{-10}$            |
| 80                   | 2,21                    | 0,221                      | 9,14                    | $5,92 \times 10^{-10}$            |
| 100                  | 0,47                    | 0,0474                     | 4,44                    | $2,88 \times 10^{-10}$            |

Fonte: Autoria própria.

A maior concentração de espécie eletroativa foi observada para o filme polimérico obtido com 80 ciclos de potenciais. A explicação pode se dar pela saturação da superfície do eletrodo pelo poli(azo-BBY) na formação do filme com o aumento dos ciclos de potenciais (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

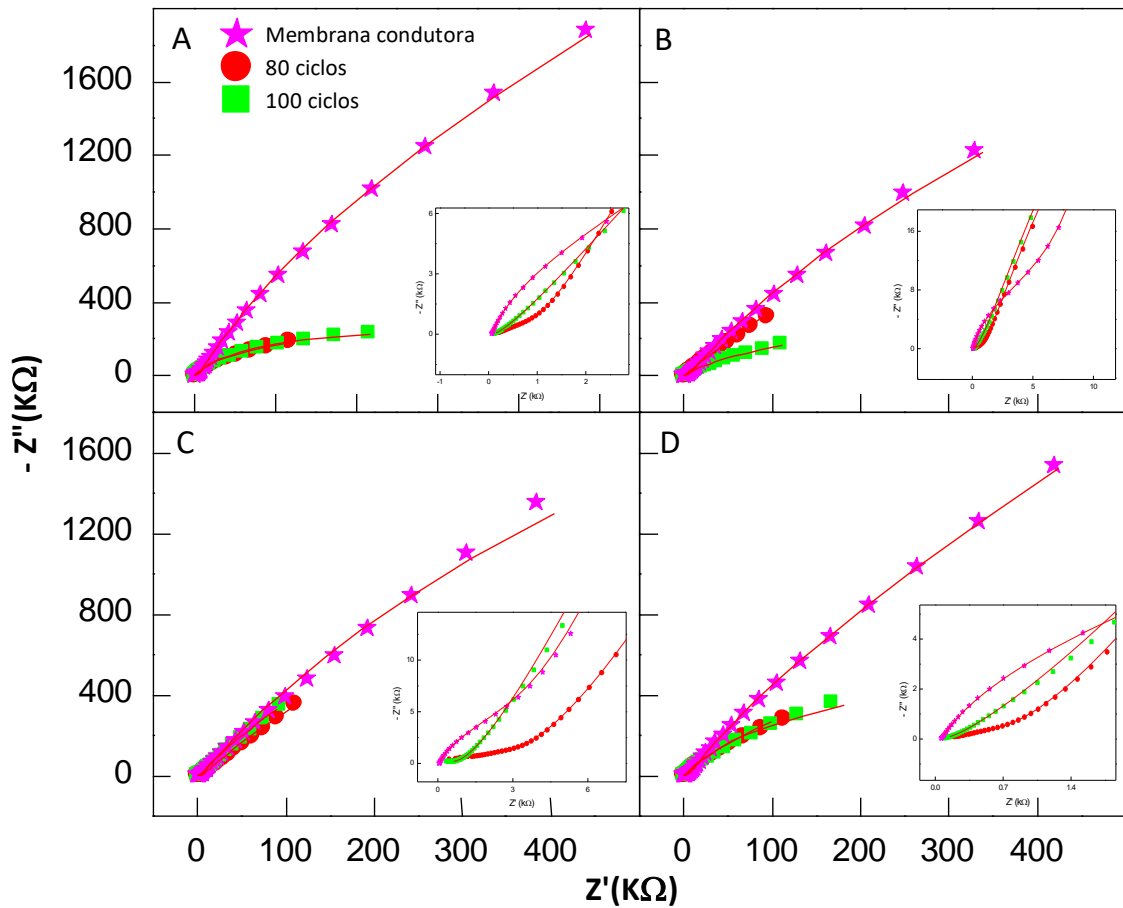
### **5.1.3. Caracterização do Filme de Poli(azo-BBY) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

A EIE fornece informações importantes sobre a transdução de sinal e processos que ocorrem na interface do eletrodo, refletindo a estrutura física e química, sendo aplicada para a investigação de propriedades intrínsecas de um material ou de um processo específico que afete a condutividade de um sistema eletroquímico. Neste contexto, o uso da EIE permite sua aplicação no controle e monitoramento de diferentes etapas necessárias para caracterização de sensores eletroquímicos (FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ; MCNEIL; RAWSON, 2005).

O EID recoberto apenas com a membrana condutora e, os eletrodos recobertos com 80 e 100 ciclos de potenciais com poli(azo-BBY) sobre o EID de ouro com a deposição da membrana condutora, foram investigados por EIE (Figura 11).

Foram escolhidos os eletrodos de 80 e 100 ciclos por apresentarem melhores parâmetros eletroquímicos nos estudos realizados. Para investigação utilizando EIE, foram aplicados potenciais que compreendem a faixa de resposta redox do azopolímero, durante a varredura de frequências em solução aquosa de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2).

**Figura 11.** Espectros de plano complexo de Nyquist para as diferentes modificações do eletrodo interdigitado de ouro com potencial aplicado de A) -0,20 V, B) +0,20 V C) +0,40 V e D) +0,60 V vs. Ag/AgCl em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2). Atmosfera de N<sub>2</sub>. Frequência aplicada de 50 kHz a 0,10 Hz.



Fonte: Autoria própria.

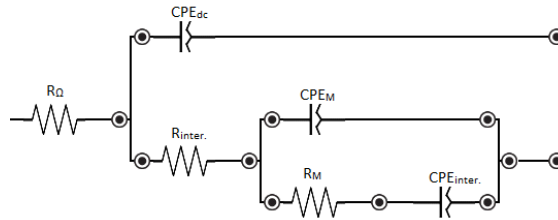
Os potenciais aplicados foram selecionados previamente através do perfil voltamétrico e tiveram como objetivo avaliar as resistências de transferência de carga do polímero, tanto na forma reduzida quanto para a forma oxidada dos sítios ativos azo.

Na Figura 11, é possível notar um semicírculo na região de alta frequência para a membrana condutora em todos os potenciais aplicados (-0,20 V a +0,60 V vs. Ag/AgCl), que está relacionado à impedância da membrana condutora, e uma linha vertical para a região de baixa frequência (comportamento capacitivo), associada à capacitância interfacial da membrana (SOBOLEVA et al., 2008).

Para os filmes formados com poli(azo-BBY) sobre a membrana condutora, é observado para o complexo de Nyquist, um comportamento de arco semelhante para ambos os filmes formados com diferentes ciclos de potenciais. Para melhor análise do espectro formado apenas pela membrana condutora, fez-se o uso do modelo de circuito equivalente

sob diferentes potenciais para descrever o seu comportamento, considerando as principais contribuições da membrana, solução e dos conectores da célula. Os circuitos apresentaram o mesmo modelo nos diferentes potenciais aplicados. Os valores obtidos através dos ajustes matemáticos em função do circuito equivalente da Figura 12 são apresentados na Tabela 7.

**Figura 12.** Modelo de circuito equivalente propostos para os espectros de Nyquist da membrana formada de Nafion® 1% com grafite 0,50 m/v.



Fonte: Autoria própria.

**Tabela 7.** Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist da membrana depositada de Nafion® 1% com grafite 0,50 m/v sobre o EID. Os erros apresentados para os ajustes matemáticos foram menores de 2%.

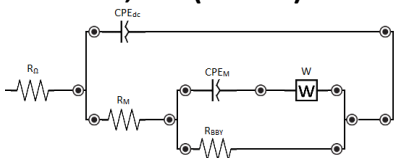
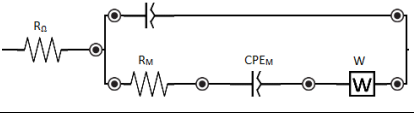
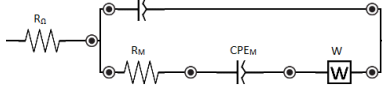
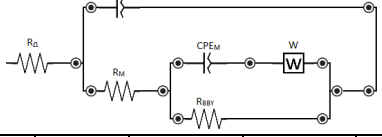
| $R_{\Omega}$     | $R_{inter.}$ | $R_M$ | $CPE_{dc}$               | $\alpha_{dc}$ | $CPE_M$                  | $\alpha_M$ | $CPE_{inter.}$           | $\alpha_{inter.}$ |
|------------------|--------------|-------|--------------------------|---------------|--------------------------|------------|--------------------------|-------------------|
| (k $\Omega$ )    |              |       | ( $\mu F s^{\alpha-1}$ ) |               | ( $\mu F s^{\alpha-1}$ ) |            | ( $\mu F s^{\alpha-1}$ ) |                   |
| -0,20V (vs. ECS) |              |       |                          |               |                          |            |                          |                   |
| 0,065            | 0,038        | 26,75 | 0,38                     | 0,92          | 0,88                     | 0,83       | 0,35                     | 0,93              |
| +0,20V (vs. ECS) |              |       |                          |               |                          |            |                          |                   |
| 0,061            | 0,031        | 20,97 | 0,075                    | 0,81          | 0,47                     | 0,90       | 0,48                     | 0,88              |
| +0,40V (vs. ECS) |              |       |                          |               |                          |            |                          |                   |
| 0,060            | 0,045        | 11,25 | 0,52                     | 0,89          | 0,84                     | 0,88       | 0,55                     | 0,87              |
| +0,60V (vs. ECS) |              |       |                          |               |                          |            |                          |                   |
| 0,039            | 0,061        | 23,77 | 0,012                    | 0,38          | 0,045                    | 0,90       | 0,040                    | 0,91              |

Fonte: Autoria própria.

