



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PPGCM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SÍLICA GEL ORGANOFUNCIONALIZADA COM 4-AMINO-5-
(4-PIRIDIL)-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL (APTT):
PROPRIEDADES ADSORTIVAS E ELETROANALÍTICAS.**

MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Ilha Solteira - SP

Março/2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PPGCM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Sílica gel organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil) 4H-
1,2,4-triazol-3-tiol (APTT): Propriedades adsortivas e
eletroanalíticas.**

MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia –
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais

Ilha Solteira - SP

Março/2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M211s Magossi, Maiara de Souza.
Sílica gel organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil) 4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT): propriedades adsorptivas e eletroanalíticas. / Maiara de Souza Magossi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
81 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2015

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Sílica gel. 2. 4-Amino-5-(4-Piridil)-4H-1,2,4-Triazol-3-Tiol. 3. Organofuncionalização. 4. Adsorção. 5. Voltametria cíclica.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Sílica gel organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APPT); Propriedades adsorptivas e eletroanalíticas

AUTORA: MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

ORIENTADOR: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. TATIANA MARTELLI MAZZO
Departamento de Ciências do Mar / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp

Data da realização: 20 de março de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Antonio e Denilva, por terem me concedido o dom da vida, por estarem sempre ao meu lado me dando forças pra continuar, pelo amor e carinho dedicados durante a minha vida e pela suas orações.

Às minhas irmãs Mariana e Marcela, pelo apoio, carinho e principalmente pela amizade.

Ao meu namorado Vitor por ter me dado força nos momentos difíceis, pelo amor e carinho, pela compreensão e paciência que teve comigo durante essa fase da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, por estar presente em todos os momentos, me abençoando e dando paciência, sabedoria, discernimento e tranquilidade.

Aos meus pais Antonio e Denilva, pela orações e conselhos, por todo carinho e amor que tiveram comigo na etapa de minha vida.

Às minhas irmãs e familiares que estiveram do meu lado me apoiando.

Ao meu namorado Vitor pelo apoio, paciência, amizade, amor e carinho.

Às minhas amigas de laboratório: Tayla, Dani, Mariana, Vanessa, Jéssica e Fernanda, pelo apoio, pela amizade, pelos conselhos, pela ajuda e pelos bons momentos de descontração que passamos juntas.

Ao professor Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela orientação, pela oportunidade, dedicação, paciência e pelos ensinamentos passados durante esse período.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira pela contribuição no meu crescimento profissional.

Ao técnico Alexandre Marques do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia da UNESP de Ilha Solteira pela colaboração no desenvolvimento da pesquisa.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

No presente trabalho, a 3-cloropropil sílica gel (SG) foi preparada e organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), o material obtido na funcionalização foi descrito como SGAPTT. O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas experimentais, tais como: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizado a análise de área superficial e porosidade para o precursor SG e o produto SGAPTT. Após a caracterização estrutural e morfológica, foram realizados estudos de adsorção de íons metálicos (Cu^{2+}) para o SGAPTT em diferentes meios, tais como: água, etanol 42% e etanol 99% e em diferentes temperaturas, tais como: 25, 35 e 45°C. Determinou-se o tempo de equilíbrio de adsorção, onde para todos os meios estudados foi em média 40 minutos. Em seguida, determinou-se a capacidade de adsorção (N_f^{max}) por intermédio de isotermas com diferentes concentrações molares de íons Cu^{2+} , os valores obtidos de N_f^{max} para o meio aquoso foram de $22,0 \times 10^{-5}$, $24,0 \times 10^{-5}$ e $28,0 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Para o meio etanólico 42% os valores de N_f^{max} foram de $31,4 \times 10^{-5}$, $39,4 \times 10^{-5}$ e $41,2 \times 10^{-5}$ e para o meio etanólico 99% os valores de (N_f^{max}) foram de $47,17 \times 10^{-5}$, $50,3 \times 10^{-5}$ e $56,8 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Os valores de N_f aumentaram de acordo com a seguinte ordem de solventes: água < etanol 42% < etanol 99%. O modelo de Langmuir foi o mais apropriado para descrever os dados de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS foram avaliados para o material SGAPTT e observou-se que as capacidades de adsorção aumentaram com o aumento da temperatura, indicando um processo endotérmico. Os valores de ($\Delta G < 0$) indicam que o processo de adsorção é espontâneo e os valores positivos da entropia indicam que ocorre um aumento da desordem na interface sólido-solução. Em uma segunda etapa do trabalho, após a adsorção dos íons cúpricos no SGAPTT, o mesmo reagiu com o Cu^{2+} , formando assim o material CuSGA. Este material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e voltametria cíclica. O material foi testado para possível aplicação na determinação electrocatalítica de substâncias de interesse biológico. Para tal, foram realizados estudos voltamétricos da oxidação electrocatalítica do ácido ascórbico. Para este teste foi utilizado um eletrodo de pasta de gráfica modificado com CuSGA e o mesmo foi sensível ao ácido ascórbico com um limite de detecção de $3,08 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e uma sensibilidade

amperométrica de $115,59 \text{ mA/mol L}^{-1}$ em uma faixa de concentração de $6,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com a seguinte equação correspondente: $Y(\mu\text{A}) = 14,628 + 115,593 \times 10^3 \cdot [\text{Ácido Ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O eletrodo de pasta de grafite modificado com CuSGA, pode ser empregado na confecção de sensores eletroquímicos para determinação de ácido ascórbico.

Palavras-chave: Sílica gel. 4-amino-5-(4-piridil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol. Organofuncionalização. Adsorção. Voltametria Cíclica. Eletrodo de pasta de grafite modificado.

ABSTRACT

In the present work, 3-chloropropyl silica gel (SG) was prepared and organofunctionalized with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT), and the material obtained of the functionalization was described as SGAPTT. The material obtained was characterized by different experimental techniques such as spectroscopy in the infrared (FTIR), energy dispersive X-ray (EDX), scanning electron microscopy (SEM). Was performed to analyze the surface area and porosity for the precursor and the SG SGAPTT product. After the structural and morphological characterization of metal ion adsorption studies were performed (Cu^{2+}) to SGAPTT in different media, such as water, ethanol 42% and 99% ethanol at different temperatures, such as 25, 35 and 45 ° C. Determined the adsorption equilibrium time, where for all media studied was on average 40 minutes. Then, we determined the adsorption capacity (N_f^{max}) through isotherms with different molar concentrations of Cu^{2+} ions, the values obtained for the N_f^{max} aqueous solution was 22.0×10^{-5} , $24,0 \times 10^{-5}$ and 28.0×10^{-5} mol g^{-1} for the temperatures 25, 35 and 45 ° C respectively. For the 42% ethanolic medium N_f^{max} values were 31.4×10^{-5} , 39.4×10^{-5} and 41.2×10^{-5} mol g^{-1} and 99% ethanolic medium values N_f^{max} were 47.17×10^{-5} , 50.3×10^{-5} and 56.8×10^{-5} mol g^{-1} at temperatures of 25, 35 and 45 ° C respectively. The N_f values increased according to the following order of solvents: water <42% ethanol <99% ethanol. The Langmuir model was the most appropriate to describe the adsorption data. The thermodynamic parameters ΔG , ΔH and ΔS were evaluated for SGAPTT material, and it was observed that the adsorption capacity increased with increasing temperature, indicating an endothermic process. The values of ($\Delta G < 0$) indicate that the adsorption process is spontaneous and positive values of entropy indicate that there is an increase of disorder in the solid-solution interface. In a second stage of work, after adsorption of cupric ions in SGAPTT, it reacted with the Cu^{2+} , thus forming the CuSGA material. This material was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray (EDX), and cyclic voltammetry. The material was tested for possible application in the electrocatalytic determination of biological interest substances. To this end, voltammetric studies were performed electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. For this test, we used a printing paste electrode modified with CuSGA and it was sensitive to ascorbic acid with a detection limit of 3.08×10^{-6} mol L^{-1} and an amperometric sensitivity of 115.59 mA / mol L^{-1} in a concentration range of 6.0×10^{-6} to 9.0×10^{-5} mol L^{-1} , corresponding to the following equation $Y(\mu\text{A}) = 14.628 + 115,593 \times 10^3 \cdot [\text{Ascorbic acid}]$ and a correlation coefficient $R =$

0.999. The carbon paste electrode modified with CuSGA, can be used in the manufacture of electrochemical sensors for determination of ascorbic acid.

Keywords: Silica gel. 4-amino-5-(4-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol. Organofunctionalization. Adsorption. Cyclic voltammetry. Electrode modified carbon paste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esqueleto representativo da sílica gel.....	17
Figura 2 - Formas de tautomerismo nos triazóis.	19
Figura 3 - Fórmula estrutural do APTT.....	19
Figura 4 - Fórmula estrutural do ácido ascórbico (AA).	24
Figura 5 - Oxidação do ácido ascórbico (AA) ao ácido dehidroascórbico (DAA).	24
Figura 6 - Voltamograma cíclico reversível. E_{pa} = potencial de pico anódico, E_{pc} = potencial de pico catódico I_{pa} = corrente de pico anódica e I_{pc} = corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.	25
Figura 7 - Esquema representativo da preparação da 3-cloropropil sílica gel.	28
Figura 8 - Organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel.....	29
Figura 9 - Estrutura do complexo CuSGA.	30
Figura 10 - Tipos de isotermas de adsorção.	32
Figura 11 - Tipos de histereses.	33
Figura 12 - Representação esquemática do sistema eletroquímico utilizado: (1) eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, (2) eletrodo auxiliar de platina e (3) eletrodo de referência (Ag/AgCl).	35
Figura 13 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: A) SG, B) APTT e C) SGAPTT.	38
Figura 14 - Micrografias do SG com uma resolução de (A) 1000X, (B) 10000X e de (C) 50000X.	39
Figura 15 - Micrografias do SGAPTT com uma resolução de (A) 1000X, (B) 10000X e de (C) 50000X.	40
Figura 16 - Espectros de EDX do: A) SG e B) SGAPTT.	41
Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da (A) SG e do (B) SGAPTT.	42
Figura 18 - Distribuição do tamanho de poros da (A) SG e do (B) SGAPTT.	43
Figura 19 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SGAPTT e (B) CuSGA.	45
Figura 20 - Espectros de EDX do: A) SGAPTT e B) CuSGA.	46

Figura 21 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio aquoso: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.....	47
Figura 22 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio etanólico 42% : (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.	47
Figura 23 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio etanólico 99% : (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.	48
Figura 24 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio aquoso: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.....	49
Figura 25 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio etanólico 42%: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.....	51
Figura 26 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio etanólico 99%: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.....	53
Figura 27 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio aquoso: (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.	56
Figura 28 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 42% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.....	57
Figura 29 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 99% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.....	57
Figura 30 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio aquoso: (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.	58
Figura 31 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 42% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.....	59
Figura 32 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 99% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.....	59
Figura 33 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em meio aquoso.....	61
Figura 34 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em etanólico 42%.	61
Figura 35 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em etanólico 99%.	62
Figura 36 - Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuSGA ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, 40% m/m).	63

- Figura 37** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 40 % m/m). (A) KCl, NaCl e LiCl; (B) NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 65
- Figura 38** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes concentrações de KCl ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, 40% m/m). 67
- Figura 39** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes valores de pH (2,0 a 7,0); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, 40% m/m). 68
- Figura 40** - Gráfico de corrente do pico anódico (I_{pa}) vs pH. 68
- Figura 41** - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, 40% m/m). 69
- Figura 42** - Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. 70
- Figura 43** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA na ausência de ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (40% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 2,0, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 71
- Figura 44** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA na presença de diferentes concentrações de Ácido Ascórbico ($6,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (40% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$). 72
- Figura 45** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA (40% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros da estrutura porosa da SG e do SGAPTT.....	42
Tabela 2 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso , a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	49
Tabela 3 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso, a $35^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	50
Tabela 4 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso, a $45^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	50
Tabela 5 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42% , a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	51
Tabela 6 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42%, a $35^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	52
Tabela 7 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42%, a $45^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	52
Tabela 8 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99% , a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	53
Tabela 9 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99%, a $35^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	54
Tabela 10 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99%, a $45^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$	54
Tabela 11 - Valores da constante dielétrica para os solventes água e etanol.....	55
Tabela 12 - Parâmetros calculados para a adsorção de CuCl_2 na superfície do SGAPTT, conforme o modelo de Langmuir.....	58
Tabela 13 - Parâmetros calculados para a adsorção de CuCl_2 na superfície do SGAPTT e coeficiente de correlação (R). Conforme o modelo de Freundlich.....	60
Tabela 14 - Parâmetros Termodinâmicos.....	62
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos. ($v = 20\text{mVs}^{-1}$, $1,0\text{ mol L}^{-1}$, 40% m/m).....	66
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes concentrações. ($v = 20\text{mVs}^{-1}$, $1,0\text{ mol L}^{-1}$, 40% m/m).....	66
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes velocidades de varredura ($\text{KCl } 1,0\text{ mol L}^{-1}$, pH 2,0, 40% m/m).....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

N_a	Número de mols do íon metálico adicionado, antes do equilíbrio.
N_f	Quantidade máxima de íons metálicos adsorvidos.
N_s	Número de mols do íon metálico em solução não adsorvido, após o equilíbrio.
W	Massa do material adsorvente.
ΔH	Variação de entalpia.
ΔS	Variação de entropia.
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs.
SG	3-cloropropil sílica gel.
APTT	4-amino-5-(4-piridil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol.
SGAPTT	3-cloropropil sílica gel funcionalizada com 4-amino-5-(4-piridil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol.
CuCl₂.2H₂O	Cloreto de cobre (II) dihidratado.
Ke	Constante da equação de Van't Hoff.
N_2	Nitrogênio.
$E^{0'}$	Potencial médio.
E_{pa}	Potencial do pico anódico.
E_{pc}	Potencial do pico catódico.
ΔE_p	Diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico.
I	Corrente.
I_{pa}	Corrente do pico anódico.
I_{pc}	Potencial do pico catódico.
$V^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Sílica Gel.....	17
1.2. APTT	18
1.3. Adsorção.....	20
1.3.1. <i>Isotermas de adsorção</i>	21
1.4. Parâmetros Termodinâmicos	22
1.5. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)	23
1.6. Ácido Ascórbico	23
1.7. Voltametria Cíclica.....	25
1.8. Eletrocatalise.....	26
2. OBJETIVOS	27
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. Reagentes e Soluções	27
3.2. Métodos de preparação do material	28
3.2.1. <i>Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG)</i>	28
3.2.2. <i>Funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT)</i>	29
3.2.3 <i>Formação do complexo SGAPTT com cobre(II)</i>	29
3.3. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas.....	30
3.3.1. <i>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</i>	30
3.3.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	31
3.3.4. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	31
3.3.5. <i>Porosidade e Área Superficial</i>	31
3.4. Estudos de Adsorção	34
3.4.1. <i>Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção: Cinética de adsorção</i>	34
3.4.2. <i>Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção</i>	34
3.5. Estudos Voltamétricos.....	34

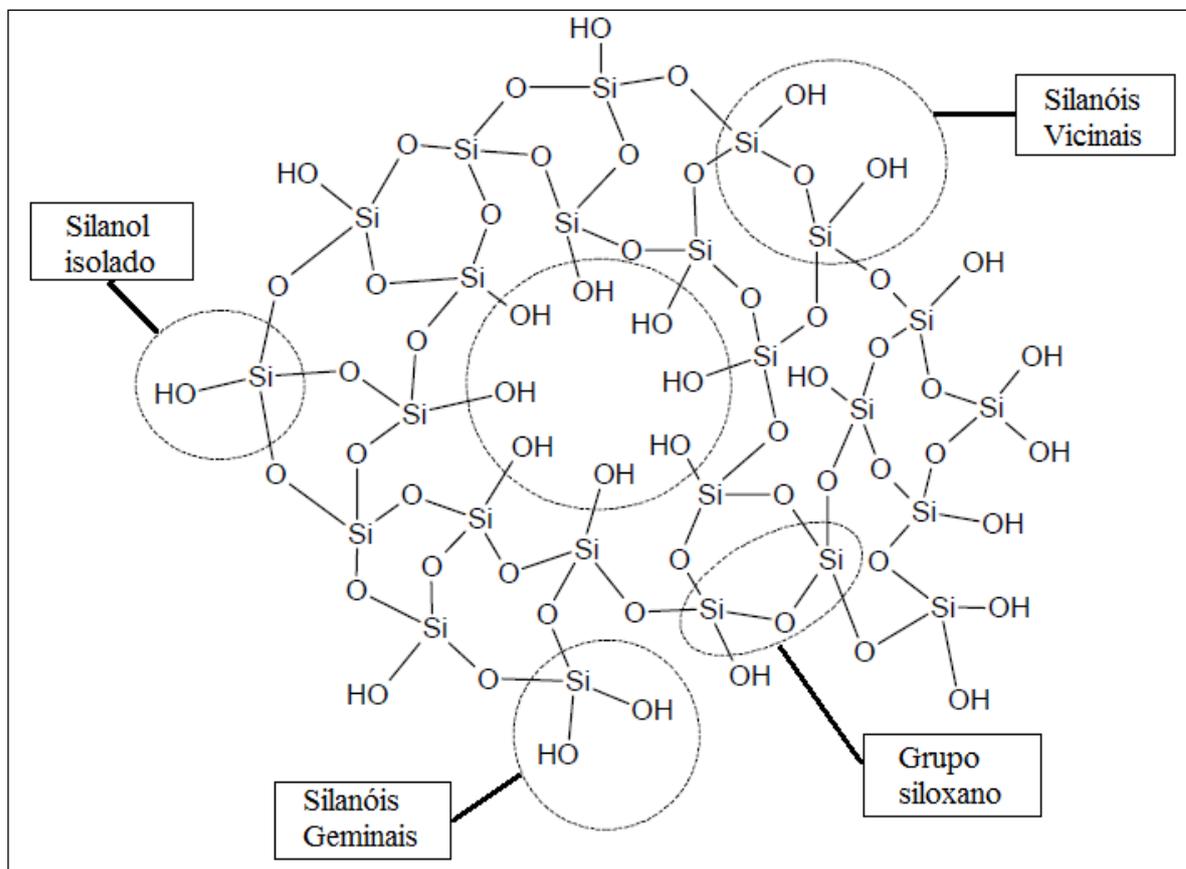
3.5.1. <i>Estudo de influência da natureza e concentração do eletrólito</i>	35
3.5.2. <i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura</i>	36
3.5.3. <i>Estudos de Eletrocatalise</i>	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho	36
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	40
4.5. Estudos de porosidade e área superficial	41
4.6. Análise de nitrogênio	43
4.6.1. <i>Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionalizados ligados na superfície da sílica gel</i>	44
4.7. Caracterização do complexo CuSGA	44
4.7.1. <i>Espectroscopia na região do infravermelho do complexo CuSGA</i>	44
4.7.2. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X</i>	45
4.8. Estudo de adsorção de íons metálicos	46
4.8.1. <i>Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção</i>	46
4.8.2. <i>Estudo da capacidade adsorvente</i>	48
4.8.3. <i>Modelos de Isotermas</i>	55
4.9. Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos	60
5. APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DO CuSGA	63
5.1. Caracterização voltamétrica do CuSGA	63
5.2. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions.....	64
5.3. Influência das concentrações do eletrólito de suporte.....	66
5.4. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas.....	67
5.5. Influência das velocidades de varredura	69
5.6. Aplicação do CuSGA na eletroxidação do Ácido Ascórbico.	71
6. CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	75

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sílica Gel

A sílica gel (SiO_2) é um material inorgânico, amorfo, não tóxico, resistente, poroso e com grande área superficial.¹ Este suporte inorgânico possui uma estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 distribuídas aleatoriamente, que contém na sua superfície uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) e no seu interior possui grupos siloxanos (Si-O-Si)². A Figura 1 ilustra a estrutura da sílica gel com os diferentes tipos de silanóis (isolado, geminais e vicinais).

Figura 1 - Esqueleto representativo da sílica gel



Fonte: Adaptado de COSTA (2007)³

Estes grupos silanóis apresentam um comportamento de ácido de Brønsted e são responsáveis pela reatividade da superfície da sílica, por isso, tenta-se obter a maior quantidade possível de grupos silanóis livres na superfície antes de se efetuar quaisquer reações. Neste sentido, realiza-se o processo de ativação da superfície da sílica que consiste

no aquecimento moderado sob pressão reduzida, a fim de retirar as moléculas de água que normalmente estão ligados aos grupos silanóis, adsorvidas fisicamente ou por pontes de hidrogênio.⁴

A modificação da superfície da sílica gel pode ocorrer por dois processos distintos: a organofuncionalização, onde o agente modificador é um grupo orgânico, desta forma a reação ocorre entre os grupos silanóis presentes na superfície da sílica com o reagente de Grignard, alcoossilano e clorossilano, atuando como intermediários, promovendo a ligação covalente.^{2,4,5} No caso da inorganofuncionalização, a reação do grupo ancorado sobre a superfície da sílica pode ser um composto organometálico ou um óxido metálico.⁶

A sílica gel está entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados como suporte, devido as suas diversas vantagens, tais como: grande estabilidade térmica e mecânica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade e não inchamento em meios orgânicos, suportando altas pressões sem danificar sua estrutura, grande disponibilidade comercial com elevado grau de pureza, a custos relativamente baixos e com dimensões de áreas superficiais e de poros variados.^{2,5,7,8}

As aplicações da sílica gel são múltiplas e tornam-se mais diversificadas quando são funcionalizadas, tais como: fase estacionária em cromatografia⁹, sensores¹⁰, adsorção¹¹⁻¹³, troca iônica¹⁴, pré-concentração de íons metálicos^{15, 16}, catálise^{17, 18}, entre outras.

