



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

**PROPRIEDADES ANALÍTICAS E ELETROANALÍTICAS DE  
UM SILSESQUIOXANO NANOESTRUTURADO  
ORGANOFUNCIONALIZADO**

Aluna: Layciane Aparecida Soares  
Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Ilha Solteira

2011



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

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Propriedades analíticas e eletroanalíticas de um  
silsesquioxano nanoestruturado  
organofuncionalizado”**

***LAYCIANE APARECIDA SOARES***

*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: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP  
Janeiro/2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S676p

Soares, Layciane Aparecida.

Propriedades analíticas e eletroanalíticas de um silsesquioxano nanoestruturado organofuncionalizado / Layciane Aparecida Soares. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.

130 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo  
Inclui bibliografia

1. Silsesquioxano. 2. Funcionalização. 3. Adsorção. 4. Voltametria cíclica. 5. Voltametria. 6. Eletrodo quimicamente modificado.



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

### **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** PROPRIEDADES ANALÍTICAS E ELETROANALÍTICAS DE UM SILSESQUIOXANO NANOESTRUTURADO ORGANOFUNCIONALIZADO

**AUTORA:** LAYCIANE APARECIDA SOARES

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, 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. REGINA MASSAKO TAKEUCHI  
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 20 de janeiro de 2011.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais Maria Aparecida e Antonio Lazaro por terem me concedido o dom da vida, por estarem sempre ao meu lado, pelo incentivo, amor e carinho dedicados durante toda minha vida e principalmente nesta etapa.

Dedico também aos meus irmãos Rone e Antonio, a minha sobrinha Alicia, a minha avó Edith e a minha cunhada Daniela pelo carinho e amizade.

Dedico em especial ao meu namorado William por ter me dado força, pelo amor, carinho e pela paciência que teve comigo durante essa fase da minha vida.

**Amo Vocês!**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, saúde, estando comigo em todos os momentos, me protegendo, abençoando, dando-me paz quando precisava.

Aos meus pais, Maria e Antonio, pelo carinho, amor e apoio. Aos meus irmãos, Rone e Antonio, a minha cunhada Daniela, minha sobrinha Alicia, enfim agradeço a toda minha família que esteve comigo nesse período me apoiando e me dando forças. Ao meu namorado William e sua família, pelo amor, carinho e apoio. Amo todos vocês!

Aos meus queridos amigos de laboratório Suelino, Angelo, Vivian, Gisele, Letícia, Marcelo, Andréa, Niléia, Milena, Giovana, Elton, Ricardo, Bruna, Fábio, Márcio, Guilherme (Beavis), Guilherme (Floreal), Adriano (Guaíra), João, Salmo, Acelino, Cícero, Fabricia, Sérgio, Michael (Pirica), Loanda, Daniela, Tayla, Paulo (Bobby), Daniel, enfim a todos os meus amigos e companheiros que estiveram comigo nesta caminhada, obrigada pelos bons momentos que passamos juntos. Para sempre vocês estarão comigo! Agradeço também as minhas amigas Elaine (Garrafa) e Maila companheiras de quarto, pelas longas conversas, pelas risadas e pelos bons momentos que passamos juntas.

A república Junto & Misturado (Jeane, Jéssica, Vivian, Babinha, Harry e seus agregados, inclusive eu...rsrsrs) pelos maravilhosos momentos e por me acolherem sempre, vocês são nota 10!

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

Aos professores Dr. Newton L. Dias Filho e Dr<sup>a</sup>. Urquiza O. Bicalho pela colaboração e amizade.

Aos meus amigos e antigos professores Dr. Jeosadaque José de Sene, Dr. Emanuel Carlos Rodrigues, Dr. Norberto L. Amsei Jr., Dr<sup>a</sup> Rosangela C. Gourlart, Msc. Ana Leonor e Dr. Massao Ionashiro pela amizade e pelos ensinamentos transmitidos.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira.

A CAPES pela bolsa concedida.

*"Entrega o teu caminho ao Senhor; confia nele, e ele tudo fará"*

*Salmos 37:5.*

*"Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo. Por isso aprendemos sempre".*

*Paulo Freire*

*"A persistência é o caminho do êxito."*

*Charles Chaplin*

## RESUMO

O presente trabalho apresenta a preparação de um silsesquioxano nanoestruturado, o cloropropilsilsesquioxano (S) que foi organofuncionalizado com os seguintes agentes modificadores: 4-amino-3-hidrazinico-5-mercaptop-1,2,4-triazol (Purpald<sup>®</sup>) e o 4-amino-5-(piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT), os materiais obtidos dessa funcionalização foram descritos como SP e SA, respectivamente. Os materiais SP e SA foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas: Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), Ressonância magnética nuclear <sup>29</sup>Si e <sup>13</sup>C no estado sólido (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG – DTA). Após a devida caracterização, realizaram-se estudos de adsorção de íons metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) nos sítios ativos do SA, porém, curiosamente não se observou a mesma capacidade de sorção pelo SP. Diferentes meios foram estudados no processo de adsorção dos íons metálicos supracitados: aquoso, etanólico 99% e etanólico 42%, determinando-se o tempo de equilíbrio de adsorção, que para ambos os meios e metais esse tempo máximo foi em média 35 min. Determinado o tempo de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos em cada sistema, determinou-se a capacidade específica de sorção (Nf<sup>max</sup>) através de isotermas de adsorção. Para o Cu<sup>2+</sup>, os valores de Nf foram: meio aquoso (3,09 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>), etanólico 42% (1,03 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>) e etanólico 99% (1,86 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>), com concentrações de íons Cu<sup>2+</sup> variando de 1,74 a 29,64 mol L<sup>-1</sup>. Os valores encontrados para o Ni<sup>2+</sup> foram: em meio aquoso (2,11 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>), etanólico 42% (0,97 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>) e etanólico 99% (1,05 × 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>), com concentrações de íons Ni<sup>2+</sup> variando de 2,25 a 33,18 mol L<sup>-1</sup>. Para os íons cádmio não foram observadas saturação dos sítios de adsorção no intervalo de concentração estudado, não obtendo a capacidade máxima de sorção (Nf<sup>max</sup>). Em uma segunda etapa do trabalho, após adsorção dos íons metálicos (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>) pelo SA reagiu-se os mesmos com ferricianeto de potássio formando-se assim os complexos binucleares CuHSA e AgHSA, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados por Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e voltametria cíclica e testados na determinação eletrocatalítica de substâncias biologicamente importantes. Efetuou-se um estudo voltamétrico da eletro-oxidação da n-



acetilcisteína, L-cisteína, nitrito de sódio e dipirona utilizando para isto eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA. O eletrodo modificado com CuHSA foi sensível às concentrações de N-acetilcisteína com um limite de detecção de 1,036 mmol.L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 726,75 µA/mol.L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de 2,0 × 10<sup>-3</sup> a 2,0 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, com a seguinte equação correspondente:  $Y(\mu A) = 207,94 + 726,75 [N\text{-acetilcisteína}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,999$ . Na eletro-oxidação da L-cisteína o eletrodo modificado com CuHSA apresentou um limite de detecção de 1,036 mmol.L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 2.068,7 µA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de 1,0 × 10<sup>-4</sup> a 2,0 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, com a equação correspondente:  $Y(\mu A) = 76,604 + 2068,7 [L\text{-cisteína}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,999$ . Para a eletro-oxidação do nitrito de sódio o eletrodo modificado com CuHSA apresentou um limite de detecção de 0,357 mmol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 30.004,7 µA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de 1,0×10<sup>-5</sup> a 5,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, com a equação correspondente:  $Y(\mu A) = 76,5152 + 30.004,7 [\text{nitrito de sódio}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,997$ . Na eletro-oxidação da dipirona o eletrodo modificado com CuHSA apresentou um limite de detecção de 0,259 mmol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 8.877,02 µA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de 1,0 × 10<sup>-4</sup> a 3,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, com a equação correspondente:  $Y(\mu A) = 90,803 + 8.877,02 [\text{dipirona}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,995$ . Para o eletrodo de pasta de grafite modificado com o AgHSA efetuou-se um estudo voltamétrico da eletro-oxidação da vitamina B6 (Piridoxina), apresentando um limite de detecção de 9,01× 10<sup>-2</sup> mmol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 13.701,2 µA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de 1,0 × 10<sup>-5</sup> a 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, com a equação correspondente:  $Y(\mu A) = 1,227 + 13701,2 [\text{vitamina B6}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,996$ .

**Palavras-chaves:** Silsesquioxanos. Funcionalização. Adsorção. Voltametria cíclica. Eletrodo quimicamente modificado.

## ABSTRACT

This work presents the preparation of a nanostructured silsesquioxane, the chloropropylsilsesquioxane (S) that was organofunctionalised with the following modifying agents: 4-amino-3-hydrazino 5-mercapto 1,2,4-triazole (Purpald<sup>®</sup>) and 4-amino-5-(pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT), the materials obtained of the functionalization were described as SP and SA, respectively. The materials SA and SP were characterized by various spectroscopic techniques such as spectroscopy in the region of infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance <sup>29</sup>Si and <sup>13</sup>C solid-state (NMR), X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy Rays (EDS), Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG - DTA). After proper characterization, were carried studies on adsorption of metallic ions such as Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in the active sites of SA, but curiously did not observe the same sorption capacity of the SP. Different methods were studied in the adsorption of metal ions above: aqueous, 99% ethanolic and 42% ethanolic, determining the adsorption equilibrium time, which for both means and metals the maximum time averaged 35 min. After determining the adsorption equilibrium time of metal ions in each system, we determined the specific sorption capacity (Nf<sup>max</sup>) through adsorption isotherms. For Cu<sup>2+</sup>, the values of Nf were: aqueous solution ( $3.09 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), 42% ethanolic ( $1.03 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) and 99% ethanolic ( $1.86 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), with Cu<sup>2+</sup> ion concentrations ranging from 1.74 to 29.64 mol L<sup>-1</sup>. The values obtained for the Ni<sup>2+</sup> were: aqueous solution ( $2.11 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), 42% ethanolic ( $0.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) and 99% ethanolic ( $1.05 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), with Ni<sup>2+</sup> ion concentrations ranging from 2.25 to 33.18 mol L<sup>-1</sup>. For the cadmium ions were not observed saturation of adsorption sites in the concentration range studied, not getting the maximum sorption capacity (Nf<sup>max</sup>). In a second stage of work, after adsorption of metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>) by SA the same was reacted with potassium ferricyanide thus forming complexes binuclear CuHSA and AgHSA respectively. These materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and cyclic voltammetry and tested in the electrocatalytic determination of biologically important substances. We conducted a study of the voltammetric electro oxidation of n-acetylcysteine, L-cysteine, sodium nitrite and dipyrone using this graphite paste electrode modified with CuHSA. The electrode

was sensitive to concentrations of N-acetylcysteine with a detection limit of  $1.036 \text{ mmol L}^{-1}$  and a sensitivity amperometric of  $726.75 \text{ } \mu\text{A/mol.L}^{-1}$  in a concentration range of  $2.0 \times 10^{-2}$  to  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the following equation:  $Y (\mu\text{A}) = 207.94 + 726.75 [\text{N-acetylcysteine}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.999$ . In the electro oxidation of L-cysteine showed a detection limit of  $1.036 \text{ mmol.L}^{-1}$  and a sensitivity amperometric of  $2068.7 \text{ } \mu\text{A/mol.L}^{-1}$  in a concentration range of  $2.0 \times 10^{-2}$  to  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the equation:  $Y (\mu\text{A}) = 76.604 + 2068.7 [\text{L-cysteine}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.999$ . Sodium nitrite showed a detection limit of  $0.357 \text{ mmol.L}^{-1}$  and a sensitivity amperometric of  $30004.7 \text{ } \mu\text{A/mol.L}^{-1}$  in a concentration range of  $5.0 \times 10^{-3}$  to  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the equation:  $Y (\mu\text{A}) = 30004.7 + 76.5152 [\text{sodium nitrite}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.997$ . The dipyrone showed a detection limit of  $0.259 \text{ mmol.L}^{-1}$  and a sensitivity amperometric of  $8877.02 \text{ } \mu\text{A/mol.L}^{-1}$  in a concentration range of  $3.0 \times 10^{-3}$  to  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the equation:  $Y (\mu\text{A}) = 90.803 + 8877.02 [\text{dipyrone}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.995$ . For the graphite paste electrode modified with AgHSA made a study of the voltammetric electro oxidation of vitamin B6 (pyridoxine), with a detection limit of  $9.01 \times 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$  and a sensitivity amperometric of  $13701.2 \text{ } \mu\text{A/mol.L}^{-1}$  in a concentration range of  $1.0 \times 10^{-3}$  to  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the equation:  $Y (\mu\text{A}) = 1.227 + 13701.2 [\text{Vitamin B6}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.996$ .

**Keywords:** Silsesquioxane. Functionalization. Adsorption. Cyclic voltammetry. Chemically modified electrode.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura cúbica da molécula de POSS com suas moléculas constituintes distribuídas de forma simétrica (LU; LIANG; KOU, 2005)..	20
Figura 2:	Estruturas dos silsesquioxanos (LI et al., 2001).....	22
Figura 3:	Estruturas de silsesquioxanos completamente condensados (Adaptado - PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).....	23
Figura 4:	Estruturas de silsesquioxanos incompletamente condensados ( Adaptado - PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).....	23
Figura 5:	Fórmula estrutural: A) Purpald <sup>®</sup> ; B) APTT.....	26
Figura 6:	Isotermas de adsorção do tipo Langmuir. ....	29
Figura 7:	Estrutura cristalina do hexacianoferrato (II) de ferro (III) (Azul da Prússia). (SOTO; SCHOLZ, 2002). ....	30
Figura 8:	Estrutura da N-acetilcisteína (CLOUGH, 2005). ....	31
Figura 9:	Estrutura da L-cisteína (MURGOLA, 2001). ....	33
Figura 10:	Estrutura da dipirona (TEIXEIRA et.al., 2009).....	34
Figura 11:	Estrutura do nitrito de sódio.....	35
Figura 12:	Estrutura da vitamina B6 (piridoxina).....	35
Figura 13:	Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (S) (Adaptado - CARMO; et al., 2008).....	38
Figura 14:	Organofuncionalização do S com os agentes modificadores (A) Purpald <sup>®</sup> , (B) APTT).....	39
Figura 16:	Voltamograma cíclico reversível. Epa= potencial de pico anódico, Epc= potencial de pico catódico, Ipa= corrente de pico anódica e Ipc= corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo. ....	45
Figura 17:	Sistema eletroquímico utilizado. ....	46
Figura 18:	Espectro na região do infravermelho do S puro.....	49
Figura 19:	Espectro na região do infravermelho do Purpald <sup>®</sup> .....	50
Figura 20:	Espectro na região do infravermelho do SP. ....	51
Figura 21:	Espectro na região do infravermelho do APTT. ....	52
Figura 22:	Espectro na região do infravermelho do SA. ....	53
Figura 23:	Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si no estado sólido para S.....	54
Figura 24:	Espectro de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido do S.....	55
Figura 25:	Espectro de RMN <sup>29</sup> Si no estado sólido do SP. ....	56
Figura 26:	Espectro de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido do SP.....	56
Figura 27:	Espectro de RMN <sup>29</sup> Si no estado sólido do SA. ....	57
Figura 28:	Espectro de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido do SA.....	58
Figura 29:	Difratogramas de raio-x: A) S e B) Purpald <sup>®</sup> .....	59
Figura 30:	Difratogramas de raio-x do SP. ....	59
Figura 31:	Difratogramas de raio-x: A) S e B) APTT. ....	60
Figura 32:	Difratogramas de raio-x do SA.....	60
Figura 33:	Termograma do S em atmosfera de ar.....	61
Figura 34:	Termograma do Purpald <sup>®</sup> em atmosfera de ar.....	62
Figura 35:	Termograma do APTT em atmosfera de ar. ....	62
Figura 36:	Termograma do SP em atmosfera de ar. ....	63
Figura 37:	Termograma do SA em atmosfera de ar. ....	64

Figura 38:	Análise termogravimétrica do S em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	64
Figura 39:	Análise termogravimétrica do Purpald <sup>®</sup> em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	65
Figura 40:	Análise termogravimétrica do APTT em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	66
Figura 41:	Análise termogravimétrica do SP em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	66
Figura 42:	Análise termogravimétrica do SA em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	67
Figura 43:	Espectro EDX do S. ....	68
Figura 44:	Espectro EDX. A) SP e B) SA. ....	68
Figura 45:	Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio aquoso: A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> ; C) Ni <sup>2+</sup> . ....	70
Figura 46:	Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio alcoólico (42%): A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> ; C) Ni <sup>2+</sup> . ....	70
Figura 47:	Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio alcoólico (99%): A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> ; C) Ni <sup>2+</sup> . ....	71
Figura 48:	Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio aquoso: A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> ; C) Ni <sup>2+</sup> . ....	72
Figura 49:	Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio meio alcoólico (42%): A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> ; C) Ni <sup>2+</sup> . ....	74
Figura 50:	Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio meio alcoólico (99%): A) Cd <sup>2+</sup> ; B) Cu <sup>2+</sup> e C) Ni <sup>2+</sup> . ....	76
Figura 51:	Isotermas linearizadas de sorção do CuCl <sub>2</sub> na superfície do SA nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso. ....	79
Figura 52:	Isotermas linearizadas de sorção do NiCl <sub>2</sub> na superfície do SA nos meios: ....	79
Figura 53:	Isotermas linearizadas de sorção do CdCl <sub>2</sub> na superfície do SA nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso. ....	80
Figura 54:	Espectro na região do infravermelho: A) Ferricianeto de potássio; B) CuHSA e C) CuSA ....	82
Figura 55:	Espectro EDX. A) SA e B) CuHSA. ....	82
Figura 56:	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSA (20 mV s <sup>-1</sup> ; KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).....	83
Figura 57:	Voltamogramas cíclicos do eletrodo de grafite modificado com CuHSA: A) KCl, B) LiCl, C) NaCl, D) NH <sub>4</sub> Cl (1 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m))....	84
Figura 58:	Influência da natureza dos ânions no eletrodo de grafite modificado com CuHSA: A) NaCl, B) NaNO <sub>3</sub> , C) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20 mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).....	86
Figura 59:	Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHSA em diferentes concentrações (KCl ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m))..	87
Figura 60:	Potencial médio (Em) da pasta de grafite modificada com CuHSA em função da concentração de KCl. ....	87
Figura 61:	Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA a diferentes valores de pH (20 mV s <sup>-1</sup> ; KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)). ....	89
Figura 62:	Voltamogramas cíclicos do CuHSA a diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).....	90
Figura 63:	Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) em função da velocidade de varredura. ....	91
Figura 64:	Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite e 9,0x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de n-acetilcisteína; c) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; d) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA e 9,0 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de n-acetilcisteína (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20%(m/m)).....	92

Figura 65:	Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	92
Figura 66:	Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite e 1,0×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> de L-cisteína; c) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA em 1,0×10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> de L-cisteína (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20%(m/m)).	93
Figura 67:	Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	93
Figura 68:	Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; v = 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	95
Figura 70:	Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite em 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de nitrito de sódio; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA em 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de nitrito de sódio (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20%(m/m)).	96
Figura 71:	Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de nitrito de sódio empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	97
Figura 72:	Curva analítica do pico anódico para determinação de nitrito de sódio empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mVs <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20%(m/m)).	98
Figura 73:	Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite e 1,0×10 <sup>-3</sup> molL <sup>-1</sup> de dipirona; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA e 1,0×10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> de dipirona (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20%(m/m)).	99
Figura 74:	Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	99
Figura 75:	Curva analítica do pico anódico para determinação de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20 mV s <sup>-1</sup> ; pH 7,0; 20% (m/m)).	100
Figura 76:	Espectro na região do infravermelho: A) Ferricianeto de potássio; B) AgHSA e C) AgSA.	101
Figura 77:	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com AgHSA (20 mV s <sup>-1</sup> ; KNO <sub>3</sub> 1,0 molL <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).	102
Figura 78:	Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com AgHSA: A) KNO <sub>3</sub> , B) NaNO <sub>3</sub> , C) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 20mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).	103
Figura 79:	Influência da natureza dos ânions no eletrodo de grafite modificado com AgHSA: A) KNO <sub>3</sub> , B) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C) KCl (20mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).	105
Figura 80:	Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o AgHSA a diferentes concentrações (KNO <sub>3</sub> ; 20mV s <sup>-1</sup> ; 20% (m/m)).	106
Figura 81:	Potencial médio (Em) da pasta de grafite modificada com AgHSA em função da concentração de KNO <sub>3</sub> .	106

Figura 82:	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com AgHSA a diferentes valores de pH; ( $20\text{mV s}^{-1}$ ; $\text{KNO}_3$ $0,1\text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)).....	108
Figura 83:	Voltamograma cíclico do AgHSA a diferentes velocidades de varredura. ( $\text{KNO}_3$ $0,1\text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)) .....	109
Figura 84:	Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) em função da velocidade de varredura. ....	110
Figura 85:	Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com AgHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite e $1,0 \times 10^{-4}\text{ molL}^{-1}$ de Vitamina B6; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA e $1,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de Vitamina B6 ( $\text{KNO}_3$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ; $20\text{mV s}^{-1}$ ; 20%(m/m)) .....	111
Figura 86:	Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Vitamina B6 empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA ( $\text{KNO}_3$ $0,1\text{ molL}^{-1}$ ; $20\text{ mVs}^{-1}$ ; 20% (m/m)).....	111
Figura 87:	Curva analítica para determinação de Vitamina B6 empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA ( $\text{KNO}_3$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ; $20\text{ mV s}^{-1}$ ; 20%(m/m)).....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ sobre o SA em meio aquoso, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ....	72
Tabela 2:	Adsorção do $\text{Ni}^{2+}$ sobre o SA em meio aquoso, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ....	73
Tabela 3:	Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ sobre o SA em meio aquoso, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ....	73
Tabela 4:	Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 42%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	74
Tabela 5:	Adsorção do $\text{Ni}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 42%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	75
Tabela 6:	Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 42%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	75
Tabela 7:	Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 99%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	76
Tabela 8:	Adsorção do $\text{Ni}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 99%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	77
Tabela 9:	Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ sobre o SA em meio alcoólico 99%, a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . ..	77
Tabela 10:	Parâmetros calculados para a adsorção de $\text{CuCl}_2$ , $\text{NiCl}_2$ e $\text{CdCl}_2$ na superfície do SA, Nf e coeficiente de correlação (R). ....	80
Tabela 11:	Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da CuHSA. ....	85
Tabela 12:	Parâmetros eletroquímicos da CuHSA em diferentes concentrações do eletrólito. ....	88
Tabela 13:	Parâmetros eletroquímicos da CuHSA em diferentes velocidades de varredura. ....	90
Tabela 14:	Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da AgHSA. ....	103
Tabela 15:	Parâmetros eletroquímicos da AgHSA em diferentes concentrações do eletrólito. ....	107
Tabela 16:	Parâmetros eletroquímicos da AgHSA em diferentes velocidades de varredura. ....	109



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AgHSA</b>	Hexacianoferrato de prata ligado ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.
<b>AgSA</b>	Prata adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.
<b>APTT</b>	4-amino-5-(4-piridil)-4H-1, 2,4-triazol-3-tiol.
<b>CuHSA</b>	Hexacianoferrato de cobre ligado ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.
<b>CuSA</b>	Cobre adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.
<b>DMF</b>	Dimetilformamida.
<b>DRX</b>	Difratometria de raios X pelo método do pó.
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial.
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiaminatetracético.
<b>EDX</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.
<b>Em</b>	Potencial médio.
<b>Epa</b>	Potencial do pico anódico.
<b>Epc</b>	Potencial do pico catódico.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.
<b>I</b>	Corrente.
<b>Ipa</b>	Corrente de pico anódica.
<b>Ipc</b>	Corrente de pico catódica.
<b>M</b>	Massa do silsesquioxano funcionalizado.
<b>MHSA</b>	Hexacianoferrato do metal ligado ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1, 2,4-triazol-3-tiol (M = metal).
<b>MSA</b>	Metal adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1, 2,4-triazol-3-tiol (M = metal).
<b>Na</b>	Número de mols do íon metálico adicionado, antes do equilíbrio.
<b>Nf</b>	Quantidade máxima em mols de íons metálicos adsorvidos.
<b>Ns</b>	Número de mols do íon metálico em solução não adsorvido, após o equilíbrio.
<b>POSS</b>	Poliedro Oligosilsesquioxanos.
<b>PURPALD<sup>®</sup></b>	4-amino-3-hidrazinico 5- mercapto 1,2,4 triazol.
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear.
<b>S</b>	Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.
<b>AS</b>	Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1, 2,4-triazol-3-tiol.
<b>SP</b>	Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organofuncionalizado com Purpald <sup>®</sup> (4-amino-3-hidrazinico 5- mercapto 1,2,4 triazol).
<b>TG-DTA</b>	Termogravimetria e análise térmica diferencial.
<b>V</b>	Velocidade de varredura.
<b>ΔEp</b>	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
1.1	Revisão Bibliográfica .....	19
1.2	Silsesquioxano .....	21
1.3	Purpald <sup>®</sup> e APTT .....	26
1.4	Adsorção .....	27
1.5	Isotermas de Adsorção .....	28
1.6	Íon Hexacianoferrato .....	30
1.7	Substâncias de interesse biológico .....	31
1.7.1	<i>N-acetilcisteína</i> .....	31
1.7.2	<i>L- cisteína</i> .....	32
1.7.3	<i>Dipirona</i> .....	34
1.7.4	<i>Nitrito de Sódio</i> .....	34
1.7.5	<i>Vitamina B6 (Piridoxina)</i> .....	35
2	OBJETIVOS .....	37
3	PARTE EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
3.1	Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (S) .....	38
3.2	Organofuncionalização do Silsesquioxano com Purpald <sup>®</sup> e APTT .....	39
3.3	Formação dos complexos binucleares .....	40
3.4	Métodos de caracterização e técnicas utilizadas .....	40
3.4.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	40
3.4.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i> .....	41
3.4.3	<i>Difração de Raios X</i> .....	41
3.4.4	<i>Análises termogravimétricas (TG-DTA)</i> .....	42
3.4.5	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X</i> .....	42
3.5	Estudos de adsorção de metais .....	43
3.5.1	<i>Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção</i> .....	43
3.5.2	<i>Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção</i> .....	44
3.6	Estudo voltamétrico: Voltametria Cíclica .....	44
3.6.1	<i>Estudo do comportamento voltamétrico dos complexos binucleares</i> .....	46
3.6.2	<i>Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito</i> .....	47
3.6.3	<i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica do meio e da velocidade de varredura</i> .....	47
3.6.4	<i>Estudos de eletrocatalise</i> .....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.1	Estudos de espectroscopia na região do infravermelho .....	49
4.2	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si .....	53
4.3	Estudos de difração de Raios-X .....	58
4.4	Análise termogravimétrica TG – DTA .....	60
4.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X .....	67
4.6	Estudos de adsorção .....	69
4.6.1	<i>Estudo de tempo de equilíbrio de adsorção</i> .....	69