O modelo de circuito equivalente (Figura 12) da membrana condutora, com volume de 10  $\mu L$  depositados sobre o EID, foram iguais nos diferentes potenciais aplicados, apresentando uma resistência de contato ( $R_{\Omega}$ ), em série com um paralelo composto por um elemento de fase constante associado a dupla camada elétrica ( $CPE_{dc}$ ) e uma resistência de interface EID/membrana condutora ( $R_{inter.}$ ), em série com um segundo elemento de fase constante gerado pela membrana condutora ( $CPE_M$ ), que estão em paralelo com uma terceira resistência da membrana ( $R_M$ ) e em série com um terceiro elemento de fase constante associado interface EID/membrana condutora ( $CPE_{inter.}$ ) (PAUL; MCCREERY; KARAN, 2014).

Foram propostos diferentes modelos de circuitos equivalentes sob os diferentes potenciais para descrever o comportamento dos filmes poliméricos de poli(azo-BBY) formados com 80 e 100 ciclos de potenciais, e os valores obtidos através dos ajustes matemáticos em função dos circuitos equivalentes estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) sob a superfície do EID. Os erros apresentados para os ajustes matemáticos foram menores de 2%.

| Ciclos de potenciais | $R_{\Omega}$   | $R_M$ | $R_{BBY}$ | $CPE_{dc}$               | $\alpha_{dc}$ | $CPE_M$                  | $\alpha_M$ | $W$                    |  |
|----------------------|--|-------|-----------|--------------------------|---------------|--------------------------|------------|------------------------|--|
|                      | (k $\Omega$ )  |       |           | ( $\mu F s^{\alpha-1}$ ) |               | ( $\mu F s^{\alpha-1}$ ) |            | (k $\Omega s^{-0.5}$ ) |  |
|                      | <b>-0,20V (vs. ECS)</b>  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
|                      |    |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
| <b>80</b>            | 0,21   | 0,82  | 554,2     | 2,14                     | 0,77          | 1,96                     | 1,0        | 18,20                  |  |
| <b>100</b>           | 0,088  | 0,053 | 479,5     | 0,10                     | 1,0           | 3,68                     | 0,92       | 10,93                  |  |
|                      | <b>+0,20V (vs. ECS)</b>  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
|                      |  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
| <b>80</b>            | 0,20   | 1,0   | -         | 2,70                     | 0,73          | 1,88                     | 1,0        | 20,23                  |  |
| <b>100</b>           | 0,087  | 0,15  | -         | 1,97                     | 0,76          | 4,80                     | 0,86       | 15,14                  |  |
|                      | <b>+0,40V (vs. ECS)</b>  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
|                      |  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
| <b>80</b>            | 0,65   | 2,9   | -         | 1,69                     | 0,61          | 2,77                     | 1,0        | 33,45                  |  |
| <b>100</b>           | 0,29   | 0,50  | -         | 1,55                     | 0,65          | 3,07                     | 0,98       | 19,15                  |  |
|                      | <b>+0,60V (vs. ECS)</b>  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
|                      |  |       |           |                          |               |                          |            |                        |  |
| <b>80</b>            | 0,26   | 0,41  | 429,9     | 0,22                     | 0,97          | 2,17                     | 1,0        | 18,04                  |  |
| <b>100</b>           | 0,087  | 0,043 | 381       | 0,22                     | 0,92          | 2,74                     | 0,92       | 17,11                  |  |

Fonte: Autoria própria.

Os potenciais aplicados apresentaram semelhança na constituição dos circuitos equivalentes com o circuito apresentado anteriormente, sendo constituídos de uma resistência do contato ( $R_{\Omega}$ ) em série com um paralelo de uma capacitância gerada pela dupla camada ( $CPE_{dc}$ ), e uma resistência da membrana ( $R_M$ ), que está em série com a capacitância da membrana ( $CPE_M$ ), com uma adição de um elemento de Warburg ( $W$ ) associado ao transporte de massa pelo filme de poli(azo-BBY). Os potenciais de -0,20 V e +0,60 V apresentaram uma resistência de transferência de carga no filme de poli(azo-BBY) ( $R_{BBY}$ ), em paralelo com o  $CPE_{BBY}$  e o  $W$ , referente aos processos de oxirredução do grupo azo do BBY.

De acordo com os circuitos equivalentes expostos acima, pode-se observar o surgimento de uma resistência de transferência de carga para potenciais acima dos potenciais de picos de oxidação e redução do polímero (-0,20 V e +0,60 V). Evidenciando assim que a resistência de transferência de carga do poli(azo-BBY) somente se faz presente quando o grupo azo do poli(azo-BBY) estão nas formas oxidadas ou reduzidas. Fato corroborado pela comparação da ausência desta resistência nos potenciais intermediários (+0,20 V e +0,40 V), quando a transferência ocorre pela membrana condutora, preferencialmente.

Verifica-se uma diminuição dos valores de  $R_{BBY}$  do filme de poli(azo-BBY) entre os potenciais que o BBY se encontra totalmente em sua forma oxidada (+0,60 V) e reduzida (-0,20 V), pois a forma oxidada do grupo azo apresenta menores valores de resistência de transferência de carga frente a forma reduzida, fato decorrente da facilidade na transferência eletrônica através das ligações  $\pi$ -conjugadas presentes na cadeia polimérica ( $N=N$ ). Em contrapartida, se observa um incremento de  $R_{BBY}$  devido a protonação dos grupos azos da  $\pi$ -conjugação na forma reduzida, dificultando o transporte eletrônico.

O transporte eletrônico no filme de poli(azo-BBY) é facilitado com o incremento dos ciclos de potenciais, representado pela diminuição dos valores de  $R_{BBY}$  entre os eletrodos de 80 e 100 ciclos de potencial, podendo esse fato ser explicado pela geometria da cadeia polimérica, havendo prevalência de maior estrutura *cis* para filmes mais espessos, o que possibilita melhor condutividade eletrônica na cadeia polimérica (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

Quando o expoente  $\alpha$  se aproxima de 1,0, o CPE se comporta de maneira semelhante a um capacitor, e quando se aproxima de 0 o CPE se comportará como um resistor. Para eletrodos de platina ou ouro, os valores de  $\alpha$  para o  $CPE_{dc}$  ficam em torno de 0,70 e de aproximadamente 1,0 (BRATOV et al., 2012).

A difusão dos íons (W) pelo filme de poli(azo-BBY) é facilitada com o incremento dos ciclos de potenciais, pois depende especialmente da porosidade do filme.

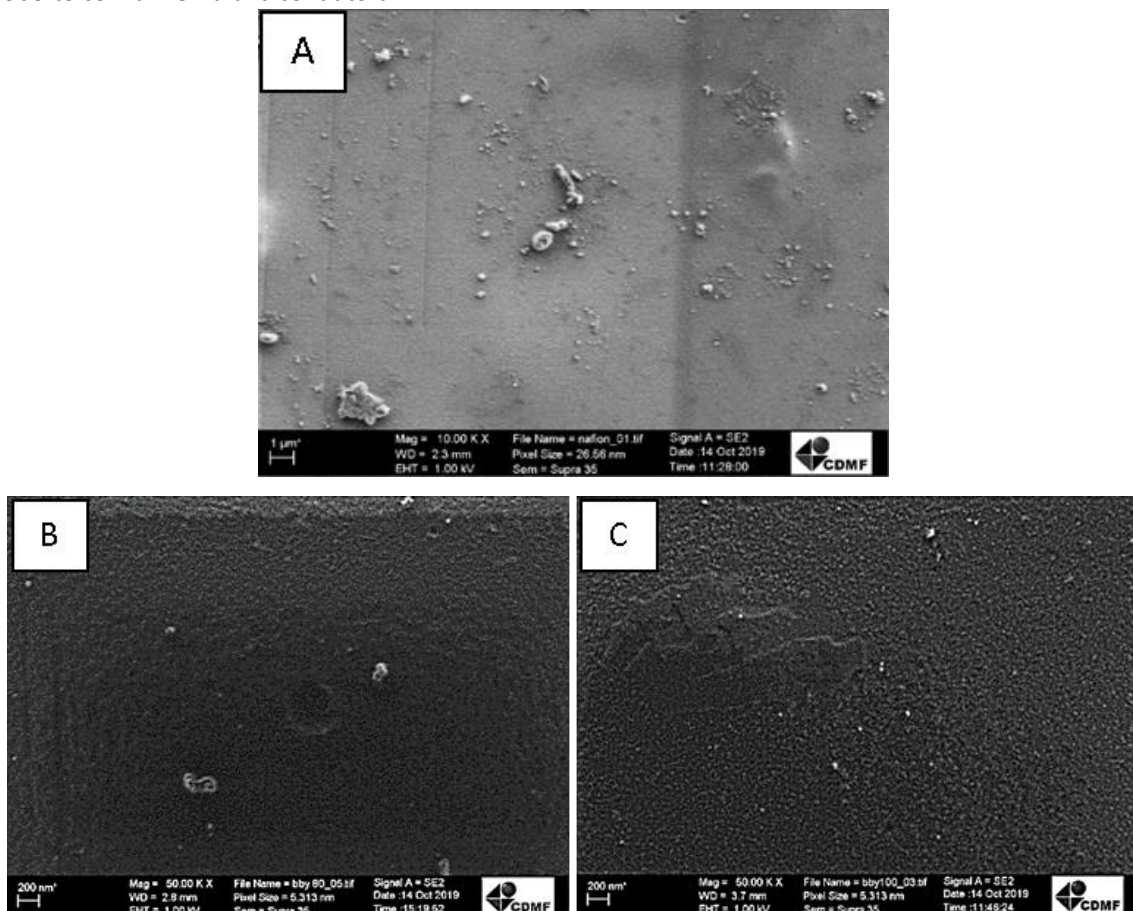
Deste modo, optou-se pelo filme de 100 ciclos, pois oferece respostas eletroquímicas satisfatórias tanto na análise por VC quanto por EIE.