A sílica gel modificada exibe geralmente capacidade de adsorção maior, pelo fato de existir um grande número de sítios reativos, sendo assim, o número de moléculas orgânicas imobilizadas é alta, o que resulta em boa capacidade de adsorção de íons metálicos.

O principal efeito da imobilização química de grupos orgânicos na superfície da sílica gel é de produzir uma nova superfície, que pode ser usado como adsorvente para remoção de íons metálicos.¹⁹ Neste trabalho, o APTT ligado covalentemente sílica gel foi utilizado como suporte sólido inorgânico.

1.2. APTT

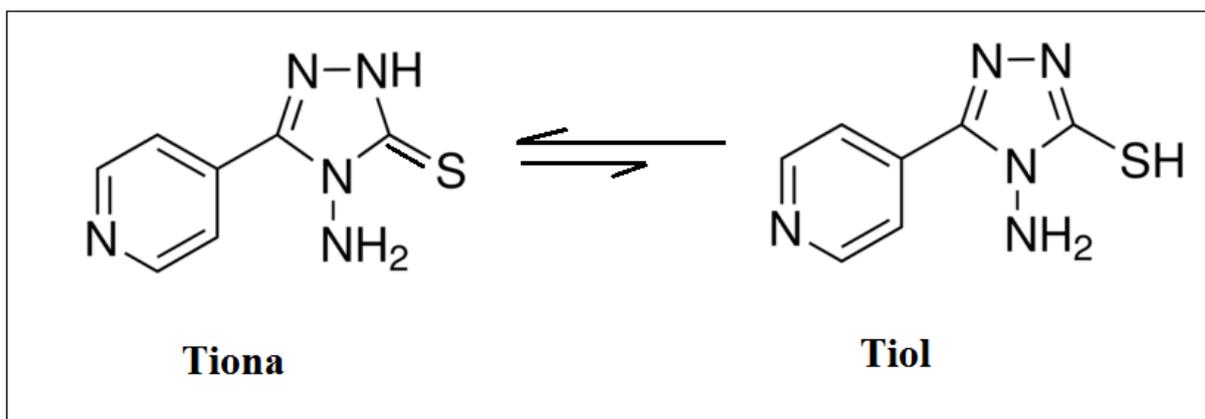
O 4-amino-5-(4-piridil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), pertence a família dos triazóis, que são compostos orgânicos heterocíclicos que apresentam uma estrutura molecular com um anel de cinco membros que contém três átomos de nitrogênio e dois átomos de carbono, possui uma fórmula empírica de C₇H₇N₅S e sua massa molecular é de 193,23 g/mol.²⁰

A química dos derivados de triazóis têm sido de interesse devido à sua aplicação na medicina²¹⁻²³, onde suas principais atividades incluem antifúngico, antiviral, antibacteriano, sedativos, anticonvulsivos, ação anti-inflamatória e na agricultura.²⁴

De acordo com a posição dos átomos de nitrogênio os triazóis pode ter duas formas isoméricas, o 1,2,3-triazol, e o 1,2,4- triazol.²⁵

A Figura 2 representa o efeito de tautomerismo dos triazóis. Existe duas formas tautoméricas diferentes: a tiona e o tiol , no primeiro a ligação dupla ocorre entre o carbono e o enxofre (C = S) e no segundo a ligação dupla ocorre entre o carbono e nitrogênio (C = N).^{26,27}

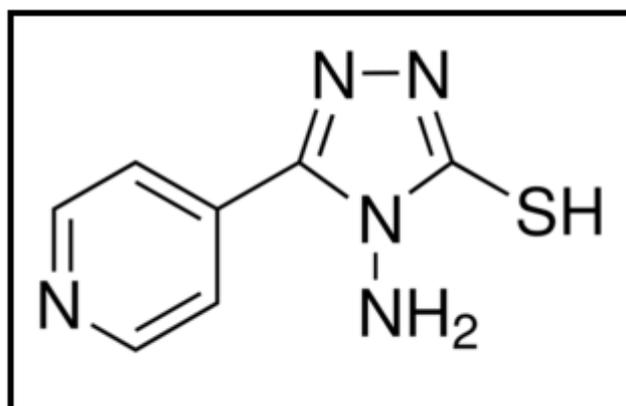
Figura 2 - Formas de tautomerismo nos triazóis.



Fonte: Adaptado de HADDAD et al. (2013).²⁷

A escolha deste ligante se deve ao fato de que o APTT possui átomo de S do grupo tiol e de possuir dois átomos de N nas posições 1 e 2 do anel triazol, que podem constituir sítios de complexação de diferentes metais de transição para adsorção de íons metálicos e ainda por possui sítios NH₂ propícios à organofuncionalização²⁸, conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3 - Fórmula estrutural do APTT.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Foi utilizado neste trabalho o cobre, por ser um metal pesado prejudicial para organismos vivos¹⁹ e por ser o metal que está presente em maior quantidade no álcool combustível e na aguardente.

Muitas técnicas têm sido empregadas para o tratamento de águas residuais contendo metais pesados, dentre as técnicas, destaca-se a técnica de adsorção, utilizando-se sílica gel funcionalizada com materiais orgânicos como adsorvente, devido à sua elevada seletividade para adsorção de íons metálicos.¹⁹

1.3. Adsorção

O processo de adsorção pode ser definido como a adesão de um ou mais substâncias a uma superfície, sendo que a substância adsorvida é chamada de adsorbato e o material que tem sua superfície como matriz é denominado adsorvente.²⁹

O processo de adsorção pode ser caracterizado em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção).²⁹

Adsorção física é um fenômeno reversível que ocorre quando as interações entre o adsorvente e o adsorbato são do tipo Van der Waals. Essas interações têm um longo alcance, mas são fracas, sendo que os valores de entalpia apresentam-se próximos de 20kJ mol^{-1} . Este pequeno valor de entalpia é insuficiente para levar à quebra e à formação de ligações químicas, portanto, não ocorre alteração na natureza química das substâncias envolvidas.²⁹

Por outro lado, a adsorção química é um fenômeno irreversível e ocorre quando as moléculas do adsorbato aderem à superfície do adsorvente formando uma substância química. Esse processo ocorre através de ligações químicas de natureza iônica e/ou covalente, tendo valores de entalpia próximos de 250 a 500 kJ mol^{-1} . Exceto em casos especiais, a adsorção química é um processo exotérmico.²⁹

Existem muitas aplicações para o processo de adsorção, tais como: no tratamento de efluentes³⁰, na remoção de corantes de resíduos industriais^{31, 32}, em filtros e catalisadores de automóveis²⁹, na remoção de metais em aguardentes³³, entre outros. O processo de adsorção tem recebido destaque, pois é considerada uma técnica altamente eficaz e econômica em relação a outros métodos, por exemplo: precipitação, complexação, troca-iônica, entre outros.

1.3.1. Isotermas de adsorção

Nos processos de adsorção o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de soluto adsorvido sobre o adsorvente é igual à quantidade dessorvida, isto é, quando o equilíbrio for atingido, a concentração do soluto na fase líquida e na fase sólida permanece constante.³⁴

Essa condição de equilíbrio é descrita através de isotermas de adsorção, que são gráficos que relacionam a capacidade de adsorção do adsorvente pelo soluto sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido.^{35, 36}

A quantidade de material adsorvido é calculado, utilizando a Equação 1:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{W} \quad (1)$$

Onde:

N_a : concentração inicial do adsorbato (mol)

N_s : concentração final do adsorbato ou concentração no equilíbrio (mol/L)

W : massa do material adsorvente (g)

O comportamento gráfico das isotermas de adsorção podem ser descritos por equações matemáticas denominadas de modelos de isotermas. Existem vários modelos de adsorção, sendo o de Langmuir e o de Freundlich os mais utilizados em processos de adsorção, devido à sua simplicidade e bom ajuste aos dados experimentais.^{31, 36}

O modelo de Langmuir é baseado na suposição de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados com adsorção em monocamada em superfície homogênea; cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula adsorvida com uma energia que é a mesma em todos os sítios da superfície e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas e estas moléculas também não difundem de um sítio para outro.³⁷

O modelo de Freundlich corresponde à adsorção de sistemas não uniformes, onde o calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura do adsorvente. O modelo de Freundlich baseia-se na adsorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes.³⁸

No presente trabalho foram utilizados os dois modelos de Langmuir e Freundlich no intuito de verificar qual modelo mais se ajusta ao sistema estudado.

1.4. Parâmetros Termodinâmicos

O estudo termodinâmico determina os parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔS e ΔG), por intermédio da equação de Van't Hoff. O valor de ΔG indica a espontaneidade e não-espontaneidade do processo de adsorção. A entalpia (ΔH) representa a natureza da adsorção como sendo endotérmica ou exotérmica ($\Delta H > 0$ endotérmica e $\Delta H < 0$ exotérmica). A entropia (ΔS) estuda a desorganização na interface adsorvente/adsorvato, onde valores positivos são interpretados como aumento na desordem na interface.¹² A equação linearizada de Van't Hoff é representada pela Equação 2:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T} \quad (2)$$

Sendo que T é a temperatura absoluta em kelvin (K) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A constante K_e é calculada através da Equação 3:

$$K_e = \frac{N_f}{C_s} \quad (3)$$

Onde N_f é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g); C_s é a concentração do metal em solução no equilíbrio (mol/L) e K_e é dado em L/g.

Com base na Equação (3), calcula-se os parâmetros ΔH e ΔS através do coeficiente angular e do coeficiente linear obtidos pela equação da reta construída com um gráfico $\ln K_e$ versus $1/T$. A reta obtida é descrita na Equação (2) que pode ser descrita como: $y = ax + b$. Sendo que a constante a é o coeficiente angular e corresponde ao termo: $-\Delta H/R$ e a constante b é o coeficiente linear e corresponde ao termo $\Delta S/R$.³⁹⁻⁴¹ Portanto, ΔH e ΔS são calculados de acordo com as Equações (4) e (5).

$$\Delta H = -a.R \quad (4)$$

$$\Delta S = b.R \quad (5)$$

Com os valores de ΔH e ΔS , calcula-se o valor de ΔG através da Equação (6):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

Para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção dos íons Cu^{2+} no material SGAPTT foram medidos os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG e ΔS .

1.5. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

Os eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foram inicialmente utilizados na década de 70, em estudos eletroquímicos por Murray e colaboradores.⁴² Este estudos tiveram como objetivo definir eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície desses dispositivos. Estes trabalhos impulsionaram as pesquisas nessa área e atualmente a comunidade científica se dedica ao estudo e ao desenvolvimento de novos tipos eletrodos de trabalhos em técnicas voltamétricas.

A modificação dos eletrodos tem como principal objetivo pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface do eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, possibilitando assim, o desenvolvimento de eletrodos com respostas adequadas para vários fins e aplicações.⁴³

Um aspecto muito importante é na etapa de preparação dos EQMs, pois o material escolhido deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Os materiais mais utilizados são pasta de grafite, carbono vítreo, platina, filmes de mercúrio e ouro, sendo que os eletrodos preparados com pasta de grafite são os mais utilizados em eletroanálises por apresentarem vantagens como o baixo custo, superfície facilmente renovada, facilidade de preparação, versatilidade, entre outras.⁴⁴

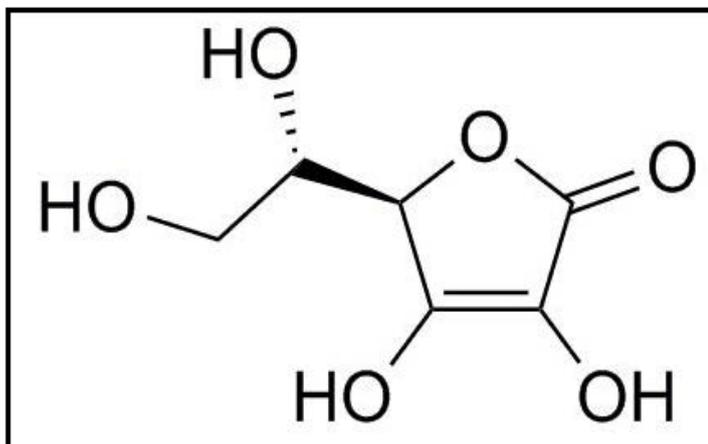
Por tais vantagens neste presente trabalho optou-se por desenvolver um EQMs utilizando a pasta de grafite e o material obtido CuSGA para aplicação na determinação de ácido ascórbico.

1.6. Ácido Ascórbico

O ácido ascórbico (AA) ou vitamina C é uma vitamina hidrossolúvel, antioxidante, pode ser encontrado em sistemas biológicos, alimentos e em suplementos nutricionais. Devido à sua ação antioxidante é usado como conservante natural em produtos farmacêuticos

e alimentícios.⁴⁵ O ácido ascórbico possui uma massa molecular de $176,1 \text{ g mol}^{-1}$ e uma fórmula empírica de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 - Fórmula estrutural do ácido ascórbico (AA).

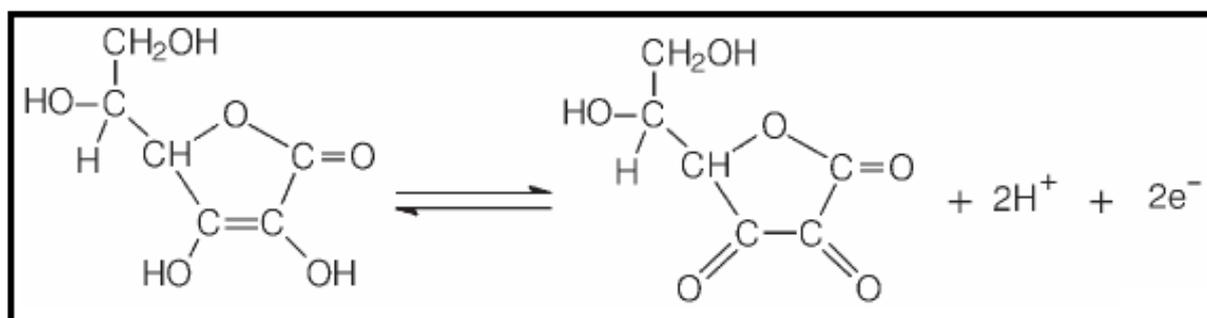


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Devido ao aumento do interesse nas alterações oxidativas em produtos alimentares e aos recentes avanços nas indústrias farmacêuticas, é de fundamental importância o desenvolvimento de um método seletivo, simples e preciso para a determinação de AA. Uma grande variedade de técnicas para a determinação de AA estão disponíveis, tais como: titulação, cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e detecção UV-vis. No entanto, estes métodos possuem desvantagens como a falta de reprodutibilidade, seletividade e sensibilidade.^{45, 47}

Um método bastante utilizado é o método eletroquímico, devido à sua seletividade e sensibilidade.^{48,49} A resposta voltamétrica é baseada na oxidação do ácido ascórbico, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5 - Oxidação do ácido ascórbico (AA) ao ácido dehidroascórbico (DAA).



Fonte: FIORUCCI, et al. (2003)⁵⁰

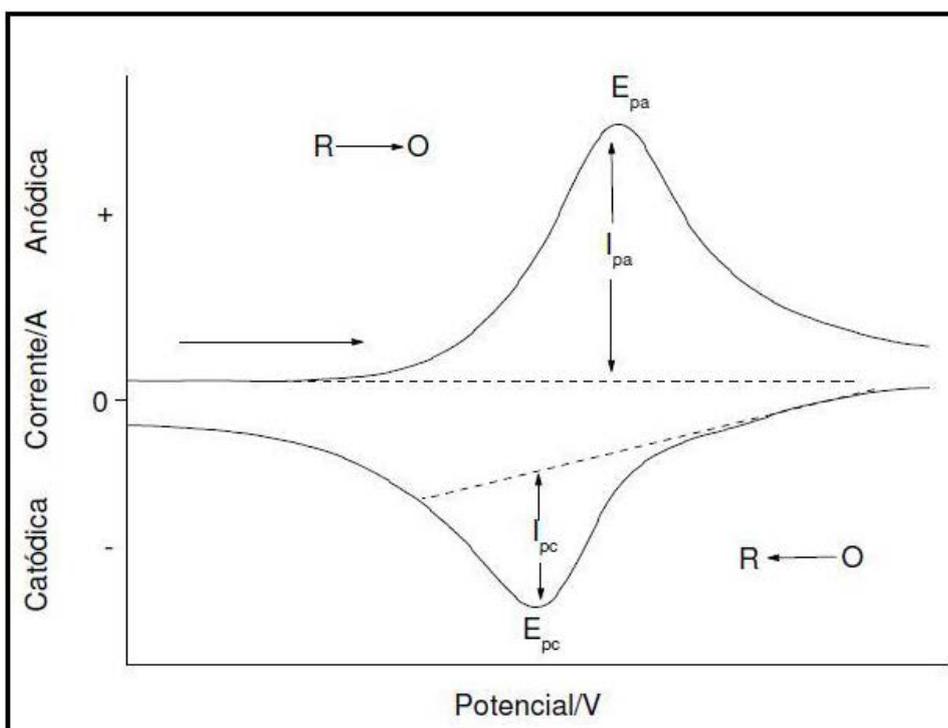
Para a determinação do ácido ascórbico foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e eletrocatalise.

1.7. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é umas das técnicas eletroquímicas mais utilizadas devido as várias aplicações analíticas e por ser uma técnica rápida e versátil para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos. Esta versatilidade combinada com a facilidade das medidas resultaram em uma ampla aplicação da voltametria cíclica nos campos da eletroquímica, química inorgânica, química orgânica e bioquímica.⁵¹

Esta técnica fornece informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química, os mecanismos de processos de oxirredução e se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície.⁵² Essas informações voltamétricas são obtidas através de uma curva da corrente (I) vs potencial (E), denominada voltamograma. A Figura 6 ilustra um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros.

Figura 6 - Voltamograma cíclico reversível. E_{pa} = potencial de pico anódico, E_{pc} = potencial de pico catódico I_{pa} = corrente de pico anódica e I_{pc} = corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.



Fonte: BARD (1980)⁵³

A corrente de pico anódica (I_{pa}) e a corrente de pico catódica (I_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base ⁵⁴, conforme ilustra Figura 4. A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular os potenciais médios ($E^{\theta'}$) através da média aritmética dos potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), ⁵⁵ conforme descrito pela Equação 7:

$$E^{\theta'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (7)$$

A diferença entre o potencial (ΔE_p) de pico anódico (E_{pa}) e de pico catódico (E_{pc}) que pode ser calculada, conforme mostra a Equação 8:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad (8)$$

Sistemas reversíveis são considerados aqueles que possuem as seguintes características: $\Delta E_p = 59/n$ (n = número de elétrons) mV; $I_{pa}/I_{pc} = 1$; potenciais de pico (E_p) independente da velocidade de varredura. ⁵⁴

1.8. Eletrocatalise

A eletrocatalise tem como objetivo reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons numa célula eletroquímica, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico. ⁵³

O processo de redução ou oxidação de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, no entanto quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito ⁵⁶, desta forma ocorre uma interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito, aumentando assim a intensidade de corrente à medida que se adiciona o analito. Desta forma, é possível construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesses biológicos. ⁵⁷

Através da curva analítica obtêm informações sobre o limite de detecção (LD) e a sensibilidade amperométrica (S) do método, sendo que o limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra ⁵³, e pode ser calculado de acordo com a equação 9:

$$LD = (3 \times SD) \div S \quad (9)$$

Onde SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S (sensibilidade) é a inclinação da curva analítica.⁵⁴ A sensibilidade (S) pode ser determinada através da inclinação do gráfico de calibração, ou seja, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a sensibilidade do método analisado.⁵⁸

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em etapas:

1ª Etapa: Preparar a 3-cloropropil sílica e funcionalizá-la com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT) e em seguida caracterizá-la por diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de nitrogênio, área superficial e porosidade.

2ª Etapa: Após a organofuncionalização da sílica com o APTT, a sílica organofuncionalizada (SGAPTT) foi empregada para duas finalidades:

i) Para adsorção de íons cúpricos (Cu^{2+}) em diferentes meios, a saber: aquoso, etanólico 42% e etanólico a 99% em diferentes temperaturas.

ii) Testar seu uso como sensor eletroquímico, para substâncias orgânica e inorgânicas de interesse biológico (sulfito, nitrito, cisteína, entre outras).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes empregados na síntese e nos procedimentos analíticos foram de alto grau de pureza e utilizados sem purificação adicional, e são descritos a seguir: sílica gel (Merck-60), 3-cloropropiltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich), Tolueno (Sigma-Aldrich), Etanol (Synth), 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (Sigma-Aldrich) e Dimetilformamida (Vetec).

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada e purificada em um equipamento de osmose reversa e posteriormente um sistema MILLI-Q com condutividade de $18,2 \Omega \text{ m}^{-2}$.

3.2. Métodos de preparação do material

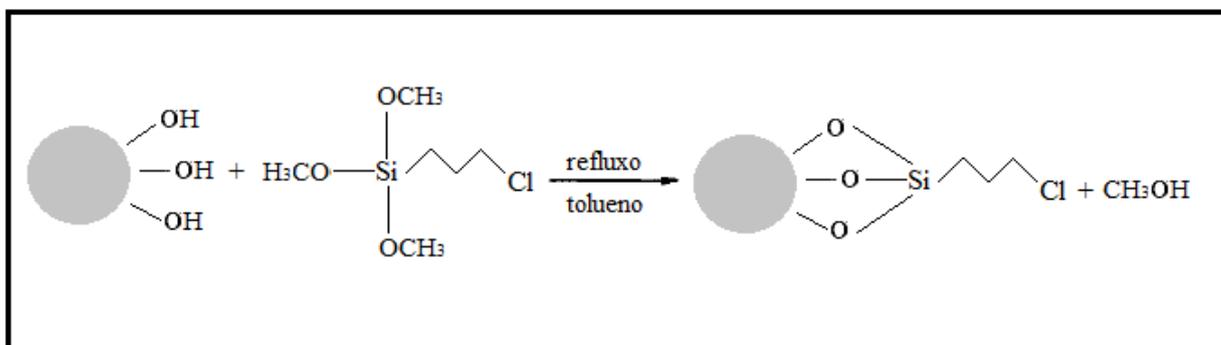
3.2.1. Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG)

A funcionalização da sílica com 3-cloropropiltrimetoxissilano foi conduzida utilizando métodos conhecidos de funcionalização.⁵⁹

Inicialmente, 50 g de sílica gel foram secos a vácuo, a uma temperatura de 150°C durante 4 horas. Esta etapa é necessária para eliminar as moléculas de água adsorvidas, ligadas através de pontes de hidrogênio.