4.6.2	<i>Estudo da capacidade adsortiva do material</i> .....	71
4.6.3	<i>Estabilidade dos complexos formados na superfície do SA</i> .....	78
4.7	<b>Caracterização espectroscópica e voltamétrica do complexo binuclear CuHSA</b> .....	81
4.7.1	<i>Espectro vibracional e voltamograma cíclico do complexo binuclear CuHSA</i> .....	81
4.7.2	<i>Estudo sobre o comportamento voltamétrico do CuHSA sobre a influência dos cátions e ânions de metais alcalinos</i> .....	83
4.7.3	<i>Influência das concentrações dos cátions para o CuHSA</i> .....	86
4.7.4	<i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas para o CuHSA</i> .....	88
4.7.5	<i>Influência das velocidades de varredura para o CuHSA</i> .....	89
4.7.6	<i>Aplicação do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA</i> .....	91
4.8	<b>Caracterização espectroscópica e voltamétrica do complexo binuclear AgHSA</b> .....	100
4.8.1	<i>Espectro vibracional e voltamograma cíclico do complexo binuclear AgHSA</i> .....	100
4.8.2	<i>Estudo sobre o comportamento voltamétrico do AgHSA sobre a influência dos cátions e ânions de metais alcalinos</i> .....	102
4.8.3	<i>Influência das concentrações dos cátions para o AgHSA</i> .....	105
4.8.4	<i>Estudo sobre o efeito de diferentes concentrações hidrogeniônicas para o AgHSA</i> .....	107
4.8.5	<i>Influência das velocidades de varredura para o AgHSA</i> .....	108
4.8.6	<i>Oxidação eletrocatalítica da Vitamina B6 (Piridoxina)</i> .....	110
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	113
6	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	115
7	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</b> .....	116
7.1	<b>Trabalhos aprovados e apresentados em Congressos</b> .....	116
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	117

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Revisão Bibliográfica

Os poliedro oligosilsesquioxanos (POSS) representam uma classe bastante interessante e versátil de oligômeros organosilicatos tridimensionais, que são de considerável interesse teórico e prático. Estes compostos são formados por um esqueleto poliédrico de silício e oxigênio, contendo cadeias de siloxano capazes de suportar substituintes orgânicos ou inorgânicos ligados aos átomos de silício (VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

O primeiro oligoorganosilsesquioxano  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$  foi isolado por Scott em 1946 junto com outros compostos voláteis através da termólise do produto polimérico obtido a partir da hidrólise do metiltriclorosilano e dimetilclorosilano (LI et al., 2001; SCOTT, 1946; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982). Mais tarde, Barry e Gilkey confirmaram a existência de um determinado composto de silício obtido da termólise alcalina dos produtos da hidrólise dos organoclorosilanos (VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

O primeiro relato sobre homoorganosilsesquioxanos surgiu em 1955, quando Guenther e Sprung identificaram os produtos da hidrólise ácida de metiltributoxisilano da estrutura  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_8\text{OSiCH}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$  (VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

Em 1982 Voronkov e seus colaboradores revisaram os métodos de preparação, síntese, propriedades físicas e químicas e aplicações de alguns POSS e de seus homoderivados (PAN, 2007; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

Após 1990, os estudos sobre POSS desenvolveram-se rapidamente devido ao trabalho de dois grupos: o grupo Feher na Universidade da Califórnia-Irvine e o grupo Lichtenhan no Air Force Research Laboratory, Washington (PAN, 2007). O grupo Feher desenvolveu diversos métodos para a síntese e modificação química estrutural bem definida das ligações Si-O (FEHER et al., 1999; FEHER; BUDZICHOWSKI, 1995; FEHER; NEWMAN; WALZER, 1989; FEHER; WELLER;

SCHWAB, 1995). Mais tarde, o seu grupo também teve um importante papel no desenvolvimento de polímeros POSS (PHILLIPS; HADDAD; TOMCZAK, 2004).

O grupo Lichtenhan, por outro lado, foi pioneiro no uso de POSS em discretas aplicações relacionadas a polímeros (PAN, 2007) com o intuito de desenvolver monômeros de silsesquioxanos contendo grupos funcionais polimerizáveis o que rendeu diversas patentes (LINCHTENHAN et al., 2003, 2005, 2009).

Lichtenhan e seus colaboradores em 1995 desenvolveram e patentearam a estrutura em forma de gaiola fechada do SQS, POSS ou sílica molecular (KANNAN et al., 2005; LINCHTENHAN et al., 2005), conforme ilustra a Figura 1.

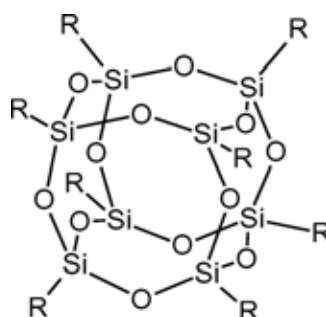


Figura 1: Estrutura cúbica da molécula de POSS com suas moléculas constituintes distribuídas de forma simétrica (LU; LIANG; KOU, 2005).

Baney e colaboradores em 1995 fizeram uma revisão sobre estrutura, preparação, propriedades e aplicações dos silsesquioxanos, especialmente o polisilsesquioxano com estrutura em forma de escada, que será apresentada a seguir (BANEY et al., 1995; LI et al., 2001).

Em 1998 foi formada a empresa, Hybrid Plastics in Fountain Valley, Califórnia, US, que atua no desenvolvimento de pesquisa e se destaca como fabricante de estruturas de silsesquioxanos (LI et al., 2001; PAN 2007).

Atualmente, várias empresas e universidades pesquisam novos materiais utilizando silsesquioxanos (POSS) devido à suas diversas propriedades. Com isso, houve um grande crescimento no número de patentes e publicações relacionadas a estes materiais.

Esse aumento quase exponencial em número de pesquisadores e publicações acadêmicas, programas de governo e esforços industriais na investigação sobre as substâncias químicas nanoestruturadas POSS, fez com ele se

tornasse um dos nanomateriais de grande potencialidade no campo da nanociência/nanotecnologia (PHILLIPS; HADDAD; TOMCZAK, 2004).

## 1.2 Silsesquioxano

O termo silsesquioxano (BANEY et al., 1995; LI et al., 2001) refere-se a todas estruturas que apresentam a fórmula empírica  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$  onde R pode ser um hidrogênio ou algum grupo orgânico tal como alcila, metila, arila, vinila, fenila, arileno, ou ainda qualquer derivado organofuncional destes; n pode variar entre 4 a 30, mas geralmente ele é 6, 8, 10 e 12 (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; LI et al., 2001; LICKISS; RATABOUL, 2008; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982). Estes silsesquioxanos, também são chamados poliedro oligosilsesquioxanos (POSS) (CARMO et al., 2010; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982), e se n for um número indefinido ele é simplesmente denominado de polisilsesquioxanos. São também conhecidos como esferosiloxanos ou esferosilicatos (HAXTON; MORRIS, 2009; TERESHCHENKO, 2008) por apresentarem estruturas que são topologicamente equivalente a uma esfera. O diâmetro do POSS pode variar de 1 a 3 nm, podendo ser considerada como a menor partícula possível da sílica (LI et al., 2001).

Os silsesquioxanos podem apresentar estruturas aleatória, forma de escada, gaiola fechada e gaiola aberta conforme ilustra a Figura 2 (BANEY et al., 1995; LI et al., 2001).

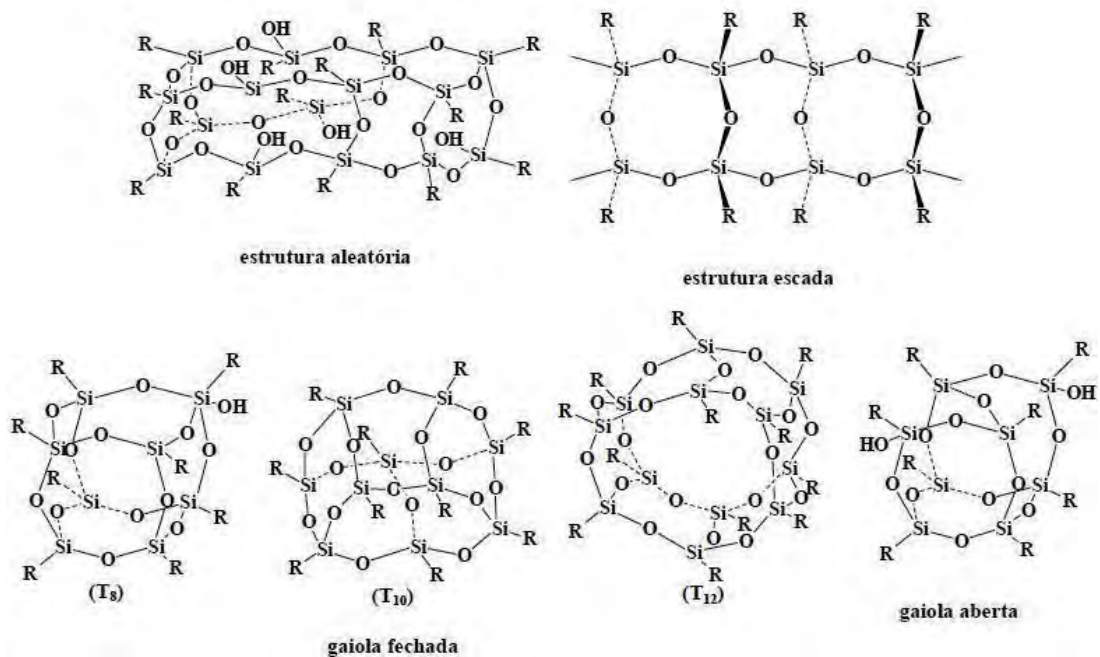


Figura 2: Estruturas dos silsesquioxanos (LI et al., 2001).

Com base na fórmula geral  $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ , os silsesquioxanos podem ser divididos em dois principais grupos: os completamente condensados e os incompletamente condensados ou de cadeia aberta.

Os completamente condensados são aqueles que possuem uma estrutura poliédrica regular e simétrica com todas as ligações Si-O-Si completamente ligadas umas as outras, conforme ilustra a Figura 3. Nestes compostos o oxigênio atua apenas como “ponte” entre os dois átomos de silício e nenhum grupo hidroxila está presente (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; LI et al., 2001; PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).

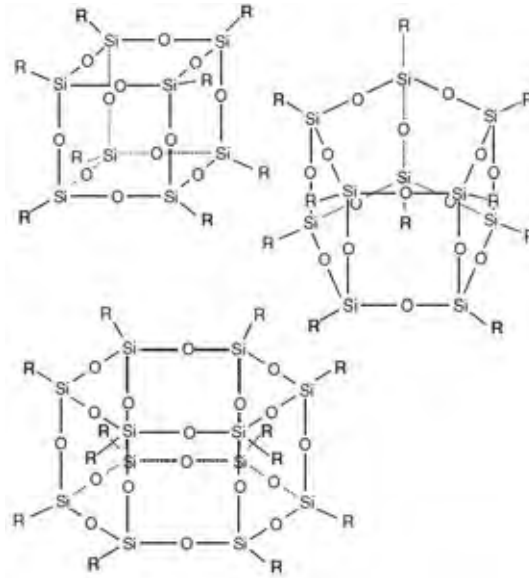


Figura 3: Estruturas de silsesquioxanos completamente condensados (Adaptado - PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).

Os incompletamente condensados, ilustrados na Figura 4, por outro lado, contêm em sua estrutura grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ), por apresentar algumas de suas ligações Si-O-Si rompidas (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; LI et al., 2001; PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).

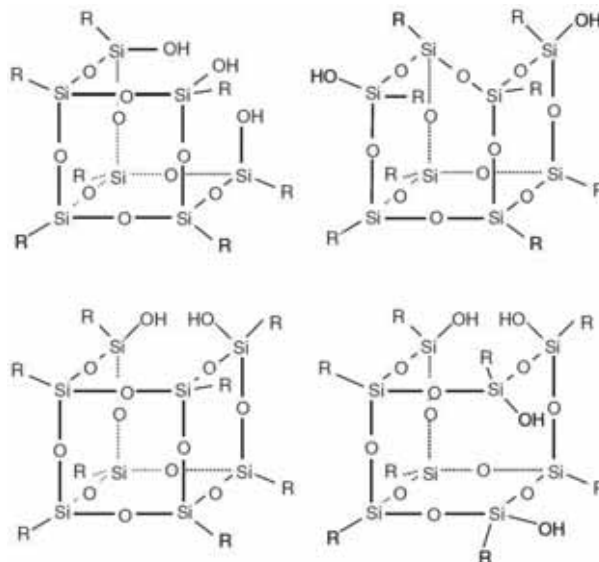


Figura 4: Estruturas de silsesquioxanos incompletamente condensados (Adaptado - PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).



Os POSS podem ser sintetizados de várias maneiras, dependendo da natureza das matérias, as reações podem ser divididas em dois grupos.

O primeiro grupo inclui as reações que dão origem a novas ligações Si-O-Si com subsequente formação do quadro de poliedros. O segundo grupo de reações abrange os processos que envolvem apenas variações na estrutura e composição dos grupos substituintes no átomo de silício, sem afetar o esqueleto de oxigênio-silício da molécula (LU; LIANG; KOU, 2005).

Entre os métodos de síntese citados o mais utilizado e mais comum é a condensação hidrolítica de seu monômero  $\text{RSiX}_3$ , conforme descreve a equação 1:



Onde R é um grupo substituinte quimicamente estável, como metil, fenil ou vinil e X é um grupo substituinte altamente reativo, como Cl, OH ou OR (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; LI et al., 2001; LU; LIANG; KOU, 2005; MARCINIEC et al. 2008; PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

A maioria dos compostos poliédricos conhecidos atualmente são sintetizados por este método, porém é um método que consiste de etapas complexas e morosas, e os silsesquioxanos como triclorosilano e trimetoxissilano são usados como monômeros de partida (LU; LIANG; KOU, 2005).

A condensação hidrolítica consiste de duas etapas, a primeira é a hidrólise do monosilano dando um trisilanol correspondente, geralmente essa reação é rápida. A segunda etapa é a condensação do trisilanol formado, esse processo possui várias etapas que envolvem a formação de diferentes estruturas intermediárias, para enfim produzir diferentes espécies e estruturas de silsesquioxanos então conhecidas (PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001).

É importante ressaltar que muitos fatores influenciam na condensação hidrolítica, o que determina as estruturas dos silsesquioxanos que serão formadas, entre elas pode-se citar: a natureza do grupo R; a natureza do grupo X; o solvente; a concentração do monosilano  $\text{RSiX}_3$ ; a temperatura e o tempo de reação (HARRISON, 1997; LU; LIANG; KOU, 2005; PESCARMONA; MASCHMEYER, 2001; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

Esse procedimento, de acordo com os precursores utilizados, pode gerar inúmeros tipos de silsesquioxanos (POSS) com diferentes propriedades e aplicações. Devido a sua natureza tridimensional altamente simétrica do seu núcleo, os POSS são ótimos precursores para a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (DUTKIEWICZ; MACIEJEWKI; MARCINIEC, 2009; GNANASEKARAN; MADHAVAN; REDDY, 2009; SKARIA; SCHRICKER, 2010). Também são utilizados como catalisadores (DUTKIEWICZ; MACIEJEWKI; MARCINIEC, 2009; FINA et al., 2006;), precursores para dendrímeros (DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; ROPARTZ et al., 2002;), precursores para polímeros (PIELICHOWSKI et al., 2006), materiais biocompatíveis e como precursores no desenvolvimento de cristais líquidos (LIN; CHEN, 2010), catálise homogênea e heterogênea (ABBENHUIS, 2000; FINA et al., 2006), filmes eletroativos (MORÁN; CASADO; CUADRADO, 1993), aditivos (DEVAUX; ROCHWEY; BOURBIGOT, 2002; WANN et al., 2008), antibactericidas e biocidas (CHOJNOWSKI et al., 2006), são também utilizados em filmes finos e revestimentos para várias aplicações, incluindo os nanocompósitos (RO et al., 2010).

Os silsesquioxanos, por apresentarem em sua estrutura grupos altamente reativos (X da eq 1), como Cl, OH ou OR, podem ser modificados por um processo de substituição nucleofílica com a inserção de quaisquer grupo orgânico/inorgânico de interesse (CORDES; LICKISS; RATABOUL, 2010; DUTKIEWICZ; MACIEJEWKI; MARCINIEC, 2009). A reatividade dos grupos X decresce na seguinte ordem: Cl > OH > OCOR > OR (VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

Desta forma, os silsesquioxanos que contêm em suas extremidades o elemento cloro, como por exemplo, os clorosilanos, entre eles o octa-(3-cloropropil) silsesquioxano pode ser facilmente modificado por esse processo, chamado organo/inorgano funcionalização dependendo da classe do ligante utilizado; com a formação de novos compostos com diferentes propriedades e aplicações (DUTKIEWICZ; MACIEJEWKI; MARCINIEC, 2009).

Através desse processo, os silsesquioxanos quando funcionalizados, têm algumas propriedades potencializadas, como: melhora na resistência térmica e mecânica sem afetar suas características (GNANASEKARAN; MADHAVAN; REDDY, 2009; SU; et al., 2010; TAKALA; et al., 2008; ZHAO; SCHIRALDI, 2005), além de um aumento na capacidade adsortiva de íons metálicos em solução

(ALFAYA; et al., 2004; DIAS FILHO, 1999; DIAS FILHO; COSTA; MARANGONI, 2008; FUJIWARA; GUSHIKEM; ALFAYA, 2001; PRADO; MIRANDA; ZARA, 2005;).

Com todas as vantagens apresentadas, este trabalho tem o objetivo de preparar e organofuncionalizar o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com os ligantes Purpald<sup>®</sup> e 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT).

### 1.3 Purpald<sup>®</sup> e APTT.

Conforme descrito anteriormente, o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano apresenta em sua estrutura átomos de Cl que é altamente reativo e pode ser facilmente substituído pelo processo de substituição nucleofílica (DUTKIEWICZ; MACIEJEWKI; MARCINIEC, 2009; VORONKOV; LAVRENT'YEV, 1982).

O 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, também conhecido como Purpald<sup>®</sup> (Figura 5 (A)), é um agente cromogênico amplamente utilizado na determinação de aldeído. Na reação do Purpald<sup>®</sup> com formaldeído o aduto Purpald<sup>®</sup> – formaldeído é oxidado para formar cromógenos, geralmente de coloração púrpura, daí o nome Purpald<sup>®</sup>. Determinação de formaldeído é importante em uma ampla gama de áreas, incluindo a indústria alimentícia e pesquisa química (QUESENBERRY; LEE, 1996; HOPPS, 2000; COURNOYER; et al., 2002; CHU et al., 2007). O 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT) (Figura 5 (B)), possui fórmula empírica C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>S. A molécula possui N e S que podem constituir sítios de complexação de diferentes metais de transição.

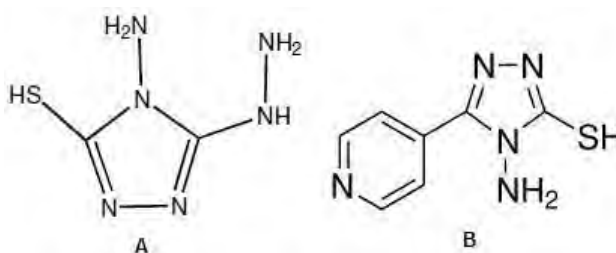


Figura 5: Fórmula estrutural: A) Purpald<sup>®</sup>; B) APTT.

Portanto o interesse em utilizar estes ligantes deve-se ao fato dos mesmos possuírem sítios  $\text{NH}_2$  propícios à organofuncionalização, como também grupos S que são excelentes sítios ativos para adsorção de íons metálicos. Desta forma o S servirá como quelante de diferentes metais ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) (CHU et al., 2007).

Assim, baseado nos argumentos apresentados, após a funcionalização do silsesquioxano, fazer-se-á um estudo sobre as propriedades adsorptivas de diferentes metais como o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

## 1.4 Adsorção

No processo de adsorção, a força das ligações envolvidas entre o adsorbato (átomos ou moléculas) que estão sendo adsorvidas e o adsorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido; podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção (RUTHVEN, 1984; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A adsorção física ou fisissorção constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. Este processo é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente, sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é preso a superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, logo a natureza química do adsorbato não é alterada (BRITTO, 2005; COSTA, 2007; PASSOS, 2007; SOUSA, 2005; VILAR, 2007;).

A adsorção química ou quimissorção é assim denominada porque nesse processo ocorre a formação de ligação covalente ou iônica entre o sólido e a espécie adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável da ordem de uma reação química (BRITTO, 2005; COSTA, 2007; PASSOS, 2007; SOUSA, 2005; VILAR, 2007;).

Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Na quimissorção as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos (BRITTO, 2005; COSTA, 2007; PASSOS, 2007; SOUSA, 2005; VILAR, 2007).

## 1.5 Isotermas de Adsorção

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações é a isoterma de Freundlich, porém, as mais populares são as isotermas de Langmuir e BET (Brunauer, Emmett e Teller).

A teoria de Langmuir é baseada na suposição fundamental de que a camada de adsorção é monomolecular, ou seja, mesmo em completa cobertura da superfície, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos, a monocamada de adsorção protege completamente a ação das forças de adsorção e assim inibe a formação de outra camada.

Esta teoria considera que (VILAR, 2007):

- a) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada e em superfície homogênea;
- b) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;
- c) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície.

O processo completo de adsorção pode ser descrito quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, que a temperatura constante, fornece dados relacionados à quantidade adsorvida ( $N_f$ ) em função da concentração do soluto ( $C_s$  ou  $N_c$ ), depois de estabelecido o equilíbrio, como representado na Figura 6.

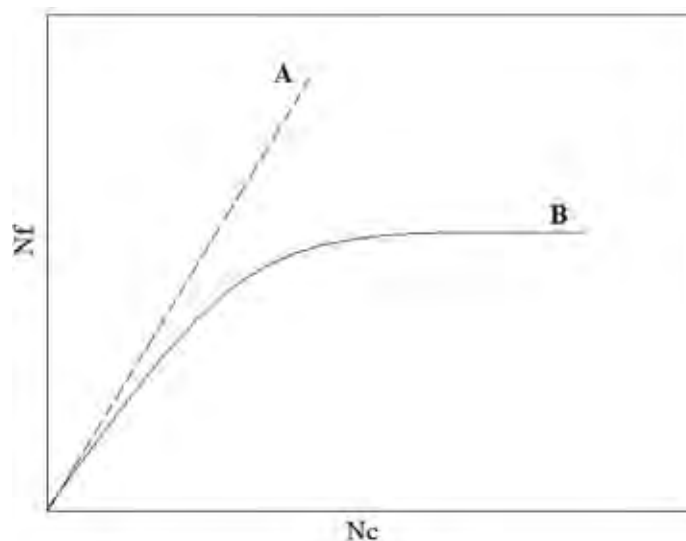


Figura 6: Isotermas de adsorção do tipo Langmuir.

Na curva representada pela letra A na Figura 6, de forma linear indica que a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, com baixos valores para os parâmetros  $N_f$  e  $N_c$ . Assim, ainda existem consideráveis porções de superfície adsorvente que ainda permanecem livres.

A curva representada pela Figura 6 (B), à medida que a concentração do adsorbato aumenta, sua concentração na superfície do adsorvente tende a atingir um patamar com valores constantes. Neste ponto diz-se que houve a saturação dos sítios de adsorção química, onde eles encontram-se completamente saturados com o adsorbato (MARANGONI, 2005; PIPI, 2010).

Onde  $N_f$  é calculado através da seguinte equação:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad \text{eq. (2)}$$

$N_f$  é a quantidade máxima em mols de íons metálicos adsorvidos, denominado capacidade específica de sorção e é igual à quantidade de mols de íons metálicos adsorvidos quando a concentração do metal tende ao limite de saturação.  $N_f$  é calculado pela diferença entre o número de mols do íon metálico adicionado ( $N_a$ ), antes do equilíbrio, e o número de mols do íon metálico em solução ( $N_s$ ), não adsorvido, após o equilíbrio, dividido pela massa ( $m$ ) em grama (g) do silsesquioxano funcionalizado (PAIM, 2007).