## 5.2. Caracterização Morfológica

### 5.2.1. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 13), para caracterização morfológica dos filmes de poli(azo-BBY) eletropolimerizados na superfície do interdigitado de ouro recoberto com a A) membrana condutora de Nafion<sup>®</sup>-grafite, B) 80 ciclos de eletropolimerização e C) 100 ciclos de eletropolimerização.

**Figura 13.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da A) membrana condutora sobre EID, e dos filmes de poli(azo-BBY) com B) 80 ciclos de eletropolimerização e C) 100 ciclos de eletropolimerização sobre IDE recoberto com a membrana condutora.



Fonte: Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF).

De acordo com a imagem 13A, é notório a presença de aglomerados de grafite na membrana condutora depositada no interdigitado, fato associado à baixa solubilização do grafite em Nafion<sup>®</sup>, formando uma suspensão na mistura para a formação da membrana condutora.

Pelas imagens de MEV obtidas para os filmes formados com diferentes ciclos de eletropolimerização (13B e 13C), pode-se observar semelhanças na morfologia dos filmes, apresentando rugosidade e porosidade característicos dos filmes de poli(azo-BBY) (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

A formação do poli(azo-BBY) sobre o interdigitado utilizando a técnica de eletropolimerização mostra-se bastante útil na formação de filmes ultrafinos, apresentando grande uniformidade no recobrimento do eletrodo.

### **5.3. Aplicação do Sensor Quimioresistor para Sulfito**

#### **5.3.1. Estudo da Influência da Concentração de Sulfito no Sensor de Poli(azo-BBY)**

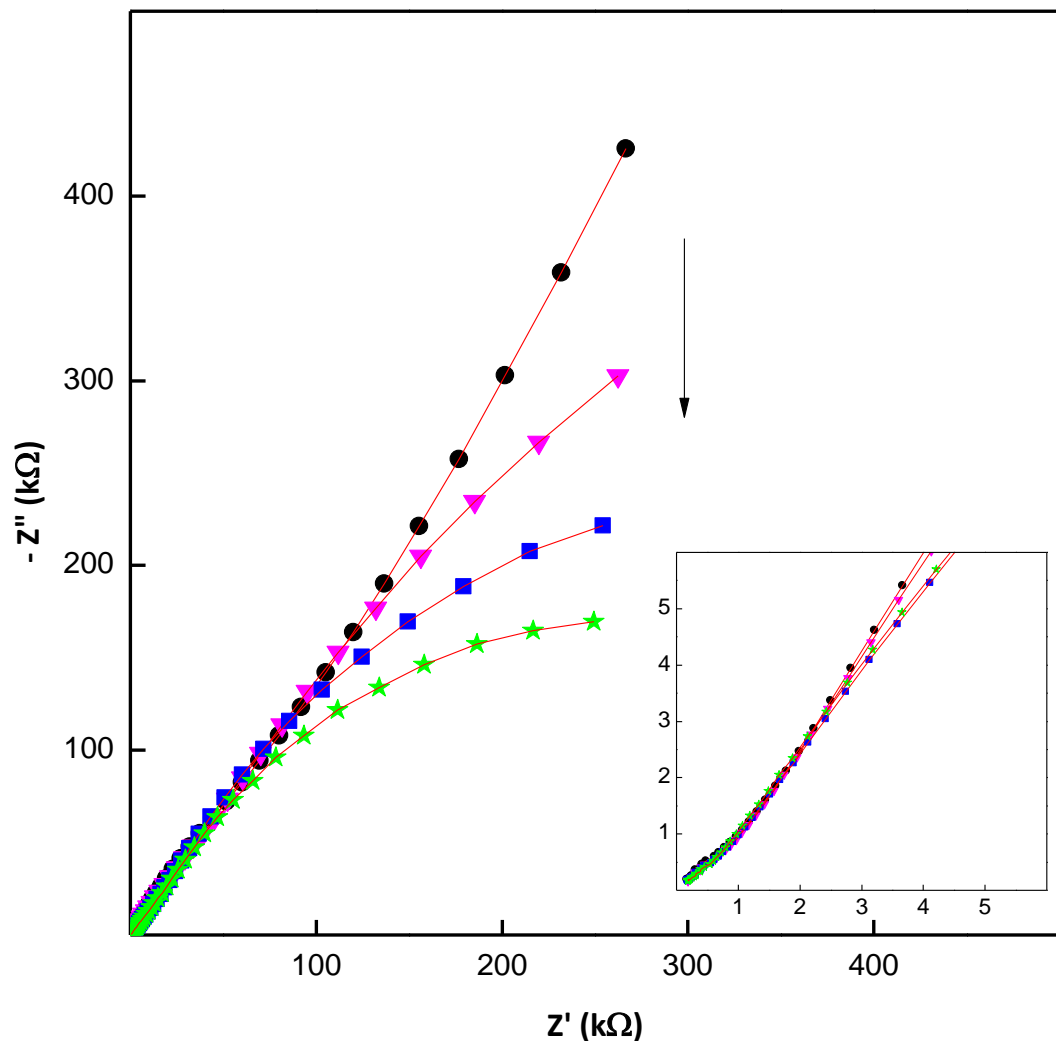
Estudos acerca da aplicação do quimioresistor para detecção de sulfito foi realizado apenas com o eletrodo formado com 100 ciclos de eletropolimerização do filme de poli(azo-BBY), devido às vantagens satisfatórias apresentadas nos parâmetros supracitados frente ao filme formado com 80 ciclos.

Para a aplicação do sensor, foi utilizado o potencial de +0,60 V vs. Ag/AgCl, no qual o filme de poli(azo-BBY) encontra-se majoritariamente na forma oxidada, e como demonstrado anteriormente, a transferência de carga pelo filme de poli(azo-BBY) ocorre quando as espécies do filme estão nas formas oxidadas ou reduzidas.

O efeito da concentração de sulfito foi realizado utilizando solução eletrolítica de 20 mL de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2), com sucessivas adições de uma solução padrão de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, variando a concentração de sulfito de 1,33 x 10<sup>-3</sup> a 8,55 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

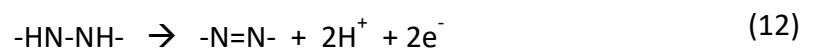
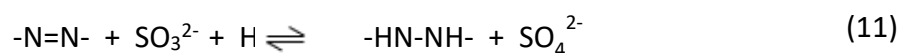
Observando os gráficos de Nyquist (Figura 14), pode-se verificar mudança no formato dos espectros de Nyquist, para as diferentes concentrações de sulfito adicionadas, não apresentando semicírculo na região de alta frequência para as diferentes concentrações, conforme insert da Figura 14.

**Figura 14.** Espectros do plano complexo de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) para diferentes concentrações de sulfito ( ● sem adição de sulfito, ▼  $1,33 \times 10^{-3}$ , ■  $4,17 \times 10^{-3}$ , ★  $8,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), com potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) em solução de KCl  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  (pH≈2).



Fonte: Autoria própria.