Na fase seguinte, a superfície da sílica gel, foi quimicamente modificada através da reação com 3-cloropropiltrimetoxissilano. O processo de modificação se iniciou com a adição de 55 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano, 50 g de sílica gel ativada e aproximadamente 350 mL de tolueno seco em um balão de fundo redondo de 1000 mL. Esta suspensão foi aquecida a 150°C, em banho de óleo e mantida sob refluxo, com agitação mecânica por aproximadamente 40 horas. O sólido resultante foi separado por meio de filtração em funil de placa sinterizada, à temperatura ambiente. Em seguida, este material foi transferido para um extrator Soxhlet e lavado várias vezes com tolueno seco por aproximadamente 48 horas. Este processo tem a finalidade de eliminar algum excesso de alcóxissilano não ligado. O material resultante, 3-cloropropil sílica gel (SG), foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador. A Figura 7 ilustra o esquema que representa esta síntese.

Figura 7 - Esquema representativo da preparação da 3-cloropropil sílica gel.

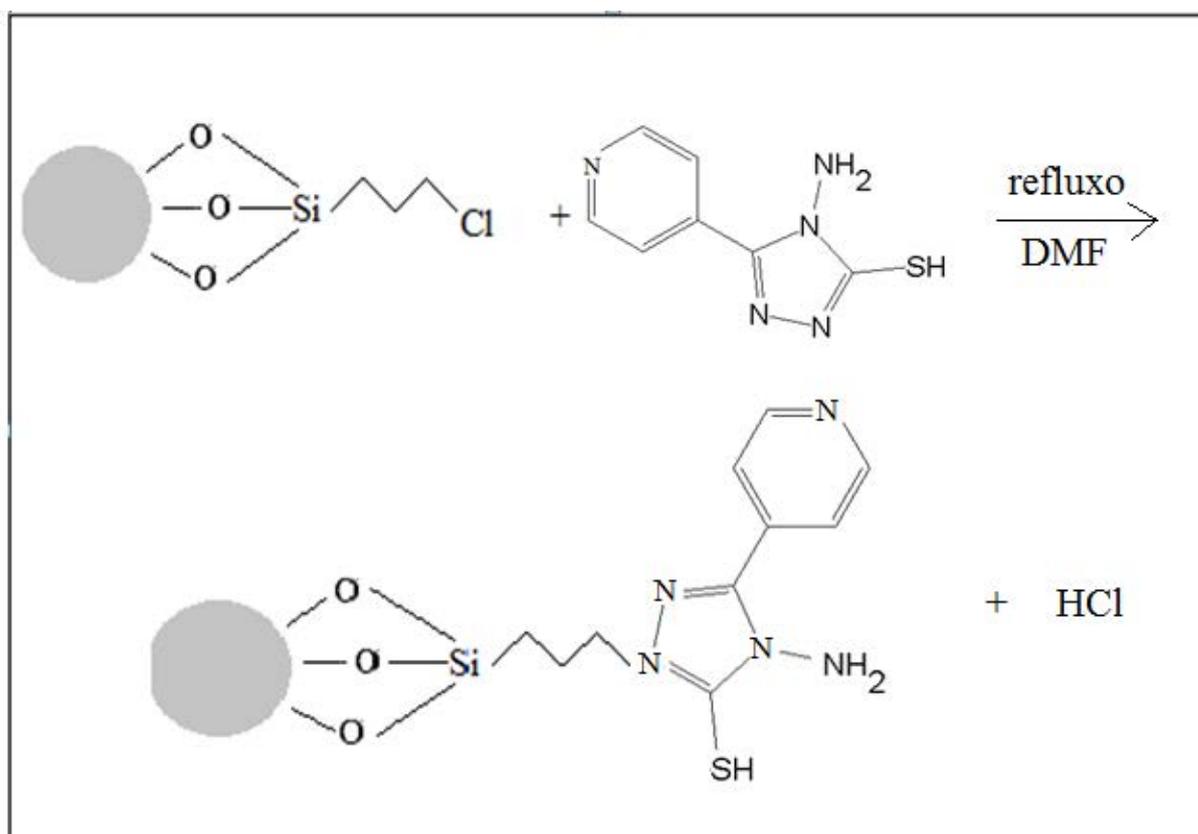


Fonte: Dados do autor.

3.2.2. Funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT)

Em um balão de 3 bocas de 500 mL contendo 250 mL de dimetilformamida foram adicionados 10 g de 3-cloropropil sílica gel (SG) e 8,7 g (0,045 mol) de 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT). O sistema foi mantido sob refluxo com agitação mecânica por aproximadamente 72 horas. O material organofuncionalizado foi separado em funil de placa sinterizada, à temperatura ambiente, e em seguida lavado com dimetilformamida, sob refluxo, em um extrator Soxhlet por 48 horas. O produto foi seco em estufa a 100°C por 4 horas e descrito por SGAPTT. A Figura 8 ilustra a funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com o APTT.

Figura 8 - Organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel.



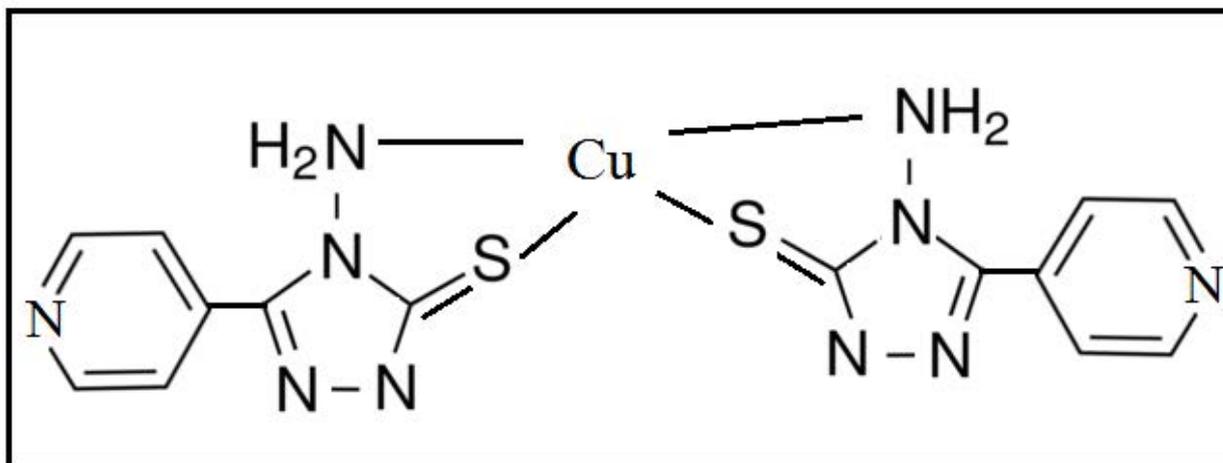
Fonte: Dados do autor.

3.2.3 Formação do complexo SGAPTT com cobre(II)

Adicionou-se 1,0 g de SGAPTT em 50 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de CuCl₂.2H₂O. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente, em

seguida a fase sólida foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. O material resultante foi seco em estufa a 50°C e denominado de CuSGA. A Figura 9 ilustra a estrutura do complexo CuSGA.

Figura 9 - Estrutura do complexo CuSGA.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas.

3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica fundamentada no aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, onde esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula.⁶⁰

A técnica de FTIR é utilizada para caracterizar a estrutura química dos materiais, assim como na identificação de compostos orgânicos ou na detecção de impurezas.⁶¹

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi). Na preparação das pastilhas, foram utilizados aproximadamente 150 mg de KBr previamente seco da marca Synth, juntamente com 1,5 mg da amostra para compor uma mistura de 1,0% (m/m), que foi macerada num gral com pistilo até ficar totalmente homogênea. As medidas foram realizadas empregando-se 64 "varreduras", numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada na investigação da superfície de uma material a ser analisado, em que a amostra do material é varrida com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico.⁶²

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é de fundamental importância, pois produz imagens que apresentam informações topográficas da superfície do material analisado. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico do modelo EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

3.3.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica analítica usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite identificar e conhecer a composição do material estudado. Os espectros foram obtidos por um microscópio eletrônico modelo EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

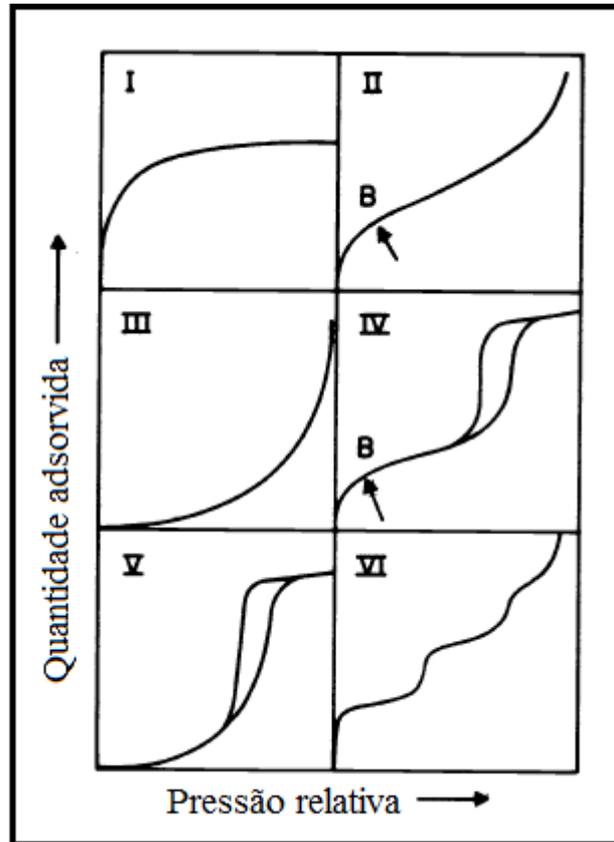
3.3.5. Porosidade e Área Superficial

As análises de porosidade e área superficial do SG e do SGAPTT foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de N₂. Este processo estuda as alterações na estrutura da superfície da sílica, como as modificações no volume e no tamanho dos poros.

As isotermas de adsorção-dessorção podem ser classificadas em 6 tipos característicos, conforme são ilustrados na Figura 10. A isoterma do tipo I classificada como reversível, está relacionada a sólidos microporosos que apresentam superfícies relativamente pequenas, como o carvão ativado. A do tipo II é a isoterma obtida para adsorvente não poroso ou macroporoso, onde a adsorção ocorre em monocamada-multicamada. O ponto B no início da linearidade, indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção em multicamada começa. A isoterma do tipo III não é comum, no entanto há sistemas que fornecem isotermas com curvatura gradual e indistinto ponto B, como por exemplo, nitrogênio em polietileno. O tipo IV são típicas de sólidos mesoporosos, apresentam uma curva de histerese que esta associada à condensação capilar nas estruturas mesoporosas. O tipo V é incomum e está relacionado ao tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é

fraca, é obtida em adsorventes porosos. A isoterma do tipo VI, ocorre em materiais com uma superfície uniforme não porosa, apresentando degraus que depende do sistema e da temperatura, representando uma adsorção em multicamada.^{63,64}

Figura 10 - Tipos de isotermas de adsorção.



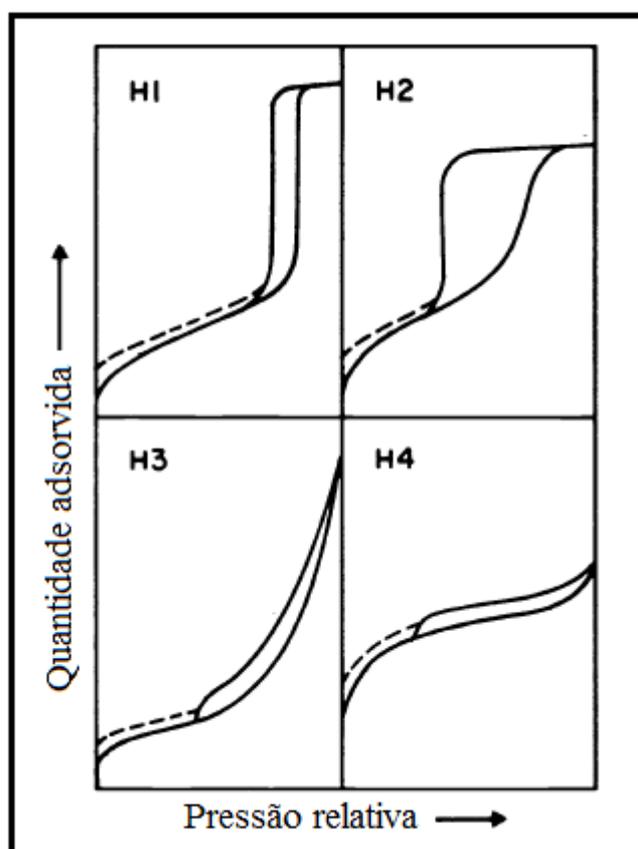
Fonte: SING (1985)⁶⁴

A determinação da área superficial específica foi obtida pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), essa técnica foi desenvolvida em 1938 com o objetivo de determinar a área superficial específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. Diferentes tipos de histereses podem ser encontrados, conforme ilustrado na Figura 11.

Dois tipos extremos são apresentados como H1 e H4, no H1 as duas curvas são quase verticais e paralelas dentro de uma gama apreciável de captação de gás, enquanto que no H4 elas permanecem quase horizontais e paralelas ao longo de uma vasta faixa de pressão relativa. Os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre estes dois extremos.⁶⁴

A sílica gel não tratada apresenta uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1, o espectro é obtido para sólidos mesoporosos compostos por aglomerados de partículas esféricas com ordem e tamanho uniformes, portanto, têm distribuições estreitas de tamanho dos poros.⁶⁴

Figura 11 - Tipos de histereses.



Fonte: SING (1985)⁶⁴

As características físicas da 3-cloropropil sílica gel antes e depois da organofuncionalização com APTT, tais como área superficial e porosidade foram determinadas por isotermas de adsorção-desorção de N₂, pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de poros foi determinada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que são os procedimentos padrões mais utilizados para a determinação de tais características. As análises foram feitas empregando-se um aparelho de sorção físico-química Micrometric ASAP 2010.

3.4. Estudos de Adsorção

Estes experimentos foram efetuados empregando-se a técnica de batelada, em frascos termostatizados em 3 diferentes temperaturas : $25,0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $35,0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ e $45,0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

3.4.1. *Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção: Cinética de adsorção*

Para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, pesaram-se amostras contendo 50 mg do material organofuncionalizado, que foram adicionados em frascos termostatizados em temperatura desejada. A seguir, pipetou-se alíquotas de 5 mL da solução $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ padronizada ($4,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e foram diluídas para 50 mL. As soluções foram transferidas para os frascos termostatizados contendo amostras do adsorvente SGAPTT. As misturas foram agitadas em diferentes tempo de contato. Após a agitação os íons cúpricos não adsorvidos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

Para tal o experimento foi realizado para os três meios: água, etanol 42% e etanol 99% nas temperaturas de 25, 35 e 45°C para os 3 meios.

3.4.2. *Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção*

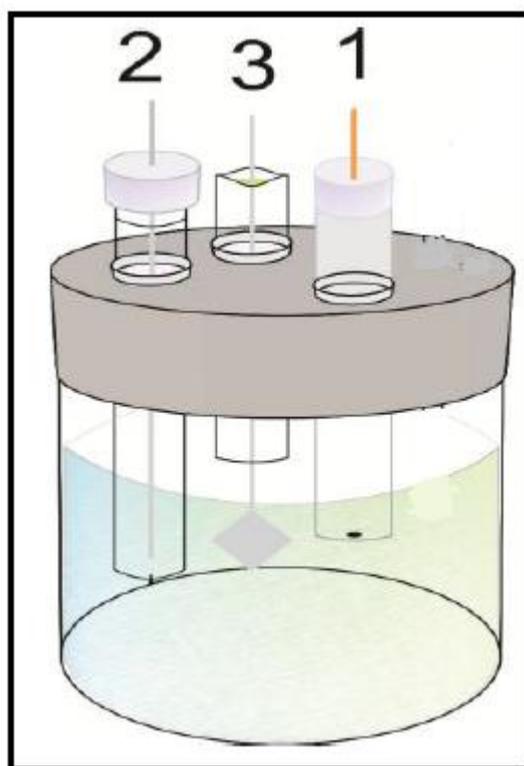
Para os estudos da capacidade de adsorção do material organofuncionalizado para íons cúpricos (Cu^{2+}) em diferentes meios (aquoso, etanol 42% e etanol a 99%), utilizou 50 mg do adsorvente SGAPTT, foram adicionados em frascos termostatizados em temperatura desejada. Em seguida, foram adicionados em balões volumétricos de 50 mL, alíquotas variáveis de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ padronizado ($4,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). As alíquotas foram diluídas e adicionadas aos frascos onde se encontravam as amostras. O sistema foi agitado magneticamente no tempo de equilíbrio determinado no estudo anterior, que foi de 60 minutos. Após agitação, a fase sólida foi separada e uma alíquota de 10 mL de solução contendo os íons metálicos foi analisada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS). As alíquotas foram analisadas em triplicatas ($n=3$).

3.5. Estudos Voltamétricos

Para as medidas voltamétricas empregou-se um potenciostato MQPG-01 da Microquímica. Foi utilizado um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar de platina,

conforme ilustra a Figura 12. A pasta modificada foi preparada pela mistura de grafite/modificador (CuSGA) em diferentes proporções (10, 20, 30 e 40% (m/m)) e 20 μL de nujol. Realizou-se um estudo preliminar para a escolha da melhor proporção da pasta de grafite.

Figura 12 - Representação esquemática do sistema eletroquímico utilizado: (1) eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, (2) eletrodo auxiliar de platina e (3) eletrodo de referência (Ag/AgCl).



Fonte: Adaptado de CARVALHO (2011) ⁶⁵

3.5.1. Estudo de influência da natureza e concentração do eletrólito

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito empregou-se o sistema eletroquímico representado na Figura 12. Primeiramente realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions de metais alcalinos, tais como: K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ e Cl^- , NO_3^- , em concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em uma faixa de potencial onde o eletrólito suporte não seja eletroativo. Desta forma, o objetivo deste estudo é verificar se há influência dos cátions ou ânions na resposta voltamétrica do eletrodo de trabalho. Com o intuito de se obter alguma informação sobre o comportamento do processo redox envolvido, realizou-se um estudo do

efeito da concentração do eletrólito escolhido em uma faixa de concentração de 0,001M a 2,0M.

3.5.2. Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico do material, preparou-se soluções 1,0 mol L⁻¹ do eletrólito escolhido em diferentes valores de pH (2,0 a 7,0). O pH das soluções foi ajustado com um ácido e uma base correspondente ao sal utilizado como eletrólito de suporte empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0. Por fim, realizou-se os estudos de variação da velocidade de varredura (20 -100 mVs⁻¹) para determinar se o processo redox é adsorptivo ou difusional.