## 1.6 Íon Hexacianoferrato

Os hexacianoferratos de metais, são conhecidos como complexos de valência mista, dentre eles, o composto de maior destaque é o Hexacianoferrato (II) de ferro(III) também conhecido como Azul da Prússia (MALIKI; KULESZA,1996).

Há um grande interesse sobre esses compostos principalmente nas suas propriedades redox, devido a capacidade de transferência de elétrons reversíveis desses compostos. Na eletroquímica, é amplamente utilizado por ser capaz de transferir elétrons na superfície do eletrodo, com isso torna-se mediador dos processos redox em reações de eletrocatalise (MAKOWSKI et al., 2002; MALIKI; KULESZA,1996).

Os sistemas eletroquímicos envolvendo o hexacianoferrato ligado a metais, são caracterizados principalmente por processos redox bem definidos envolvidos por transferência de elétrons entre os sítios de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  presentes nesses compostos, além disso, apresentam em sua estrutura cavidades do tipo zeolíticas (NARAYANAN; SCHOLZ,1999) os cátions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) difundem entre essas cavidades para manter a neutralidade do sistema, fazendo o balanço de cargas durante as reações eletroquímicas, conforme ilustra a Figura 7 (MALIKI; KULESZA,1996; SOTO; SCHOLZ, 2002).

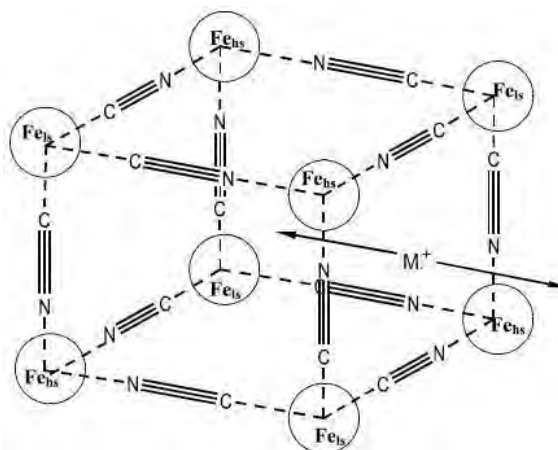


Figura 7: Estrutura cristalina do hexacianoferrato (II) de ferro (III) (Azul da Prússia). (SOTO; SCHOLZ, 2002).

Durante as reações de redox, cátions de tamanho menor que o tamanho de poro da estrutura zeolítica dos hexacianoferratos podem difundir livremente para

dentro e fora da estrutura, por esse motivo os hexacianoferratos tornaram-se base para o desenvolvimento de eletrodos sensíveis para determinação de cátions em solução (NARAYANAN; SCHOLZ,1999).

## 1.7 Substâncias de interesse biológico

### 1.7.1 N-acetilcisteína

A N-acetilcisteína (NAC) ou L- $\alpha$ -acetamido- $\beta$ -ácido mercaptopropiônico, que está ilustrada na Figura 8, é um composto natural que contém enxofre e é produzida em organismos vivos a partir do aminoácido cisteína. Participa da síntese intracelular de uma substância química chamada glutatona (ou GSH) (CLOUGH, 2005; GAO; ZHANG; LIU, 2005).

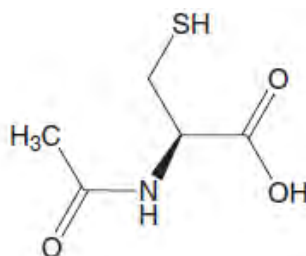


Figura 8: Estrutura da N-acetilcisteína (CLOUGH, 2005).

É um composto endógeno e está presente no corpo humano como resultado da acetilação da cisteína pelos rins. Como fármaco, N-acetilcisteína é comumente usada como agente mucolítico usado para o tratamento das áreas respiratórias aliviando as secreções, onde o grupo tiol livre interage com as ligações dissulfeto das proteínas do muco, rompendo-as em fragmentos menores para reduzir a viscosidade das secreções. Também é extensamente usada no tratamento de overdose por acetaminofeno (paracetamol). Quando administrada intravenosamente



ou oralmente, protege o fígado dos danos causados por metabólitos tóxicos do paracetamol (KUSMIEREK; BALD, 2008).

Além disso, é um poderoso antioxidante (CLOUGH, 2005). Sua administração também foi informada por ser benéfica contra esclerose sistêmica, infecção de HIV e choque séptico (KUSMIEREK; BALD, 2008).

Outros estudos mostraram que a N-acetilcisteína pode ser usada como agente quelante para o tratamento de desintoxicação por metais pesados, tais como mercúrio, chumbo, cádmio (CLOUGH, 2005).

Devido a sua potencial importância vários métodos analíticos para sua detecção e determinação são aplicados, como: injeção de fluxo, eletroforese capilar, cromatografia gasosa, e, principalmente, cromatografia líquida, espectroscopia de massa e métodos eletroquímicos (KUSMIEREK; BALD, 2008).

O comportamento eletroquímico da NAC, igualmente a sua detecção e determinação, são importantes na caracterização da proteína, algumas técnicas eletroquímicas foram utilizadas na investigação da oxidação eletroquímica da NAC, detecção e determinação. Porém, a sua oxidação usando um eletrodo de carbono vítreo tem uma resposta eletroquímica muito baixa, enquanto em outros eletrodos como de Hg, Au e Pt, sua resposta também é complicada. Por esse motivo foram desenvolvidos eletrodos quimicamente modificados para solucionar este problema analítico (GAO; ZHANG; LIU, 2005).

### **1.7.2 L- cisteína**

A L-cisteína ou ácido 2-amino-propanóico, ilustrada na Figura 9, possui um grupo tiol na sua cadeia lateral e é principalmente encontrado em proteínas e no tripeptídeo glutathiona (GSH). É um dos 20 aminoácidos comumente encontrado nas proteínas. Como não é um aminoácido essencial e é sintetizado pelo corpo, não há necessidade de ser inserida na dieta (MURGOLA, 2001).

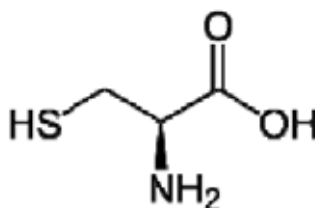


Figura 9: Estrutura da L-cisteína (MURGOLA, 2001).

L-cisteína (CySH) devido a seu importante papel em sistemas biológicos tem várias aplicações farmacêuticas; isto é, é usada em alguns antibióticos, para o tratamento de danos na pele, e como agente radioprotetor. Também é extensamente usada na indústria alimentícia como um antioxidante e na indústria farmacêutica em formulação de fármacos e como marcador biológico (biomarker). É também um composto bioativo altamente significativo conhecido por possuir sítios ativos com função catalítica para certas enzimas como as proteases de cisteína e em muitos outros peptídeos e proteínas (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008; ARDAKANI et al., 2007; MALEKI et al., 2007; RAOOF; OJANI; BEITOLLAHI, 2007; ZHOU et al., 2007).

Por conter enxofre, a L-cisteína é capaz de formar ligações com radicais livres ou elementos traços, desta forma atuando como um agente desintoxicante (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008).

Devido a sua importância, medidas de L-cisteína em fluidos corporais, assim como em produtos farmacêuticos e amostras de alimentos devem ser realizadas e muitos são os esforços dedicados para desenvolver métodos sensíveis para sua detecção (MALEKI et al., 2007). Alguns destes métodos são a espectroscopia UV-vis, espectroscopia de massa, cromatografia líquida, HPLC, potenciometria e métodos eletroquímicos (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008). Porém, o comportamento eletroquímico da cisteína é baixo frente a certos eletrodos como de Pt, Au e grafite; também, em alguns casos pode ser observada nenhuma resposta eletroquímica. Sendo assim, vários eletrodos quimicamente modificados estão sendo projetados e caracterizados para a oxidação eletrocatalítica da L-cisteína baseado em métodos voltamétricos e amperométricos (ARDAKANI et al., 2007) para sua detecção.

### 1.7.3 Dipirona

A dipirona (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-metilaminometano sulfonato de sódio) é um pó branco cristalino solúvel, usado como analgésico, antitérmico, antipirético e antispasmodicos (MARCOLINO-JÚNIOR et al., 2003; MUÑOZ; MATOS; ANGNES, 2001). Embora ela tenha inúmeras vantagens, em alguns países seu uso é restrito devido à algumas reações adversas.

Com sua estrutura química apresentada na Figura 10, a dipirona permite a utilização de um vasto número de métodos para sua análise e determinação quantitativa, como a fluorimetria, cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) com detecção ultravioleta, espectrometria e métodos eletroquímicos como a polarografia, potenciometria e voltametria cíclica (MUÑOZ; MATOS; ANGNES, 2001; TEIXEIRA; DADAMOS, 2009; TEIXEIRA et al., 2009).

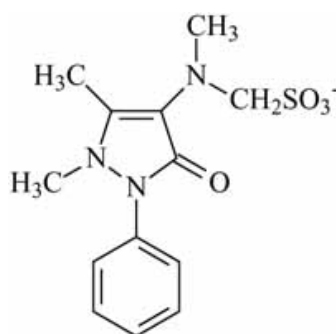


Figura 10: Estrutura da dipirona (TEIXEIRA et al., 2009).

### 1.7.4 Nitrito de Sódio

O nitrito de sódio, ilustrado pela Figura 11 é um composto de importância tanto no ponto de vista ambiental quanto biológico. Nos últimos anos a utilização de nitrito como conservante de alimentos têm crescido devido a sua ação antimicrobiana (MAGOSSO, 2008), são utilizados como realçadores de textura em vários alimentos como carnes e queijos (ELLIS et al., 1998). São também usados como vasodilatadores, redutor circulatório controlando a pressão sanguínea (LOCEY, 2005).

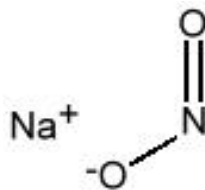


Figura 11: Estrutura do nitrito de sódio.

Mas a presença excessiva de nitrito pode ser prejudicial a saúde (ELLIS et al., 1998) devido ao seu possível efeito carcinogênico. Assim, o monitoramento da quantidade de nitrito em um determinado ambiente é de suma importância e várias são as metodologias designadas para este fim como espectrometria, cromatografia gasosa, líquida e de troca iônica entre outras (CHEN et al., 1999), além dos métodos eletroquímicos.

Dentre os métodos citados, os métodos eletroquímicos têm sido uma alternativa eficaz para esse tipo de determinação, por serem rápidos e precisos (MAGOSSO, 2008).

### 1.7.5 Vitamina B6 (Piridoxina)

A vitamina B6 (piridoxina) é ilustrada pela Figura 12. A piridoxina foi o primeiro grupo a ser isolado da vitamina B6, ela é essencial na dieta para o metabolismo de aminoácidos e para a manutenção das células do corpo, o sistema nervoso também necessita dessa vitamina para o seu bom funcionamento. É essencial na formação de células vermelhas saudáveis. Executa uma vasta variedade de funções no corpo humano e é essencial para uma boa saúde (QU; WU; HU, 2004; TEIXEIRA et al., 2004).

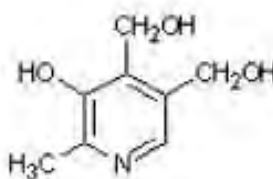


Figura 12: Estrutura da vitamina B6 (piridoxina).

A deficiência de vitamina B6 foi sugerida como causa de muitos tipos de doença, entre elas a epilepsia (MILLET et al., 2010).

Devido a sua grande importância, há a necessidade de desenvolver um método de análise simples e sensível para determinação de piridoxina. Vários métodos analíticos para determinação de piridoxina têm sido reportados na literatura como espectrometria e cromatografia (os mais comuns); cromatografia líquida com determinação eletroquímica e voltametria usando eletrodo de pasta de carbono modificado (QU; WU; HU, 2004; TEIXEIRA et al. 2004).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal preparar e funcionalizar o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com os modificadores orgânicos Purpald<sup>®</sup> e APTT e caracterizá-los e assim estudar as potencialidades analíticas e eletroanalíticas dos novos materiais preparados.

O trabalho teve como objetivo verificar as características físicas e químicas dos materiais obtidos octa-(3-cloropropil)silsesquioxanoPurpald<sup>®</sup> (SP) e octa-(3-cloropropil)silsesquioxanoAPTT (SA) pelas seguintes técnicas de análises: Difractometria de raios – X pelo método do pó (DRX); Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR); Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX); Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG-DTA); Ressonância Magnética Nuclear (RMN), além de outras técnicas como Voltametria cíclica.

Os outros objetivos do trabalho foram: realizar um estudo de adsorção com o SA com diferentes cátions metálicos tais como Cu(II), Ni(II), Cd(II) determinando o seu tempo de equilíbrio de adsorção e a capacidade adsorptiva do material e realizar um estudo sobre o comportamento voltamétrico dos complexos binucleares formados pela interação dos metais de transição Cu(II) e Ag(I) com o ferricianeto de potássio, visando desta forma estabelecer sistemas eletroanalíticos para determinação de fármacos e outras espécies de interesse biológico em formulações farmacêuticas e em alimentos.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (S)

A síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (S) foi realizada conforme descrito na literatura (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; CHOJNOWSKI et al., 2006; DIAS FILHO; COSTA; MARANGONI, 2008; DIAS FILHO; MARANGONI; COSTA, 2007; MARCINIEC et al., 2008). Em um balão reacional de 1,00 L, adicionaram-se 800 mL de metanol P.A., 27,0 mL de ácido clorídrico P.A. e 43,0 mL de 3-cloropropiltrietoxissilano (95% sigma Aldrich).

A mistura foi mantida em repouso até o surgimento dos primeiros cristais, após esse período a mesma foi mantida sob agitação constante em temperatura ambiente durante 5 semanas. A fase sólida obtida foi separada por filtração em funil de placa sinterizada. O sólido branco octa (3-cloropropil) silsesquioxano (S) foi seco em uma estufa a vácuo a 100 °C por 4 horas. A rota de síntese está esquematizada pela Figura 13.

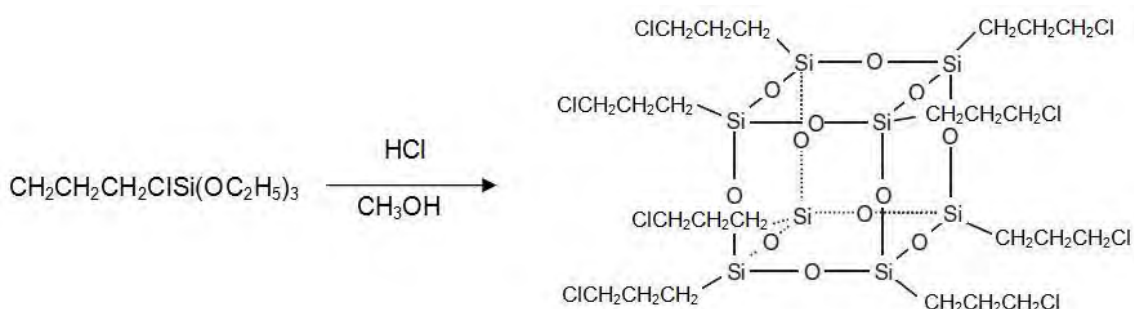
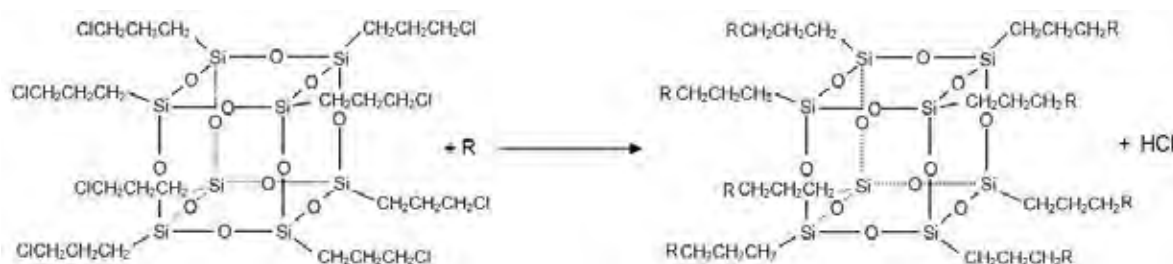


Figura 13: Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (S) (Adaptado - CARMO; et al., 2008).

### 3.2 Organofuncionalização do Silsesquioxano com Purpald<sup>®</sup> e APTT

Para a organofuncionalização utilizou-se um sistema composto por um balão de 3 bocas de 500 mL, manta térmica, uma coluna de destilação, termômetro e um agitador mecânico. Adicionaram-se  $9,7 \times 10^{-3}$  mol do octa (3-cloropropil)silsesquioxano (S) em 200 mL de Dimetilformamida (DMF) contendo  $8,7 \times 10^{-2}$  mol do ligante (Purpald<sup>®</sup> ou APTT). Essa solução foi mantida sob agitação constante e atmosfera inerte de nitrogênio a 150°C ficando sob refluxo durante 48 horas, em seguida, o sólido foi separado em um funil de placa sinterizada, empacotado e lavado em um sistema extrator soxhlet com DMF para eliminar o excesso do ligante que não reagiu. Após a lavagem secou-se o material em uma estufa à vácuo a 150°C por 4 horas. O material obtido, por questão de brevidade, foi denominado ao empregar o ligante APTT de SA. O mesmo procedimento foi realizado para a organofuncionalização do S com o ligante Purpald<sup>®</sup> e neste caso o material formado foi descrito como SP.

A Figura 14 representa esquematicamente o processo de organofuncionalização do material.



Onde:

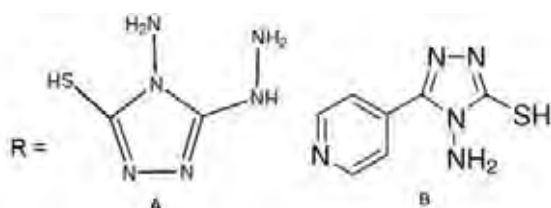


Figura 14: Organofuncionalização do S com os agentes modificadores (A) Purpald<sup>®</sup>, (B) APTT).



### 3.3 Formação dos complexos binucleares

Os complexos binucleares foram preparados seguindo duas etapas: numa primeira etapa adicionou-se 1,0 g do SA em 25 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de íons metálicos M (onde  $M = \text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ ). A mistura foi então agitada por 40 minutos e mantida à temperatura ambiente, depois a fase sólida foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. O material resultante dessa primeira etapa foi chamado de **MSA** (M = metal utilizado na primeira etapa). Em uma segunda etapa, o **MSA** foi adicionado a uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do composto eletroativo ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) a mistura foi mantida sob agitação por 40 minutos e em seguida o sólido foi cuidadosamente filtrado, lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente. Os materiais formados nessa segunda etapa foram descritos por **MHSA**.

### 3.4 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas

#### ***3.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)***

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para caracterizar a estrutura química dos materiais, assim como na identificação de compostos ou detecção de impurezas (VOGEL, 2005). Para obtenção dos espectros na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI), do Departamento de Física e Química da UNESP, campus Ilha Solteira. Uma mistura de aproximadamente 130 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, Synth) e 13 mg da amostra foram moídos num gral

com pistilo até obter uma mistura homogênea que foi convertida em pastilha transparente sob pressão por meio de uma prensa hidráulica. As medidas foram realizadas empregando-se 64 "varreduras", numa resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

### **3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear**

A ressonância magnética nuclear foi utilizada para caracterização dos materiais. Os espectros de ressonância magnética de  $^{29}\text{Si}$  (59.6 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75,4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de silício. O experimento com  $^{29}\text{Si}$  foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de  $84,4^\circ$ , com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O  $^{13}\text{C}$  foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de  $28,4^\circ$ , com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

### **3.4.3 Difração de Raios X**

As análises de difração de raios X permitem a obtenção de informações quanto a estrutura cristalina dos materiais. Os difratogramas dos compostos foram obtidos empregando um Difrátômetro de Raios X modelo XRD-6000 da SHIMADZU do departamento de Física e Química da UNESP, campus Ilha Solteira; utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ( $\lambda_{\text{Cu}_{k\alpha}} = 1,544 \text{ \AA}$ ). A amostra foi acondicionada em um suporte do equipamento e exposta a radiação sob ângulos  $2^\circ \leq 2\phi \leq 80^\circ$  os quais permitiram verificar a cristalinidade do sólido analisado, aplicou-se uma velocidade de varredura do ângulo  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  com um step de  $0,01^\circ$ ,

com voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV e corrente de 20 mA.

#### **3.4.4 Análises termogravimétricas (TG-DTA)**

As análises termogravimétricas das amostras foram realizadas utilizando os equipamentos SDT 2960 da TA Instruments e SDT Q600 da TA Instruments. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando amostras com aproximadamente 6 mg colocadas em cadinhos de alumina e submetidas a um programa controlado de temperatura sob atmosfera de ar e nitrogênio com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, com uma razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. As análises das amostras foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente até 1200°C. Por conter cloro em sua composição o S libera gás cloro ao ser aquecido que reage com o cadinho, por esse motivo o mesmo foi submetido ao aquecimento até a temperatura de 700°C.

#### **3.4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X**

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 em estudo. Os espectros foram obtidos em um equipamento da empresa Oxford, modelo WDX-400 com quatro cristais alinhados, com o qual é possível detectar o carbono.

### 3.5 Estudos de adsorção de metais

Para os estudos de adsorção de metais com o SA utilizou-se a técnica em batelada, com frascos termostatizados a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , seguido de filtração e titulação conforme ilustra a Figura 15. Não foi realizado o estudo de adsorção do SP visto que o mesmo não apresentou adsorção frente aos metais propostos para os estudos.



Figur

a 15: Sistema utilizado para adsorção de metais.

#### 3.5.1 Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

Para o estudo de tempo de adsorção pesaram-se 6 amostras com exatamente 50 mg do SA, que foram adicionados nos frascos termostatizados a  $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , mostrados na Figura 15. Adicionou-se em um balão volumétrico de 50 mL alíquotas de 5 mL da solução  $(5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$  de cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  que em seguida foi transferida para os frascos juntamente com o SA. As misturas ficaram sob agitação em diferentes intervalos de tempo pré determinados (5, 10, 20, 30, 40 e 50 minutos), após esse tempo foram retiradas e filtradas em papel de filtro qualitativo. Feito isto, o sobrenadante ainda contendo os íons metálicos não adsorvidos foram titulado com EDTA  $(1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$ , seguindo o método descrito na literatura (PAIM, 2007; VOGEL, 2005).

### **3.5.2 Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção**

Para os estudos da capacidade adsorvente do SA empregou-se o mesmo método de batelada; pesou-se cerca 50 mg do material que foi transferido aos frascos termostatizados. Adicionou-se em balões volumétricos de 50 mL diferentes alíquotas (2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 25 e 30 mL) das soluções padrões ( $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) dos cátions metálicos Cu<sup>2+</sup>; Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. Esse sistema também foi mantido sob agitação durante o tempo determinado no item 3.5.1 e após esse tempo as soluções foram filtradas e os íons metálicos não adsorvidos foram então titulados conforme também descrito no subitem anterior (3.5.1).

## **3.6 Estudo voltamétrico: Voltametria Cíclica**

A voltametria cíclica (VC), das técnicas eletroquímicas é uma das mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas. Esta versatilidade combinada com a facilidade das medidas resultaram em um extenso uso da voltametria cíclica no campo da eletroquímica, química inorgânica, química orgânica e bioquímica (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Esta técnica fornece informações importantes, tanto qualitativas quanto quantitativas sobre as velocidades e os mecanismos de processos de oxiredução 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 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Essas informações voltamétricas são obtidas através da utilização de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse está localizada num potencial aplicado, medido relativamente a um eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano saturado), e para medida da magnitude da corrente elétrica é utilizado o eletrodo auxiliar (platina). O potencial (E) é então ajustado em uma determinada escala e o parâmetro medido é a corrente resultante

(I), onde o gráfico resultante da corrente obtida (I) em função do potencial (E) é chamado voltamograma, que está ilustrado na Figura 16 (BARD; FAULKNER, 1980).

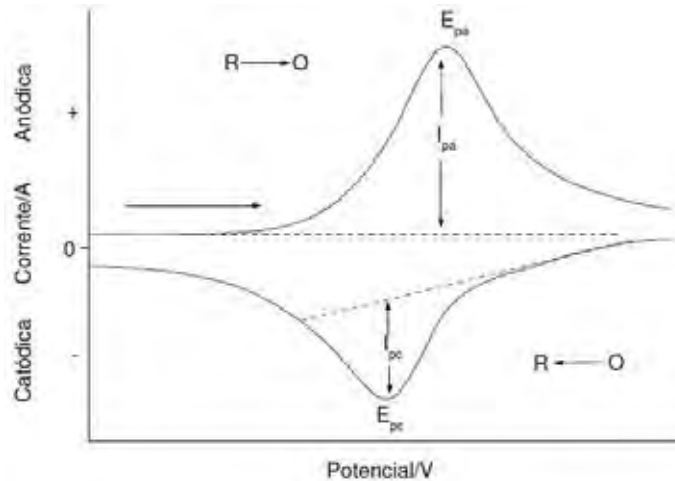


Figura 16: Voltamograma cíclico reversível.  $E_{pa}$ = potencial de pico anódico,  $E_{pc}$ = potencial de pico catódico,  $i_{pa}$ = corrente de pico anódica e  $i_{pc}$ = corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.