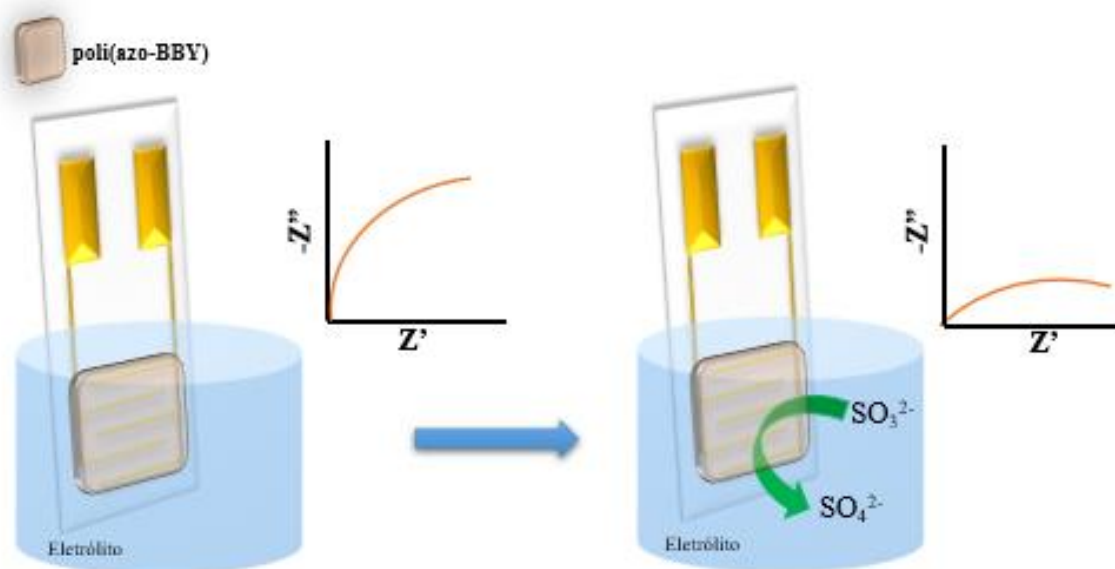
De acordo com a Figura 14, pode-se observar a alteração na forma do semicírculo do espectro com as adições sucessivas do analito, revelando uma diminuição na impedância diretamente proporcional à concentração de íons sulfito. O mecanismo de resposta do sensor é baseado em duas etapas, de acordo com as Equações (11) e (12).



A Equação 11, etapa química, refere-se à oxidação do sulfito e à redução do polímero. A Equação 12 está relacionada ao retorno do polímero à sua forma reduzida por uma etapa eletroquímica.

Para melhor elucidar o processo do mecanismo de reação, o mecanismo simplificado está ilustrado na Figura 15.

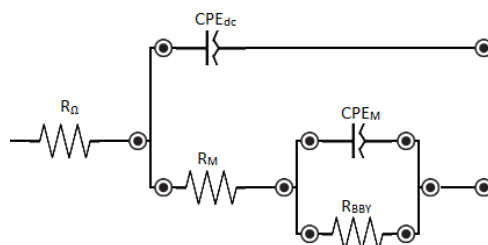
**Figura 15.** Diagrama esquemático da operação do quimiorresistor: Mecanismo de reação entre o sulfito e o filme poli(azo-BBY), resultando em uma diminuição na  $R_{BBY}$  representada pelo semicírculo.



Fonte: Autoria própria.

As diferentes concentrações de sulfito apresentaram um circuito equivalente semelhante (Figura 16), e a Tabela 9 apresenta os valores da influência da oxidação do sulfito na resistência de transferência de carga ( $R_{BBY}$ ) pelo filme de poli(azo-BBY) baseado no modelo de circuito equivalente.

**Figura 16.** Modelos de circuito equivalentes propostos para os espectros de Nyquist do filme de poli(azo-BBY) em KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2) sob diferentes concentrações de sulfito no meio.



Fonte: Autoria própria.

**Tabela 9.** Parâmetros obtidos através dos ajustes matemáticos dos espectros de Nyquist do poli(azo-BBY), em KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2) com diferentes concentrações de sulfito. Os erros apresentados para os ajustes foram menores de 2%.

| Concentração de Sulfito | R <sub>Ω</sub> | R <sub>M</sub> | R <sub>BBY</sub> | CPE <sub>dc</sub>      | α <sub>dc</sub> | CPE <sub>M</sub>       | α <sub>M</sub> |
|-------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------------|-----------------|------------------------|----------------|
|                         | (kΩ)           |                |                  | (μF s <sup>α-1</sup> ) |                 | (μF s <sup>α-1</sup> ) |                |
| 1,33 x 10 <sup>-3</sup> | 0,46           | 769,6          | 105,6            | 3,82                   | 0,89            | 4,20                   | 0,62           |
| 1,82 x 10 <sup>-3</sup> | 0,41           | 770,3          | 67,75            | 3,52                   | 0,87            | 5,27                   | 0,60           |
| 3,01 x 10 <sup>-3</sup> | 0,34           | 724,0          | 40,45            | 3,38                   | 0,84            | 6,87                   | 0,57           |
| 4,17 x 10 <sup>-3</sup> | 0,26           | 546,9          | 38,45            | 3,42                   | 0,83            | 7,34                   | 0,56           |
| 6,41 x 10 <sup>-3</sup> | 0,28           | 440,5          | 29,98            | 3,36                   | 0,82            | 6,67                   | 0,58           |
| 8,55 x 10 <sup>-3</sup> | 0,25           | 405,0          | 32,06            | 3,27                   | 0,82            | 6,55                   | 0,58           |

Fonte: Autoria própria.

O circuito equivalente para as diferentes concentrações de sulfito apresentaram resistência de contato (R<sub>Ω</sub>), em série com um paralelo composto de um elemento de fase constante gerado pela dupla camada elétrica (CPE<sub>dc</sub>) e a resistência atribuída à membrana condutora (R<sub>M</sub>), estes, em série com um elemento de fase constante da membrana condutora (CPE<sub>M</sub>) em paralelo com a resistência de transferência de carga da oxidação do sulfito para o filme de poli(azo-BBY) (R<sub>BBY</sub>).

### 5.3.2. Efeito do pH sobre a Resposta Eletroquímica do Sensor de Poli(azo-BBY) frente a Oxidação do Sulfito

O estudo do comportamento da oxidação do sulfito frente a diferentes valores de pH no filme de poli(azo-BBY) foram realizadas por EIE em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> na ausência e na presença de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,10 mol L<sup>-1</sup>) em um intervalo de pH entre 2,18 e 8,34.

Através dos dados obtidos pelos espectros de plano complexo de Nyquist no potencial +0,60 V do poli(azo-BBY), os dados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

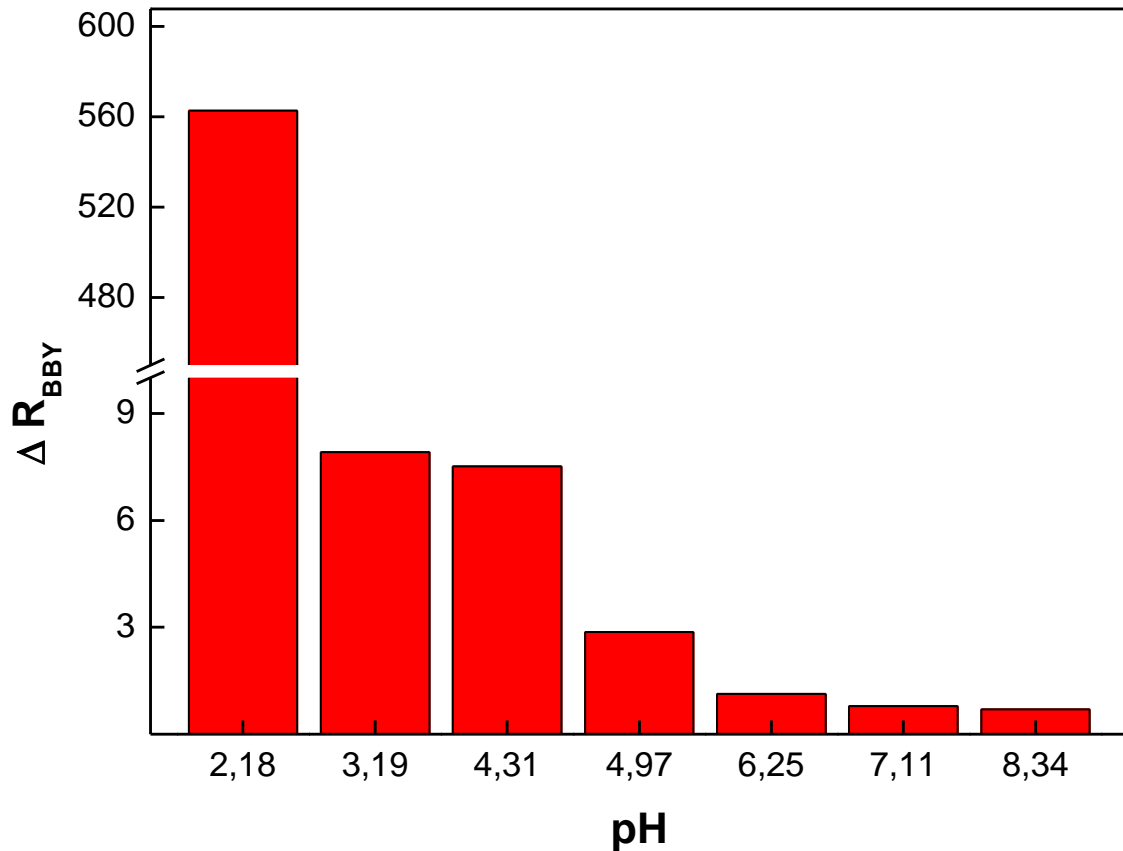
**Tabela 10.** Parâmetros do ajuste matemático para o espectro de Nyquist para o filme de poli(azo-BBY) em diferentes valores de pH em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> na presença de sulfito. Os erros apresentados para os ajustes foram menores de 2%.