3.5.3. Estudos de Eletrocatalise

Os estudos de oxidação eletrocatalítica do material foi analisado adicionando-se, sucessivamente, diferentes concentrações de substâncias de interesses biológicos, tais como: Dipirona, Hidrazina, L-Cisteína, L-Cistina, N-Acetilcisteína, Vitamina B6, Ácido Ascórbico, Ácido Cítrico, Nitrito, Sulfito, entre outros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 13 (A) ilustra o espectro vibracional da 3-cloropropil sílica gel (SG), que apresentou uma banda larga na região entre 3000 e 3700 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos O-H_(vO-H) dos grupos silanóis e também o restante de água adsorvida. Observou-se também absorção na região de 1635 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular (δ) da molécula de água (δ_{H-O-H}). A banda observada em 1100 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento Si-O-Si_(vSi-O-Si). Observou-se também, outra banda em torno de 800 cm⁻¹ que foi atribuída à deformação da ligação C-Cl_(vC-Cl) presente na estrutura da sílica gel.^{66, 67}

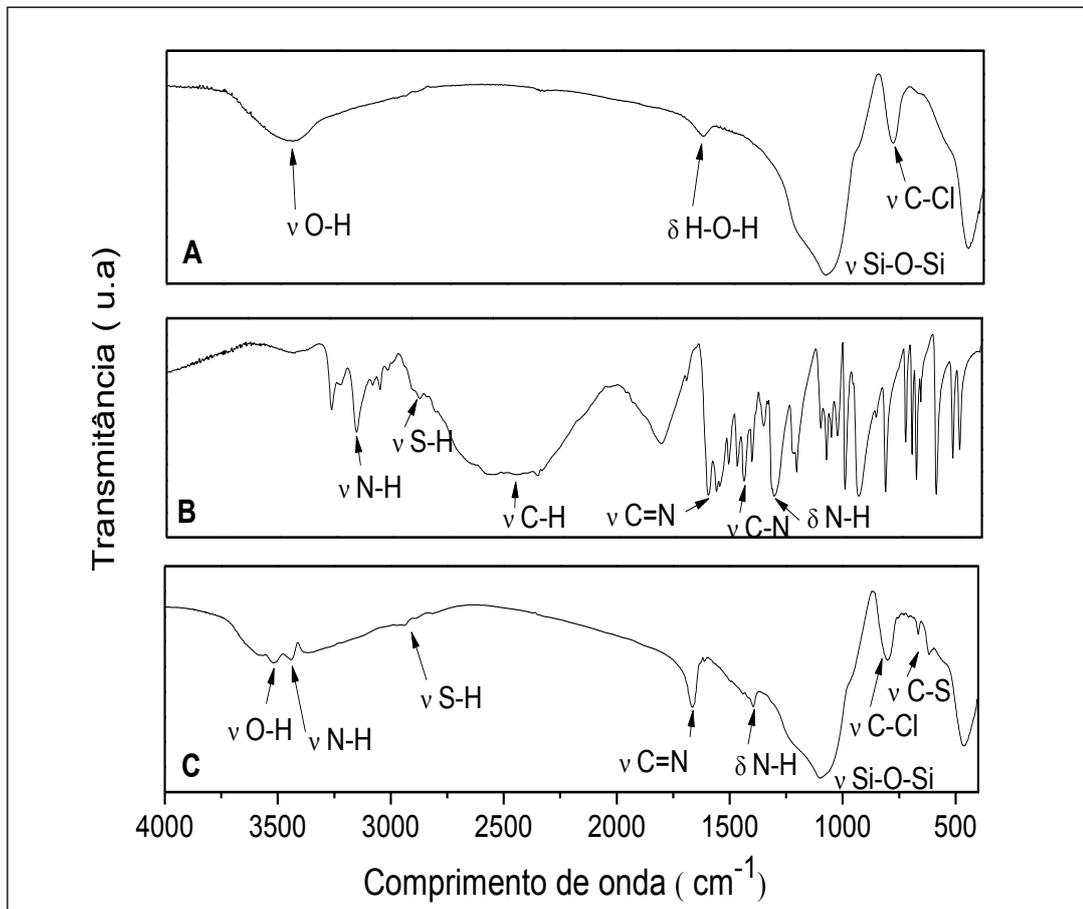
A Figura 13 (B) refere-se ao espectro vibracional do ligante 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), que apresenta intensas bandas na região de 500 a 1600 cm⁻¹, referente as vibrações do anel do APTT. As bandas na região de ~1310 e 1415 cm⁻¹

correspondem à deformação angular do $N-H_{(\delta N-H)}$ e à deformação axial $C-N_{(vC-N)}$ do anel do APTT, respectivamente. Em aproximadamente 1620 cm^{-1} observou-se uma absorção atribuída à deformação axial $C=N_{(vC=N)}$ e outra na região de $\sim 2790\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibração da ligação $S-H_{(vS-H)}$. Verificou-se também outras bandas, uma banda larga e intensa entre 2300 a 2600 cm^{-1} que foi atribuída a deformação axial $C-H_{(vC-H)}$ do anel e bandas em ~ 3160 a $\sim 3270\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $N-H_{(vN-H)}$.⁶⁶

Os triazóis são anéis heterocíclicos de cinco membros substituídos de três átomos de nitrogênio e podem apresentar prototropismo, originando tautomerismo. O tautomerismo existente nos triazóis é o chamado rearranjo de Dimroth, esse tautomerismo de cadeia ocorre através de abertura e posterior reciclagem do anel⁶⁸, ou seja, indica a migração da ligação dupla. Assim, existe duas formas tautoméricas diferentes: a tiona e o tiol, na transição do grupo tiona, a ligação dupla ocorre entre o enxofre e carbono e na transição do grupo tiol, a ligação dupla ocorre entre o nitrogênio e carbono, conforme representado na Figura 2 do item 1.2.^{69, 26}

A Figura 13 (C) ilustra o espectro vibracional do material funcionalizado SGAPTT, onde observou-se bandas características dos materiais precursores SG e APTT como as bandas em $\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico $Si-O-Si_{(vSi-O-Si)}$, presente na estrutura da sílica e a banda em $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída a deformação $O-H_{(vO-H)}$ das moléculas de H_2O . Muitas das vibrações presentes no ligante são obscurecidas pela banda relacionada ao $vSi-O-Si$. As bandas nas regiões de 1394 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 624 cm^{-1} , correspondem à deformação angular do $N-H_{(\delta N-H)}$, ao estiramento $C=N_{(vC=N)}$ e ao estiramento $C-S_{(vC-S)}$ do anel do APTT, respectivamente.⁶⁶ Após a modificação, observou-se um deslocamento de 84 cm^{-1} para a $N-H_{(\delta N-H)}$ e de 275 cm^{-1} para a $N-H_{(vN-H)}$ na direção de maiores frequências (alta energia) assim como a diminuição do $vC-Cl$, sugerindo, dessa forma, a organofuncionalização do SG com o APTT.

Figura 13 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: A) SG, B) APTT e C) SGAPTT.



Fonte: Dados do autor.

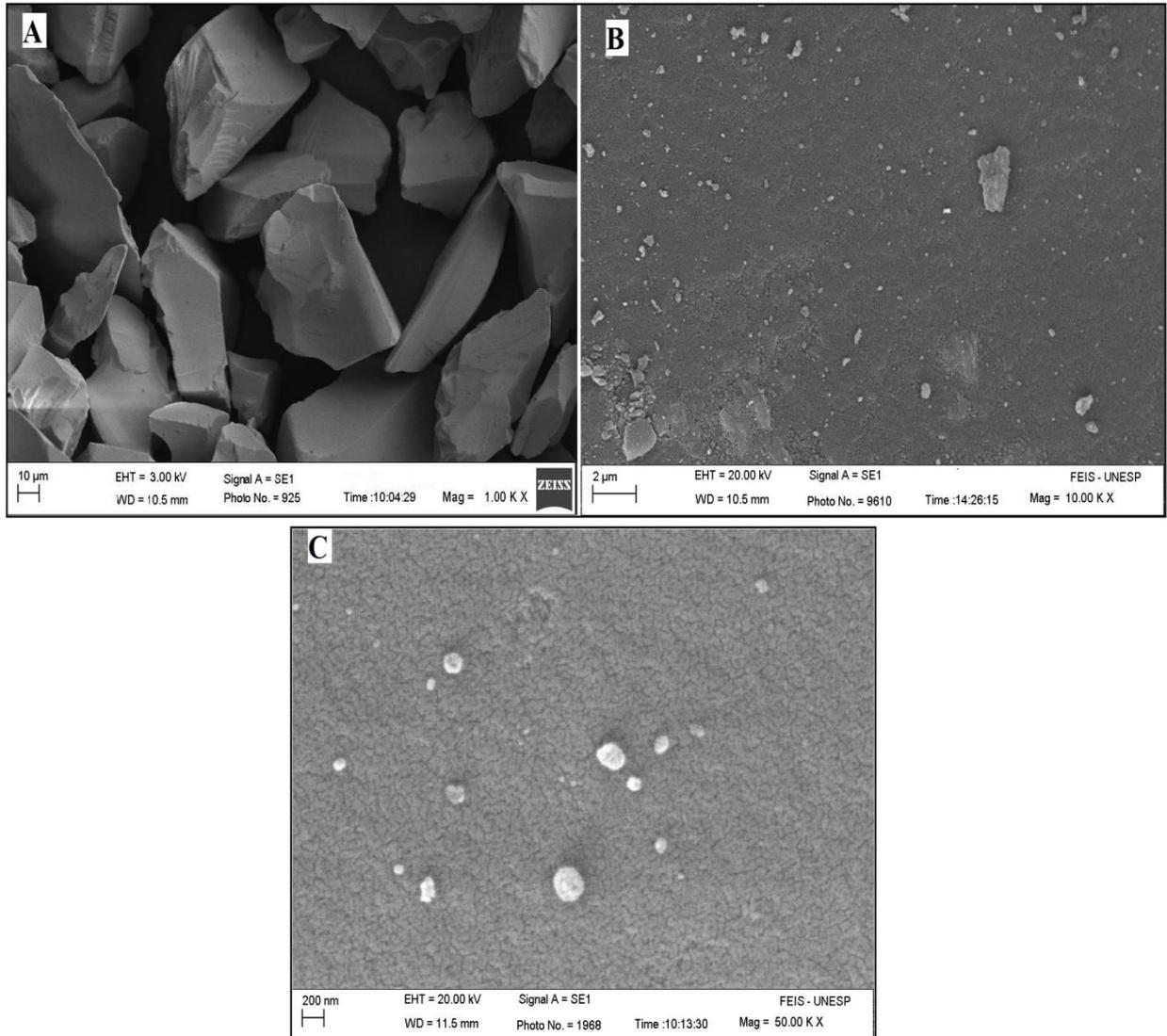
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura da 3-cloropropil sílica gel (SG) está ilustrada na Figura 14 com aumento de 1000 (A), 10000 (B) e 50000X (C). Observou-se a presença de micropartículas dispersas com tamanhos variando de 30 a 60 μm que são formadas por nanopartículas aglomeradas.

A Figura 15 ilustra a MEV do material SGAPTT com aumento de 1000 (A), 10000 (B) e 50000 (C), observou-se um aumento nas nanopartículas de 30 a 60 μm para 80 a 100 μm . A topologia tornou-se diferente, conforme ilustrado pelas Figuras 14 e 15, a superfície antes lisa com micropartículas formadas por um aglomerado de nanopartículas tornou-se um aglomerado rugoso com um aumento no tamanho das nanopartículas, evidenciando assim que

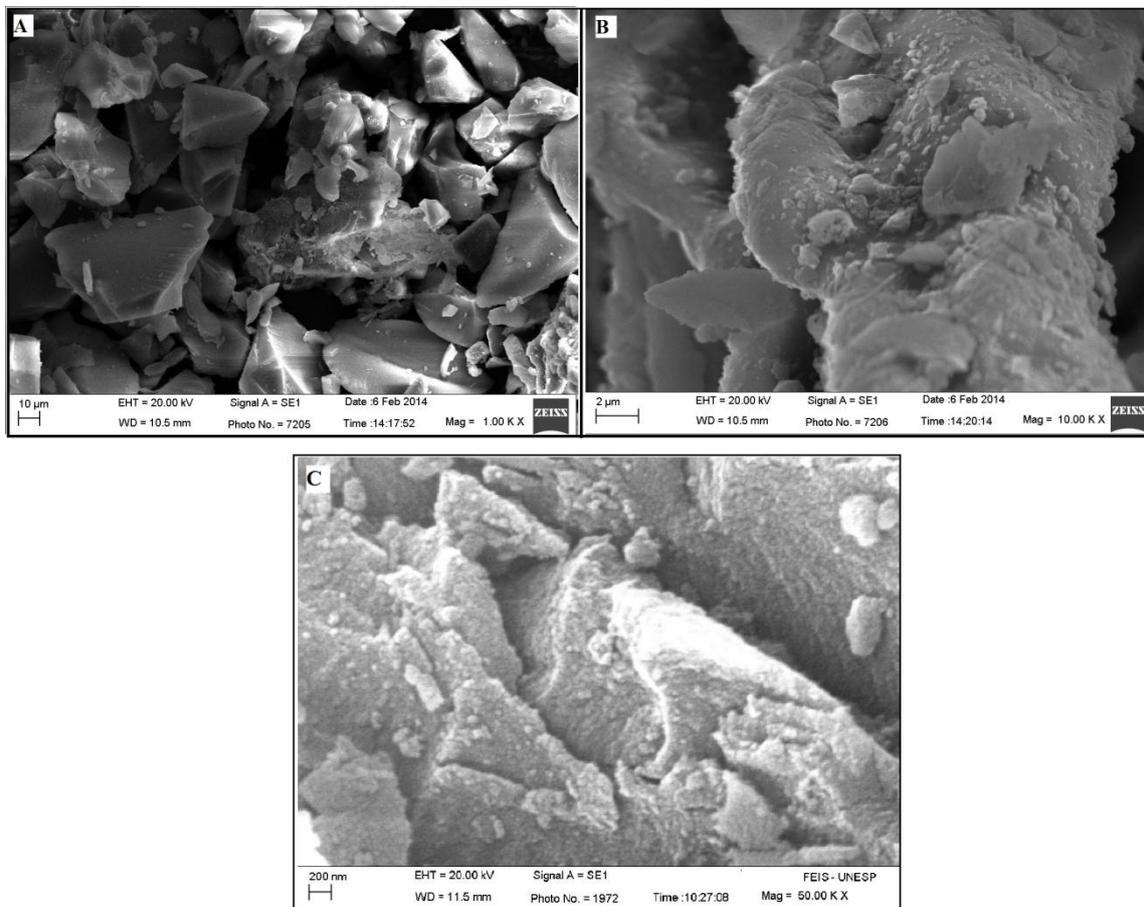
a organofuncionalização da SG com o APTT influenciou nas características morfológicas do precursor (SG).

Figura 14 - Micrografias do SG com uma resolução de (A) 1000X, (B) 10000X e de (C) 50000X.



Fonte: Dados do autor.

Figura 15 - Micrografias do SGAPTT com uma resolução de (A) 1000X, (B) 10000X e de (C) 50000X.



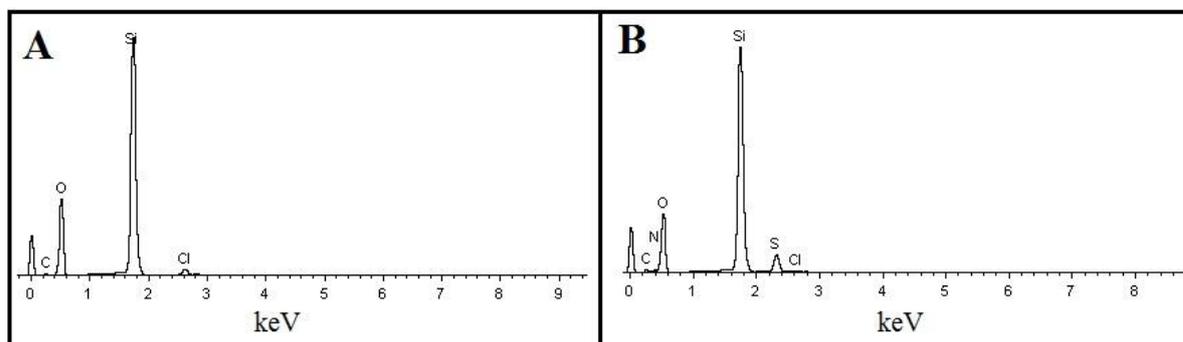
Fonte: Dados do autor.

4.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

As análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) das amostras SG e SGAPTT, estão ilustradas na Figura 16 (A) e (B), respectivamente. No espectro da Figura 16 (A), observou-se a presença dos elementos C, O, Si e Cl, referentes aos constituintes da SG.

A Figura 16 (B), apresenta o espectro EDX para o material organofuncionalizado, onde se observou a diminuição de Cl e presença de S e N, o que reforça a organofuncionalização do SG com o APTT.

Figura 16 - Espectros de EDX do: A) SG e B) SGAPTT.



Fonte: Dados do autor.

4.5. Estudos de porosidade e área superficial

A Figura 17 (A) e (B) ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da SG e do SGAPTT, respectivamente. Por intermédio das isotermas, observou-se que o volume de N_2 adsorvido aumenta abruptamente a uma pressão média relativa (P/P_0), indicando a condensação capilar de nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa, o que confirma a característica de ambos os materiais de possuir uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. As duas linhas são aproximadamente paralelas representando que os poros da sílica têm raios praticamente uniformes e estão abertos, o que é muito favorável para as reações realizadas na superfície da sílica gel.

Observou-se uma razoável diminuição da área superficial (BET) do SGAPTT ($656 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em relação à SG ($759 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), conforme é listado na Tabela 1, ou seja, a área superficial diminuiu com a modificação da sílica.

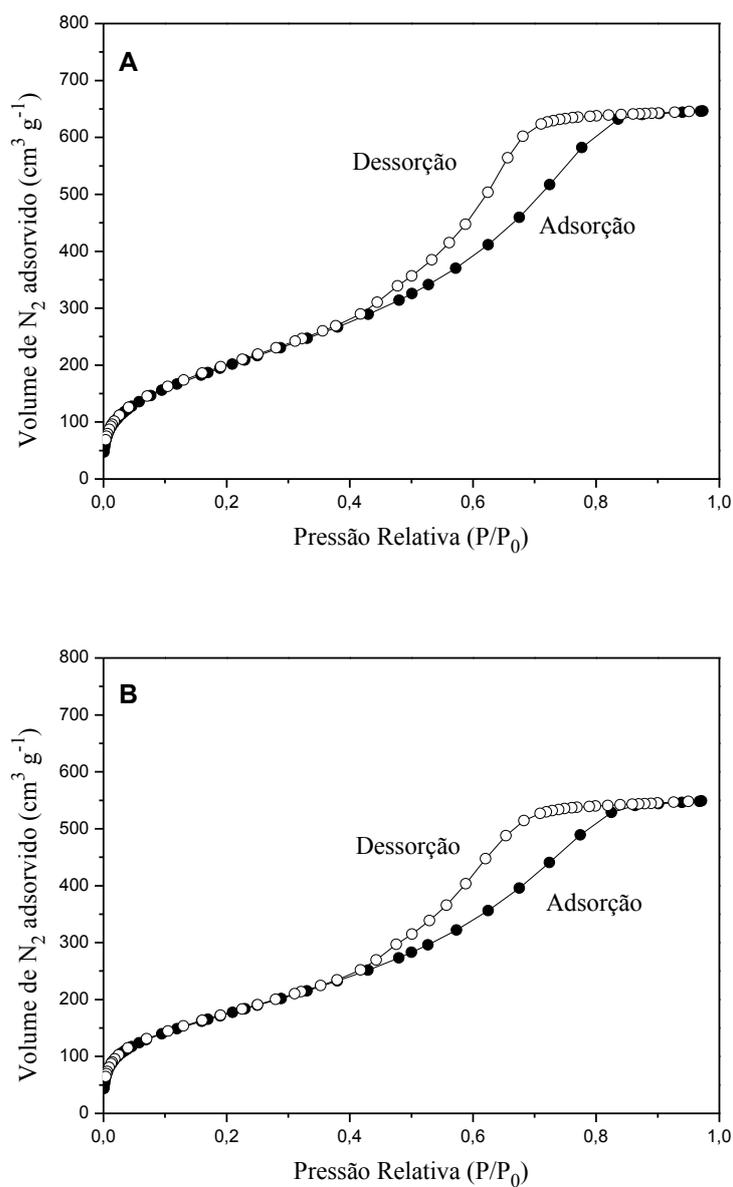
As isotermas de sorção (BJH) de distribuição do tamanho dos poros da sílica gel e do SGAPTT, são mostradas na Figura 18 (A) e (B), onde pode ser observado que o tamanho médio dos poros foi de aproximadamente 5,5 nm e 5,1 nm para a SG e SGAPTT, respectivamente. Com a reação de modificação da sílica, a quantidade de poros tornou-se gradualmente menor e a distribuição de tamanho médio de poros diminuiu.

Esses resultados correlacionam com os resultados obtidos por MEV. Pela análise das micrografias pode-se observar um aumento significativo do tamanho das nanoesferas. Sabe-se que com aumento do tamanho da partícula menor é a área superficial e menor o tamanho de poros.

Tabela 1 - Parâmetros da estrutura porosa da SG e do SGAPTT.

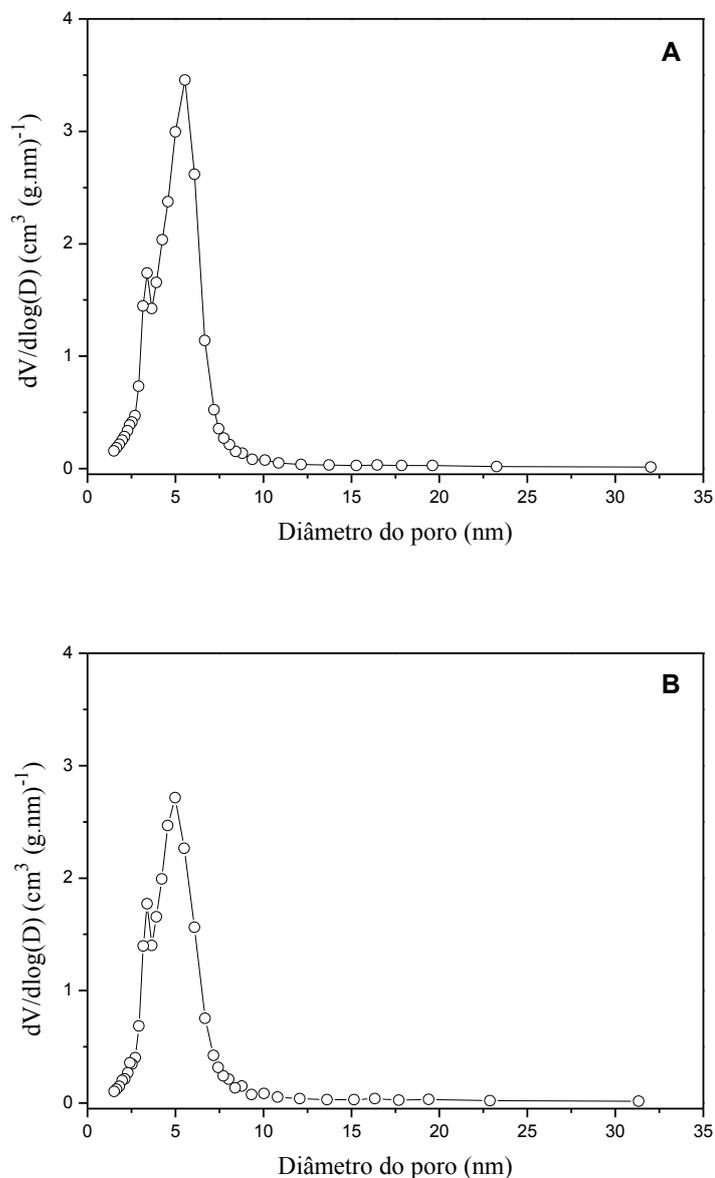
Amostras	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 (\text{g nm})^{-1}$)	Tamanho médio dos poros (nm)
SG	759	3,5	5,5
SGAPTT	656	2,7	5,1

Fonte: Dados do autor.