Em um voltamograma cíclico, além dos parâmetros apresentados, outros dados podem ser obtidos como os valores dos potenciais médios ( $E_m$ ) que são medidos através da média aritmética dos potenciais do pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), conforme a equação abaixo:

$$E_m = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad \text{eq.(3)}$$

E a diferença entre os potenciais de pico  $\Delta E_p$  é calculada pela seguinte equação:  $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \approx 0,059/n$  (eq.(4)) onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. Também podem ser obtidos através dos voltamogramas as correntes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) e catódico ( $i_{pc}$ ), obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base (GOSSER JUNIOR, 1993), conforme ilustra a Figura 16.

Serão considerados reversíveis os sistemas que possuírem as seguintes características:  $\Delta E_p = 59/n$  mV ;  $i_{pa}/i_{pc} = 1$  ;  $E_p$  independente de  $v$  (BARD; FAULKNER, 1980).

### 3.6.1 Estudo do comportamento voltamétrico dos complexos binucleares

Para as medidas de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato, modelo MQPG01 da Microquímica (Figura 17). Empregando um sistema de três eletrodos: um eletrodo de referência (Ag/AgCl), um eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho, um eletrodo modificado com pasta de carbono, conforme descrito na literatura (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002; FATIBELLO-FILHO, 2006; SUAREZ; MARCOLINO JUNIOR.;).

Para a escolha da melhor percentagem de pasta de carbono e material modificado realizaram-se testes com diferentes proporções do modificador/grafite (10, 20, 30, 40% (m/m)), a fim de se definir a melhor percentagem para realização do procedimento. Esse eletrodo foi preparado misturando o grafite nas proporções supracitadas e 20  $\mu$ L de nujol, obtendo uma pasta.



Figura 17: Sistema eletroquímico utilizado.

### **3.6.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito**

Para determinação de influência da natureza e concentração do eletrólito, empregou-se o sistema eletroquímico ilustrado pela Figura 17. Após a estabilização do eletrodo de pasta de carbono modificado, foi estudado o comportamento de diferentes sais, como:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  concentrações  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  numa faixa de potencial onde o eletrólito suporte não é eletroativo. Da mesma forma realizaram-se também estudos de ânions como  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^-$  nos mesmos parâmetros já descritos. Estes estudos foram realizados a fim de se verificar se há ou não influência de alguns cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Em uma etapa subsequente, estudou-se o efeito da concentração do eletrólito escolhido, nessa etapa realizaram-se estudos variando-se a concentração do eletrólito de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  nos parâmetros previamente descritos.

### **3.6.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica do meio e da velocidade de varredura**

Para verificar se a concentração hidrogeniônica afeta o potencial médio do eletrodo de pasta de carbono modificado, prepararam-se diferentes soluções ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  (KCl) e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $KNO_3$ )) do eletrólito escolhido pelo procedimento descrito no item 3.6.2. a diferentes pH (2,0 a 8,0). O pH foi determinado empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 3,0 e 6,5. E os estudos eletroquímicos seguiram-se o mesmo procedimento anteriormente descrito.

Por fim, realizou-se os estudos de variação da velocidade de varredura ( $10$ - $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) a fim de determinar se o processo redox é adsortivo ou difusional.



### 3.6.4 Estudos de eletrocatalise.

Os estudos de eletrocatalise foram realizados adicionando sucessivamente diferentes concentrações conhecidas dos fármacos n-acetilcisteína, L-cisteína, dipirona, nitrito de sódio e vitamina B6 (Piridoxina).

A eletrocatalise consiste em reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico (MARCOLINO JUNIOR, 2007; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997).

O processo redox de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, porém 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 (MARCOLINO JUNIOR, 2007; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; SOUZA, 1997), conseqüentemente, com a interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito, tem-se um aumento na intensidade de corrente com o aumento da adição do analito que permite construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias biologicamente importantes (GABRIEL JUNIOR, 2010).

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção e sensibilidade amperométrica do método. O limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra (BARD; FAULKNER, 1980), e é calculada com a seguinte equação:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad \text{eq.(5)}$$

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 (GOSSER JUNIOR, 1993). A sensibilidade (S) de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (RIBANI et al., 2004).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudos de espectroscopia na região do infravermelho

O espectro do S puro, Figura 18, apresentou absorções típicas do material como a banda de absorção em  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si ( $\nu$  Si-O-Si) que corresponde a estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano. Outras bandas de absorção em  $\sim 698\text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação da ligação C-Cl ( $\nu$  C - Cl), em  $\sim 1708\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a deformação Si-CH<sub>2</sub> ( $\nu$  Si-CH<sub>2</sub>) e outra em  $\sim 2959\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação C-H ( $\nu$  C-H). As bandas de absorção na região  $\sim 1457\text{--}1274\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas as deformações angulares da ligação C-H ( $\delta$  C-H). As bandas de absorção em regiões próximas a  $550\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às deformações do esqueleto dos silsesquioxanos (CARMO et al., 2007; CHANGYOU; CHUNYE, 2000; DIAS FILHO et al., 2007; DIAS FILHO; COSTA; MARANGONI, 2008; DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; MARCINIEC et al., 2008).

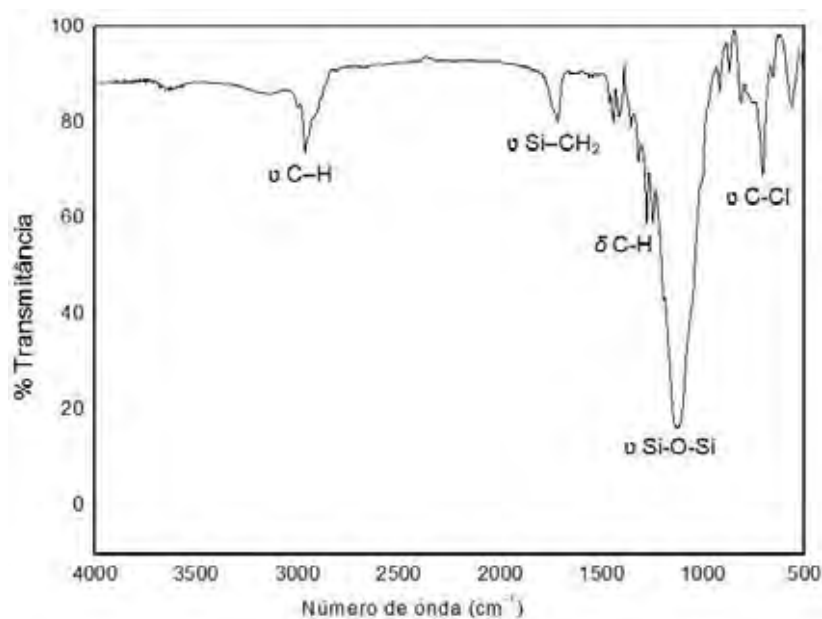


Figura 18: Espectro na região do infravermelho do S puro.

O espectro vibracional do Purpald<sup>®</sup> ilustrado pela Figura 19 mostra as principais bandas de absorção que caracterizam esse composto, que são as bandas presentes na região de 500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas correspondem as vibrações do anel presente no Purpald<sup>®</sup>. Outras bandas em  $\sim 1330$ , 1420 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação axial C-N ( $\nu$  C-N), à deformação axial C-N ( $\nu$  C-N) do ciclo, e à deformação angular do N-H ( $\delta$ N-H) do anel do Purpald<sup>®</sup>, respectivamente. Para as regiões próximas a 1650  $\text{cm}^{-1}$  observou-se uma banda que foi atribuída à deformação axial C=N ( $\nu$  C=N). A banda em  $\sim 2790$   $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibração da ligação S-H ( $\nu$  S-H), e a banda larga e intensa pode ser atribuída a uma sobreposição de bandas como a deformação angular das ligações N-H ( $\delta$  N-H) e deformação O-H das moléculas de H<sub>2</sub>O ( $\nu$  O-H) (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000).

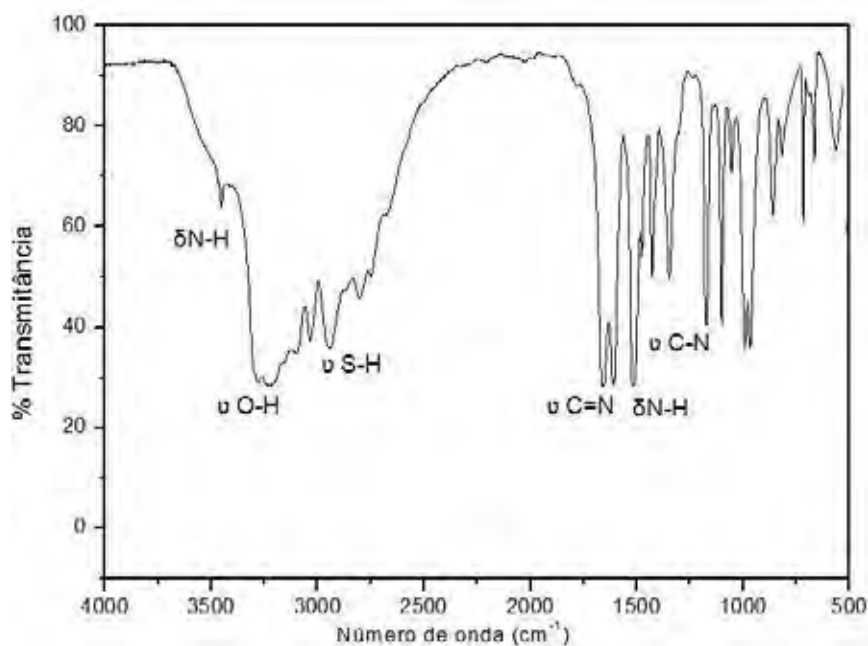


Figura 19: Espectro na região do infravermelho do Purpald<sup>®</sup>.

A Figura 20 mostra o espectro vibracional do material funcionalizado SP, onde foi possível observar bandas de absorção características dos materiais precursores S e Purpald<sup>®</sup> como as bandas em  $\sim 1120$   $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si ( $\nu$  Si-O-Si) correspondente à estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano mostrando que a estrutura cúbica foi mantida, outra em  $\sim 2959$   $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação C-H ( $\nu$  C-H) e outra em  $\sim 2980$   $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação S-H ( $\nu$  S-H) e a banda larga e intensa é atribuída a deformação O-H das moléculas de H<sub>2</sub>O ( $\nu$  O-H). As bandas entre 1345 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas as

vibrações e deformações do anel do Purpald<sup>®</sup> (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000). Observou-se também a ausência da banda em  $590\text{ cm}^{-1}$  relacionada as vibrações C-Cl confirmando, dessa forma, a completa organofuncionalização do S com o Purpald<sup>®</sup>.

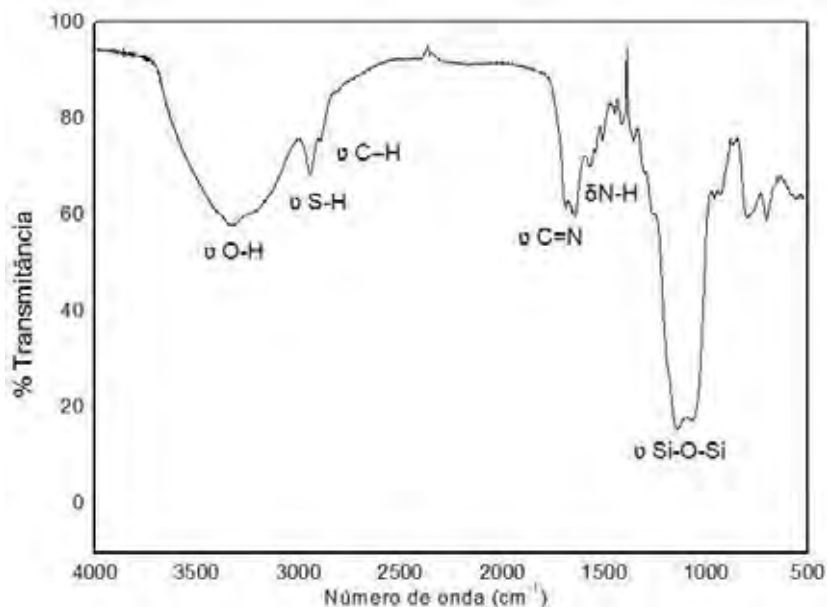


Figura 20: Espectro na região do infravermelho do SP.

A Figura 21 refere-se ao espectro do ligante APTT, apresentando bandas características desse composto, que são as bandas de 500 a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , referente as vibrações do anel do APTT. Como as bandas em  $\sim 1310$ ,  $1415$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  que correspondem à deformação axial C-N ( $\nu\text{ C-N}$ ), à deformação axial C-N ( $\nu\text{ C-N}$ ) do ciclo, e à deformação angular do N-H ( $\delta\text{ N-H}$ ) do anel do APTT, respectivamente. E em regiões próximas a  $1620\text{ cm}^{-1}$  apresentou uma banda atribuída à deformação axial C=N ( $\nu\text{ C=N}$ ). A banda em  $\sim 2790\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibração da ligação S-H ( $\nu\text{ S-H}$ ), e a banda larga e intensa é atribuída a deformação O-H das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu\text{ O-H}$ ). Observou-se outras bandas de absorção, uma banda larga e intensa entre  $2300$  a  $2600\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a deformação axial C-H ( $\nu\text{ C-H}$ ) do anel e outras duas bandas em  $\sim 3160$  e  $\sim 3270\text{ cm}^{-1}$  referentes a deformação axial N-H ( $\nu\text{ N-H}$ ) (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000).

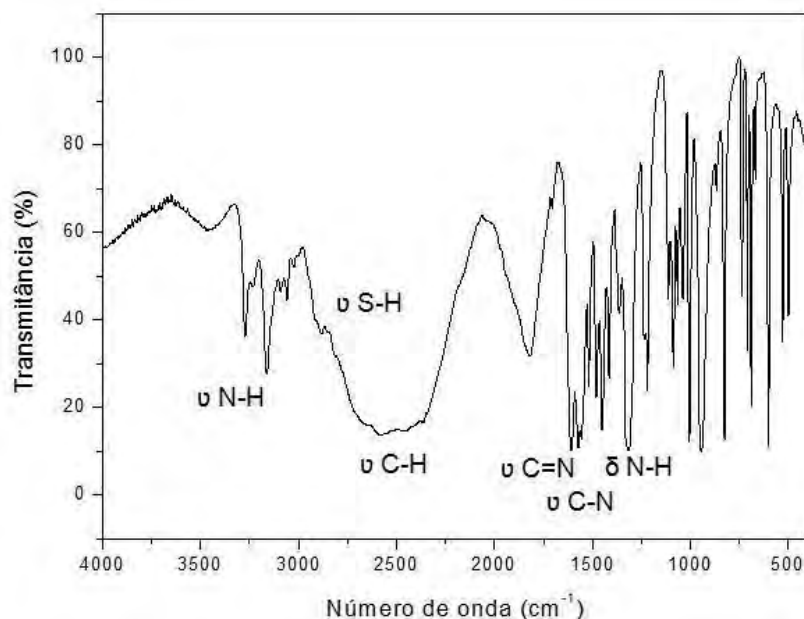


Figura 21: Espectro na região do infravermelho do APTT.

A Figura 22 ilustra o espectro vibracional do material funcionalizado SA, onde observou-se bandas características dos materiais precursores S e APTT como as bandas em  $\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si ( $\nu$  Si-O-Si) correspondente à aquela encontrada para uma estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano e confirmado que a estrutura cúbica foi mantida, bandas em  $\sim 2900$  e  $2950 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação C-H ( $\nu$  C-H) e a vibração S-H ( $\nu$  S-H), respectivamente e a banda larga pode ser atribuída a deformação O-H das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu$  O-H). As bandas entre  $1350$  e  $1650 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas as vibrações e deformações do anel do APTT (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000). Analogamente ao SP, observou-se também a ausência da banda em  $590 \text{ cm}^{-1}$  relacionada as vibrações C-Cl confirmando, dessa forma, a completa organofuncionalização do S com o APTT.

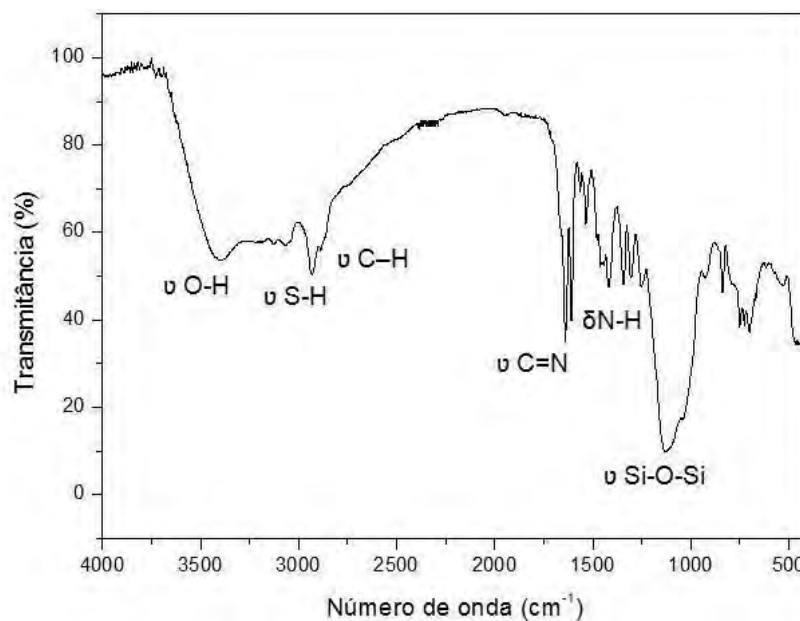


Figura 22: Espectro na região do infravermelho do SA.

## 4.2 Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN do octa(3-cloropropil)silsesquioxano  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (S) estão representados pelas Figuras 23 e 24 respectivamente. O espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN (Figura 23) do  $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  apresentou uma ressonância em - 67,57 ppm. O que evidencia a formação da estrutura cúbica do silsesquioxano, com as ligações O-Si-O simétricas, conforme descrito na literatura (CHANGYOU; CHUNYE, 2000; DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; MARCINIEC et al., 2008).

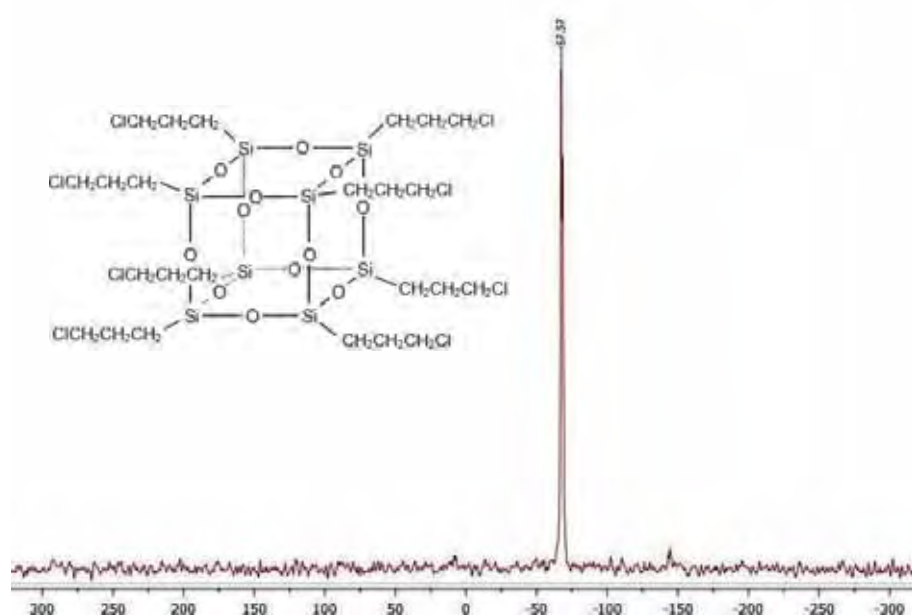


Figura 23: Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido para S.

Através do espectro RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 24) foram observados três ressonâncias atribuídas aos três carbonos do grupos propila ( $\alpha$ -6,23,  $\beta$ -23,09 e  $\gamma$ -42,90 ppm). E esses carbonos são identificados conforme a seguir:  $\alpha$   $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\beta$   $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  e  $\gamma$   $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ . Esses resultados tornam patente o êxito na síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (CHANGYOU; CHUNYE 2000; DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; MARCINIEC et al., 2008).

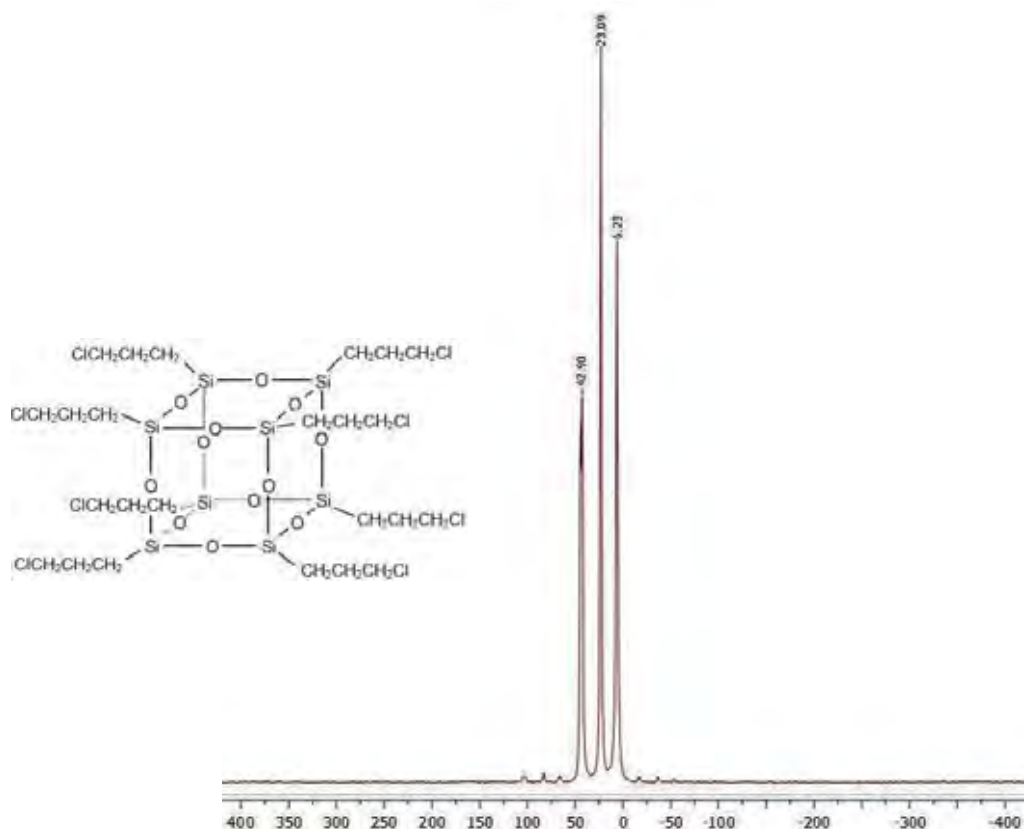


Figura 24: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do S.

A Figura 25 ilustra o espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do SP. O espectro apresenta, conforme esperado apenas uma ressonância em - 67,26 ppm correspondente ao silício (Si-O-Si) (DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; MARCINIEC et al., 2008). Através desse resultado pode-se afirmar que a estrutura cúbica do silsesquioxano (S) foi mantida após a organofuncionalização.



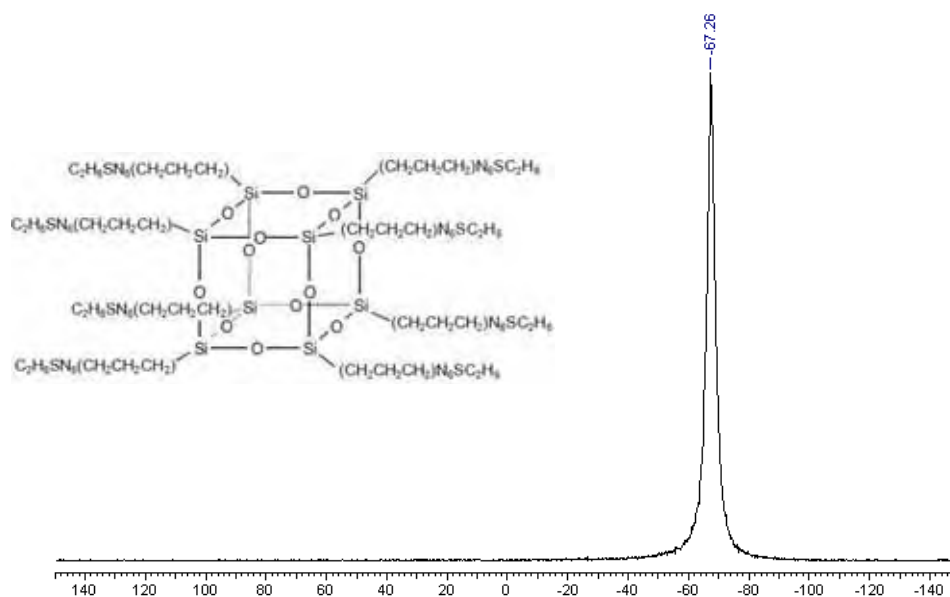


Figura 25: Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do SP.