| pH   | [Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]<br>mol L <sup>-1</sup> | R <sub>Ω</sub> | R <sub>BBY</sub>        | W                     | CPE <sub>dc</sub>     | α <sub>dc</sub> | CPE <sub>M</sub> | α <sub>M</sub> |
|------|---|----------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------------|----------------|
|      |   | (kΩ)           | (kΩ s <sup>-0,5</sup> ) | (μF s <sup>-1</sup> ) | (μF s <sup>-1</sup> ) |                 |                  |                |
| 2,18 | 0,0   | 0,29           | 674,2                   | 785,17                | 4,18                  | 1,0             | 2,15             | 0,94           |
|      | 0,10  | 0,22           | 111,5                   | 266,89                | 3,09                  | 0,59            | 1,29             | 1,7            |
| 3,19 | 0,0   | 0,31           | 29,35                   | 822,33                | 4,53                  | 0,58            | 0,90             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,15           | 21,43                   | 723,03                | 5,89                  | 0,55            | 0,84             | 1,0            |
| 4,31 | 0,0   | 0,087          | 18,96                   | 768,80                | 8,39                  | 0,52            | 0,81             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,074          | 11,57                   | 765,78                | 7,23                  | 0,55            | 0,82             | 1,0            |
| 4,97 | 0,0   | 0,047          | 14,43                   | 886,79                | 8,30                  | 0,53            | 0,84             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,042          | 11,82                   | 880,19                | 8,29                  | 0,54            | 0,83             | 1,0            |
| 6,25 | 0,0   | 0,073          | 12,73                   | 875,67                | 9,83                  | 0,53            | 0,79             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,060          | 11,59                   | 870,66                | 9,22                  | 0,53            | 0,80             | 1,0            |
| 7,11 | 0,0   | 0,081          | 14,11                   | 853,77                | 10,19                 | 0,53            | 0,77             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,082          | 13,32                   | 842,68                | 10,35                 | 0,53            | 0,77             | 1,0            |
| 8,34 | 0,0   | 0,11           | 17,03                   | 870,28                | 10,41                 | 0,53            | 0,75             | 1,0            |
|      | 0,10  | 0,11           | 16,33                   | 899,83                | 10,28                 | 0,53            | 0,78             | 1,0            |

Fonte: Autoria própria.

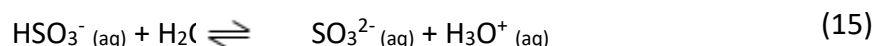
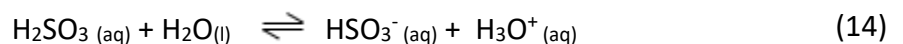
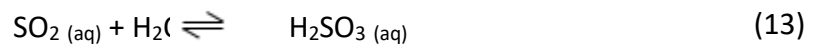
De acordo com os valores apresentados na Tabela 10, observou-se uma relação inversamente proporcional entre os valores de R<sub>BBY</sub> e o pH do meio. A Figura 17 mostra a influência do pH com o valor de R<sub>BBY</sub>.

**Figura 17.** Gráfico da variação da resistência de transferência de carga ( $\Delta R_{BBY}$ ) em função do valor de pH da solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup>, contendo padrão de 0,10 mol L<sup>-1</sup> de sulfito dissolvido.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da Tabela 10 e a Figura 17, fica evidente a maior variação no  $R_{BBY}$  no pH 2, fato relacionado à interação do analito e do filme poli(azo-BBY) (Equações 11 e 12). De acordo com o balanço químico das espécies de sulfito em relação ao pH do meio relatado na literatura (PASIUK-BRONIKOWSKA; RUDZIŃSKI, 1991) e exposto na Equação 13, a espécie predominante no pH 2 é o  $SO_2$ , que dá origem à espécie  $SO_3^{2-}$  (Equação 15), responsável pela oxidação do grupo azo (Equação 1).



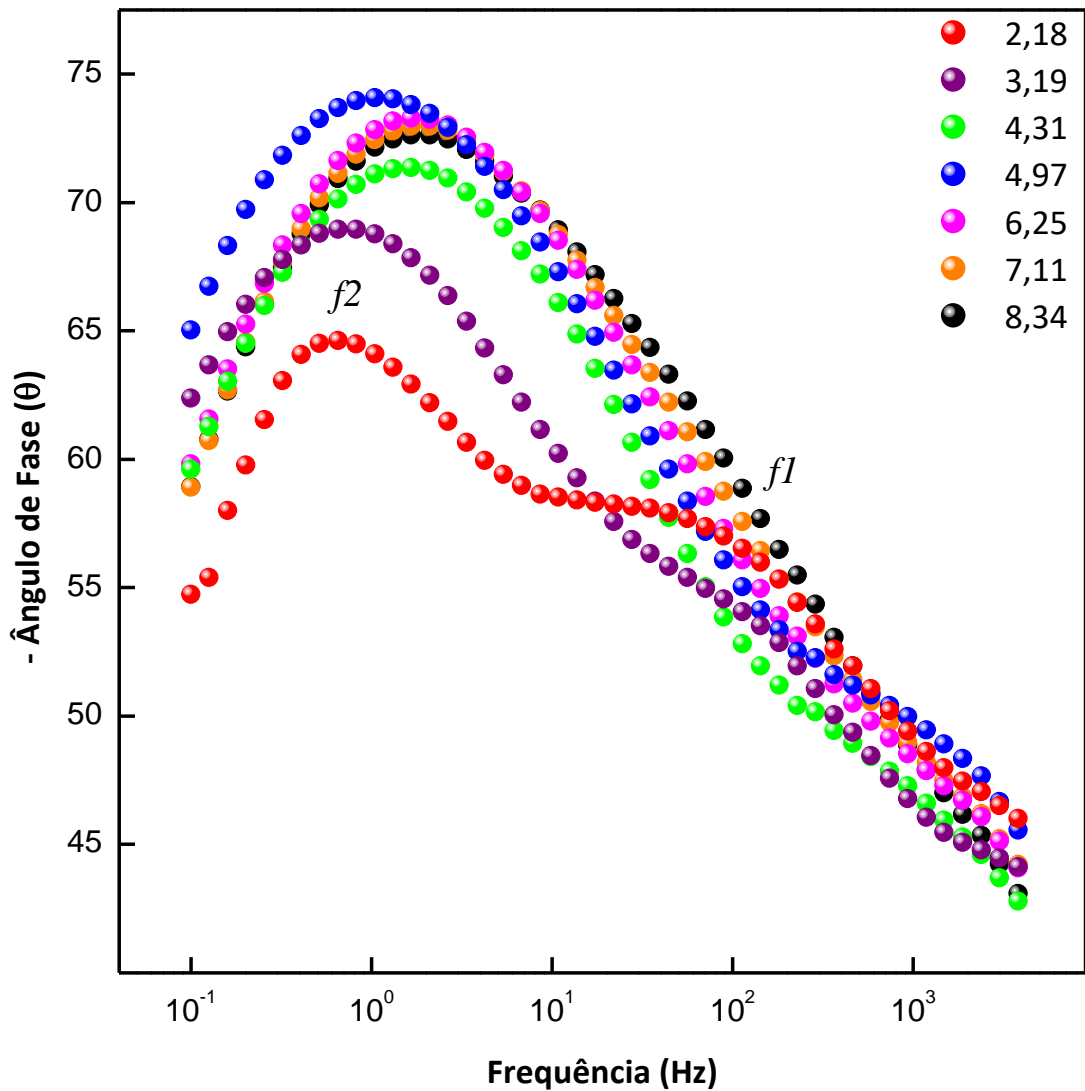
Desta forma, no pH 2 ocorre a oxidação do analito com mediação eletrônica pelo filme poli(azo-BBY), o qual será reduzido. Permitindo em seguida via etapa eletroquímica a oxidação do filme polimérico, evidenciando a diminuição da resistência de transferência de carga ( $R_{BBY}$ ) devido a maior condutividade do polímero nesta forma.

Analisando os valores de  $CPE_{dc}$ , é possível notar aumento diretamente proporcional com o incremento do valor do pH, podendo ser explicado pelo acúmulo dos ânions  $SO_3^{2-}$  na região de interface solução/eletrodo (dupla camada); com relação ao valor de  $CPE_M$ , foi possível observar um decréscimo deste com o aumento do pH, pois com o acúmulo dos ânions na região da dupla camada, ocorre maior dificuldade de difusão dos íons para o interior da membrana condutora.

Os valores de Warburg ( $W$ ) estão relacionados com o elemento de fase constante da membrana ( $CPE_M$ ), pois a baixa concentração de espécies  $SO_3^{2-}$  no meio (solução ácida) facilita a difusão dos íons para dentro da membrana, representada pelo menor valor de  $W$  nessa faixa de pH e maior valor de  $CPE_M$ . Por conseguinte, o aumento dos valores de pH acarreta o incremento da concentração de espécies  $SO_3^{2-}$ , sendo as mesmas acumuladas na região da dupla camada ( $CPE_{dc}$  maior), dificultando assim a difusão dos íons ( $W$  maior) para dentro da membrana condutora ( $CPE_M$  menor).

Pelo gráfico de Bode para a influência da variação do pH, é notável a presença de dois elementos de fase constante ( $CPE$ ) representados pelos dois picos localizados, um na região de alta frequência ( $f_1$ ), e o outro na de baixa frequência ( $f_2$ ) (Figura 18).