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da (A) SG e do (B) SGAPTT.

Fonte: Dados do autor.

Figura 18 - Distribuição do tamanho de poros da (A) SG e do (B) SGAPTT.



Fonte: Dados do autor.

4.6. Análise de nitrogênio

A análise de nitrogênio do material SGAPTT foi realizada por intermédio do método de Kjeldhal,⁷⁰ onde foi obtido o resultado de 2,10 % de nitrogênio. Cada molécula do modificador ligada na superfície da sílica possui 5 átomos de nitrogênio em sua estrutura, desse modo dividindo a porcentagem de nitrogênio obtido na análise elementar pela massa molecular dos nitrogênios contidos em uma molécula do APTT ($2,10 \times 10^{-2} / 5 \times 14 \text{ g mol}^{-1}$)

obtemos um teor de $3,0 \times 10^{-4}$ mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado (N_0), denominado de capacidade máxima de sorção.

4.6.1. Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionalizados ligados na superfície da sílica gel

Estimando que as moléculas do APTT estão distribuídas e ligadas uniformemente na superfície da sílica e conhecendo a área superficial do material organofuncionalizado (S_{BET}), o grau de funcionalização do SGAPTT pode ser expresso em quantidade de grupos funcionais ligados à superfície por unidade de área, ou seja, a densidade superficial das moléculas (d), podendo assim calcular a distância média (l) entre as moléculas sobre a superfície da sílica gel,⁷¹ utilizando as Equações 10 e 11, respectivamente.

$$d = N \frac{N_0}{S_{BET}} \quad (10)$$

Onde N_0 é a quantidade de grupos APTT ligados por grama de sílica; N é o número de Avogadro; S_{BET} é a área superficial específica, dada em $\text{nm}^2 \text{g}^{-1}$.

$$l = \left(\frac{1}{d}\right)^{1/2} \quad (11)$$

Assim, para o SGAPTT com $N_0 = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ e $S_{BET} = 656 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ têm-se os valores de $d = 0,275 \text{ molécula nm}^{-2}$ e $l = 1,90 \text{ nm}$. Sendo assim, a distância média entre dois grupos nitrogenados ligados no SGAPTT está estimado em 1,90 nm, considerando-se que os grupos funcionais estão ligados perpendicularmente à superfície.

4.7. Caracterização do complexo CuSGA

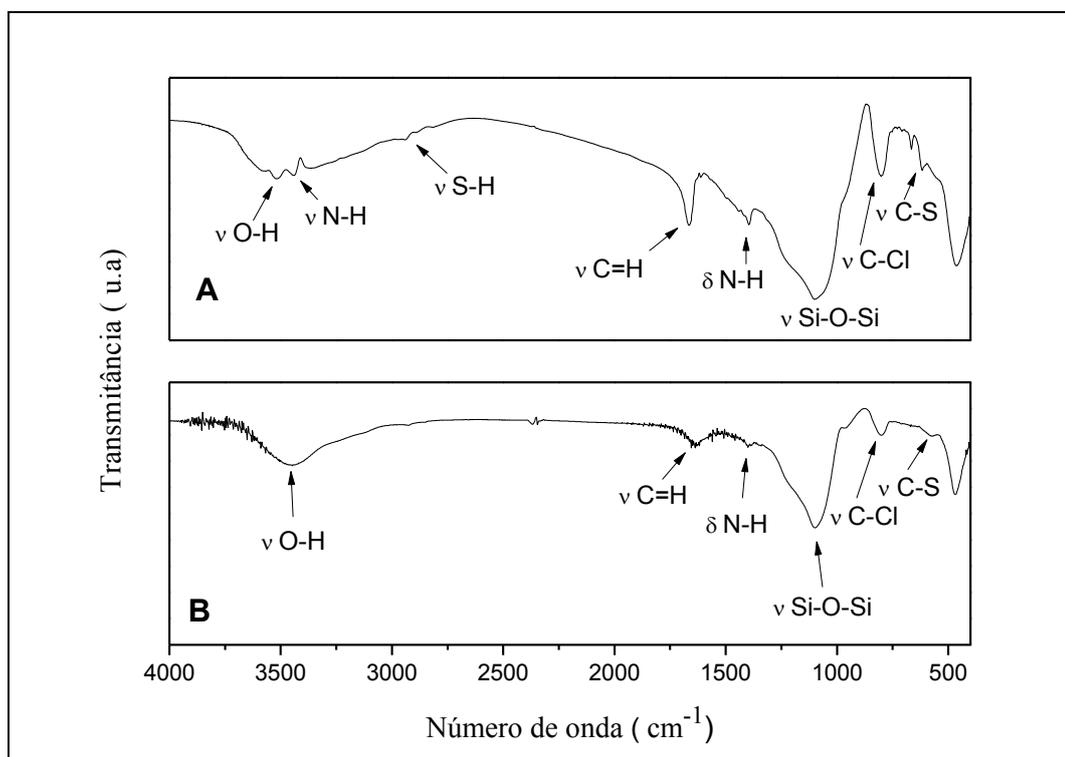
4.7.1. Espectroscopia na região do infravermelho do complexo CuSGA

A Figura 19 (A) ilustra o espectro vibracional do SGAPTT, onde observou-se bandas características dos materiais precursores, como as bandas em $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$, presente na estrutura da sílica e as bandas nas regiões

de 1394 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 624 cm^{-1} , correspondem à deformação angular do $\text{N-H}_{(\delta\text{N-H})}$, ao estiramento $\text{C=N}_{(\nu\text{C=N})}$ e ao estiramento $\text{C-S}_{(\nu\text{C-S})}$ do anel do APTT, respectivamente.⁶⁶ Muitas das vibrações presentes no ligante são obscurecidas pela banda relacionada ao $\nu\text{Si-O-Si}$.

No espectro (B), verificou-se uma diminuição nas bandas características dos materiais precursores, assim como o desaparecimento da banda relacionada ao estiramento $\text{S-H}_{(\nu\text{S-H})}$, sendo isso um indicativo da complexação do Cu^{2+} com o SGAPTT.

Figura 19 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** SGAPTT e **(B)** CuSGA.

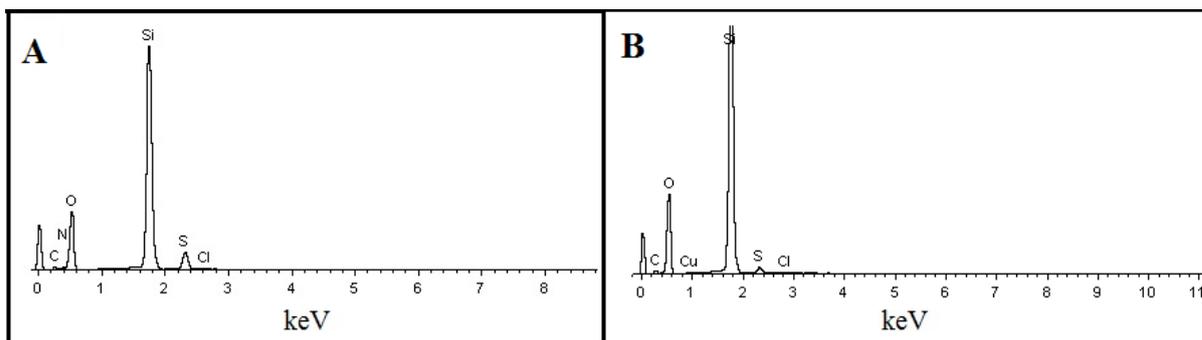


Fonte: Dados do autor.

4.7.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

As análises de EDX das amostras SGAPTT e CuSGA, estão ilustradas na Figura 20 (A) e (B), respectivamente. No espectro (A), observou-se a presença dos elementos característicos do material SGAPTT e no espectro (B), observou-se a presença de Cu e a diminuição de S, o que reforça a formação do complexo CuSGA.

Figura 20 - Espectros de EDX do: A) SGAPTT e B) CuSGA.



Fonte: Dados do autor.

4.8. Estudo de adsorção de íons metálicos

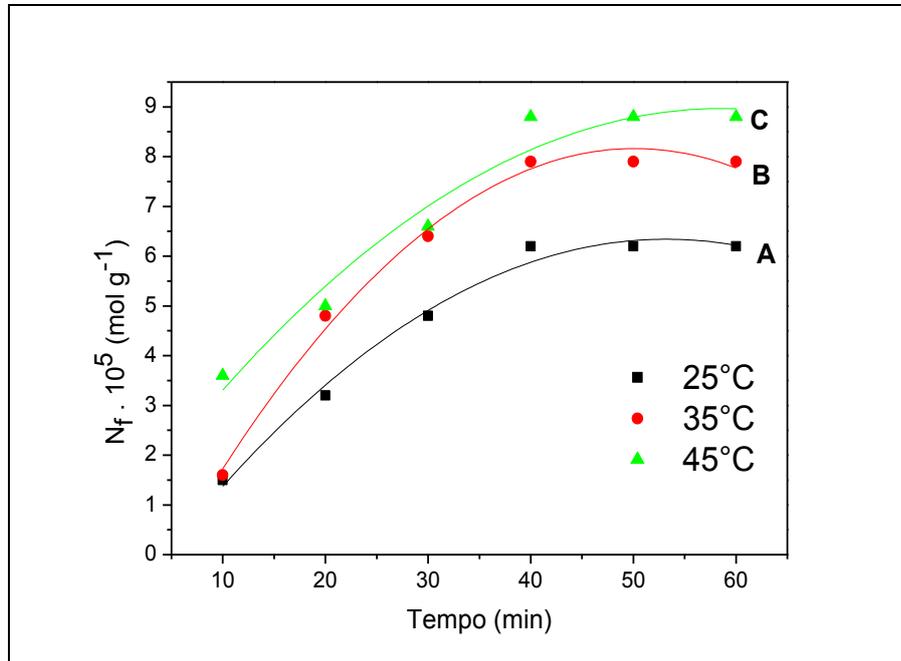
4.8.1. Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção

O tempo de equilíbrio de adsorção do material funcionalizado foi determinado conforme estudos realizado no item 3.4.1, onde N_f foi calculado conforme Equação 1 (item 1.3.1).

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{W} \quad (1)$$

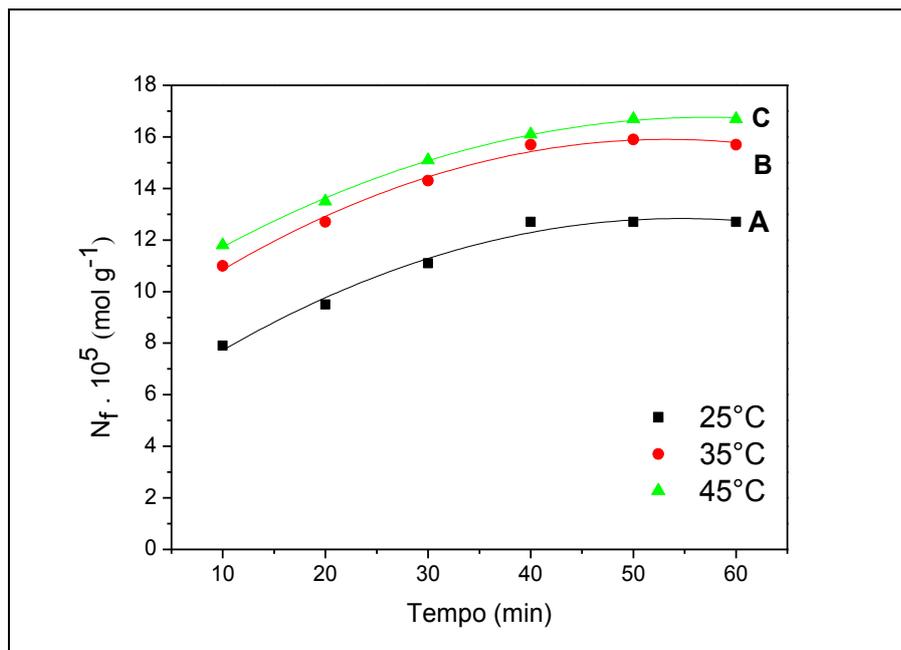
Nas isotermas de adsorção ilustradas nas Figuras 21 a 23, verificou-se que o tempo de saturação dos íons cúpricos (Cu^{2+}), pelo adsorvente SGAPTT foi de 40 minutos, porém foi utilizado um tempo de 60 minutos para o estudo posterior com o propósito de se ter uma margem segura do tempo de equilíbrio em todos os meios.

Figura 21 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio aquoso: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.



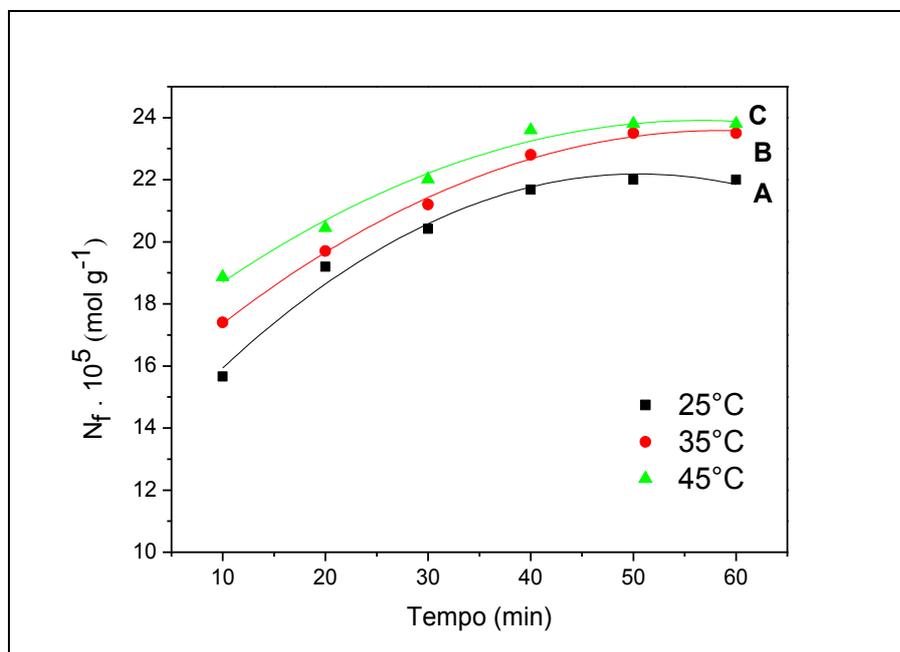
Fonte: Dados do autor.

Figura 22 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio etanólico 42% : (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

Figura 23 - Adsorção de íons Cu^{2+} no material SGAPTT em função do tempo no meio etanólico 99% : (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

4.8.2. Estudo da capacidade adsorvente

O resultado do estudo da capacidade de adsorção do material foi apresentado através de isothermas de adsorção, N_f em função da concentração do íon metálico analisado. De acordo com as isothermas, observou-se que os valores de N_f aumentaram em função da concentração do íon metálico e que em certo instante os valores de N_f tornaram-se constantes, devido à saturação dos sítios ativos do ligante. O APTT funciona como agente complexante devido ao fato de possuir átomos de N e S, que podem constituir sítios de complexação de diferentes metais de transição.^{28, 35, 72}

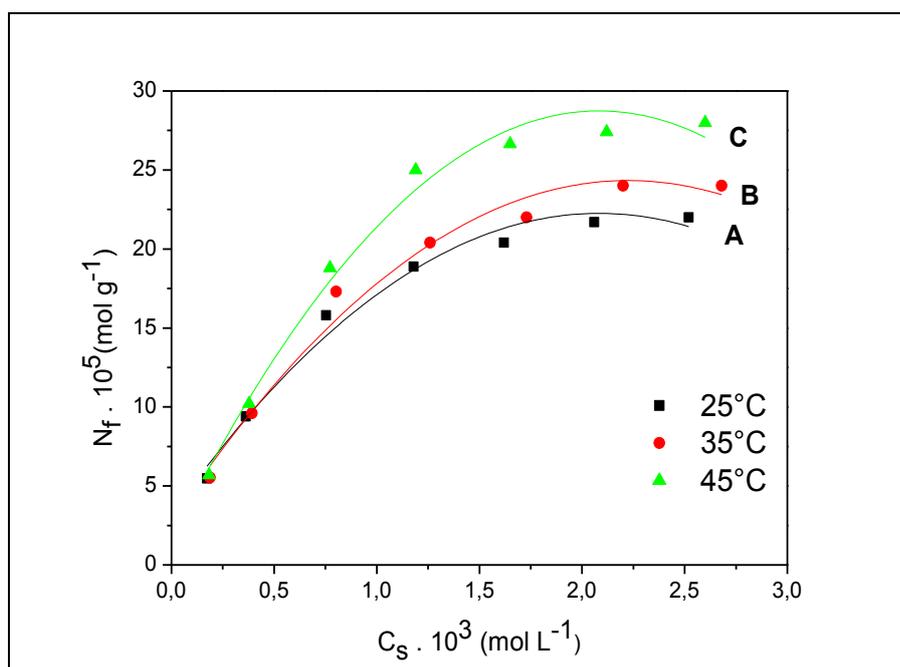
A Equação 12 mostra uma representação esquemática do equilíbrio que ocorre entre o SGAPTT com MX_2 , onde M representa o íon metálico (Cu^{2+}) e X representa Cl^- .⁷³



A Figura 24 e as Tabelas 2 a 4 listam os resultados da capacidade adsorvente do SGAPTT para íons Cu^{2+} em meio aquoso. De acordo com os resultados, observou-se na Figura 24 na temperatura de 25°C (A), que o início da saturação dos sítios ativos do material

ocorreu a partir de aproximadamente $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nas temperaturas de 35°C (B) e 45°C (C), observou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGAPTT ocorreu a cerca de $1,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A quantidade máxima de Cu^{2+} adsorvido ($N_f^{\text{max.}}$) foi de $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$; $24,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $28,0 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ para as temperaturas: 25°C , 35°C e 45°C , respectivamente.

Figura 24 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio aquoso: (A) 25°C ; (B) 35°C e (C) 45°C .



Fonte: Dados do autor.

Tabela 2 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso, a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,173	5,48
0,362	9,4
0,754	15,8
1,18	18,88
1,62	20,4
2,06	21,7
2,52	22

Fonte: Dados do autor.

Tabela 3 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso, a $35^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,188	5,52
0,392	9,6
0,802	17,3
1,26	20,4
1,73	22
2,2	24
2,68	24

Fonte: Dados do autor.

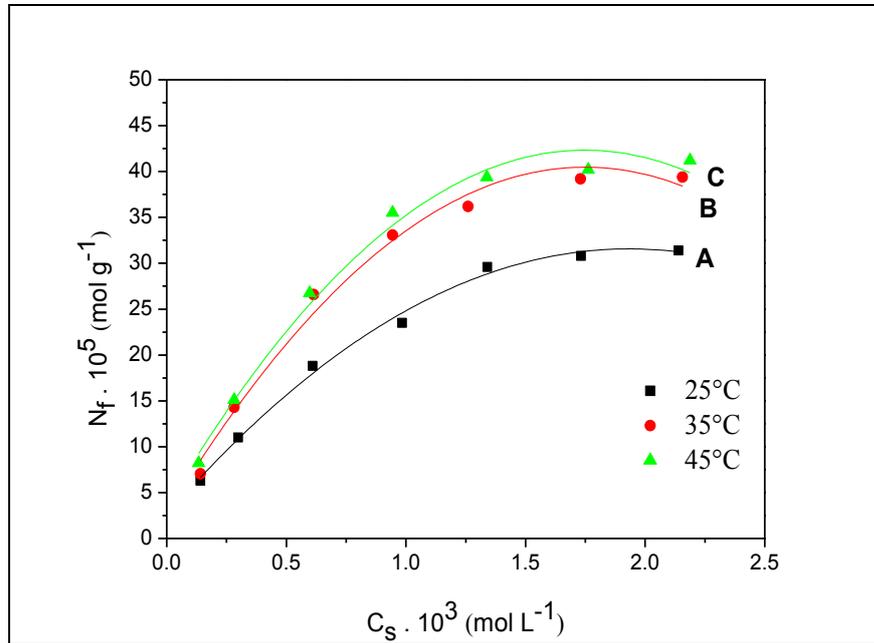
Tabela 4 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio aquoso, a $45^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,183	5,7
0,378	10,2
0,772	18,8
1,19	25
1,65	26,64
2,12	27,4
2,6	28

Fonte: Dados do autor.

A Figura 25 e as Tabelas 5 a 7 apresentam os resultados da capacidade adsorvente do material para íons Cu^{2+} em meio etanólico 42%. Na Figura 25, observou-se que nas temperaturas de 25°C (A); 35°C (B) e 45°C (C) o início da saturação dos sítios do material ocorreu nas concentrações aproximadamente de $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A quantidade máxima de Cu^{2+} adsorvido (N_f^{max}) foi de $31,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$; $39,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $41,2 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ nas temperaturas de 25°C ; 35°C e 45°C , respectivamente.

Figura 25 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio etanólico 42%: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

Tabela 5 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42% , a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,141	6,3
0,299	11,0
0,610	18,8
0,984	23,5
1,34	29,6
1,73	30,8
2,14	31,4

Fonte: Dados do autor.

Tabela 6 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42%, a $35^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,141	7,04
0,282	14,3
0,614	23,6
0,944	33,06
1,26	36,2
1,73	39,2
2,15	39,4

Fonte: Dados do autor.