A Figura 26 ilustra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do SP. As cinco ressonâncias observadas, em 21,51; 38,99; 53,88; 165,88 e 178,82 ppm correspondem aos átomos de carbono  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}\text{I}\text{CH}_2\text{CH}_2$  do grupo propil do precursor S e  $\text{N}\text{C}\text{N}\text{N}$ ;  $\text{S}\text{C}\text{N}\text{N}$  do Purpald<sup>®</sup>, respectivamente. Esses resultados confirmam que o Purpald<sup>®</sup> foi quimicamente ligado a estrutura do S. Os altos valores observados para os carbonos do ligante Purpald<sup>®</sup> devem-se ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a eles (COSTA, 2009; SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000).

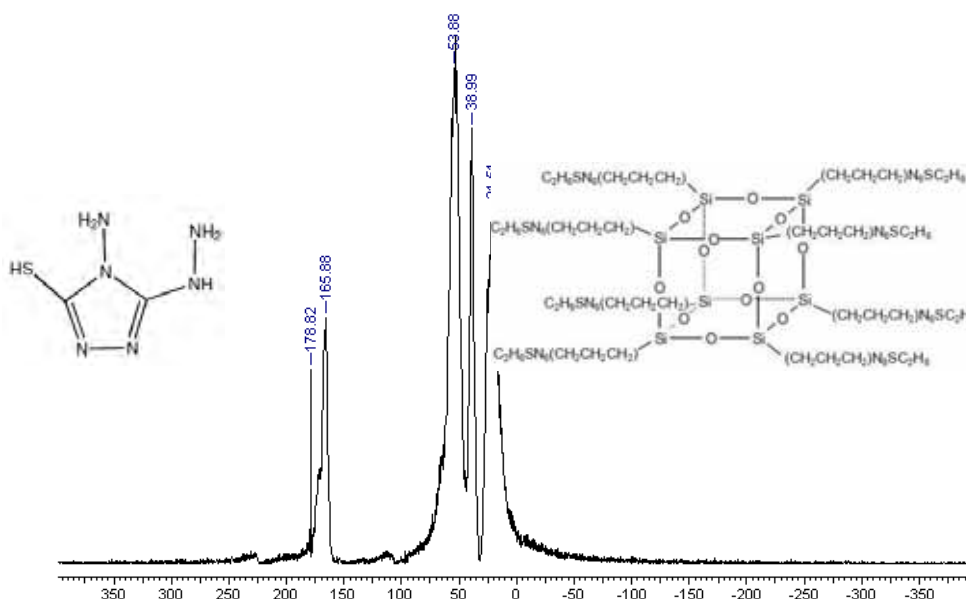


Figura 26: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do SP.

O espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do SA ilustrado pela Figura 27 apresenta apenas uma ressonância em - 68,46 ppm correspondente ao silício (Si-O-Si) (DUTKIEWICZ; MACIEJEWSKI; MARCINIEC, 2009; MARCINIEC et al., 2008), sugere que o ligante não altera a estrutura original do octa(3-cloropropil)silsesquioxano após a funcionalização.

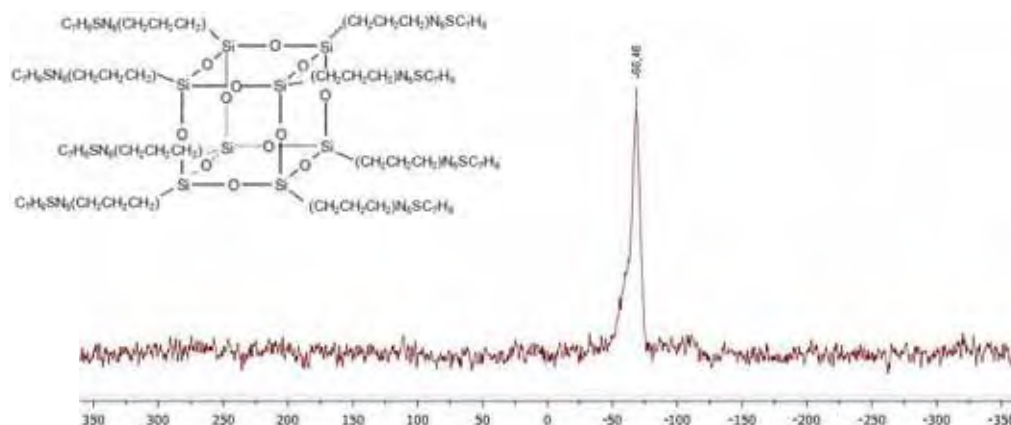


Figura 27: Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido do SA.

A Figura 28 ilustra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do SA. Os picos de ressonância observados, em 6,51; 19,60; 47,28 são atribuídos aos átomos de carbono  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$  do grupo propil do precursor S e as outras ressonâncias observadas são atribuídas aos átomos de carbono do ligante APTT. Os altos valores observados para os carbonos do ligante APTT e as baixas frequências deve-se ao deslocamento químico causado pelos átomos eletronegativos ligados a eles e a ausência de H ligados aos seus núcleos (COSTA, 2009; SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000). Os resultados apresentados confirmam que o APTT foi quimicamente ligado a estrutura do S.

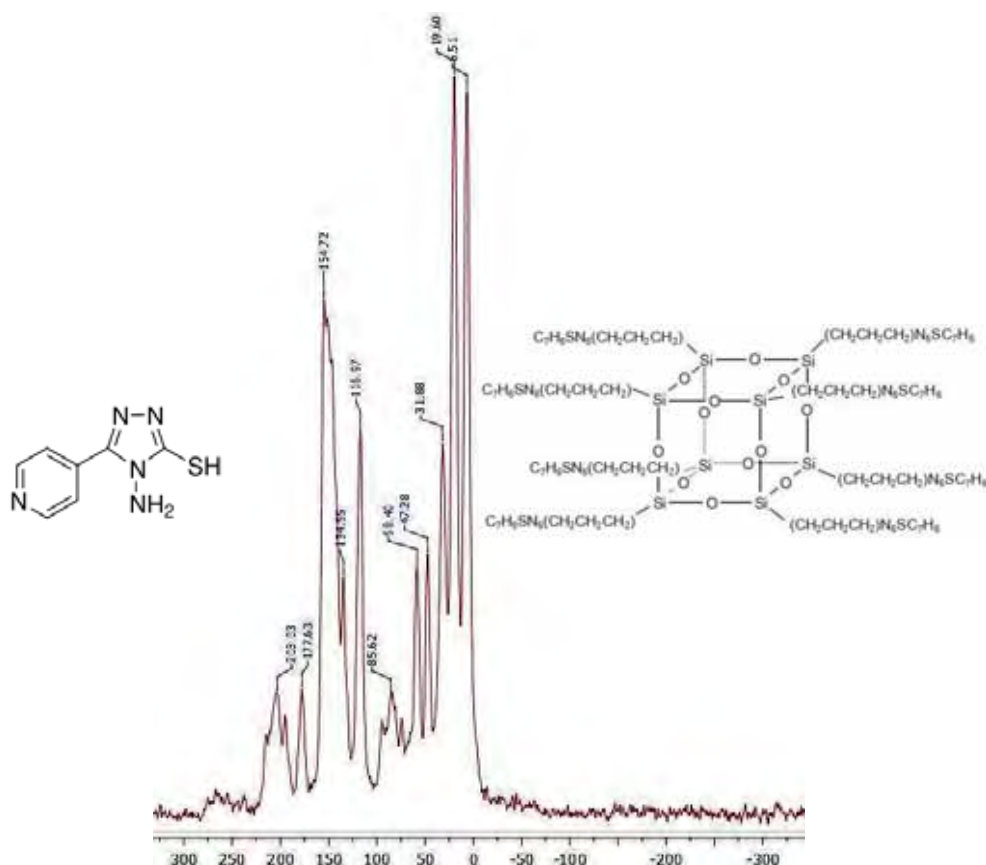


Figura 28: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do SA.

### 4.3 Estudos de difração de Raios-X

As Figuras 29 (A) e (B) ilustram os espectros de difração de raios x com as principais características  $2\theta = 7,2; 9,25; 10,47; 10,96; 13,21; 14,49; 18,85; 20,67; 21,90; 23,03; 26,50; 27,37; 28,34; 29,48^\circ$  e  $12,73; 14,08; 18,58; 19,43; 23,19; 27,37; 29,48; 31,31; 32,54; 33,56; 38,6; 40,83; 41,40; 50,41; 51,86; 55,07; 56,53; 58,31; 61,03; 62,65$  para o S e Purpald<sup>®</sup>, respectivamente.

Os resultados apresentados mostraram que o SP não apresentou a cristalinidade de seus precursores (MARCINIEC et al., 2008) conforme ilustra a Figura 30 que mostra apenas um pico  $2\theta = 21,31$ . Este fato é concordante com os resultados de adsorção obtidos, pois outros grupos reativos presentes no Purpald<sup>®</sup> podem ter interagido com os Cl dos grupos periféricos do octasilsesquioxano, porém

outras interações podem ter ocorrido, fato que somado a outros pode justificar a não adsorção de íons metálicos.

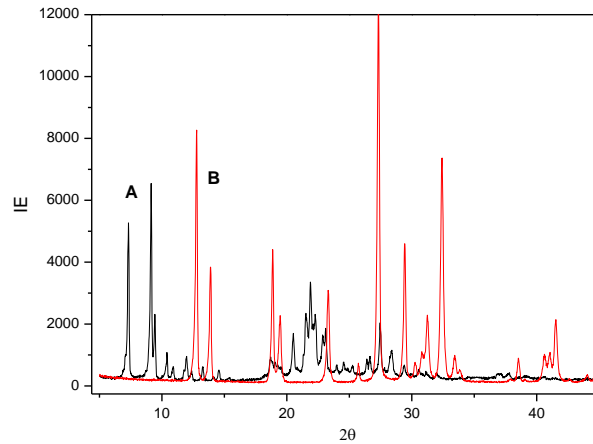


Figura 29: Difractogramas de raio-x: A) S e B) Purpald®.

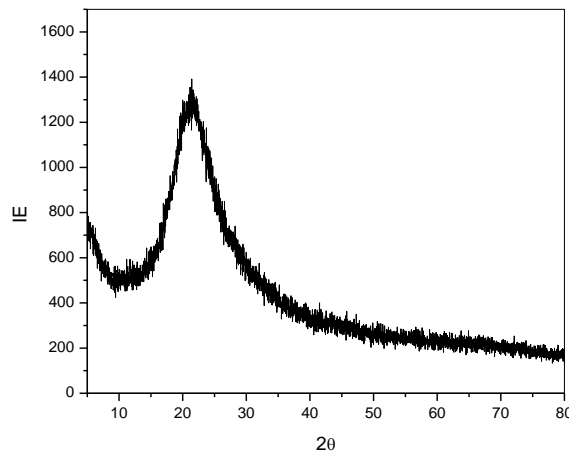


Figura 30: Difractogramas de raio-x do SP.

As Figuras 31(A) e (B) ilustram os espectros de difração de raios x com as seguintes principais características  $2\theta = 7,32; 9,14; 10,40; 10,78; 11,98; 13,26; 14,56; 18,66; 20,52; 21,88; 23,10; 26,40; 27,46; 28,40; 29,32^\circ$  e  $12,26; 13,54; 16,88; 21,72; 24,74; 26,20; 26,90; 27,92; 30,38; 31,60; 33,18, 36,38^\circ$  para o S e APTT, respectivamente.

Analogamente aos resultados supracitados, o octa (3-cloropropil)silsesquioxano apresentou uma certa cristalinidade, bastante comum para os silsesquioxanos cúbicos conforme descrito na literatura (MARCINIEC et al., 2008), porém quando organofuncionalizado com APTT que também é cristalino, observou-se uma perda da cristalinidade conforme ilustrado pela Figura 32 que

apresenta dois picos, um pico em torno de  $2\theta = 6,08$  e outro pico em torno de  $2\theta = 20,7$  graus, sendo desta forma o SA mais cristalino que o SP.

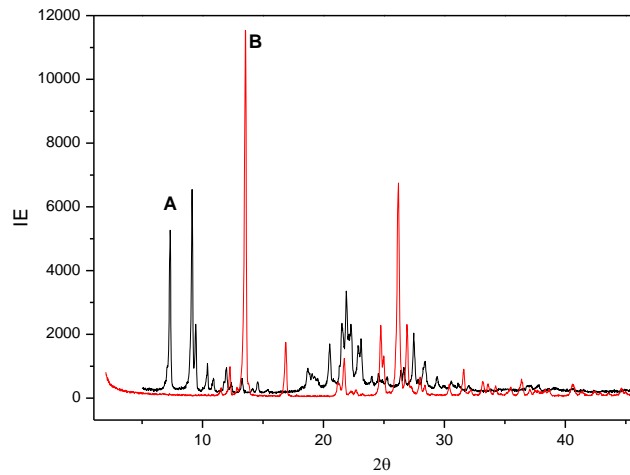


Figura 31: Difratoformas de raio-x: A) S e B) APTT.

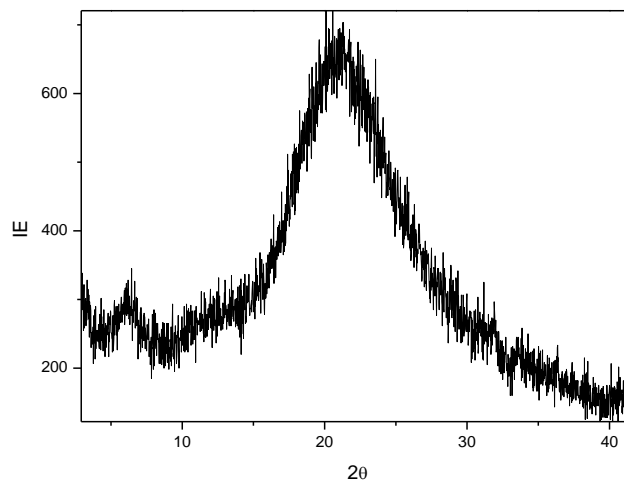


Figura 32: Difratoformas de raio-x do SA.

#### 4.4 *Análise termogravimétrica TG – DTA*

As curvas termogravimétricas indicam a estabilidade térmica dos materiais frente a um aquecimento com taxa contínua e programado de temperatura (HATAKEYAMA; QUINN, 1994).

O termograma do S (Figura 33) apresentou três estágios de perda de massa. Em um primeiro estágio a 100 °C (1%) atribuída a perda de água fisicamente adsorvida, confirmada pelo evento endotérmico na curva DTA, os outros dois estágios de perda de massa foram observados em 220°C (15%) e 320°C (33%) atribuídas a oxidação da matéria orgânica (ZHANG; LIANG; LU, 2007) e a decomposição de grupos residuais de  $\text{SiCH}_3$  (CARMO et al., 2004, 2007; CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004) presentes na amostra, também confirmadas pelos eventos exotérmicos na curva DTA nas correspondentes temperaturas. É importante ressaltar que o S por apresentar Cloro em sua composição foi submetido ao aumento programado de temperatura até a temperatura máxima de 700°C, pois à altas temperaturas o gás cloro liberado pode reagir com o cadinho de platina utilizado nas medidas.

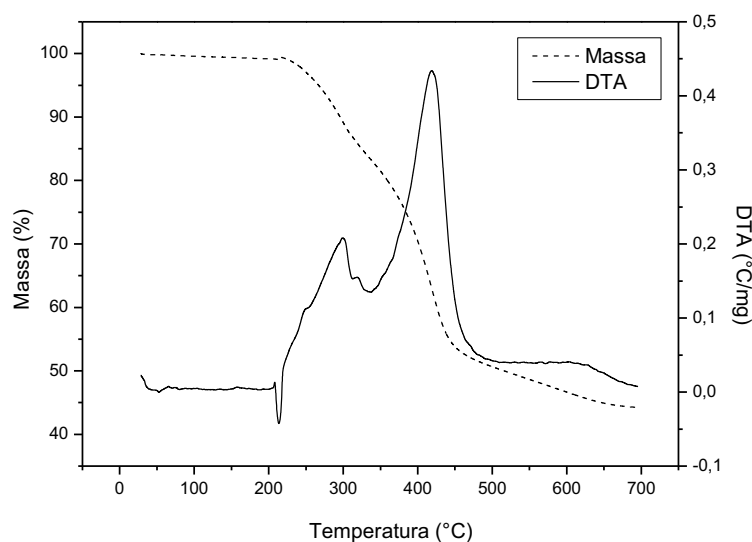


Figura 33: Termograma do S em atmosfera de ar

O termograma do Purpald<sup>®</sup> (Figura 34) apresentou 2 estágios de perda de massa, o primeiro de 200 a 300°C (50%) atribuída a perda de matéria orgânica ocorrendo sua degradação, confirmada pelo evento exotérmico intenso na curva DTA na temperatura correspondente. O outro estágio ocorreu de 300 a 400 °C (50%) que pode ser também atribuída a oxidação da matéria orgânica da amostra, comprovada pelos eventos exotérmicos na curva DTA.

Observou-se que a perda de massa total foi de 100%, visto que o Purpald<sup>®</sup> é um composto orgânico e com o aumento da temperatura sua degradação é completa, por isso as curvas TG e DTA tornaram-se constantes à temperaturas

superiores a 800°C. Também foi possível observar que o material anidro apresentou certa estabilidade térmica até temperaturas em torno de 200°C.

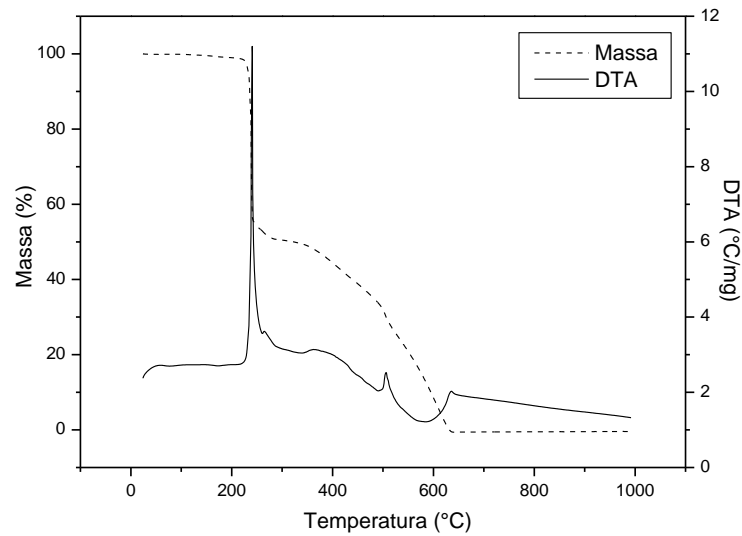


Figura 34: Termograma do Purpald® em atmosfera de ar.

O termograma do APTT (Figura 35) apresentou 4 estágios de perda de massa, o primeiro a 100°C (1%) atribuída a perda de água fisicamente adsorvida, confirmada pelo evento endotérmico na curva DTA e outros três estágios em 200 (7%), 350 (60%) e 480°C (32%) todos eles referentes a oxidação da parte orgânica da amostra, confirmados pelos eventos exotérmicos na curva DTA. Observou-se que a perda de massa total foi de 100%, pelas mesmas razões descritas para o Purpald®.

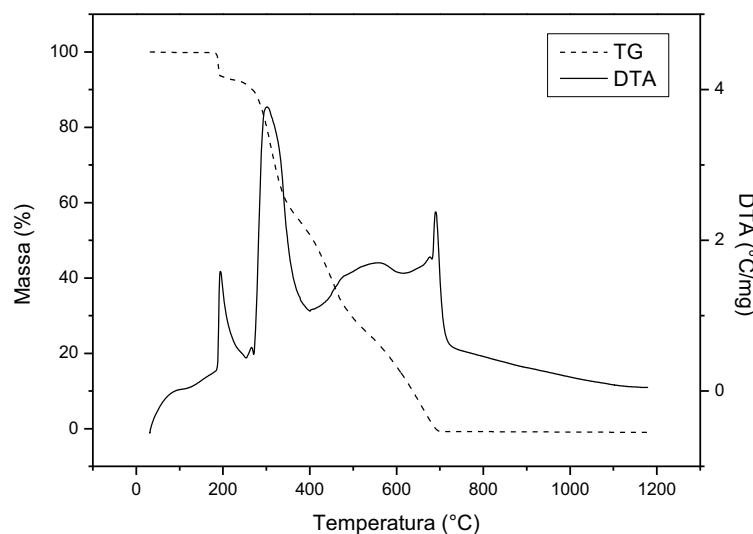


Figura 35: Termograma do APTT em atmosfera de ar.

O termograma do SP (Figura 36) apresentou dois estágios de perda de massa, o primeiro a 100°C (5%) atribuída a perda de água fisicamente adsorvida na amostra, confirmada pela presença do evento endotérmico na curva DTA na temperatura correspondente. No intervalo de temperatura de 200 a 700 °C observou-se o segundo estágio de perda de massa (50%) atribuída a degradação e oxidação da matéria orgânica presente na amostra confirmada pelo evento exotérmico na curva DTA (ZHANG; LIANG; LU, 2007). Observou-se também que em temperaturas acima de 800°C não houve mais perda de massa (perda de massa total 55%) e o resíduo no cadinho (45%) pode ser atribuído a formação de SiO<sub>2</sub> formado pela oxidação do SP (CARMO et al., 2004, 2007; CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004).

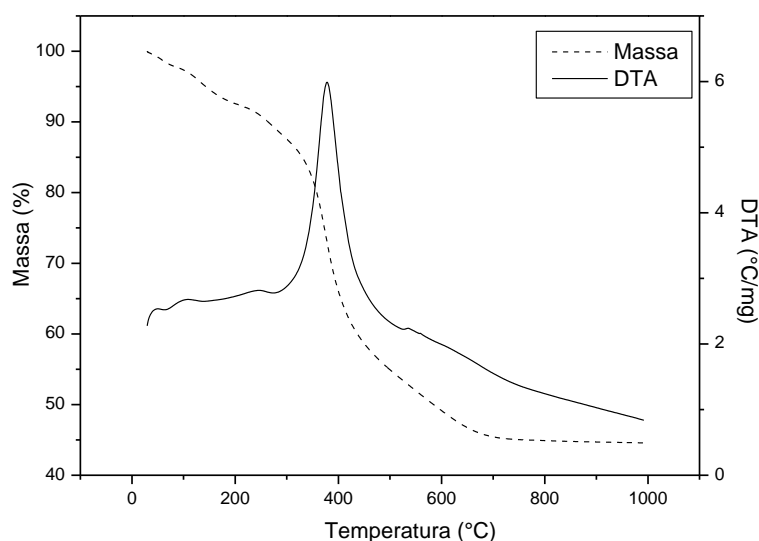


Figura 36: Termograma do SP em atmosfera de ar.

O termograma do SA (Figura 37) apresentou dois estágios de perda de massa, o primeiro a 100°C (5%) atribuída a perda de água fisicamente adsorvida, confirmada pelo evento endotérmico na curva DTA na temperatura correspondente. Observou-se que o composto anidro é estável até temperaturas próximas a 200°C. A temperaturas superiores a 200°C observou-se o segundo estágio de perda de massa (65%) atribuída a oxidação da matéria orgânica da amostra confirmada pelo evento exotérmico na curva DTA (ZHANG; LIANG; LU, 2007), observou-se também que em temperaturas acima de 800°C não houve mais perda de massa (perda de massa total 70%) e o resíduo no cadinho (30%) pode ser atribuído a formação de SiO<sub>2</sub>



formado pela oxidação do SA (CARMO; et al., 2004, 2007; CARMO; DIAS FILHO; STRADIOTTO, 2004).

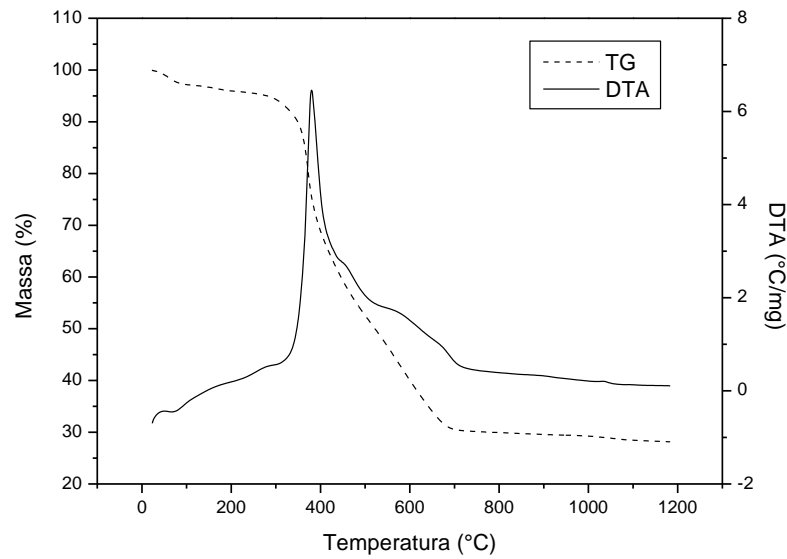


Figura 37: Termograma do SA em atmosfera de ar.

O termograma do S em atmosfera de nitrogênio, ilustrado na Figura 38, apresentou 2 estágios de perda de massa. No primeiro estágio a 100°C a perda de massa foi de 3% atribuída a liberação de água fisicamente adsorvida na superfície do silsesquioxano. Observou-se que o material apresentou certa estabilidade até 200°C e o segundo estágio de perda de massa ocorreu de 300 a 600°C (70%) atribuída a degradação da parte orgânica presente na amostra.