**Figura 18.** Espectros do plano complexo de BODE do filme de poli(azo-BBY) em diferentes valores de pH em solução de KCl 0,50 mol L<sup>-1</sup> (pH≈2) na presença de sulfito sobre potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) em solução desareada.



Fonte: Autoria própria.

Os valores do ângulo de fase ( $\theta$ ) remete a tendência da impedância em se comportar como impedância capacitiva ou resistiva; com valores próximos a 0°, expressa a preferência pelo sinal de corrente passar pelo elemento de resistência, e valores próximos a 90°, demonstra a preferência pela corrente atravessar o circuito através do elemento de capacitância (LI, JIAN.V.; FERRARI, 2018).

Analisando a Figura 18, pode-se observar que o aumento do pH causa um aumento nos valores do ângulo de fase da região de baixa frequência ( $f_2$ ), verificando a preferência da corrente por atravessar pelo elemento de capacitância, conseqüentemente, os valores do

ângulo de fase da região de alta frequência (f1) diminui, mostrando preferência da corrente por atravessar pelo elemento de resistência, observando uma diminuição nos valores de  $R_{BBY}$ .

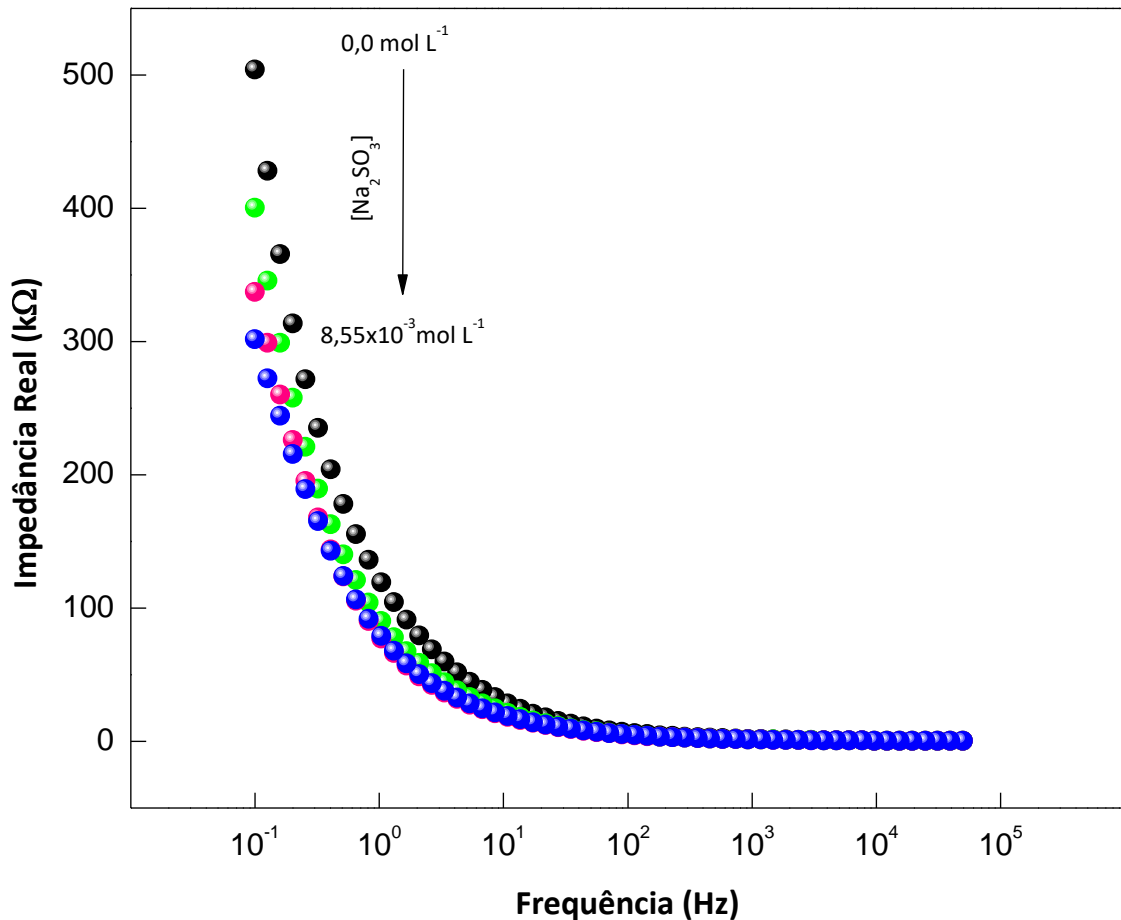
#### 5.4. Otimização dos Parâmetros Para Desenvolvimento do Sensor Impedimétrico

##### 5.4.1. Influência da Frequência na Resposta do Sensor Baseado em Poli(azo-BBY) frente as Diferentes Concentrações de Sulfito

A influência da frequência na otimização de um sensor impedimétrico está diretamente relacionada com o tempo de resposta do sensor.

A Figura 19 apresenta o gráfico da influência da frequência frente às diferentes concentrações do padrão de sulfito  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , adicionados na solução de KCl  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} \approx 2$ ).

**Figura 19.** Espectro do plano complexo de BODE ( $Z'$  vs.  $\log(\text{frequência})$ ) para a resposta do filme de poli(azo-BBY) frente a diferentes concentrações de sulfito dissolvido em solução KCl  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ , aplicando potencial de  $+0,60 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl).

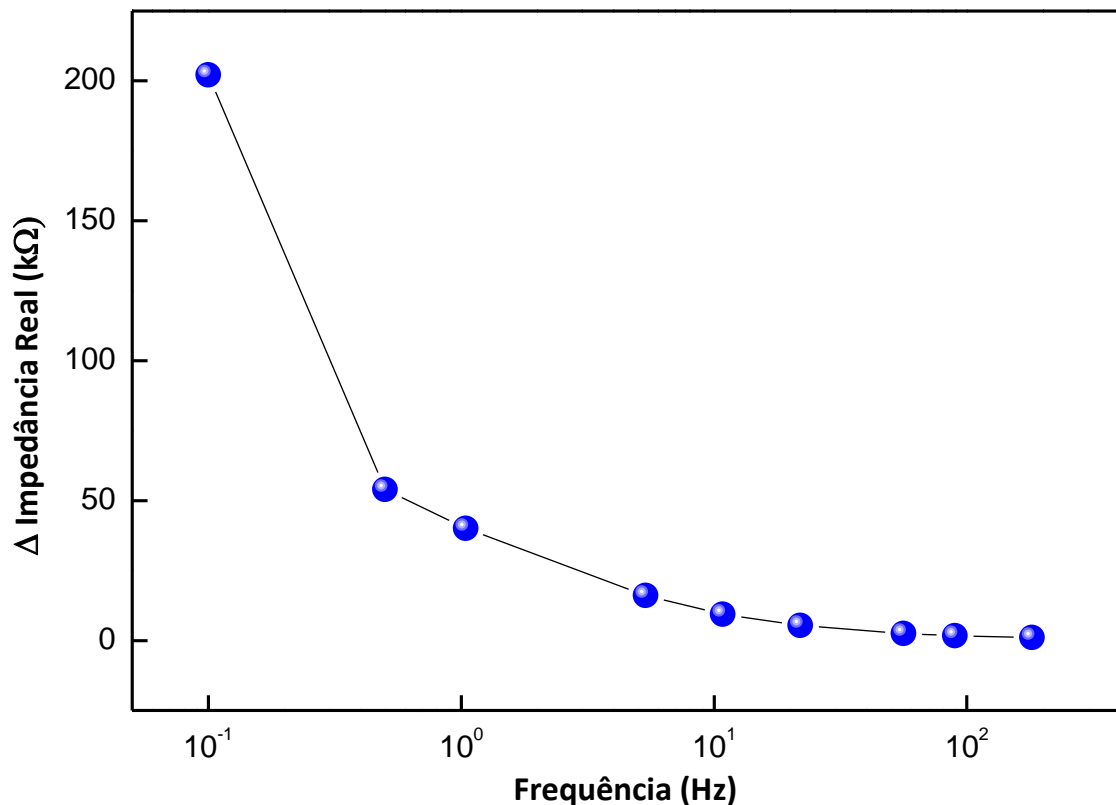


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 19, nota-se variações nos valores de impedância real ( $Z'$ ) na região de baixa frequência, em torno de aproximadamente 10 Hz, podendo notar diminuição nos valores de  $Z'$  em relação ao aumento da concentração de sulfito no meio.

A diminuição nos valores de  $Z'$  é atribuída à diminuição de  $R_{\text{BBY}}$  com o aumento da concentração de sulfito. Na frequência de 0,10 Hz, observa-se uma melhor definição dos valores de impedância em comparação com as demais frequências utilizadas. Para confirmar a frequência a ser aplicada, a Figura 20 mostra a variação da impedância real entre duas amostras, uma sem adição e outra contendo  $8,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de íons sulfito, versus a frequência aplicada.

**Figura 20.** Variação da impedância real do filme poli(azo-BBY) na presença e ausência de sulfito em função da frequência.