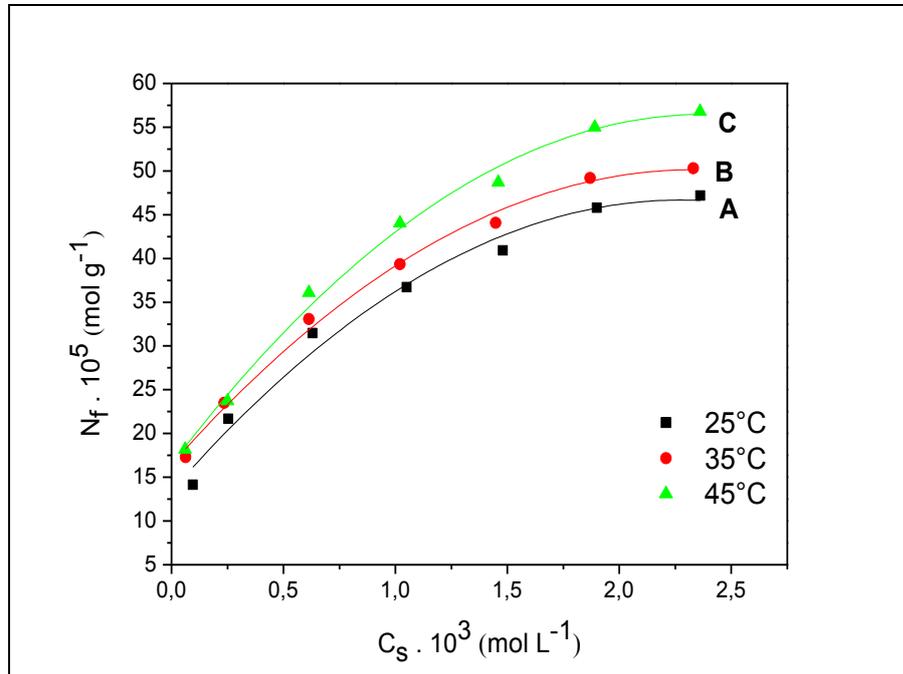
Tabela 7 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 42%, a $45^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,134	8,22
0,282	15,1
0,598	26,75
0,944	35,5
1,33	39,4
1,76	40,2
2,18	41,2

Fonte: Dados do autor.

A Figura 26 e as Tabelas 8 a 10 listam os resultados da capacidade adsorvente do SGAPTT para íons Cu^{2+} em etanólico 99%. Observou-se na Figura 26, que nas temperaturas de 25°C (A); 35°C (B) e 45°C (C) o início da saturação dos sítios do SGAPTT ocorreu nas concentrações de $1,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,89 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A quantidade máxima de Cu^{2+} adsorvido ($N_f^{\text{max.}}$) foi de $47,17 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$; $50,3 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $56,8 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ nas temperaturas de 25°C , 35°C e 45°C , respectivamente.

Figura 26 - Isotermas de adsorção para o SGAPTT em meio etanólico 99%: (A) 25°C; (B) 35°C e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

Tabela 8 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99% , a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,095	14,15
0,254	21,68
0,630	31,48
1,05	36,72
1,48	40,72
1,88	45,80
2,36	47,17

Fonte: Dados do autor.

Tabela 9 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99%, a $35^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,063	17,3
0,236	23,5
0,614	33,06
1,02	39,35
1,44	44,07
1,87	49,2
2,33	50,3

Fonte: Dados do autor.

Tabela 10 - Adsorção do Cu^{2+} sobre o SGAPTT em meio etanólico 99%, a $45^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^5 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,061	18,2
0,250	23,7
0,614	36,1
1,02	44,03
1,46	49,2
1,89	55,0
2,36	56,8

Fonte: Dados do autor.

De acordo com os resultados apresentados foi possível notar que a SGAPTT apresentou uma maior capacidade de adsorção em meio etanólico 99%, seguido do meio etanólico 42% e por fim, uma menor capacidade adsorvente em meio aquoso. Este comportamento se explica pelo fato de que no processo de adsorção ocorre uma competição entre os íons metálicos presentes na solução e as moléculas do solvente pelos grupos ligantes imobilizados na superfície da sílica, ocorrendo uma interação solvente-adsorvente. Outros fatores também podem explicar este comportamento em relação ao solvente, como efeitos de solubilidade e de solvatação do íon metálico, resultante da interação soluto-solvente.⁷⁴

O efeito da solvatação pode ser explicado através da constante dielétrica e da polaridade do solvente. A Tabela 11 apresenta as constantes dielétricas do etanol e da água, o etanol tem menor constante dielétrica em relação a água, além disso o etanol é menos polar e consequentemente deve ser menos solvatado que a água, o que sugere uma interação menos intensa com a superfície modificada e seus grupos polares. Sendo assim, o meio etanólico

99% fornece uma maior interação entre os íons metálicos em solução e o ligante imobilizado na superfície da sílica. No caso a água possui uma constante dielétrica maior e solvata melhor os íons metálicos em solução, ocorrendo uma diminuição na quantidade de íon adsorvido.⁵⁹

Em contrapartida, quando se misturam os dois solventes espera-se que a adsorção seja intermediária aos de seus precursores (aquoso e etanólico 99%). Como foi observado no sistema etanólico 42%, a capacidade de adsorção do material foi intermediária em relação ao aquoso e ao etanólico 99%, com valores de $31,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, $39,4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ e $41,2 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente. O sistema etanólico 42% foi estudado com a possibilidade de se trabalhar com aguardente, no sentido de aplicar este sistema para remover íons Cu^{2+} .⁵⁹

Tabela 11 - Valores da constante dielétrica para os solventes água e etanol.

Solvente	Constante dielétrica
Água	78,24
Etanol	24,30

Fonte: MARCOS (2001)⁷⁵

4.8.3. Modelos de Isotermas

Para obter mais informações sobre o comportamento do sistema, aplicou-se os modelos de Langmuir e Freundlich, por serem os mais estudados. Pode-se fazer um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir e Freundlich, a partir da qual pode-se obter a linearização da curva.

Para o modelo de Langmuir, utiliza-se a Equação 13:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{K \cdot N_s} \quad (13)$$

Nesta equação, C_s representa a concentração da solução no equilíbrio (mol L^{-1}), N_f é a capacidade de adsorção (mol g^{-1}), N_s é a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}) e k é uma constante que representa a intensidade de adsorção e está relacionada com a constante de equilíbrio. Os parâmetros N_s e k são determinados através do gráfico de C_s/N_f em função de C_s , obtém-se uma reta onde $1/N_s$ é o coeficiente angular e $1/kN_s$ é o coeficiente linear.⁴

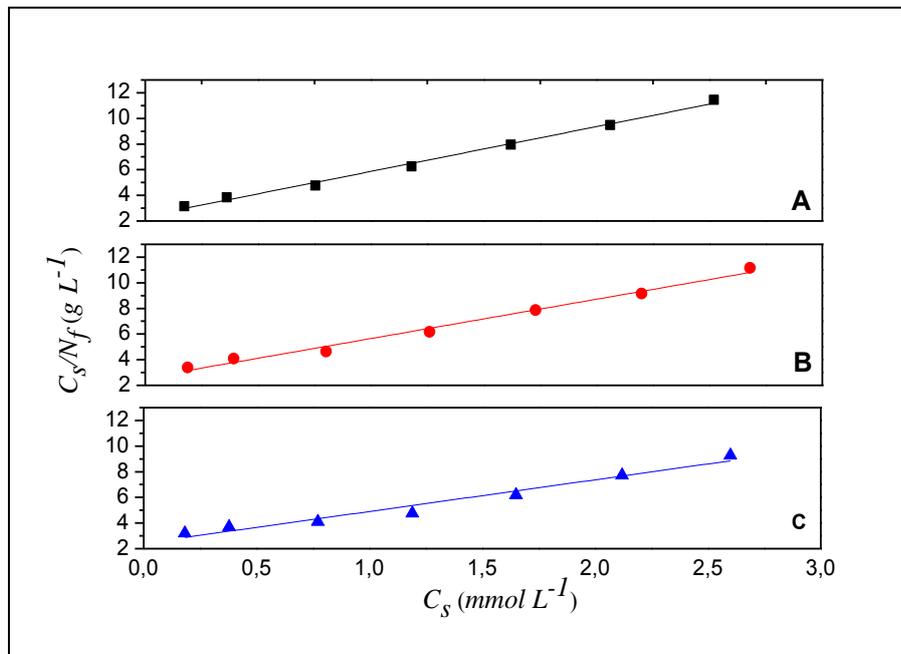
Para o modelo de Freundlich aplica-se a Equação 14:

$$\ln N_f = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_s \quad (14)$$

Os parâmetros da Equação 14 são N_f representa a capacidade de adsorção (mol g^{-1}), C_s representa a concentração da solução no equilíbrio (mol L^{-1}), $1/n$ indica a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção e K_F é a constante de Freundlich. Ao construir o gráfico de $\ln N_f$ em função de $\ln C_s$, obtém-se os parâmetros $\ln K_F$ e $1/n$ que são os coeficiente linear e angular, respectivamente.

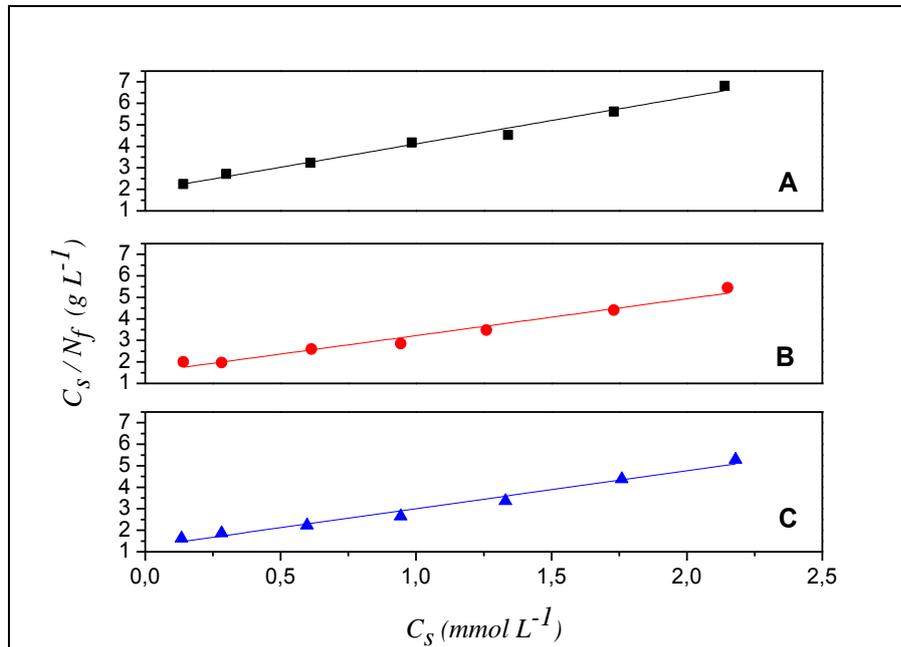
As Figuras de 27 a 29 apresentam as isotermas linearizadas pela equação de Langmuir da adsorção do CuCl_2 nos meios: aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%.

Figura 27 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio aquoso: (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



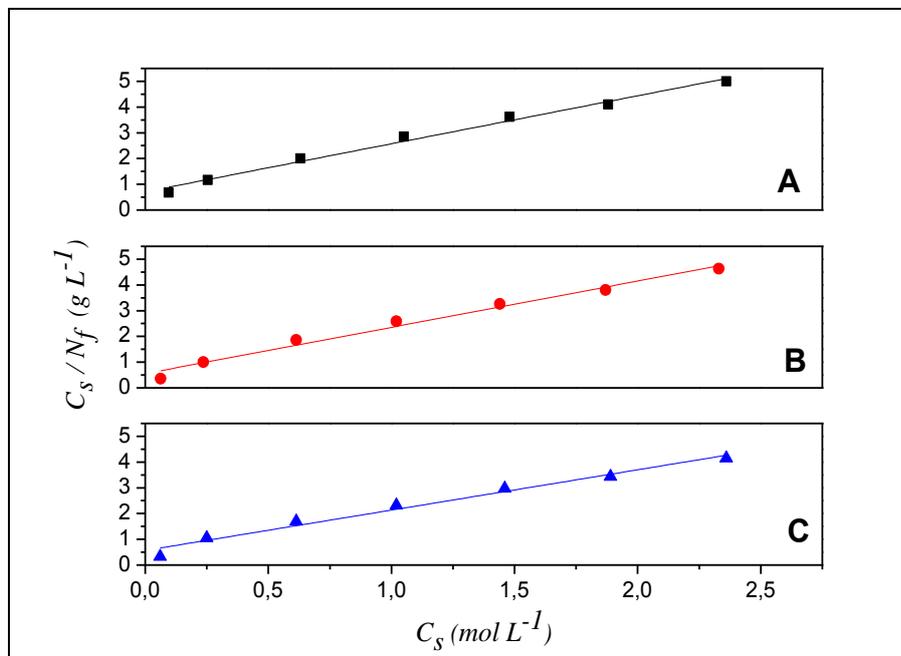
Fonte: Dados do autor.

Figura 28 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 42% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

Figura 29 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 99% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros calculados da adsorção em solução do CuCl_2 na superfície do SGAPTT, conforme o modelo de Langmuir.

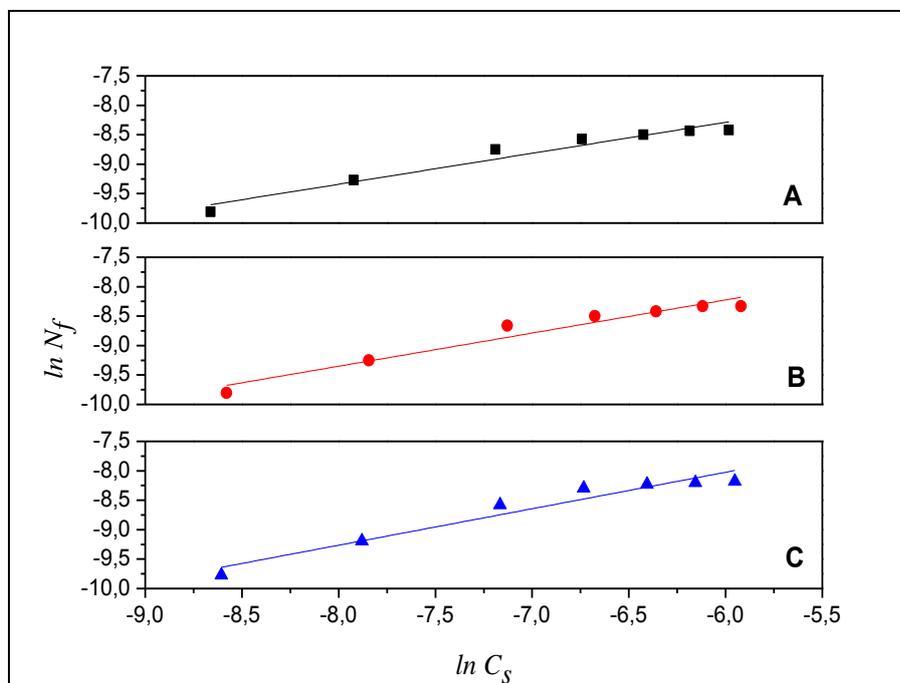
Tabela 12 - Parâmetros calculados para a adsorção de CuCl_2 na superfície do SGAPTT, conforme o modelo de Langmuir.

Material adsorvido	Solvente	Temperatura (° C)	$N_f^{\text{máximo}} \cdot 10^5$ (mol g ⁻¹)	$N_s \cdot 10^5$ (mol g ⁻¹)	$K_L \cdot 10^{-3}$ (L mol ⁻¹)	R
CuCl_2	Água	25	22	28,60	1,474	0,994
		35	24	32,58	1,189	0,987
		45	28	40,44	1,019	0,963
	Etanólico 42%	25	31,4	46,03	1,118	0,986
		35	39,4	58,33	1,137	0,970
		45	41,2	56,61	1,427	0,978
	Etanólico 99%	25	47,17	53,6	2,627	0,988
		35	50,3	55,64	3,226	0,981
		45	56,8	63,82	2,765	0,977

Fonte: Dados do autor.

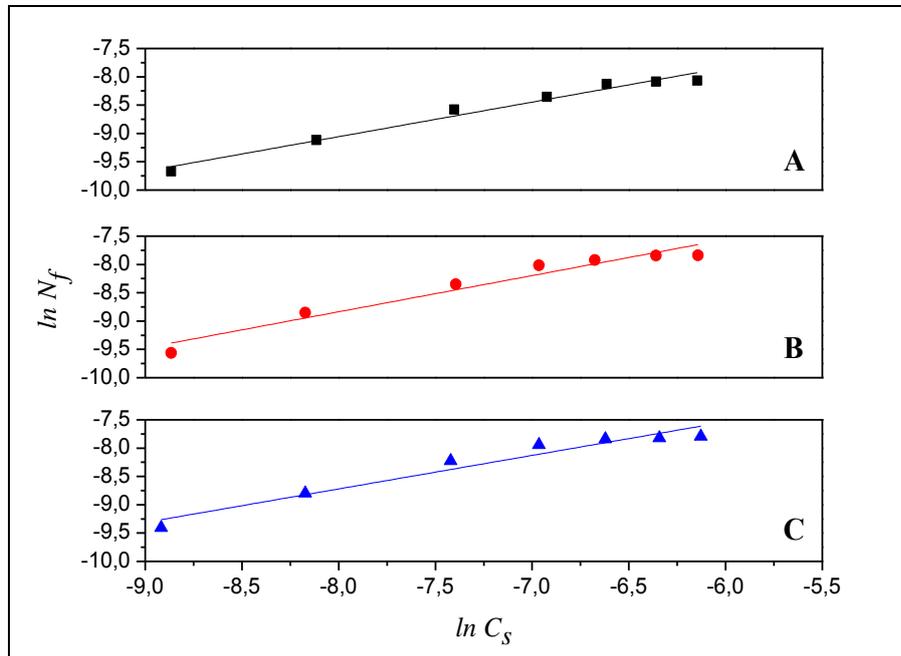
As Figuras de 30 a 32 apresentam as isotermas linearizadas pela equação de Freundlich da adsorção do CuCl_2 nos meios: aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%.

Figura 30 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio aquoso: (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



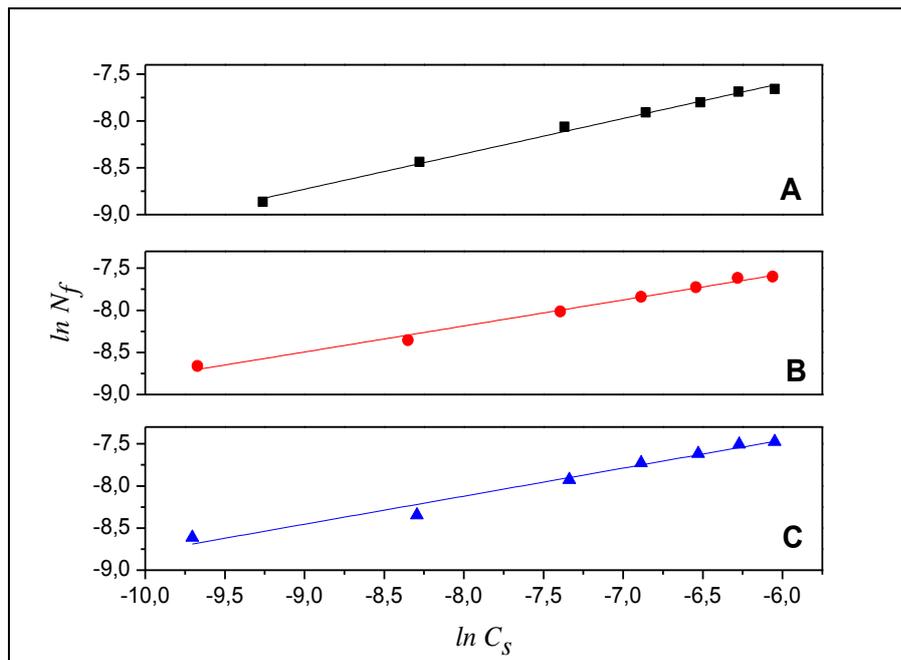
Fonte: Dados do autor.

Figura 31 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 42% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

Figura 32 - Isotermas linearizadas de adsorção do CuCl_2 na superfície do SGAPTT no meio etanólico 99% : (A) 25, (B) 35 e (C) 45°C.



Fonte: Dados do autor.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros calculados da adsorção em solução do CuCl_2 na superfície do SGAPTT, conforme o modelo de Freundlich.

Tabela 13 - Parâmetros calculados para a adsorção de CuCl_2 na superfície do SGAPTT e coeficiente de correlação (R). Conforme o modelo de Freundlich.

Material Adsorvido	Solvente	Temperatura (°C)	1/n	$K_F \cdot 10^3$ (L g ⁻¹)	R
CuCl ₂	Água	25	1,90	5,886	0,945
		35	1,77	7,867	0,941
		45	1,61	13,47	0,935
	Etanólico 42%	25	1,638	15,40	0,973
		35	1,566	24,08	0,944
		45	1,689	18,62	0,939
	Etanólico 99%	25	2,648	4,843	0,993
		35	3,236	3,297	0,990
		45	3,015	4,270	0,973

Fonte: Dados do autor.