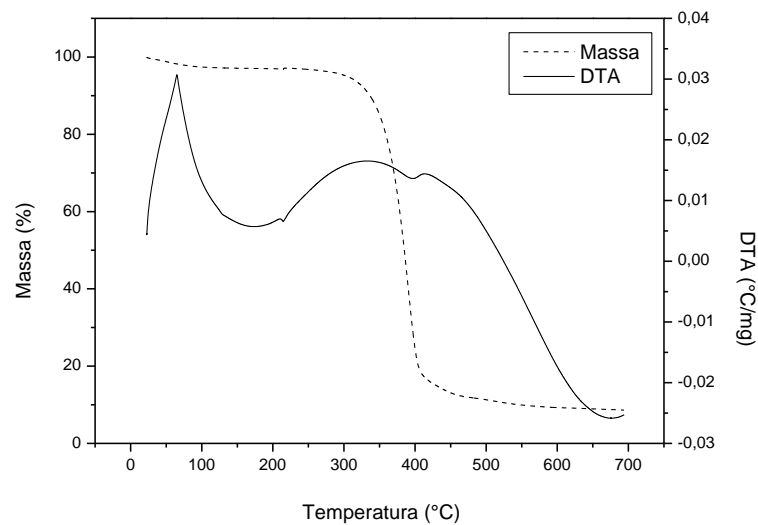


Figura 38: Análise termogravimétrica do S em atmosfera de N<sub>2</sub>.

O termograma do Purpald<sup>®</sup> em atmosfera de nitrogênio, ilustrado na Figura 39, apresentou 2 estágios de perda de massa, o primeiro de 200 a 300°C (45%) atribuída a perda de matéria orgânica da amostra ocorrendo sua degradação, confirmada pelo evento exotérmico intenso na curva DTA na temperatura correspondente. O outro estágio ocorreu de 300 a 700 °C (46%) que pode ser também atribuída a degradação da matéria orgânica da amostra, comprovada pelos eventos exotérmicos na curva DTA, a perda de massa total foi de 91%. Observou-se que o material apresentou certa estabilidade térmica até temperaturas em torno de 200°C.

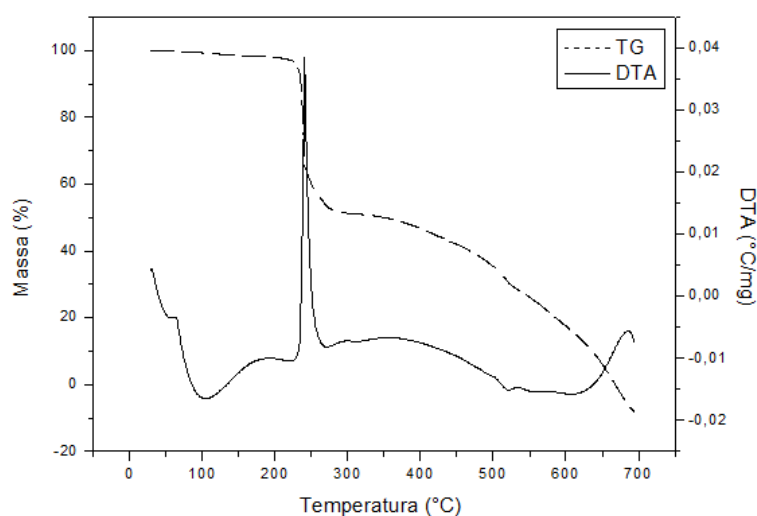


Figura 39: Análise termogravimétrica do Purpald<sup>®</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>.

O termograma do APTT em atmosfera de nitrogênio, ilustrado na Figura 40, apresentou 3 estágios de perda de massa, o primeiro da temperatura ambiente a 100°C (12%) atribuída a perda e liberação da água fisicamente adsorvida, confirmada pelo evento exotérmico na curva DTA e outros dois estágios de 200 a 500°C e 500 a 1200°C com perda de massa de 52%. Essa perda pode ser atribuída a degradação da matéria orgânica da amostra.

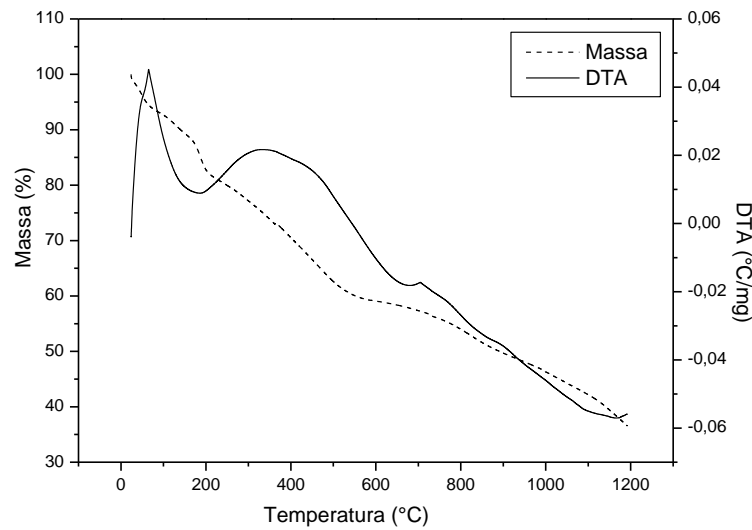


Figura 40: Análise termogravimétrica do APTT em atmosfera de N<sub>2</sub>.

O termograma do SP em atmosfera de nitrogênio, ilustrado na Figura 41, apresentou três estágios de perda de massa, um da temperatura ambiente a 100°C (5%), atribuída a perda de água fisicamente adsorvida na amostra. O segundo evento foi observado de 100 a 300°C (10%) e de 300 a 700°C observou-se o terceiro estágio de massa de massa (31%), ambos atribuídos a degradação da matéria orgânica presente na amostra. Todos os eventos foram comprovados pelos eventos exotérmicos da curva DTA.

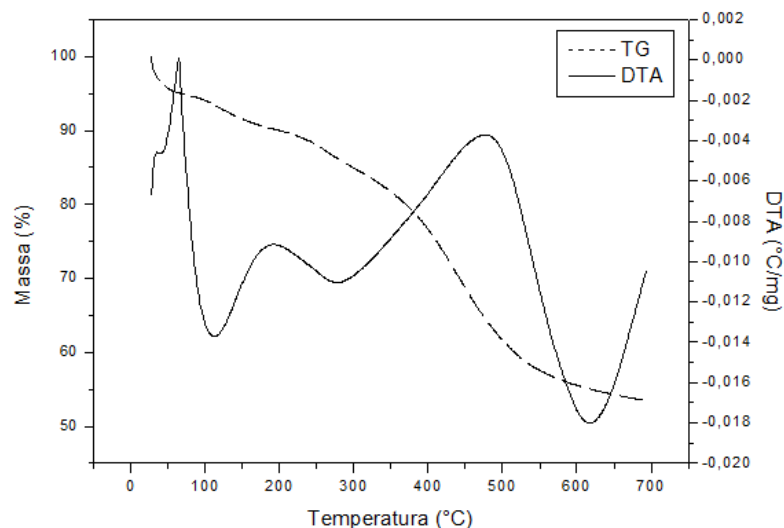


Figura 41: Análise termogravimétrica do SP em atmosfera de N<sub>2</sub>.

O termograma do SA em atmosfera de nitrogênio, ilustrado na Figura 42, apresentou dois estágios de perda de massa, o primeiro a 100°C (5%) atribuída a

perda de água fisicamente adsorvida. Observou-se que o composto anidro é estável até temperaturas próximas a 200°C. A temperaturas de 200 a 800°C observou-se o segundo estágio de perda de massa (55%) atribuída a degradação da matéria orgânica da amostra. Esses estágios de perda de massa foram confirmados pelo eventos exotérmicos da curva DTA.

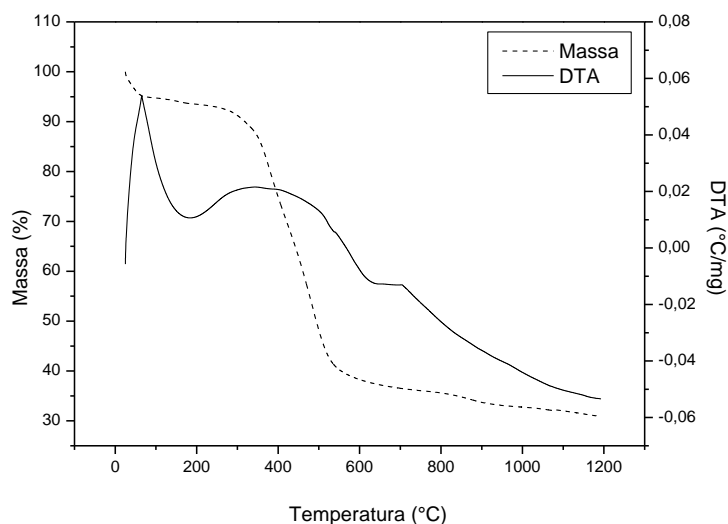


Figura 42: Análise termogravimétrica do SA em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Os estudos apresentados de termogravimetria evidenciaram que esses novos materiais (SA e SP) apresentaram relativa estabilidade térmica até temperaturas próximas a 250 °C, comportamento comum em compostos análogos reportados na literatura (ZHANG; LIANG; LU, 2007).

#### 4.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas nas amostras S, SP e SA, ilustrados pelas Figuras 43 e 44.

Observou-se no espectro EDX para o S (Figura 43) a presença de Si, O, C e Cl, referentes a estrutura cúbica do silsesquioxano.

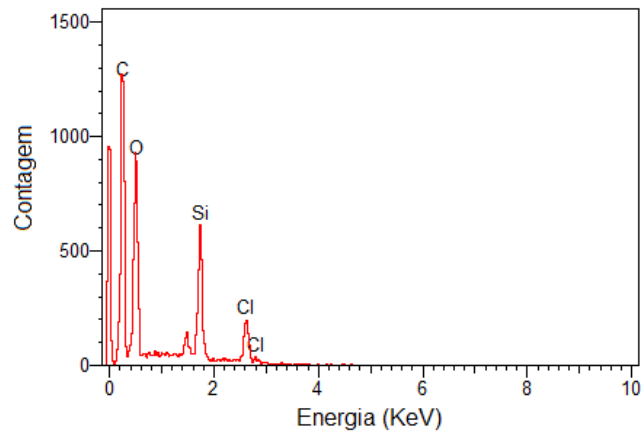


Figura 43: Espectro EDX do S.

No espectro EDX para os materiais organofuncionalizados (Figura 44 (A) e (B)) observou-se nos dois espectros evidencia a possível ausência de Cl. Podendo-se também observar a presença de S, o que torna evidente o sucesso da organofuncionalização do S com o Purpald<sup>®</sup> e o APTT.

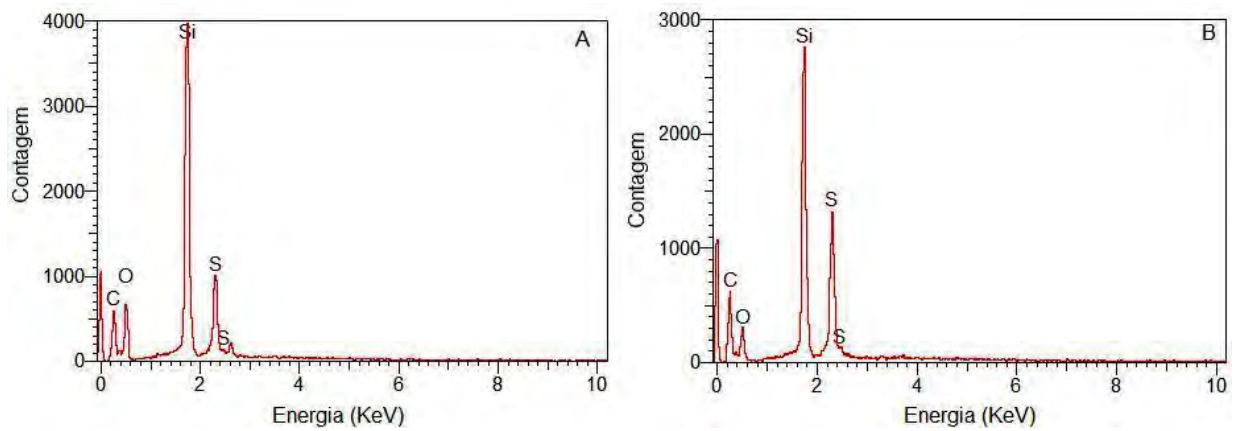


Figura 44: Espectro EDX. A) SP e B) SA.

## **4.6 Estudos de adsorção**

### **4.6.1 Estudo de tempo de equilíbrio de adsorção**

Os estudos sobre o tempo de equilíbrio de adsorção foram realizados conforme descrito no item 3.5.1, e os resultados foram expressos através de curvas de adsorção,  $N_f$  em relação ao tempo (minutos), onde  $N_f$  foi calculado conforme apresentado na equação 2 (item 1.5).

Através destes estudos determinou-se o tempo necessário para que se alcance a máxima adsorção dos íons metálicos com o SA em temperatura constante (25°C) para cada um dos diferentes meios estudados (aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%). Esses meios foram estudados, pois são de interesse para estudos de adsorção de metais em amostras reais tais como aguardente e álcool combustível (PRADO; MIRANDA; ZARA, 2005). Nesse estudo, o tempo de máxima adsorção dos íons metálicos pelo SA variaram no intervalo de 5 a 50 minutos.

Observou-se pelos resultados obtidos que em meio aquoso o tempo necessário para que se atinja a saturação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foi de 40 e 30 minutos, respectivamente conforme ilustra a Figura 45.

O tempo para a máxima adsorção em meio alcoólico 42% para os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  de 30 e 40 minutos respectivamente, conforme ilustra a Figura 46. Em meio etanólico 99% o tempo máximo para atingir a saturação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foi de 30 minutos como apresentado na Figura 47.

Para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  o tempo para a máxima adsorção foi de 30 minutos para ambos os meios conforme ilustram as Figuras 45, 46 e 47.

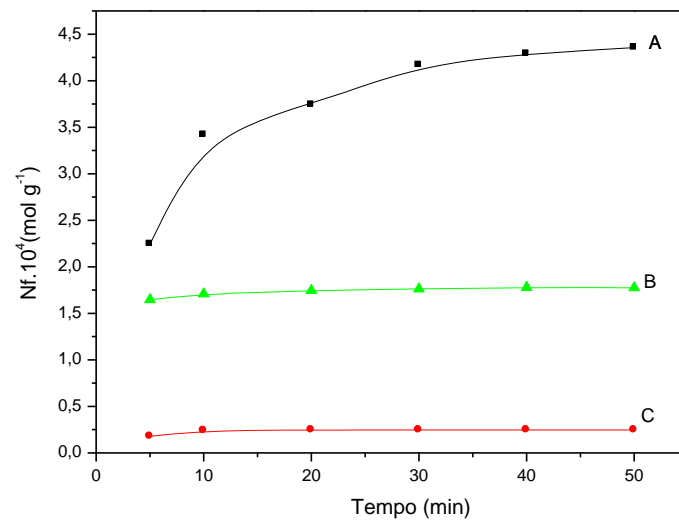


Figura 45: Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio aquoso: A)  $\text{Cd}^{2+}$ ; B)  $\text{Cu}^{2+}$ ; C)  $\text{Ni}^{2+}$ .

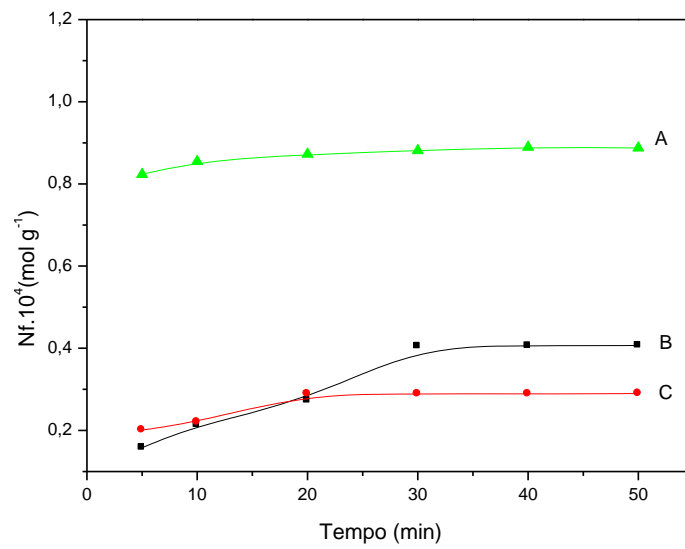


Figura 46: Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio alcoólico (42%): A)  $\text{Cd}^{2+}$ ; B)  $\text{Cu}^{2+}$ ; C)  $\text{Ni}^{2+}$ .

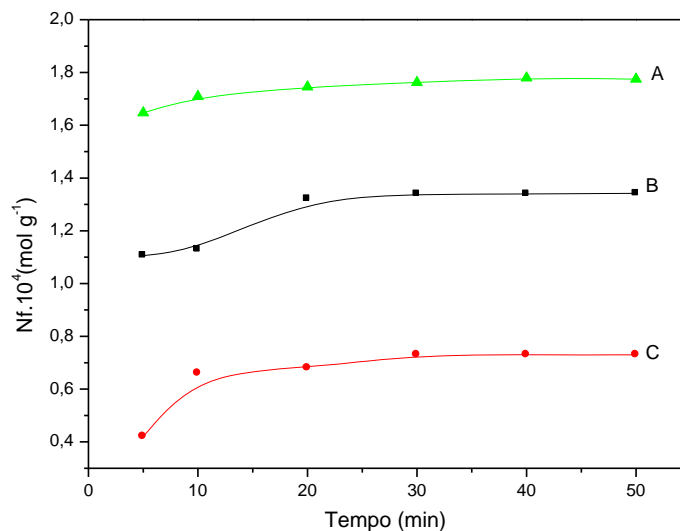


Figura 47: Adsorção do metal sobre o SA (25°C) em função do tempo em meio alcoólico (99%): A) Cd<sup>2+</sup>; B) Cu<sup>2+</sup>; C) Ni<sup>2+</sup>.

#### 4.6.2 Estudo da capacidade adsortiva do material

Os estudos de capacidade adsortiva do material foram realizados com o intuito de avaliar a capacidade de pré concentração dos íons metálicos pelo SA, sendo que estes resultados foram também expressos por isotermas de adsorção,  $N_f$  em função da concentração do íon metálico analisado. Onde  $N_f$  é calculado conforme a Eq. 2 (item 1.5.).

Observou-se através dessas isotermas que os valores de  $N_f$  aumentaram em função da concentração do metal, e em um determinado momento observou-se que os valores de  $N_f$  tornaram-se constantes, devido a saturação dos sítios ativos do ligante APTT. O SA funciona como agente complexante (quelante), e isto deve-se ao fato do mesmo possuir grupos aminas terminais em sua estrutura. Essa habilidade em adsorver cátions (íons metálicos em solução) é baseada nos pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura (SALES et al., 2004)

A Figura 48 e as Tabelas 1, 2 e 3, apresentam os resultados da capacidade adsortiva do SA em meio aquoso para os íons de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. O Cu<sup>2+</sup> adquire a saturação de seus sítios ativos na concentração de  $18,71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com um  $N_f$  de  $3,09 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Já o Ni<sup>2+</sup> adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $24,54 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  em  $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Observa-se ainda na Figura 48 (A)



que o cádmio não adquiriu a completa adsorção no intervalo de concentração estudado.

Pelas isotermas apresentadas na Figura 48 observou-se que em meio aquoso, houve uma maior adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  no SA do que de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

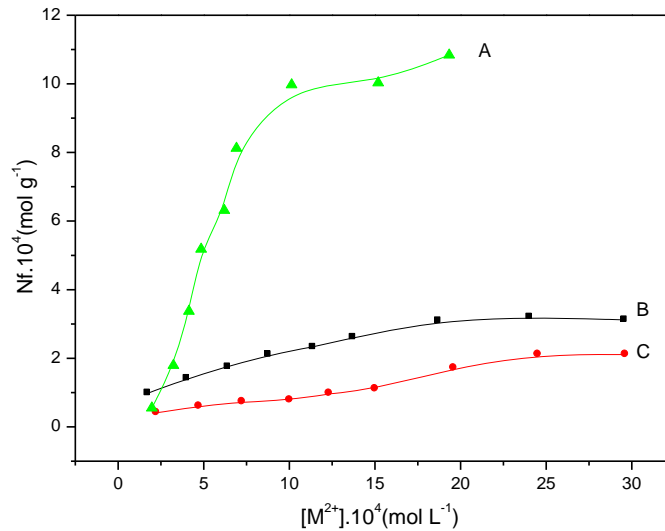


Figura 48: Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio aquoso: A)  $\text{Cd}^{2+}$ ; B)  $\text{Cu}^{2+}$ ; C)  $\text{Ni}^{2+}$ .

Tabela 1: Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o SA em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\text{Nf} \cdot 10^4 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
1,74	0,98
4,03	1,41
6,42	1,75
8,79	2,10
11,39	2,32
13,73	2,61
18,71	3,09
24,05	3,20
29,59	3,12

Tabela 2: Adsorção do Ni<sup>2+</sup> sobre o SA em meio aquoso (25,0±0,1)°C.

[Ni <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Nf. 10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )
2,25	0,41
4,73	0,59
7,26	0,73
10,04	0,78
12,34	0,98
15,03	1,11
19,61	1,71
24,54	2,11
29,64	2,11

Tabela 3: Adsorção do Cd<sup>2+</sup> sobre o SA em meio aquoso (25,0±0,1)°C.

[Cd <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Nf. 10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )
1,97	0,55
3,23	1,79
4,14	3,37
4,85	5,18
6,2	6,31
6,91	8,12
10,13	9,97
15,19	10,03
19,33	10,84

A Figura 49 e as Tabelas 4, 5 e 6, apresentam os resultados da capacidade do SA em meio etanólico 42% para os íons de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. O Cu<sup>2+</sup> adquire a saturação de seus sítios ativos na concentração de 24,01 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com um Nf

de  $1,03 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Já o  $\text{Ni}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $27,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  em  $0,97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Observa-se ainda na Figura 49 (A) que o cádmio não adquiriu a completa adsorção no intervalo de concentração estudado.

Pelas isotermas apresentadas na Figura 49 observou-se que em meio etanólico 42%, houve uma maior adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  no SA do que de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

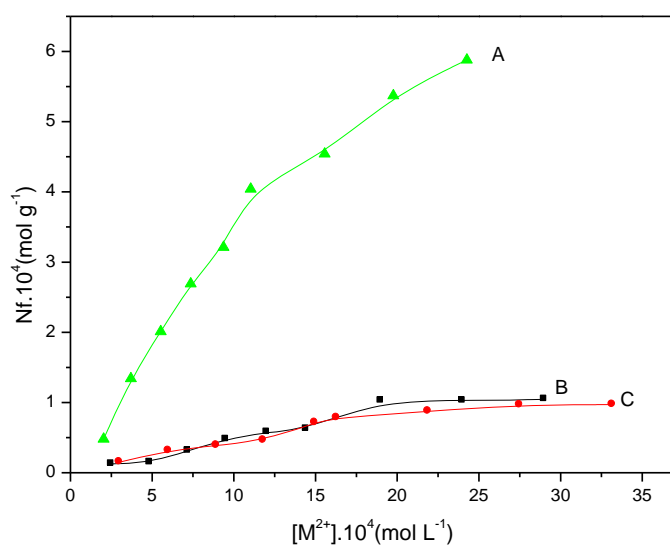


Figura 49: Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio etanólico (42%): A)  $\text{Cd}^{2+}$ ; B)  $\text{Cu}^{2+}$ ; C)  $\text{Ni}^{2+}$ .

Tabela 4: Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o SA em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^4 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
2,51	0,125
4,86	0,146
7,2	0,312
9,52	0,476
12,02	0,576
14,44	0,623
19,00	1,024
24,01	1,026
29,00	1,045

Tabela 5: Adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  sobre o SA em meio alcoólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Ni}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\text{Nf. } 10^4 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
3,00	0,151
6,01	0,313
8,94	0,389
11,81	0,461
14,96	0,711
16,30	0,782
21,90	0,874
27,50	0,965
33,18	0,970

Tabela 6: Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  sobre o SA em meio alcoólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Cd}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$\text{Nf. } 10^4 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
2,03	0,48
3,7	1,34
5,53	2,01
7,36	2,69
9,37	3,21
11,03	4,04
15,56	4,54
19,76	5,37
24,26	5,88

A Figura 50 e as Tabelas 7, 8 e 9, apresentam os resultados da capacidade do SA em meio alcoólico 99% para os íons de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . O  $\text{Cu}^{2+}$  adquire a saturação de seus sítios ativos na concentração de  $23,91 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com um Nf

de  $1,86 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Já o  $\text{Ni}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $26,30 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  em  $1,05 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ .

Observa-se também na Figura 50 (A) que o cádmio não adquiriu a completa adsorção no intervalo de concentração estudado.

Através das isotermas apresentadas na Figura 50 observou-se que em meio etanólico 42%, houve uma maior adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  no SA do que de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .

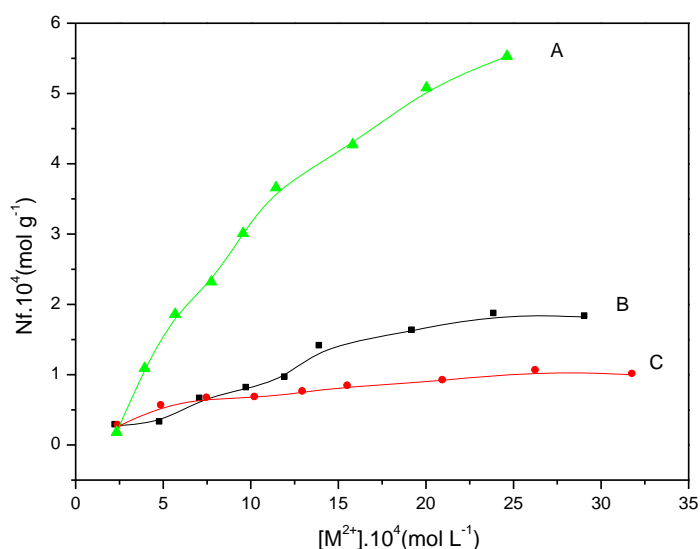


Figura 50: Isotermas de adsorção para o sistema SA em meio etanólico (99%): A)  $\text{Cd}^{2+}$ ; B)  $\text{Cu}^{2+}$  e C)  $\text{Ni}^{2+}$ .