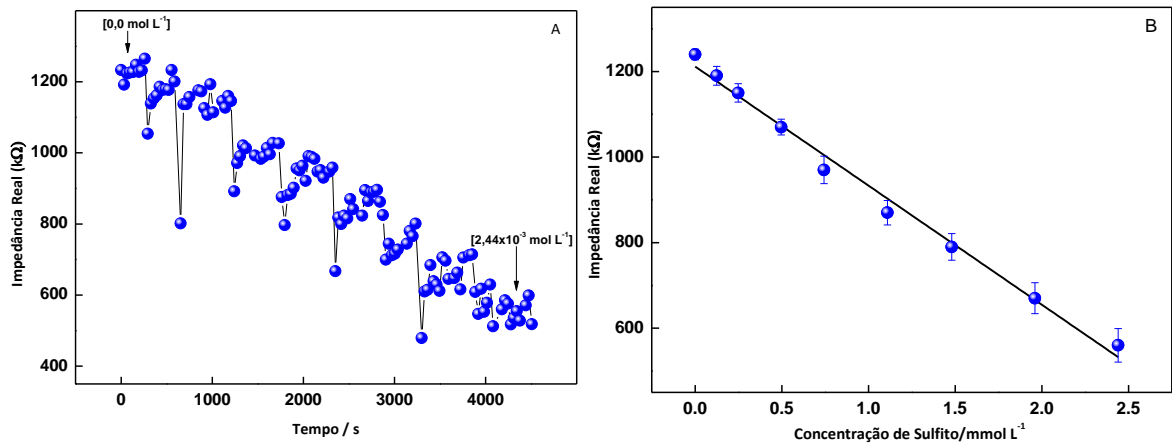
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 20, é possível notar que a frequência aplicada em 0,10 Hz apresentou maior diferença na variação real da impedância entre as amostras na presença e ausência de íons sulfito. Evidenciando a necessidade de aplicar valores de baixa frequência para possibilitar a difusão de íons na superfície do filme condutor, optando assim, pela frequência de 0,10 Hz para construção da curva analítica.

### 5.4.2. Curva Analítica

A cronimpedância traz informações com base na medição de impedância em tempo real, apresentando ótima estabilidade de resposta e baixa influência de ruídos do sistema (MAYORGA MARTINEZ et al., 2010). A Figura 21 apresenta o gráfico da cronimpedância do sensor de poli(azo-BBY) com a variação da concentração de  $2,25 \times 10^{-4}$  a  $2,44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de um padrão de sulfito  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 21.** Resposta cronimpedimétrica do sensor de poli(azo-BBY) em solução de KCl  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=2), com frequência fixa de  $0,10 \text{ Hz}$  e potencial aplicado de  $+0,60 \text{ V}$  (vs. Ag/AgCl) frente as variações de concentração de sulfito A) Curva de calibração para as sucessivas adições de sulfito e B) Curva analítica foi calculada a partir do desvio padrão de 3 medidas utilizando o mesmo sensor. Temp.  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 21A, é possível notar a resposta imediata do sensor impedimétrico frente às sucessivas adições de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , apresentando decréscimo na resposta da impedância real em função do tempo. Os valores de impedância real alcançam estabilização do sinal em aproximadamente 8 min após cada adição.

Através dos dados da cronimpedância foi possível a construção da curva analítica apresentada pela Figura 21B, a qual demonstra comportamento linear em uma faixa de concentração de  $2,25 \times 10^{-4}$  a  $2,44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dissolvido com valor de sensibilidade de  $2,78 \times 10^8 \text{ k}\Omega \text{ mol L}^{-1}$ , dado pela equação:

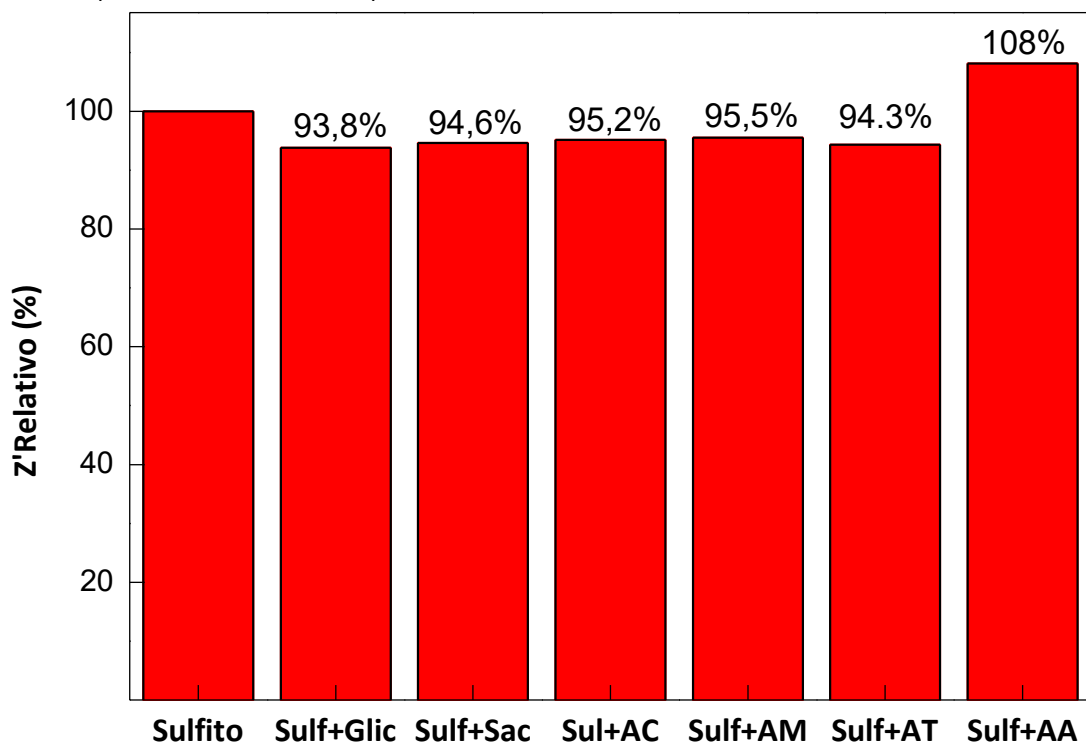
$$Z' (\text{k}\Omega) = 1,21 \times 10^6 \pm 0,02 - 2,78 \times 10^8 \pm 4,52 [\text{SO}_2 (\text{mol L}^{-1})] \quad (n = 9; R^2 = 0,99)$$

O limite de detecção apresentado pelo sensor impedimétrico foi de  $5,67 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores apresentados pelo sensor impedimétrico de sensibilidade e limite de detecção o fazem apto para determinação dos níveis de sulfito em amostras reais.

### 5.4.3. Estudo dos Interferentes

O estudo do efeito do interferente para avaliação da seletividade do quimioresistor na determinação de sulfito, foi realizado por cronimpedância, com potencial aplicado de +0,60 V (vs. Ag/AgCl) e frequência aplicada de 0,10 Hz, utilizando concentração fixa de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, e a adição dos possíveis interferentes (POURNAGHI-AZAR; HYDARPOUR; DASTANGOO, 2003; SARTORI; FATIBELLO-FILHO, 2012): glicose (Glic), sacarose (Sac), ácido cítrico (AC), ácido málico (AM), ácido tartárico (AT) e ácido ascórbico (AA) (Figura 22).

**Figura 22.** Resposta relativa do sensor quimioresistor frente aos interferentes.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores de impedância relativa mostrados na Figura 22 para o quimioresistor de poli(azo-BBY) na presença de possíveis interferências, é possível observar baixa interferência dos compostos testados, mostrando maior interferência do ácido ascórbico (108,12%), no entanto, esse valor não compromete a aplicação do sensor, revelando uma alta seletividade do dispositivo proposto.

## 6. Conclusão

Os resultados confirmam o sucesso na construção de um novo e inovador dispositivo para a determinação de íons sulfito por EIS, realizado por eletropolimerização de poli(azo-BBY) sobre IDE coberto por uma membrana condutora composta por Nafion<sup>®</sup>-grafite.

Os estudos eletroquímicos do comportamento dos filmes de poli(azo-BBY), em solução aquosa, pela técnica de voltametria cíclica, apresentaram melhores parâmetros eletroquímicos para os filmes formados com 80 e 100 ciclos de potenciais.

As análises realizadas por EIE, demonstraram que o filme formado com 100 ciclos de potencial apresentou melhores parâmetros frente ao filme formado com 80 ciclos, apresentando menores valores de resistência de transferência de carga e maior facilidade de difusão dos íons pelo filme polimérico do BBY.

O eletrodo interdigitado recoberto com filme de poli(azo-BBY) demonstrou satisfatória resposta frente a molécula de sulfito pelas análises de EIE, com potencial aplicado de +0,6 V, frequência em 0,1 Hz e pH $\approx$ 2.

O sensor mostrou uma diminuição na resistência de transferência de carga em relação à o aumento da concentração de sulfito, devido à transferência de carga na oxidação de sulfito com mediação eletrônica pelo polímero. De acordo com a curva analítica, o sensor impedimétrico apresentou LD de  $5,67 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $2,78 \times 10^8 \text{ k}\Omega \text{ mol L}^{-1}$ , em uma faixa de resposta linear de  $2,25 \times 10^{-4}$  a  $2,44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Dessa forma, os resultados sugerem que o sensor impedimétrico desenvolvido é uma plataforma sensorial inovadora e promissora para a detecção de sulfito.