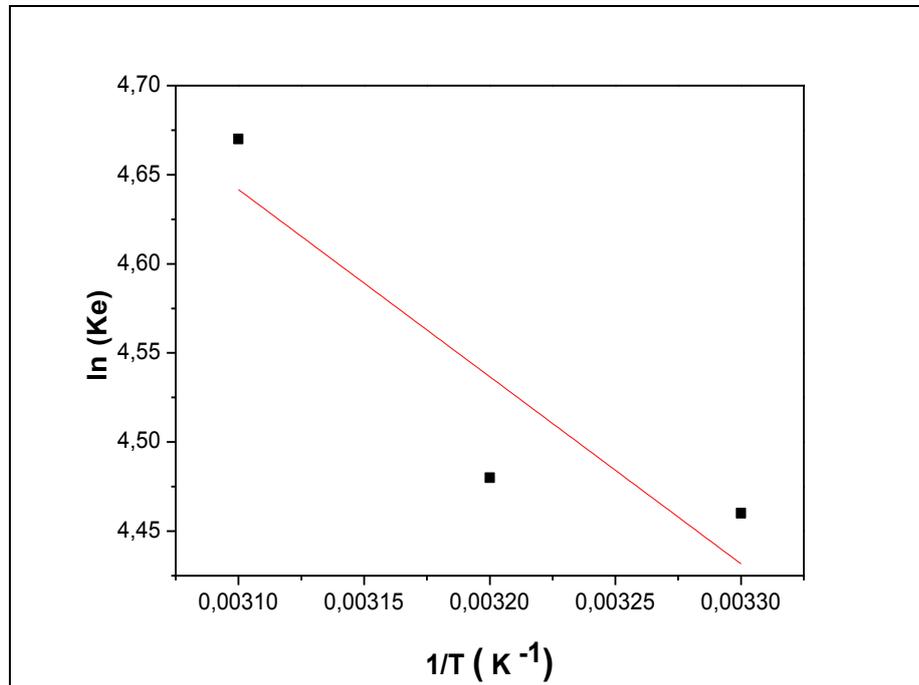
De acordo com as Tabelas 12 e 13, observou-se que o modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor se ajustou às isotermas de adsorção como pode ser observado pelos valores de R. Pode-se confirmar que o processo de adsorção do íon metálico (Cu^{2+}) pelo adsorvente SGAPTT ocorre preferencialmente por monocamada, ou seja, a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, onde cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida.

4.9. Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos

Para realizar o estudo da influência da temperatura no processo de adsorção do SGAPTT, foram realizados experimentos em diferentes temperaturas (25, 35, e 45 °C), para os meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%. As Figuras de 33 a 35 apresentam as linearizações de cada experimento realizado, utilizando a equação de Van't Hoff (item 1.4).

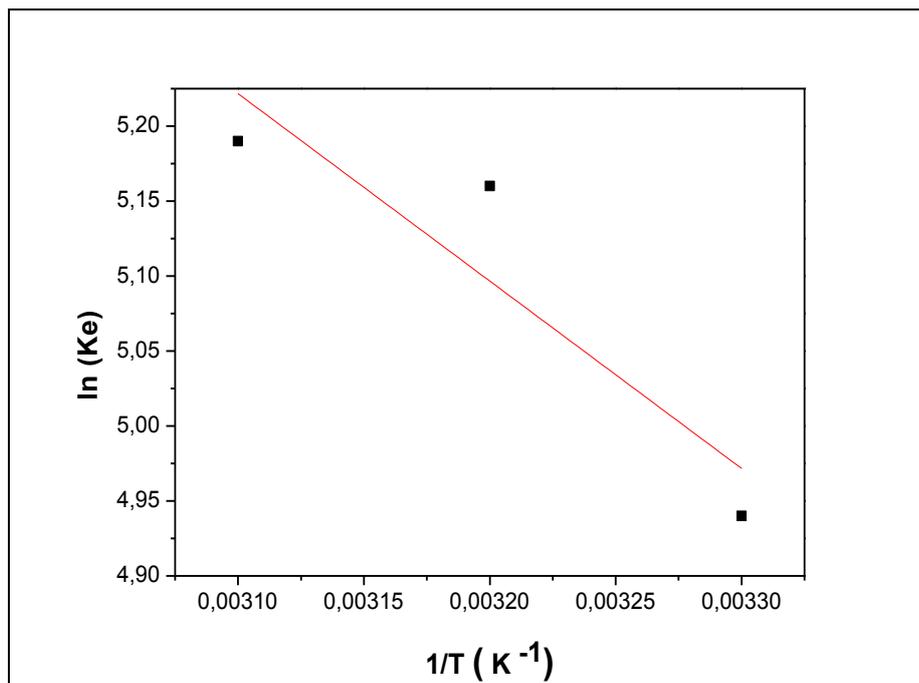
A Tabela 14 apresenta os parâmetros termodinâmicos obtidos através das linearizações.

Figura 33 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em meio aquoso.



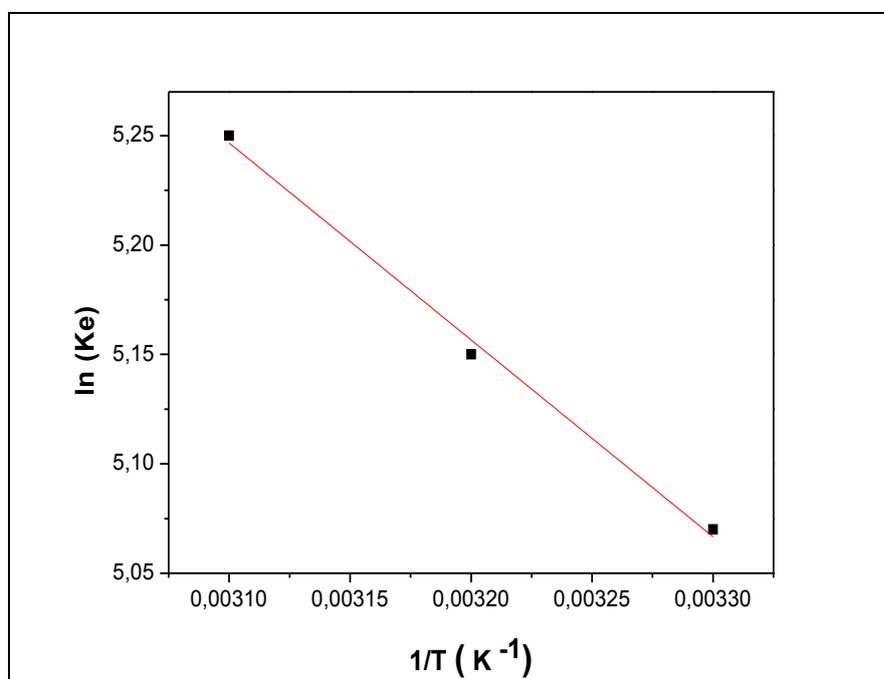
Fonte: Dados do autor.

Figura 34 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em etanólico 42%.



Fonte: Dados do autor.

Figura 35 - Linearização da Equação de Van't Hoff do CuCl_2 na superfície do SGAPTT em etanólico 99%.



Fonte: Dados do autor.

Tabela 14 - Parâmetros Termodinâmicos.

Metal	Solvente	Temperatura (°C)	Adsorvente SGAPTT		
			$\Delta G \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (KJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
CuCl_2	Água	25	-11,049	8,729	65,65
		35	-11,471		
		45	-12,346		
	Etanol 42%	25	-12,239	10,392	75,62
		35	-13,213		
		45	-13,721		
	Etanol 99%	25	-12,561	7,482	66,82
		35	-13,187		
		45	-13,880		

Fonte: Dados do autor.

Conforme apresentado nas Figuras 24 a 26, observou-se que a capacidade de adsorção aumenta com aumento da temperatura.

Os valores positivos de ΔH e ΔS mostrados na Tabela 14, indicam que processo de adsorção é de natureza endotérmica, sugerem uma favorabilidade, um aumento da aleatoriedade (desordem) na interface sólido-solução e os valores negativos de ΔG indicam que o processo de adsorção ocorre espontaneamente e aumenta com a temperatura.⁷⁶⁻⁷⁹

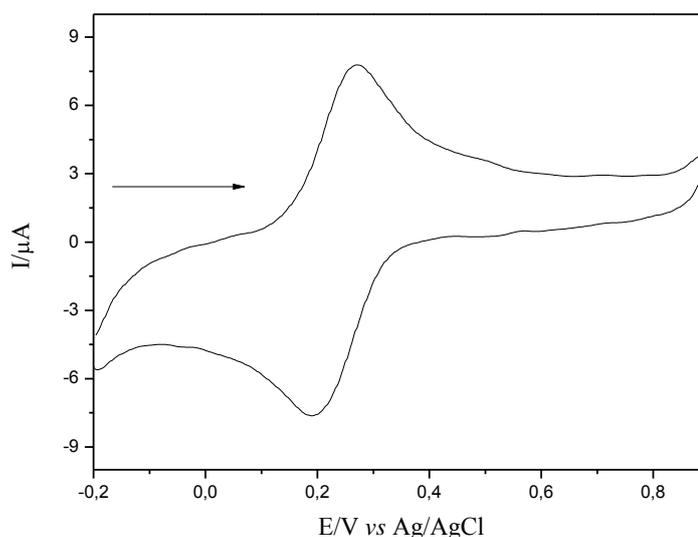
5. APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DO CuSGA

No intuito de desenvolver novos sensores para detecção e determinação de substâncias de interesse biológico, o CuSGA foi testado na eletroxidação do ácido ascórbico após um estudo sistemático frente aos diferentes eletrólitos de suporte, como também sua concentração, além do comportamento em diferentes concentrações hidrogeniônicas, empregando para isto o eletrodo de pasta de grafite.

5.1. Caracterização voltamétrica do CuSGA

A Figura 36 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite contendo CuSGA. Nesta figura é possível observar um processo redox com potencial médio $E^{\theta} = 0,30$ V, atribuídos ao par redox Cu/ Cu^(II) do complexo formado, tendo uma melhor performance voltamétrica na proporção de 40% (m/m) do CuSGA.

Figura 36 - Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuSGA (KCl 1,0 mol L⁻¹, $\nu = 20$ mVs⁻¹, 40% m/m).

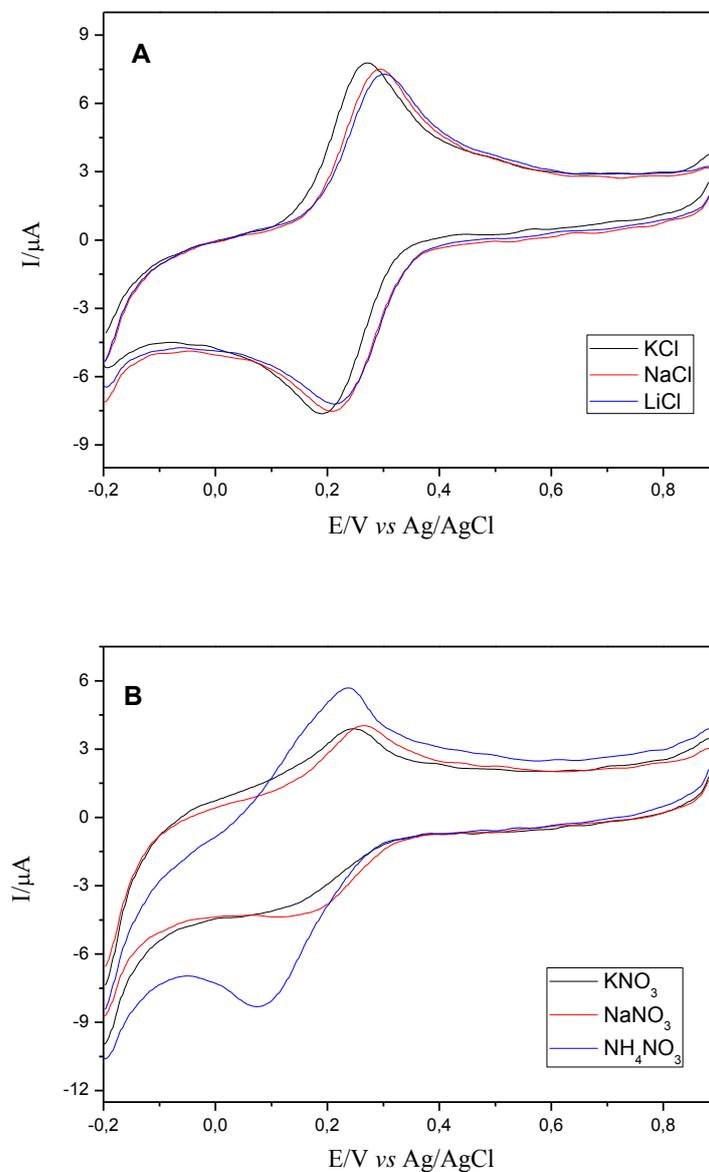


Fonte: Dados do autor.

5.2. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

A Figura 37, ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos (A) KCl, NaCl, LiCl e (B) NH_4NO_3 , KNO_3 e NaNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$). Pode-se observar que a natureza dos cátions não interfere nos E^{θ} e na intensidade de corrente, no entanto, a natureza dos ânions interfere nos E^{θ} . Observou-se que em presença dos eletrólitos contendo o ânion nitrato (NO_3^-) ocorre um deslocamento do potencial médio (E^{θ}) para valores menores em relação aos eletrólitos contendo cloreto (Cl^-). A relação I_{pa}/I_{pc} foi de $\sim 0,33$ a $0,94$ e ΔE_p foi de aproximadamente 100 mV , para os diferentes eletrólitos de suporte, o que sugere adicionalmente que o processo $\text{Cu}/\text{Cu}^{(II)}$ seja quasi reversível.

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $40 \% \text{ m/m}$). **(A)** KCl, NaCl e LiCl; **(B)** NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 .



Fonte: Dados do autor.

A Tabela 15, apresenta os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos.

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes eletrólitos. ($\nu = 20\text{mVs}^{-1}$, $1,0\text{ mol L}^{-1}$, 40% m/m).

Eletrólito	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E^{0'}$ (V)	ΔE_p (V)
KCl	0,94	0,23	0,08
LiCl	0,93	0,25	0,09
NaCl	0,71	0,24	0,09
KNO ₃	---	---	---
NH ₄ NO ₃	0,72	0,21	0,10
NaNO ₃	0,33	0,15	0,17

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com o estudo de interferência dos eletrólitos, o eletrólito KCl foi escolhido para os estudos posteriores, pois apresentou boa estabilidade química e boa performance voltamétrica.

5.3. Influência das concentrações do eletrólito de suporte

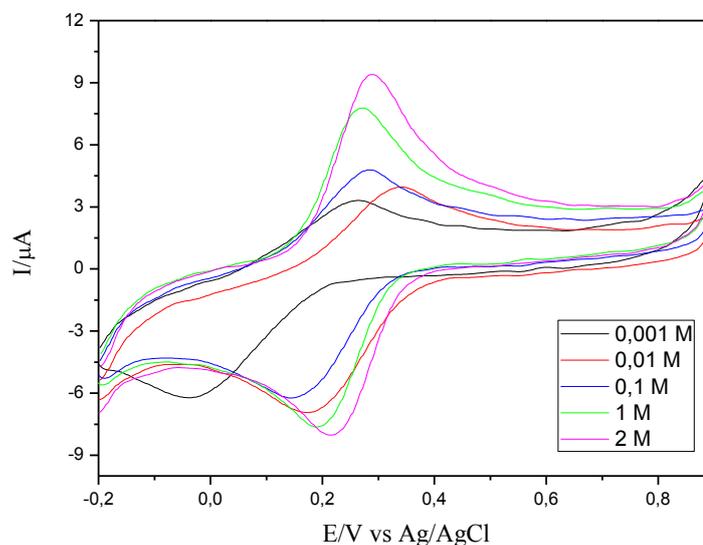
A Figura 38, ilustra os voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações de KCl ($0,001\text{ mol L}^{-1}$ a $2,0\text{ mol L}^{-1}$). Pode-se observar que com a diminuição da concentração do eletrólito ocorre um deslocamento do potencial médio ($E^{0'}$) para valores menores, conforme indicado na Tabela 16. Observou-se também um aumento na intensidade de corrente conforme aumenta a concentração do eletrólito.

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes concentrações. ($\nu = 20\text{mVs}^{-1}$, $1,0\text{ mol L}^{-1}$, 40% m/m).

Concentração de KCl	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E^{0'}$ (V)	ΔE_p (V)
2 M	1,08	0,245	0,07
1 M	0,92	0,23	0,08
0,1 M	0,55	0,21	0,14
0,01M	0,42	0,25	0,16
0,001M	0,35	0,11	0,30

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 38 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes concentrações de KCl ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$, 40% m/m).



Fonte: Dados do autor

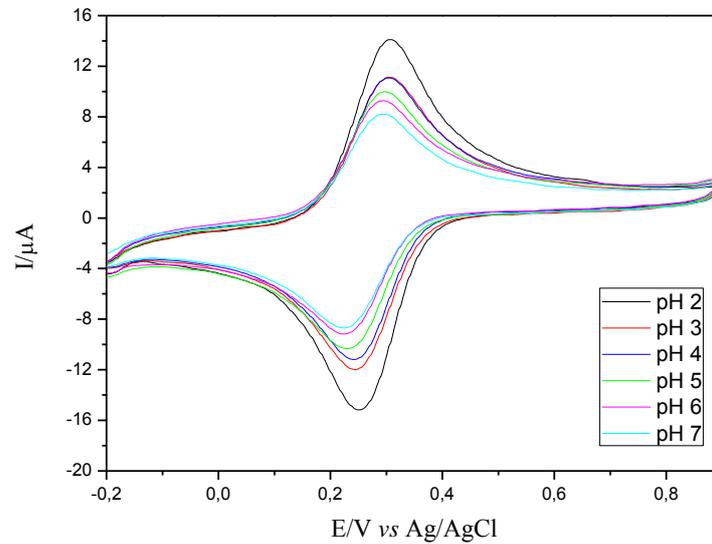
Com os resultados obtidos neste estudo, a concentração escolhida do eletrólito de suporte para continuar os estudos subsequentes foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, devido a boa performance voltamétrica apresentada e por apresentar uma boa estabilidade eletroquímica.

5.4. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo das diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 7,0) foi realizado para o CuSGA e observou-se que o potencial médio (E^0) deslocou cerca de 20 mV para regiões mais catódicas e a intensidade da corrente anódica diminuiu cerca de 50%, conforme ilustra as Figuras 39 e 40.

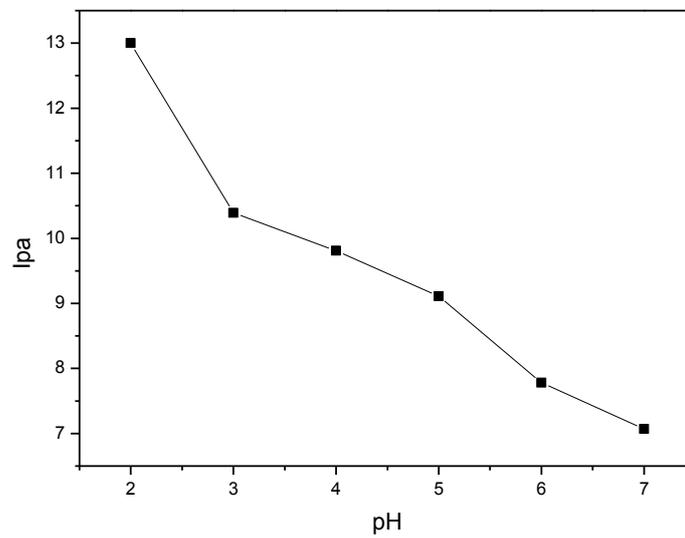
O fato da intensidade de corrente ser maior em pH ácido pode ser explicada devido à alta concentração de íons H^+ , podendo este também participar junto com o K^+ no processo redox. Assim, o valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 2,0.

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes valores de pH (2,0 a 7,0); (KCl 1,0 mol L⁻¹, $\nu = 20$ mVs⁻¹, 40% m/m).



Fonte: Dados do autor

Figura 40 - Gráfico de corrente do pico anódico (I_{pa}) vs pH.

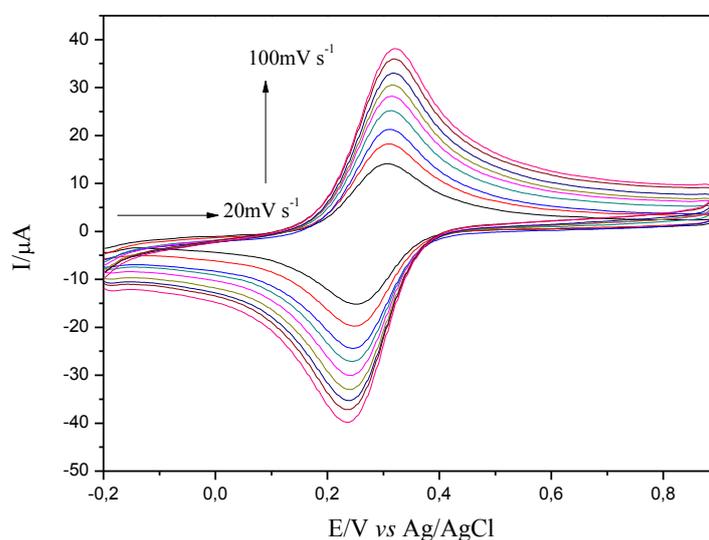


Fonte: Dados do autor

5.5. Influência das velocidades de varredura

A Figura 41 ilustra o comportamento voltamétrico do CuSGA em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s^{-1}). Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento na intensidade de corrente e o $E^{\theta'}$ manteve-se constante. Verificou-se também que o aumento da velocidade proporciona uma maior resistência, fazendo com que o ΔE_p torna-se maior em velocidades maiores. A Tabela 17 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos do CuSGA em diferentes velocidades de varredura.

Figura 41 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, 40% m/m).



Fonte: Dados do autor.