Tabela 7: Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o SA em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f \cdot 10^4 \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
4,84	0,316
7,13	0,603
9,78	0,595
11,99	0,893
13,96	1,521
19,25	1,642
23,91	1,858
29,11	1,820

Tabela 8: Adsorção do Ni<sup>2+</sup> sobre o SA em meio alcoólico 99% (25,0±0,1)°C.

[Ni <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Nf. 10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )
2,46	0,27
4,92	0,55
7,54	0,66
10,27	0,67
13,00	0,75
15,57	0,83
21,00	0,91
26,30	1,05
31,82	1,00

Tabela 9: Adsorção do Cd<sup>2+</sup> sobre o SA em meio alcoólico 99% (25,0±0,1)°C.

[Cd <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Nf. 10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )
2,34	0,18
3,94	1,09
5,68	1,86
7,74	2,32
9,56	3,01
11,44	3,66
15,82	4,27
20,03	5,08
24,63	5,53

Baseado nos resultados apresentados o SA apresentou um excelente potencial para adsorção dos íons metálicos estudados nos diferentes meios (aquoso, alcoólico 42% e alcoólico 99%). Em todos os meios a sequência de

adsorção obtida foi: Cd > Cu > Ni; resultados similares utilizando materiais análogos ao SA foram reportados na literatura (CASTRO et al., 2008; LESSI et al., 1996; SALLES et al., 2004).

A capacidade de sorção apresentada pelo SA comparativamente a esses materiais (reportados) sugere a aplicação do SA como adsorvente de íons metálicos em diferentes meios, principalmente aquoso e etanólico não só para remoção como também na separação destes íons metálicos, principalmente em amostras ambientais e de alimentos.

#### **4.6.3 Estabilidade dos complexos formados na superfície do SA**

O processo completo de adsorção pode ser descrito quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, com temperatura constante, o que fornece dados tais como: quantidade máxima de adsorção ( $N_f$ ) e concentração do soluto ( $C_s$ ) após estabelecido o equilíbrio (ROSA et al., 2006).

A teoria de Langmuir é baseada na suposição fundamental de que a camada de adsorção é monomolecular (formação de uma monocamada), ou seja, mesmo em completa cobertura da superfície, o número de moléculas adsorvidas não pode exceder o número de sítios ativos (VILAR, 2007). Contudo, pode-se aplicar a equação de Langmuir, representada pela eq.6, para linearizar as isotermas de sorção e estimar parâmetros importantes.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{kN_s} \quad \text{eq. (6)}$$

$C_s$  é a concentração da solução no equilíbrio em mol L<sup>-1</sup>,  $N_f$  a capacidade de adsorção do material em mol g<sup>-1</sup>,  $N_s$  é a máxima quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente em mol g<sup>-1</sup> e  $k$  é a medida de intensidade de sorção também relacionada com a constante de equilíbrio. Do gráfico de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ , obtém-se  $1/N_s$  e  $1/(kN_s)$  que são os coeficientes angular e linear, respectivamente,

onde através destes parâmetros é possível calcular os valores de  $k$  e  $N_s$  (ROSA et al., 2006; SALES et al., 2004).

As Figuras 51, 52 e 53 mostradas a seguir, representam as isotermas de Langmuir linearizadas ( $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ ) para o SA.

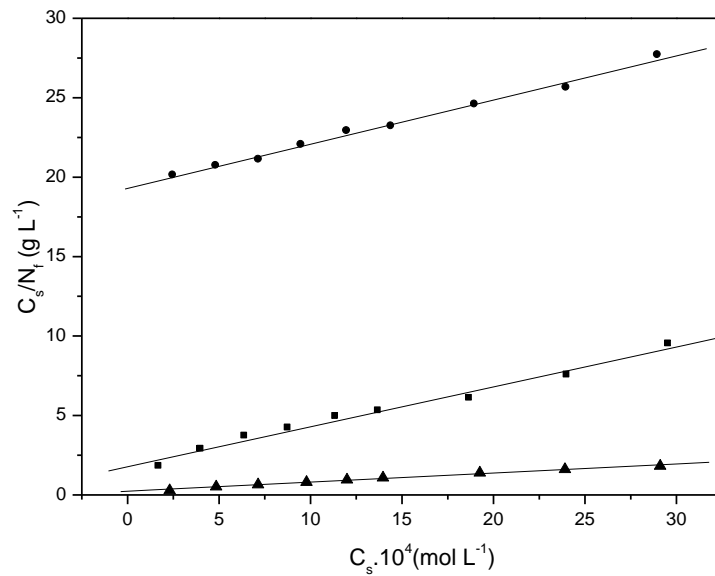


Figura 51: Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CuCl}_2$  na superfície do SA nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso.

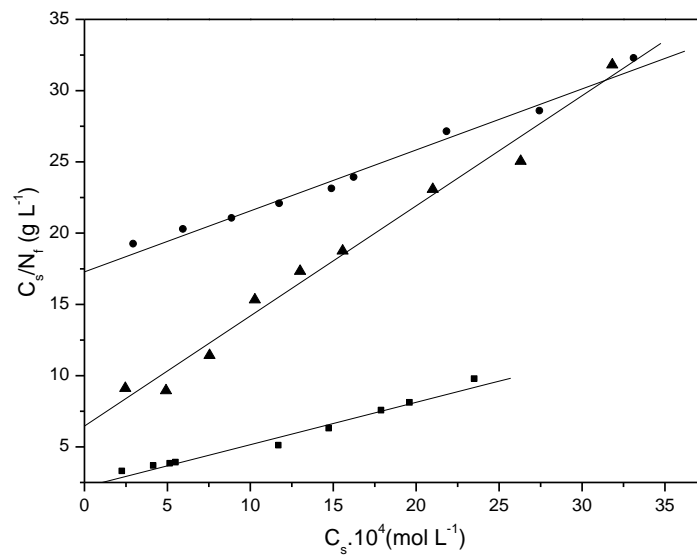


Figura 52: Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{NiCl}_2$  na superfície do SA nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso.



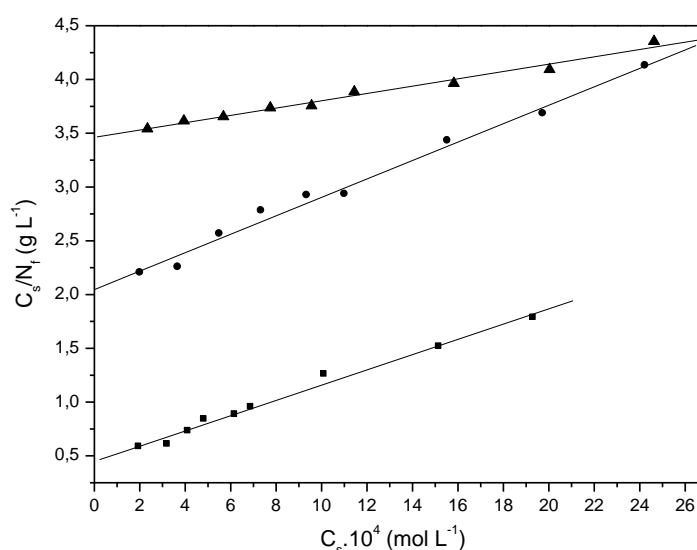


Figura 53: Isothermas linearizadas de sorção do  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SA nos meios:  $\blacktriangle$  etanólico 99%;  $\bullet$  etanólico 42%;  $\blacksquare$  aquoso.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros calculados da adsorção em solução do  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SA. Também são apresentados os valores de  $N_f^{\text{máximo}}$  e  $N_s$ .

Tabela 10: Parâmetros calculados para a adsorção de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SA,  $N_f$  e coeficiente de correlação ( $R$ ).

Material adsorvido	Solvente	$N_f^{\text{máximo}} 10^4$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$N_s 10^4$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$k 10^2$ ( $\text{L mol}^{-1}$ )	$R$
	Água	3,20	4,14	0,136	0,992
<b><math>\text{CuCl}_2</math></b>	Água/Etanol 42%	1,03	3,59	0,014	0,996
	Etanol	1,86	1,75	0,246	0,995
<b><math>\text{NiCl}_2</math></b>	Água	2,11	3,36	0,136	0,989
	Água/Etanol 42%	0,97	2,34	0,025	0,993
	Etanol	1,05	1,29	0,119	0,991
<b><math>\text{CdCl}_2</math></b>	Água	10,84	14,10	0,158	0,994
	Água/Etanol 42%	5,88	11,67	0,042	0,994
	Etanol	5,53	14,49	0,030	0,991

O modelo de Langmuir prevê que os valores de  $N_f$  se aproximam dos valores de  $N_s$  no ponto de saturação da superfície. Pela análise da Tabela 10 observa-se

que os valores dos parâmetros  $N_f$  e  $N_s$  para  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  são próximos nos solventes estudados, estando de acordo com o modelo de Langmuir proposto (ALCÂNTARA, 1987). Observa-se ainda na Tabela 10 que os valores de  $N_f$  e  $N_s$  para o  $\text{CdCl}_2$  não se aproximaram nas soluções: alcoólica 99% e 42%, esta divergência nos valores apresentados pode ser atribuída ao fato do cádmio não ter adquirido a completa saturação no intervalo de concentração estudado. Pela linearização das isotermas de adsorção, foi possível calcular a intensidade de sorção dos complexos que é representada pela constante  $k$ . Os valores elevados obtidos para esta constante, na ordem de magnitude de  $10^2 \text{ L mol}^{-1}$ , sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis, conforme modelo de adsorção proposto e descrito na literatura (ROSA et al., 2006).

## **4.7 Caracterização espectroscópica e voltamétrica do complexo binuclear CuHSA**

### ***4.7.1 Espectro vibracional e voltamograma cíclico do complexo binuclear CuHSA***

A Figura 54 apresenta o espectro na região do infravermelho para o material modificado CuHSA, o CuSA e o ferricianeto de potássio. O espectro representado por A (Figura 54 (A)) apresenta vibrações do ferricianeto de potássio, onde as vibrações mais importantes em  $\sim 2113$  e  $2026 \text{ cm}^{-1}$ , vibrações estas referente as vibrações da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\nu \text{ C}\equiv\text{N}$ ). Os espectros da Figura 54 representados pelas letras B e C para o CuHSA e CuSA, respectivamente apresentaram vibrações típicas de seus materiais precursores como em  $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico  $\text{Si-O-Si}$  ( $\nu \text{ Si-O-Si}$ ) que corresponde a estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano. As bandas em  $\sim 2900$  e  $2950 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação C-H ( $\nu \text{ C-H}$ ) e a vibração S-H ( $\nu \text{ S-H}$ ), respectivamente. As vibrações de 1200 a 1600

$\text{cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações do anel do ligante APTT (Figura 54 (C)). O espectro representado pela letra B (Figura 55 (B)) do CuHSA apresentou as mesmas vibrações correspondentes, e também a vibração  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\nu \text{ C}\equiv\text{N}$ ) característica do hexacianoferrato de metais de transição (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000).

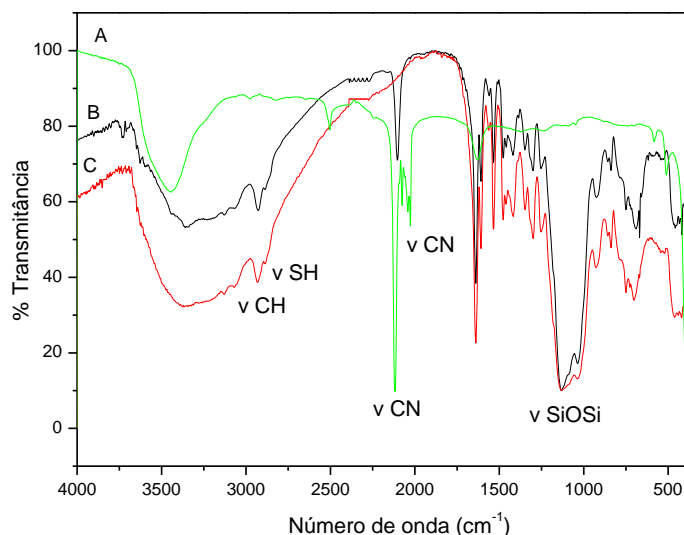


Figura 54: Espectro na região do infravermelho: A) Ferricianeto de potássio; B) CuHSA e C) CuSA

Os espectros de EDX do SA e do CuHSA estão ilustrados na Figura 55. Observou-se no espectro de EDX para o SA (Figura 55 (A)) a presença dos elementos Si, O, C e S, presentes não só na estrutura do silsesquioxano como também no APTT.

No espectro EDX para o CuHSA (Figura 55 (B)) observou-se além dos elementos Si, O, C e S a presença de N, Fe e Cu. Estes resultados evidenciam a formação do novo composto CuHSA.

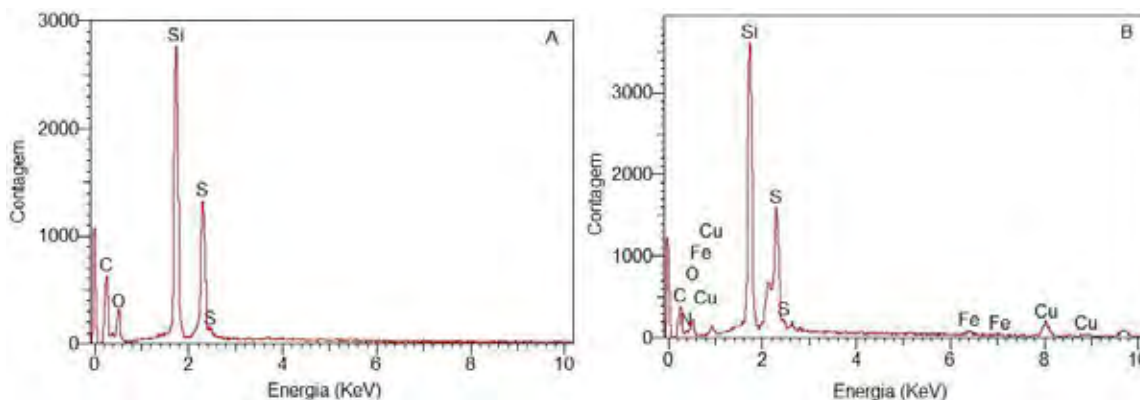


Figura 55: Espectro EDX. A) SA e B) CuHSA.

O CuHSA foi também caracterizado por voltametria cíclica como ilustra a Figura 56. O voltamograma cíclico do CuHSA, apresentou um par redox perfeitamente nítido com potencial médio  $E_m = 0,75$  V, atribuído ao processo redox  $Fe^{(II)}(CN)_6 / Fe^{(III)}(CN)_6$  do complexo binuclear formado (CuHSA) e este valor está bem próximo daquele descrito na literatura (MAJIDI et al., 2010; MATTOS; GORTON, 2001).

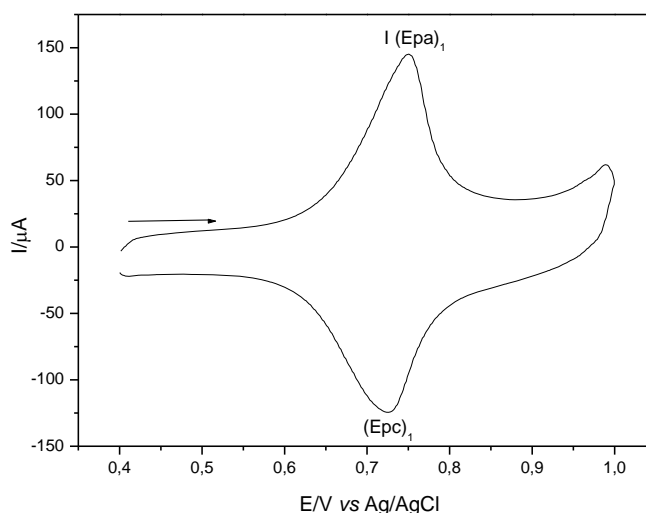


Figura 56: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSA ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; KCl  $1,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

Realizaram-se estudos para definir a melhor composição do eletrodo variando a composição de material modificado CuHSA e grafite, definindo-se como melhor concentração 20%(m/m) que apresentou melhor performance voltamétrica.

#### **4.7.2 Estudo sobre o comportamento voltamétrico do CuHSA sobre a influência dos cátions e ânions de metais alcalinos**

A Figura 57 ilustra os estudos realizados em diversos eletrólitos suporte de cloretos (LiCl, NaCl, KCl e  $NH_4Cl$ ) para os estudos de cátions e ( $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$ ) para o estudos dos ânions. Observou-se que a natureza dos cátions afetou o potencial médio ( $E_m$ ) e as intensidades de corrente.

Observou-se ainda que os voltamogramas cíclicos do CuHSA na presença dos eletrólitos suporte a saber:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$  e  $\text{NaCl}$  (Figura 57 (B); (C) e(D)) apresentaram pares redox bem definidos e que houve um deslocamento nos potenciais médios ( $E_m$ ) para potenciais mais positivos, na seguinte ordem:  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ , conforme ilustra a Tabela 11, onde também estão listados os principais parâmetros eletroquímicos dos compostos e seus respectivos raios de hidratação.

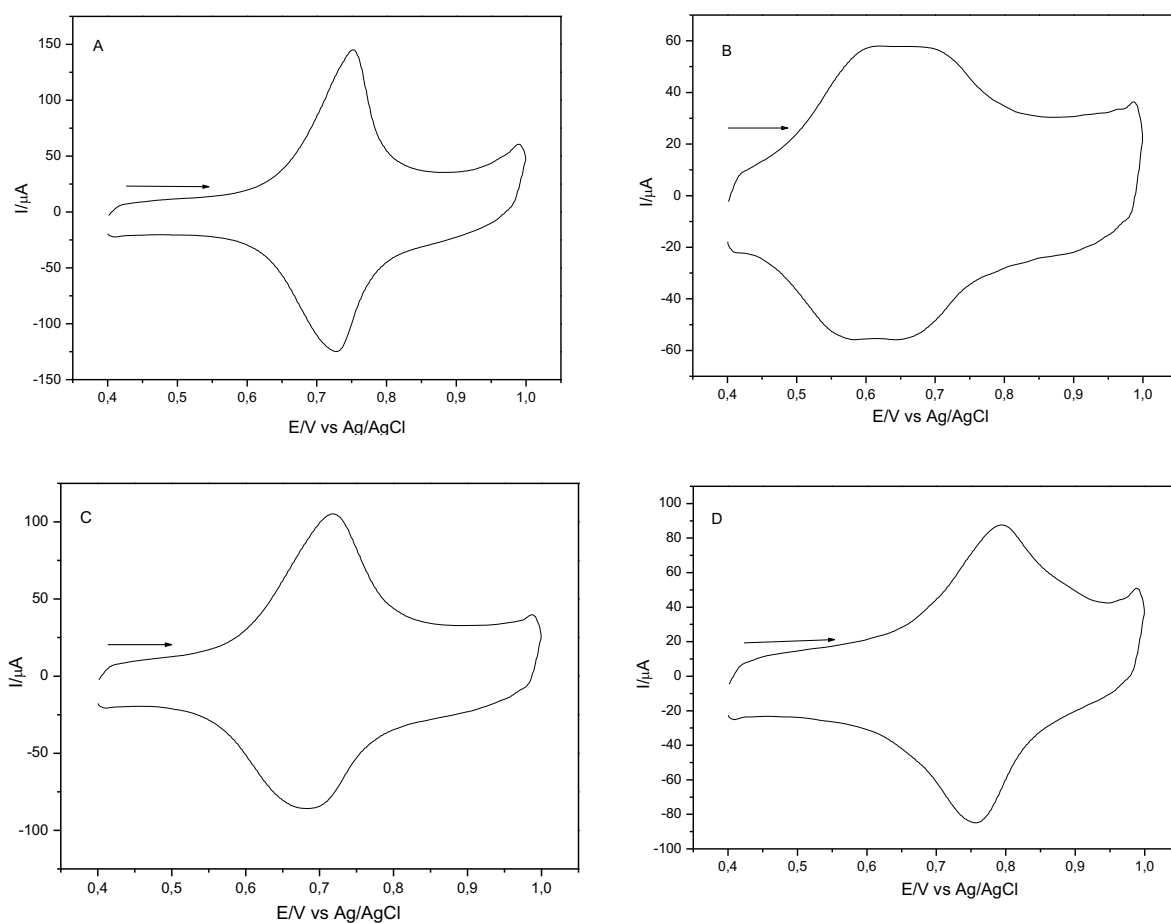


Figura 57: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de grafite modificado com CuHSA: A)  $\text{KCl}$ , B)  $\text{LiCl}$ , C)  $\text{NaCl}$ , D)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $20\% \text{ (m/m)}$ ).

Tabela 11: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da CuHSA.

<b>Cátion</b>	<b>[I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>]</b>	<b>(E<sub>m</sub>)<sub>1</sub> (V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</b>	<b>Diâmetro do cátion hidratado (nm)**</b>
Li <sup>+</sup>	1,12	0,6275	0,034	0,470
Na <sup>+</sup>	1,20	0,7007	0,034	0,360
K <sup>+</sup>	1,11	0,7402	0,023	0,240
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,91	0,7765	0,037	0,245

\*\* ENGEL; GRABNER, 1985.

Esse novo material CuHSA, por ser um composto análogo ao azul da prússia, exibe estrutura do tipo zeólita, apresentando cavidades que permitem a entrada e saída de alguns íons metálicos com raios de hidratação menores (MALIKI; KULESZA, 1996; NARAYANAN; SCHOLZ, 1999; SOTO; SCHOLZ, 2002;).

Sendo assim, os cátions K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por possuírem menor raio de hidratação (Tabela 11) se difundem com maior facilidade entre essas cavidades, resultando em uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo modificado. Pelos dados apresentados na Tabela 11, foi possível concluir que o eletrodo apresentou melhor perfil voltamétrica em KCl do que em NH<sub>4</sub>Cl, como também é observado na Figura 57 ((A) e (D)), fato que pode ser explicado pela baixa mobilidade do cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em relação ao cátion K<sup>+</sup> (BAIONI et al., 2008).

Como os outros cátions estudados (Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>) possuem diâmetros de hidratação maiores que a cavidade apresentada pelo CuHSA, o processo redox é dificultado, o que é refletido na resposta voltamétrica (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

Observa-se também através da Figura 57 que embora a performance voltamétrica seja diferente apenas um par redox é verificado em todos os casos com E<sub>m</sub> = 0,75V e conforme já descrito esse par redox foi atribuído ao processo Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>/Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> e este valor está bem próximo aquele descrito na literatura para o análogo Azul da prússia (MAJIDI et al., 2010).

Através da Figura 58 observa-se que a natureza dos ânions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) praticamente não afetaram o processo redox.

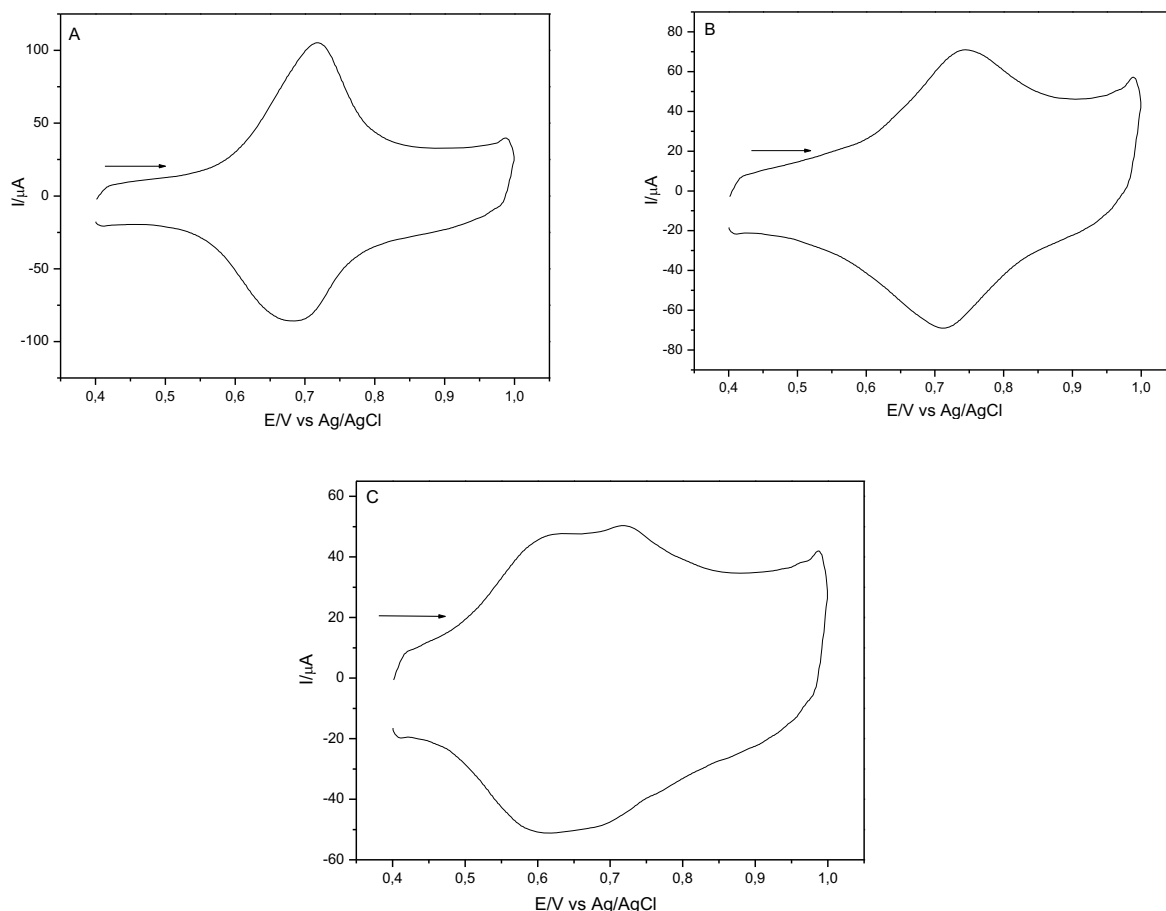


Figura 58: Influência da natureza dos ânions no eletrodo de grafite modificado com CuHSA: A) NaCl, B) NaNO<sub>3</sub>, C) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mV s<sup>-1</sup>; 20% (m/m)).