## Referências

- AMALNERKA, M. V. DESHPANDE. AND D. P. Biosensors prepared from electrochemically-synthesized conducting polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 18, n. 4, p. 623–649, 1993.
- BALDO M. A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. **Nature**, v. 395, n. 6698, p. 151–154, 1998.
- BARD, ALLEN J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.].
- BOONYASIT, Y. et al. Boronate-Modified Interdigitated Electrode Array for Selective Impedance-Based Sensing of Glycated Hemoglobin. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 19, p. 9582–9589, 2016.
- BRATOV, A. et al. Three-Dimensional Interdigitated Electrode Array as a Tool for Surface Reactions Registration. **Electroanalysis**, v. 24, n. 1, p. 69–75, 2012.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **ELECTROCHEMISTRY: Principles, methods, and applications**. **Oxford University Press**, 1993.
- C DAVID, M. et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. **Nature**, v. 421, n. 6925, p. 829–833, 2003.
- CHEN, J. et al. Electrochemical sensor for detection of europium based on poly-catechol and ion-imprinted sol-gel film modified screen-printed electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 824, n. July, p. 32–38, 2018.
- CHUNG, K. Azo dyes and human health : A review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 34, n. 4, p. 233–261, 2016.
- CYSEWSKA, K.; KARCZEWSKI, J.; JASIŃSKI, P. Influence of electropolymerization conditions on the morphological and electrical properties of PEDOT film. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 156–161, 2015.
- DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 19, p. 4552–4558, 2009.
- DOMÍNGUEZ, C. ALEXANDRA CUARTAS. Estudo das Propriedades Foto-Switch de Tríades Formadas por Complexos de Si(IV)-Ftalocianinas e Azobenzenos Substituídos. n. Iv, 2013.
- DOS SANTOS BENEDETTI, L. P. Determinação In Situ de analitos de interesse alimentício empregando tratamento de imagens digitais de SPOT TESTES. 2013.
- DOS SANTOS BENEDETTI, L. P. et al. A digital image analysis method for quantification of sulfite in beverages. **Analytical Methods**, v. 7, n. 18, p. 7568–7573, 2015.
- FAZIO, T.; WARNER, C. R. A review of sulphites in foods: Analytical methodology and reported findings. **Food Additives and Contaminants**, v. 7, n. 4, p. 433–454, 1990.
- FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C.; MCNEIL, C. J.; RAWSON, K. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: Application to biosensor development. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 37–48, 2005.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors**. Fifth Edit ed. [s.l: s.n.].

G.P. MOSS, P. A. S. S. AND D. T. GLOSSARY OF CLASS NAMES OF ORGANIC COMPOUNDS AND REACTIVE INTERMEDIATES BASED ON STRUCTURE (IUPAC Recommendations 1995). v. 67, p. 1307–1375, 1995.

GHOORCHIAN, A.; ALIZADEH, N. Chemiresistor gas sensor based on sulfonated dye-doped modified conducting polypyrrole film for high sensitive detection of 2,4,6-trinitrotoluene in air. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 826–835, 2018.

GUIDO, L. F. Sulfites in beer: reviewing regulation, analysis and role. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 2, p. 189–197, 2016.

GUTERRES, M. F. A. N.; RONCONI, C. M. Máquinas Moleculares Artificiais. v. 1, n. 2, p. 104–116, 2009.

HARTLEY, G. S. **The cis-form of azobenzene** *Nature*, 1937.

HASSAN, S. S. M. et al. Flow injection analysis of sulfite ion with a potentiometric titanium phosphate-epoxy based membrane sensor. **Talanta**, v. 54, n. 4, p. 773–782, 2001.

ISAAC, A. et al. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 589–598, 2006.

JANATA, J.; JOSOWICZ, M. Conducting polymers in electronic chemical sensors. **Nature Materials**, v. 2, n. 1, p. 19–24, 2003.

K. MEERHOLZ, B. L. VOLODIN, SANDALPHON, B. K. & N. P. A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. **Nature**, v. 371, n. 6497, p. 497–500, 1994.

KAMATH, R. R.; MADOU, M. J. Three-dimensional carbon interdigitated electrode arrays for redox-amplification. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 2963–2971, 2014.

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

LANGE, U.; MIRSKY, V. M. Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 687, n. 2, p. 105–113, 2011.

LANGE, U.; ROZNYATOVSKAYA, N. V.; MIRSKY, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, n. 1, p. 1–26, 2008.

LI, JIAN.V.; FERRARI, G. **Capacitance Spectroscopy of Semiconductors**. [s.l.] Jenny Stanford Publishing, 2018. v. 53

M. GRANSTROM, K. PETRITSCH, A. C. ARIAS, A. LUX, M. R. A. & R. H. F. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. **Nature**, v. 395, n. 6699, p. 257–260, 1998.

MACHADO, R. M. D. et al. Analytical determination of sulphites in fruit juices available on the brazilian market. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 11, n. 3, p. 226–233, 2008.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265–275, 2006.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. Determinação Dos Níveis De Sulfitos Em Vinhos E Em Sucos De Frutas E Estimativa De Sua Ingestão. p. 121, 2007.

MATOS FAVERO, D.; DA SILVA GOMES RIBEIRO, C.; DANTAS DE AQUINO, A. Importância dos sulfitos para a saúde e indústria Sulfitos: importância na indústria alimentícia e seus possíveis malefícios à população Sulfitos: importance in the food industry and possible harms for the population. **Segurança Alimentar e Nutricional Campinas**, v. 18, n. 1, p. 11–20, 2011.

MAYORGA MARTINEZ, C. C. et al. Evaluation of chrono-impedance technique as transduction method for a carbon paste/glucose oxidase (CP/GOx) based glucose biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 4, p. 1239–1244, 2010.

MEDEIROS, E. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. v. 3, p. 144–158, 2015.

MOSES, P. R.; WLER, L.; MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, 1975.

MOTA, D. M. et al. Intoxicação por exposição à rapadura em três municípios do Rio Grande do Norte, Brasil: uma investigação de epidemiologia de campo. **Saúde e Sociedade**, v. 20, n. 3, p. 797–810, 2011.

NAGATO, L. A. F. et al. Verificação do método Monier-Williams otimizado na determinação de dióxido de enxofre em sucos de frutas, água de coco e cogumelo em conserva. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 72, n. 1, p. 28–40, 2013.

NGUYEN, D. T. et al. Design of interpenetrated network MWCNT/poly(1,5-DAN) on interdigital electrode: Toward NO<sub>2</sub> gas sensing. **Talanta**, v. 115, n. 2, p. 713–717, 2013.

NOROUZI, B.; PARSA, Z. Determination of Sulfite in Real Sample by an Electrochemical Sensor Based on Ni/Poly(4-Aminobenzoic Acid)/Sodium Dodecylsulfate/Carbon Paste Electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 54, n. 8, p. 613–622, 2018.

OLEAN-OLIVEIRA, A.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of a nanocomposite chemiresistor sensor based on  $\Pi$ -conjugated azo polymer and graphene blend for detection of dissolved oxygen. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 271, n. May, p. 353–357, 2018.

PACHECO, J. C.; TEIXEIRA, M. F. S. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DO POLI ( AZO-BISMARCK BROWN R ) OBTIDO. p. 51–65, 2018.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W.; RUDZIŃSKI, K. J. Absorption of SO<sub>2</sub> into aqueous systems. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 9, p. 2281–2291, 1991.

PAUL, D. K.; MCCREERY, R.; KARAN, K. Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 14, p. F1395–F1402, 2014.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; HYDARPOUR, M.; DASTANGOO, H. Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film: Application to the analysis of some real samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 497, n. 1–2, p. 133–141, 2003.

RUSH, A. M.; JAMES, C. R.; GIANNESCHI, N. C. **Synthesis of Nanoparticles**. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. v. 3–3

- SARTORI, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Sulfite in Beverages Employing a Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Nanotubes within a Poly ( Allylamine Hydrochloride ) Film. p. 627–634, 2012.
- SHINOHARA, S.; SASSA, F.; HAYASHI, K. Gas selective chemiresistor composed of molecularly imprinted polymer composite ink. **Proceedings of IEEE Sensors**, p. 1–3, 2016.
- SOBOLEVA, T. et al. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 622, n. 2, p. 145–152, 2008.
- SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 2008.
- TEIXEIRA, M. F. S.; BARSAN, M. M.; BRETT, C. M. A. Molecular engineering of a  $\pi$ -conjugated polymer film of the azo dye Bismarck Brown Y. **RSC Adv.**, v. 6, n. 103, p. 101318–101322, 2016.
- TONEZZER, M. et al. Multiselective visual gas sensor using nickel oxide nanowires as chemiresistor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 2785–2793, 2018.
- VILLATE, J. E. **Física 2**. [s.l: s.n.].
- WORDOFA, D. N. et al. mercury in saliva †. 2016.
- YAO, M. S. et al. MOF Thin Film-Coated Metal Oxide Nanowire Array: Significantly Improved Chemiresistor Sensor Performance. **Advanced Materials**, v. 28, n. 26, p. 5229–5234, 2016.
- ZOU, Z. et al. Functionalized nano interdigitated electrodes arrays on polymer with integrated microfluidics for direct bio-affinity sensing using impedimetric measurement. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 136, n. 2, p. 518–526, 2007.