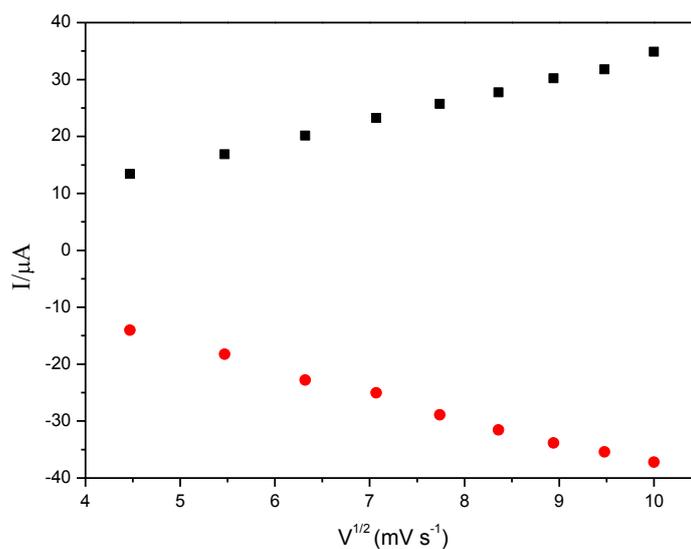
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, 40% m/m).

Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	I _{pa} /I _{pc}	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
20	0,95	0,27	0,06
30	0,92	0,27	0,06
40	0,88	0,27	0,07
50	0,92	0,27	0,07
60	0,89	0,27	0,07
70	0,87	0,27	0,07
80	0,89	0,27	0,07
90	0,70	0,27	0,09
100	0,93	0,27	0,09

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 42 ilustra a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando um processo difusional.⁴⁶

Figura 42 - Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



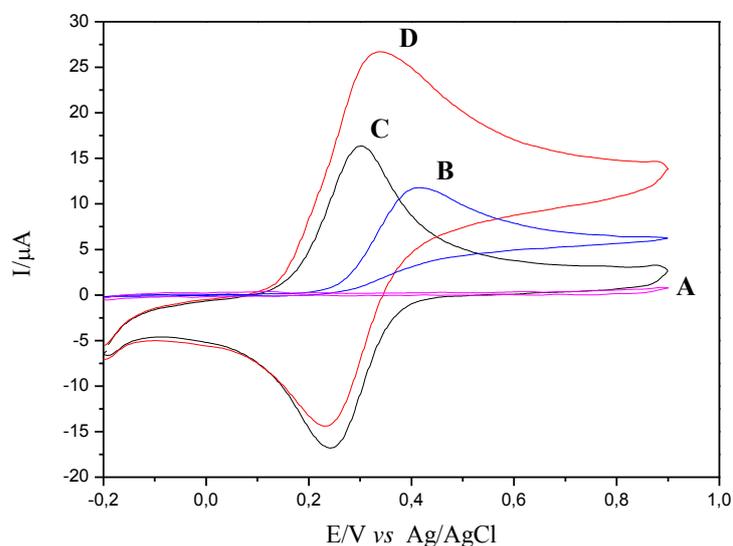
Fonte: Dados do autor.

5.6. Aplicação do CuSGA na eletroxidação do Ácido Ascórbico.

A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico no eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA, está ilustrada na Figura 43. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência de ácido ascórbico (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre -0,2 e 1,0V, no entanto, apresentou um pico de oxidação em 0,41V, na presença de ácido ascórbico (B).

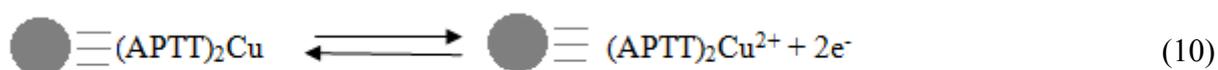
O eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA na ausência de ácido ascórbico (C), exibiu um pico anódico em 0,30V diminuindo em 0,11V a oxidação do ácido ascórbico. Na presença de ácido ascórbico (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico e diminuição na intensidade da corrente de pico catódico, o que caracteriza uma forte eletrocatalise.

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA na ausência de ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (40% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 2,0, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Dados do autor.

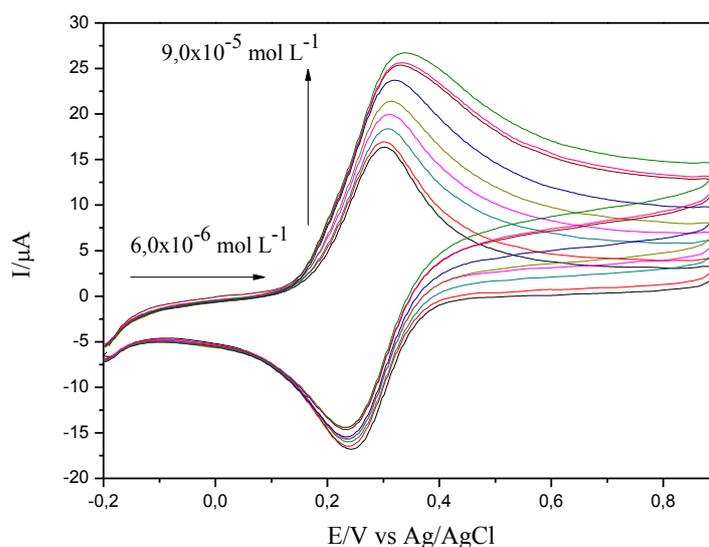
A intensidade da corrente anódica aumenta devido à oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. O processo eletrocatalítico pode ser representado de acordo com as equações 15 e 16.



onde AA^- e DAA^- correspondem às formas dissociadas do ácido ascórbico e do ácido dehidroascórbico, respectivamente.

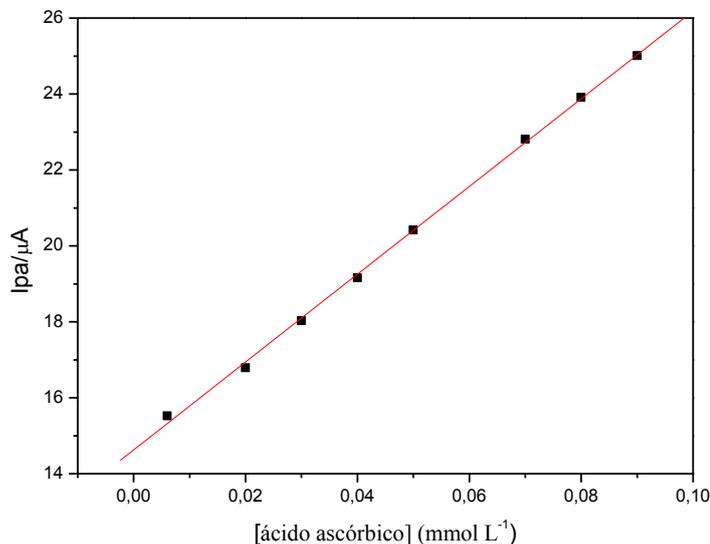
A Figura 44 ilustra o comportamento voltamétrico do CuSGA após adições de diferentes concentrações de ácido ascórbico. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico para o CuSGA, conforme ilustrada na Figura 45, indica que o eletrodo de pasta de grafite modificada apresenta uma resposta linear no intervalo de concentração de $6,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 14,628 + 115,593 \times 10^3 \cdot [\text{Ácido Ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $3,08 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de 115,59 mA/mol L⁻¹.

Figura 44 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA na presença de diferentes concentrações de Ácido Ascórbico ($6,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (40% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, $\nu = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Dados do autor.

Figura 45 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSGA (40% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Dados do autor.

6. CONCLUSÃO

A funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com o 4-amino-5-(4-piridil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), foi realizada com sucesso, conforme demonstrado pelas caracterizações de FTIR, MEV e EDX, análise de área superficial (S_{BET}) e porosidade para o SGAPTT.

A diminuição da área superficial e do volume médio dos poros após a funcionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG), foi observado no estudo de área superficial e porosidade, indicando assim que as moléculas de APTT foram imobilizadas na superfície da sílica e ocuparam parte dos poros da matriz sólida, tal resultado também foi observado pela MEV.

Nos estudos de adsorção, o tempo de equilíbrio de adsorção para o material SGAPTT foi de aproximadamente 40 minutos.

Observou-se que as capacidades de adsorção obedecem a seguinte ordem: água < etanol 42% < etanol 99%, devido a constante dielétrica da água e do etanol.

Os valores de (N_f^{\max}) para o meio aquoso foram de $22,0 \times 10^{-5}$, $24,0 \times 10^{-5}$ e $28,0 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. Para meio etanólico 42% foram de $31,4 \times 10^{-5}$, $39,4 \times 10^{-5}$ e $41,2 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 45°C,

respectivamente e para o meio etanólico 99% os valores de (N_f^{\max}) foram de $47,17 \times 10^{-5}$, $50,3 \times 10^{-5}$ e $56,8 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugere que o APTT está uniformemente disperso na superfície formando uma monocamada.

As capacidades de adsorção (N_f) aumentaram com o aumento da temperatura, ou seja, ($\Delta H > 0$), indicando que o processo de adsorção é endotérmico. Os valores de ΔG indicam que o processo de adsorção é espontâneo ($\Delta G < 0$) e os valores positivos da entropia indicam que ocorre um aumento da desordem na interface sólido-solução.

O SGAPTT, além de se comportar como bom adsorvente de íons cúpricos (Cu^{2+}), foi utilizado na preparação do complexo CuSGA que foi caracterizado empregando as técnicas de FTIR, EDX e voltametria cíclica.

O CuSGA foi utilizado para preparar eletrodos quimicamente modificados e na determinação eletrocatalítica do ácido ascórbico.

O eletrodo modificado com CuSGA foi sensível à concentrações de ácido ascórbico com um limite de detecção de $3,08 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e uma sensibilidade amperométrica de 115,59 mA/mol L⁻¹ ($R = 0,999$).

De modo geral, o material preparado é um possível candidato para aplicações na remoção de íons metálicos de amostras reais, tais como: álcool combustível, aguardente e ambientes contaminados por eles, como também na confecção de sensores eletroquímicos na determinação de ácido ascórbico.

REFERÊNCIAS

- 1 BAOWAN, D.; THAMWATTANA, N. Modelling adsorption of a water molecule into various pore structures of silica gel. **Journal of Mathematical Chemistry**, Dordrecht, v. 49, n. 10, p. 2291-2307, 2011.
- 2 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriaminebis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, p. 168-175, 2011.
- 3 COSTA, J. R. da. **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- 4 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- 5 KHAJEH, M.; DASTAFKAN, K. Silver nanoparticles attached to silica gel as a new solid phase adsorbent for preconcentration and determination of iron from biological samples. **Journal of Applied Spectroscopy**, New York, v. 79, n. 5, p. 788-792, 2012.
- 6 DUTOIT, D.C.M; GÖBEL, U.; SCHENEIDER, M.; BAIKER, A. Titania – silica mixed oxides: Influence of sol – gel and Drying conditions on structural properties. **JournalCatalalysis**, New York, v.153, p. 165 – 176, 1995.
- 7 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: HUBBARD, A. T. (Org.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francys, 2006. v. 1, p. 209-228, 2006.
- 8 XU, Q.; YIN, P.; ZHAO, G.; YIN, G.; QU, R. Synthesis and characterization of silica gel microspheres encapsulated by salicyclic acid functionalized polystyrene and its adsorption of transition metal ions from aqueous solutions. **Central European Journal of Chemistry**, Berlin, v. 8, n. 1, p. 214-222, 2010.
- 9 MALDANER, L.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n.7, p. 1559-1568, 2010.
- 10 REYS, J. R. M.; LIMA, P. R.; CIOLETTI, A. G.; RIBEIRO, A. S.; ABREU, F.C.; GOULART, M.O.F.; KUBOTA, L. T. An amperometric sensor based on hemin adsorbed on silica gel modified with titanium oxide for electrocatalytic reduction and quantification of artemisinin. **Talanta**, Amsterdam, v. 77, n. 2, p. 909-9014, 2008.
- 11 WANG, M. W.; QU, R.; SUN, C.; YIN, P.; CHEN, H. Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl- or amino-terminated polyamines. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 221, p. 264-274, 2013.

12 QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P., Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Houston, v. 92, p. 204-210, 2012.

13 DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L. Investigation about the copper adsorption on the chloropropylsilica gel surface modified with a nanostructured dendrimer DAB-Am-16: an analytical application for determination of copper in different samples. **Materials Research**, Horton Kirby, v. 16, n. 1, p.164-172, 2013.

14 NESTERENKO, P. N.; KEBETS, P. A. Ion-exchange properties of silica gel with covalently bonded histidine. **Journal of Analytical Chemistry**, Washington, v. 62, n. 1, p. 2-7, 2007.

15 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; BASTOS, A. C.; PERUJO, S. D.; FERREIRA, T. T.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyridylamine bonded silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 391, p. 116-124, 2013.

16 VILAR, R.B.C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. 2007. Tese (Doutorado)-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

17 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; DO CARMO, D. R.; FILHO, N. L. D. Synthesis and characterization of 3-[(thiourea)-propyl]-functionalized silica gel and its application in adsorption and catalysis, **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 1933-1943, 2013.

18 YOKOI, T.; KUBOTA, Y.; TATSUMI, T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 421- 422, p. 14-37, 2012.

19 DUMRUL, H.; KURSUNLU, A. N.; KOCYIGIT, O.; GULER, E.; ERTUL, S. Adsorptive removal of Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous media by chemical immobilization of three different aldehydes. **Desalination**, Konya, v. 271, p. 92-99, 2011.

20 SINGH, A. K.; KANDEL, K. R. Synthesis of triazole derivative: [4-(benzylideneamino)-5-phenyl -4H-1,2,4 – triazole-3-thiol]. **Journal of Nepal Chemical Society**, Kalikasthan Dillibazar, v. 30, p. 174-177, 2012.

21 HUSAIN, A.; ASIF, M.; BHUTANI, R.; DUTTA, M. Triazolothiadiazoles as antimicrobial agent: a short review. **World Journal of Pharmaceutical Sciences**, Sofia, v. 1, n. 4, p. 138- 150, 2013.

22 MOHSEN, U. A. Biological evaluation of some triazole and triazolothiadiazine derivatives. **Marmara Pharmaceutical Journal**, Istanbul, v. 16, p. 229-234, 2012.

- 23 KAPLANCIKLI, Z. A.; ZITOUNI, G. I. T.; ZDEMIR, A. O.; REVIAL, G. New triazole and triazolothiadiazine derivatives as possible antimicrobial agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Cedex, v. 43, p. 155-159, 2008.
- 24 IJAZ, M.; HONERMEIER, B. Effect of triazole and strobilurin fungicides on seed yield formation and grain quality of winter rapeseed (*Brassica napus* L.). **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 130, p. 80-86, 2012.
- 25 BELE, D.S.; SINGHVI, I.A Review on 1, 2, 4-triazoles. **Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research**, Udaipur, v. 2, p. 88-101, 2011.
- 26 DAVARI, M. D; BAHRAMI, H.; HAGHIGHI, Z. Z.; ZAHEDI, M. Quantum chemical investigation of intramolecularthione-thioltautomerism of 1,2,4-triazole-3-thione and its disubstituted derivatives. **Journal of Molecular Modeling**, Heidelberg, v. 16, p. 841-855, 2010.
- 27 HADDAD, R.; YOUSIF, E.; AHMED, A. Synthesis and characterization of transition metal complexes of 4-Amino-5-pyridyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. **SpringerPlus**, Heidelberg, v. 2, p. 1-6, 2013.
- 28 SOARES, L. A.; SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Use of a silsesquioxane organically modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) for adsorption of metal ions. **International Journal of Chemistry**, Toronto, v. 5, n.1, p 39- 48, 2013.
- 29 GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com Molibdênio/ zinco visando a dessulfurização por adsorção**. 2011. 125f. Tese (Doutorado) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- 30 SOUZA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 125f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- 31 DA ROCHA, O. R. S.; DO NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B., Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- 32 SHARMA, Y. C.; UPADHYAY, S. N. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy & Fuels**, Washington, DC, v. 23, p. 2983-2988, 2009.
- 33 CATÃO, F. O.; MELO, W. C.; CARDOSO, M. G.; ANJOS, J. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciências Agrárias**, Lavras, v. 34, n. 5, p. 1109-1115, 2010.
- 34 TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p.101-105, 2011.

- 35 YIN, P.; WANG, C.; YANG, Y.; TIAN, Y.; YU, Z. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriaminebis(methylene phosphonic acid). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 56, p.450-457, 2011.
- 36 AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Equilibrium isotherms studies for light hydrocarbons adsorption on 4A molecular sieve zeolite. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v. 108, p. 316-320, 2013.
- 37 CAMBUIM, K.B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** 2009. 137f. Tese(Doutorado em Química Analítica)- Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- 38 PERUJO, S. D. **Adsorção de íons metálicos em meio aquoso, etanólico e cetônico utilizando silsesquioxanosorganofuncionalizados.** 2013. 344f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais.) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- 39 SEMNANI, F.; ASADI, Z.; SAMADFAM, M.; SEPEHRIAN, H. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate. **Annals of Nuclear Energy**, Kidlington, v. 48, p. 21-24, 2012.
- 40 SALVESTRINI, S.; LEONE, V.; IOVINO, P.; CANZANO, S.; CAPASSO, S. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 68, p. 310-316, 2014.
- 41 RAJI, F.; PAKIZEH, M. Kinetic and thermodynamic studies of Hg(II) adsorption onto MCM-41 modified by ZnCl₂. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 301, p. 568-575, 2014.
- 42 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemical**, Washington, v. 47, n. 12, p.1882-1888, 1975.
- 43 FREITAS, K. H. G. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos quimicamente modificados com hidróxido e fosfato de cátions metálicos para a determinação voltamétrica de analitos de interesse alimentício e farmacêutico.**2009. 143 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 44 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 45 PISOSCHI, A. M.; POP, A.; SERBAN, A. I.; FAFANEATA, C. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochimica Acta**, Kidlington, v. 121, p. 443-460, 2014.
- 46 JOSEPH, A.; RAMAMURTHY, P. C.; SUBRAMANIAN, S. Imidazole functionalized polyaniline: synthesis, characterization, and Cu(II) coordination studies. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 123, p. 526-534, 2011.

- 47 CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrocatalysis of ascorbic acid on the glassy carbon electrode chemically modified with polyaniline films. **Electroanalysis**, New York, v. 9, n. 18, p. 1381-1386, 1997.
- 48 RAOOF, J. B.; OJANI, R.; BEITOLLAHI, H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid at chemically modified carbon paste electrode with 2, 7-bis (Ferrocenylethynyl) Fluoren-9-one. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 2, p. 534-548, 2007.
- 49 DALMASSO, P. R.; PEDANO, M. L.; RIVAS, G. A. Electrochemical determination of ascorbic acid and paracetamol in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyhistidine. **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, v. 173, p. 732-736, 2012.
- 50 FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. A importância da vitamina C na sociedade através dos tempos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 17, 2003.
- 51 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Chatswood, v.60, n.9, p.702-706, 1983.
- 52 SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 53 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980.
- 54 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.
- 55 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- 56 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 57 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Carlos, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 58 CHASIN, A. A. M.; NASCIMENTO, E. S.; NETO, L. M. R.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADORI, M. C.; FERNÍCOLA, N. A. G.; GORNI, R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v. 11, p. 1-6, 1998.
- 59 PAIM, L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- 60 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

- 61 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.
- 62 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 63 BARRETT, E. P.; JOYNER, L.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 73, n. 1, p. 373 – 380, 1951.
- 64 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 65 CARVALHO, S. E. Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 66 SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2000, p.76-101.
- 67 ILER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979.
- 68 SANTOS, D. M. P. O. **Cristais líquidos termotrópicos calamíticos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol 1,4-dissubstituído**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- 68 VARYNSKYI, B. A.; SCHERBACK, M. A.; KAPLAUSHENKO, A. G.; YURCHENKO, I. A. The study of thione-thioltautomerism of 4 amino-5-(4-nitrophenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione by HPLC-MS method. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Jaipur, v. 6, p. 1342-1350, 2014.
- 70 DO CARMO, D. R. **Utilização de Materiais Porosos com superfícies modificadas com grupos organofuncionais na extração de Cu (II) nas aguardentes**. 1988. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1988.
- 71 DIAS FILHO, M. L. Adsorption and structure of copper(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole. **Polyhedron**, Cambridge, v. 18, p. 2241-2247, 1999.
- 72 CAI, S. L.; ZHENG, S. R.; FAN, J.; TAN, J. B.; XIAO, T. T.; ZHANG, W. G. A series of 2D lanthanide (III) coordination polymers constructed from 2-(pyridin-3-yl)-1H imidazole-4,5-dicarboxylate. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 184, p. 3172-3178, 2011.
- 73 DO CARMO, D. R.; BICALHO, U. O; SILVEIRA, T. F.; DIAS FILHO, N. L.; PAIM, L. L. Determination of copper in different ethanolic matrices using a chloropropyl silica gel

modified with a nanostructured cubic octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane. **Journal of Chemistry**, New York, v. 2013, p. 1-11, 2013.

74 SILVEIRA, T. F. S. **Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica organofuncionalizados com imidazol**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

75 MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 187-192, 2001.

76 LIU, X.; LEE, D. J. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 160, p. 24 - 31, 2014.

77 GANDHI, M. R.; MEENAKSHI, S. Preparation and characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptake studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 203 – 204, p. 29-37, 2012.

78 JAVADIANA, H.; TAGHAVI, M. Application of novel Polypyrrole/thiol-functionalized zeolite Beta/MCM-41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution and industrial wastewater: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 289, p. 487-494, 2014.

79 EL-TONI, A. M.; HABILA, M. A.; IBRAHIM, M. A.; LABIS, J. P.; ALOTHMAN, Z. A. Simple and facile synthesis of amino functionalized hollow core–mesoporous shell silica spheres using anionic surfactant for Pb(II), Cd(II), and Zn(II) adsorption and recovery. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 251, p. 441–451, 2014.