Ao analisar a Tabela 11, na maioria dos eletrólitos suporte testados a relação  $I_{pa}/I_{pc}$  foi bem próxima de 1 e a variação de potencial foi de aproximadamente 34 mV, o que caracteriza um sistema quase reversível (BARD; FAULKNER, 1980). Em vista do eletrodo apresentar os melhores parâmetros eletroquímicos somada a sua boa performance voltamétrica o KCl foi escolhido como eletrólito para os demais estudos.

#### 4.7.3 Influência das concentrações dos cátions para o CuHSA

Os voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações de KCl (considerado o melhor eletrólito) foram registrados em uma faixa de concentração que vai de 0,001 a 2,0 mol L<sup>-1</sup> e estes estudos estão ilustrados pela Figura 59.

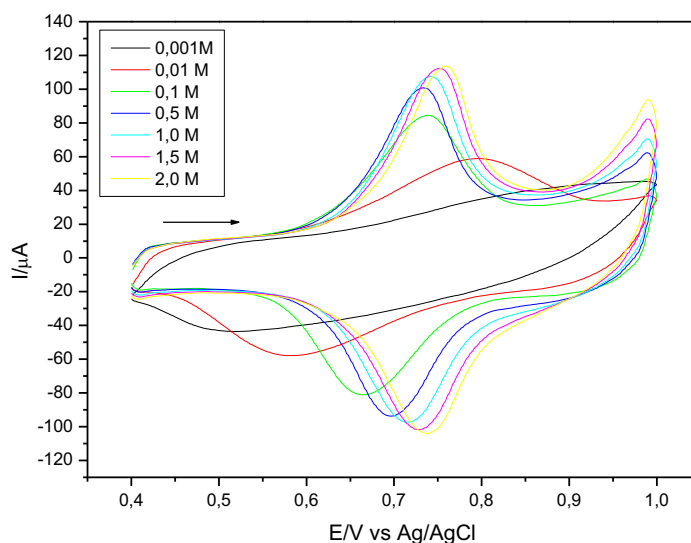


Figura 59: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHSA em diferentes concentrações (KCl ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

Pela Figura 60 observa-se que os valores de potencial médio ( $E_m$ ) deslocam-se linearmente para potenciais mais positivos ao variar a concentração de KCl de 0,001 a 2,0 M sugerindo a participação do íon  $\text{K}^+$  no processo redox. Através deste estudo foi possível observar que para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA, a inclinação da reta foi de 56 mV por década de concentração de íons potássio, indicando um processo quase nerstiano (BARD; FAULKNER, 1980).

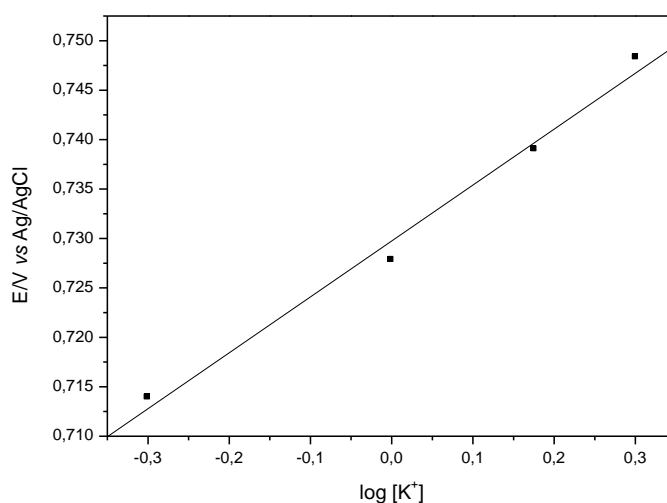


Figura 60: Potencial médio ( $E_m$ ) da pasta de grafite modificada com CuHSA em função da concentração de KCl.



Para a determinação da inclinação da reta supramencionada utilizaram-se apenas os voltamogramas correspondentes as concentrações de 0,5 a 2,0 M, pois, nesta faixa, os processos redox foram mais bem definidos, conforme ilustra a Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos da CuHSA em diferentes concentrações do eletrólito.

<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[Ipa/Ipc]</b>	<b>(E<sub>m</sub>)<sub>1</sub> (V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</b>
0,5	0,92	0,714	0,034
1	0,96	0,728	0,026
1,5	0,96	0,739	0,023
2,0	0,94	0,748	0,021

Com os resultados obtidos neste estudo, determinou-se como a melhor concentração do eletrólito suporte, o KCl a concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> devido a boa performance voltamétrica apresentada, além de apresentar uma boa estabilidade eletroquímica e reversibilidade (Ipa/Ipc ~ 1,0) e uma pequena variação de potencial (ΔE<sub>p</sub> ~ 26 mV).

#### **4.7.4 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas para o CuHSA**

A Figura 61 apresenta o voltamograma cíclico em diferentes valores de pH (2-8). Observa-se que variando-se a concentração hidrogeniônica não há mudança não somente na intensidade de corrente do pico anódico e catódico como também nos demais parâmetros eletroquímicos. Através deste resultado escolheu-se o pH 7 para montagem do sistema analítico, visto que há a pretensão de estudos posteriores para a determinação eletrocatalítica de fármacos em pH biológico (~7,1).

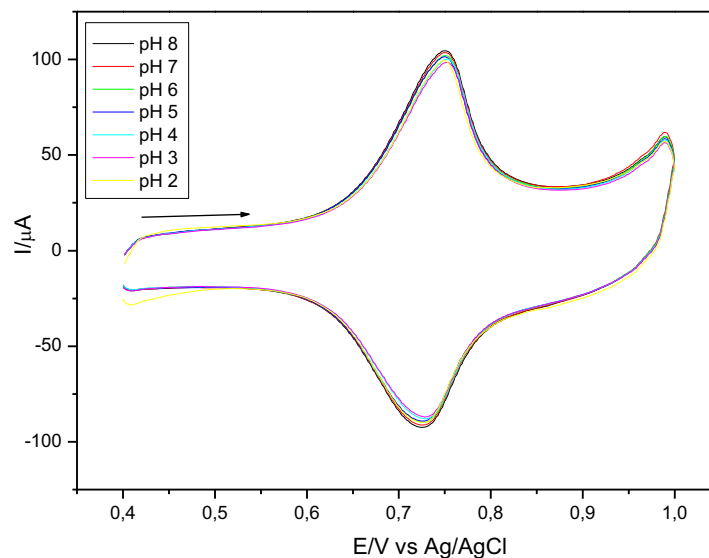


Figura 61: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA a diferentes valores de pH ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\text{KCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

#### 4.7.5 Influência das velocidades de varredura para o CuHSA

A Figura 62 ilustra o voltamograma cíclico do CuHSA em diferentes velocidades de varredura (10 a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ). Observa que com o aumento da velocidade de varredura há um aumento da corrente do pico e também um ligeiro deslocamento do potencial médio para valores mais positivos. A Tabela 13 mostra os principais parâmetros eletroquímicos do CuHSA frente a diferentes velocidades de varredura.

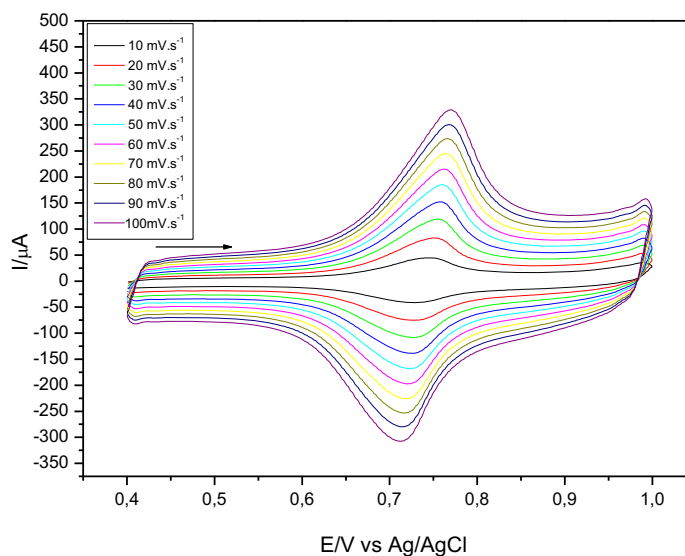


Figura 62: Voltamogramas cíclicos do CuHSA a diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; 20% (m/m)).

Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos da CuHSA em diferentes velocidades de varredura.

<b>Velocidade (mV s<sup>-1</sup>)</b>	<b>[I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>]</b>	<b>(E<sub>m</sub>)<sub>1</sub> (V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</b>
10	1,01	0,734	0,017
20	1,10	0,739	0,024
30	1,14	0,741	0,027
40	1,17	0,742	0,032
50	1,14	0,742	0,034
60	1,18	0,742	0,040
70	1,15	0,741	0,044
80	1,17	0,741	0,047
90	1,15	0,742	0,052
100	1,15	0,741	0,056

Através da Figura 63 observa-se uma dependência linear entre a intensidade de corrente dos picos anódico (R=0,9979) e catódico (R=0,9985) e a velocidade de varredura para o pico o que caracteriza um processo adsorptivo, confirmado pelos estudos de adsorção previamente apresentados (BARD; FAULKNER, 1980).

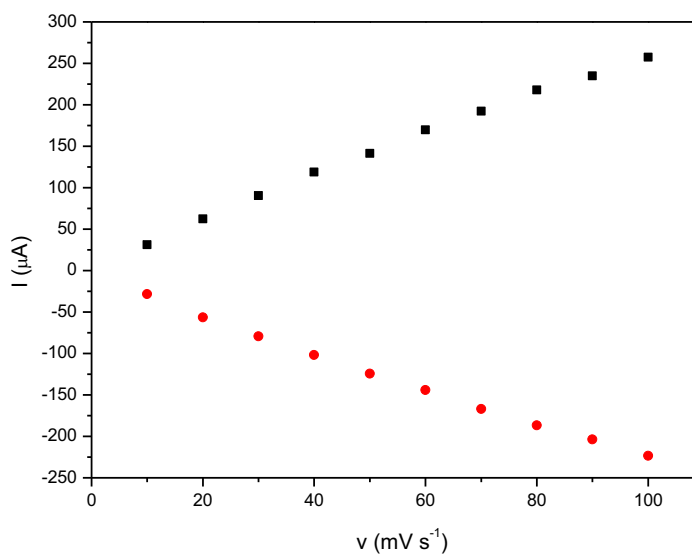


Figura 63: Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) em função da velocidade de varredura.

#### **4.7.6 Aplicação do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA**

##### *4.7.6.1 Determinação eletrocatalítica de N-acetilcisteína e Cisteína*

A eletrocatalise do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para a eletro oxidação da N-acetilcisteína e Cisteína em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  KCl está ilustrada nas Figuras 64 e 66 respectivamente. De acordo com a Figura 64 o eletrodo de pasta de grafite não apresenta qualquer par redox na escala de potencial entre 0,4 e 1,0 V na ausência e presença de N-acetilcisteína (curva a e b, respectivamente). Após a adição de N-acetilcisteína observou-se um aumento na intensidade de corrente do pico anódico (curva d) quando comparado com o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (curva c).

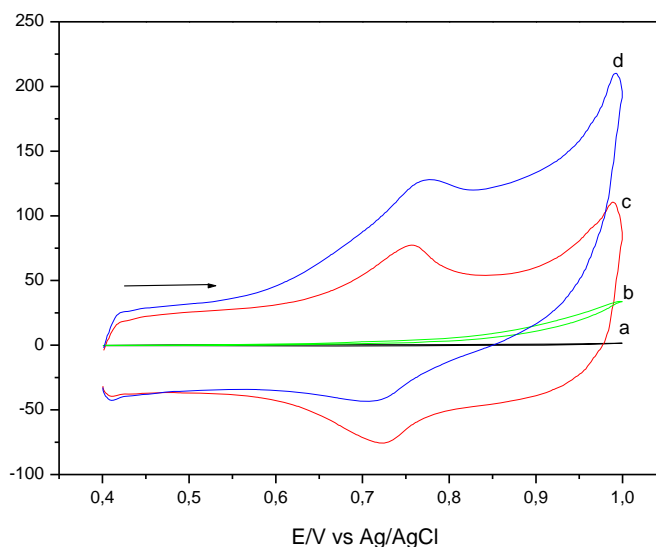


Figura 64: Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite e  $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de n-acetilcisteína; c) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; d) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA e  $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de n-acetilcisteína (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20%(m/m))

A intensidade da corrente do pico anódico do CuHSA aumenta proporcionalmente com a concentração do analito conforme pode ser observado na Figura 65.

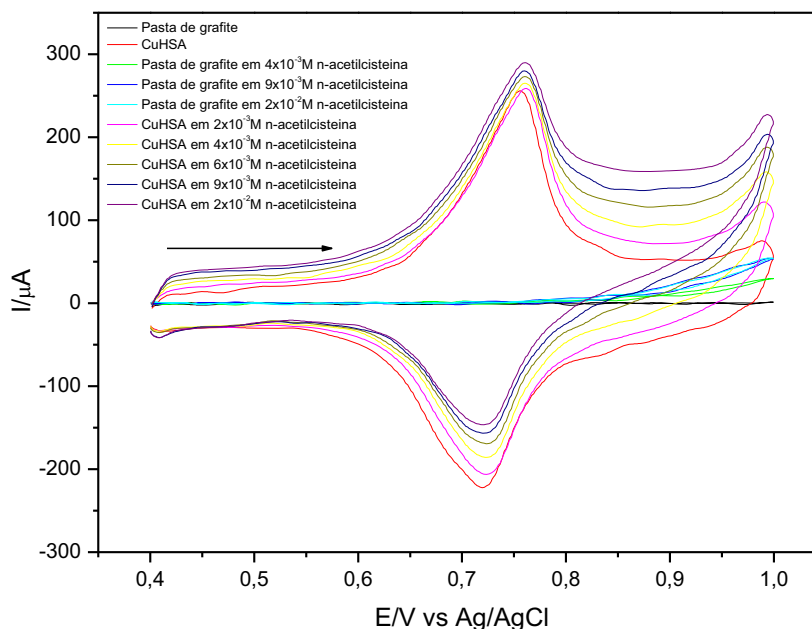


Figura 65: Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20% (m/m)).

No caso da L-cisteína o mesmo processo ocorre, com uma eletrocatalise muito mais pronunciada. As Figuras 66 e 67 ilustram estes experimentos.

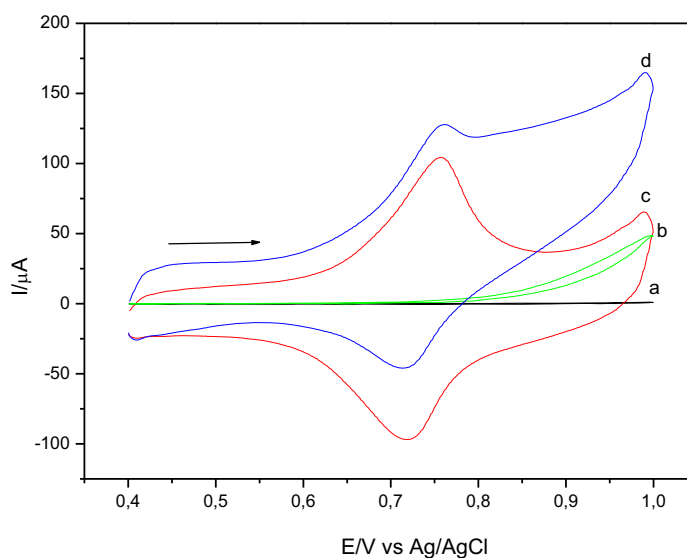


Figura 66: Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de L-cisteína; c) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA em  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de L-cisteína (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20%(m/m)).

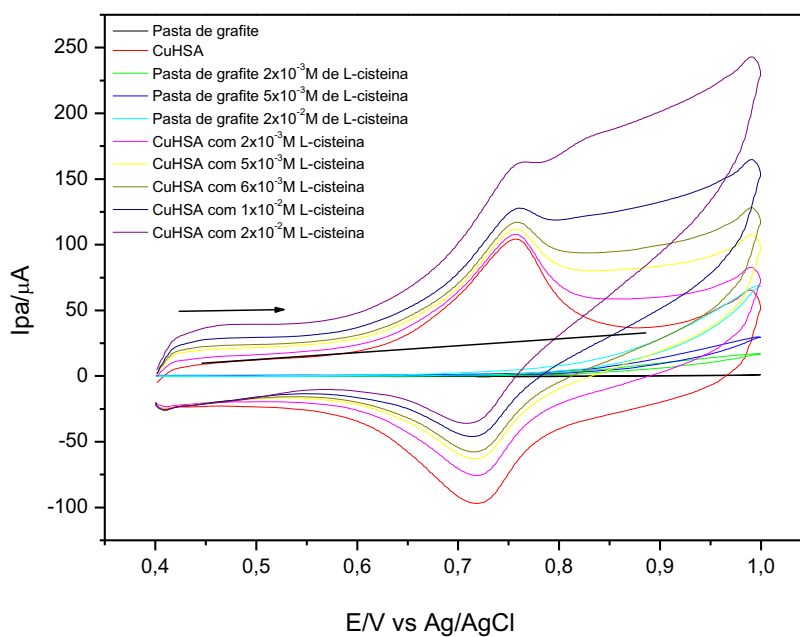


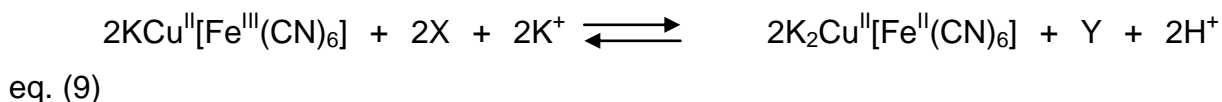
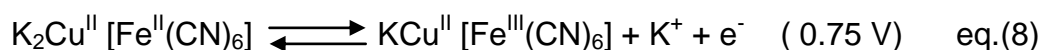
Figura 67: Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20% (m/m)).

A equação da oxidação eletroquímica da L-cisteína, descrita na literatura (RALPH, 1994) pode ser representada da seguinte forma:



Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação eletrocatalítica dos analitos (N-Acetilcisteína e L-cisteína) pelo mediador CuHSA. O Fe(III) produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a N-acetilcisteína (L-cisteína), enquanto este é reduzido a Fe(II), que por sua vez é eletroquimicamente oxidado a Fe(III).

Logo, tendo em vista esta reação da L-cisteína, a oxidação da N-acetilcisteína na superfície eletródica do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA pode ser descrita pelas seguintes reações :



onde X = N-acetilcisteína (ou L-cisteína) e Y = é N-acetilcistina (ou cistina)

Desta forma, N-acetilcisteína e L-cisteína são oxidadas na superfície eletródica, sendo que este processo ocorre no potencial de 0,78 V e a 0,76 V, respectivamente. O processo de oxidação não ocorre neste potencial quando se emprega eletrodo de carbono vítreo ou mesmo o eletrodo de pasta de grafite não modificado.

O comportamento eletroquímico da oxidação da N-Acetilcisteína em eletrodo modificado com o CuHSA difere do eletrodo modificado com o filme do azul da Prússia, como qual há um aumento de corrente nos dois potenciais de oxidação (0,79 e 0,95 V) quando na presença de N-Acetilcisteína (1,0 mol L<sup>-1</sup> KCl, pH 3,5 vs Ag/AgCl) (HOU; WANG, 1991).

Por outro lado, o filme de azul da Prússia (HOU; WANG, 1991) é degradado pela reação de hidrólise em soluções com valores de pH muito acima de cinco, o que não ocorre com o CuHSA.

Observou-se que a corrente catalítica da N-acetilcisteína (cisteína) neste eletrodo (CuHSA) decresce com o tempo depois do primeiro ciclo, provavelmente devido a depleção (RALPH, 1994) próxima a superfície eletródica ou então a resposta do eletrodo é bloqueada pelo produto resultante da reação (SPĂTARU et al., 2001).

As Figuras 68 e 69 ilustram as curvas analítica da concentração de N-acetilcisteína e L-cisteína em função da corrente anódica. Para a N-acetilcisteína e L-cisteína o eletrodo modificado apresentou uma região linear no intervalo de concentração de 2 a 20 mmol L<sup>-1</sup> tendo uma equação correspondente a  $Y(\mu A) = 207,77 + 728 [N\text{-acetilcisteína}]$  com um coeficiente de correlação de 0,9991. O método apresentou um limite de detecção de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> com uma sensibilidade amperométrica de 0,728 mA/mol L<sup>-1</sup> para a N-acetilcisteína.

Para a Cisteína o eletrodo modificado apresentou também uma região linear no intervalo de concentração de 2 a 20 mmol L<sup>-1</sup> tendo uma equação correspondente a  $Y(\mu A) = 76,60 + 2.068[Cisteína]$  com um coeficiente de correlação de 0,999 e um limite de detecção também de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 2,07 mA/mol L<sup>-1</sup>.

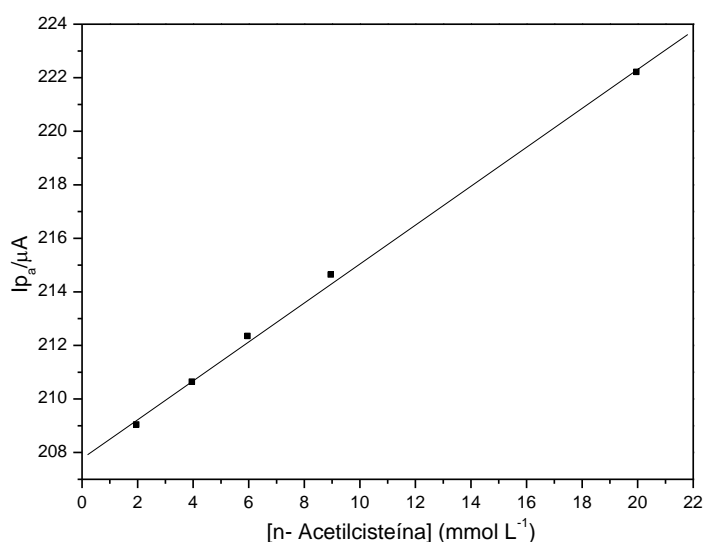


Figura 68: Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; pH 7,0; 20% (m/m)).

#### 4.7.6.2 Oxidação eletrocatalítica do Nitrito de Sódio

O comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para a eletro-oxidação do nitrito de sódio em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KCl está ilustrado pela Figura 70. O eletrodo de pasta de grafite em solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na



ausência e presença de nitrito de sódio não apresentou par redox na faixa de potencial estudado entre 0,4 e 1,0V (curva a e b, respectivamente). Após a adição de nitrito de sódio observou-se um aumento na intensidade de corrente do pico anódico (curva d) quando comparado com o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (curva c). Observou-se um aumento na intensidade de corrente anódica do pico em 0,77V e um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos.

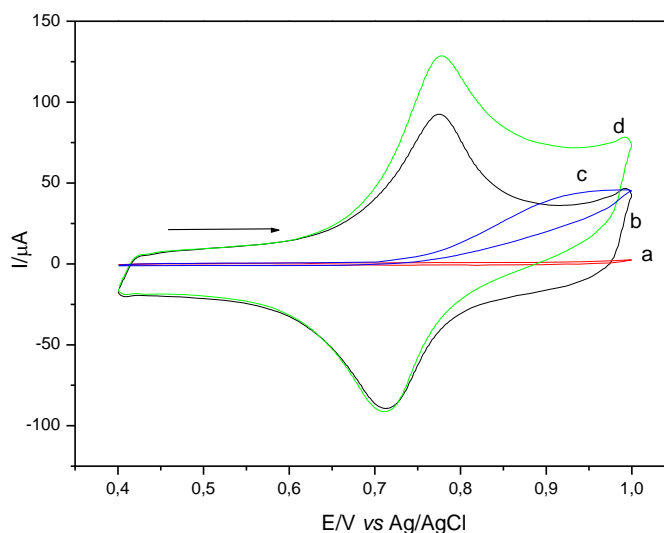


Figura 69: Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite em  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito de sódio; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA em  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito de sódio (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20%(m/m))

Observa-se também pela Figura 71 que esse aumento de corrente é proporcional ao aumento da concentração de nitrito de sódio e este aumento da intensidade da corrente anódica torna patente a oxidação eletrocatalítica do nitrito de sódio pelo CuHSA.

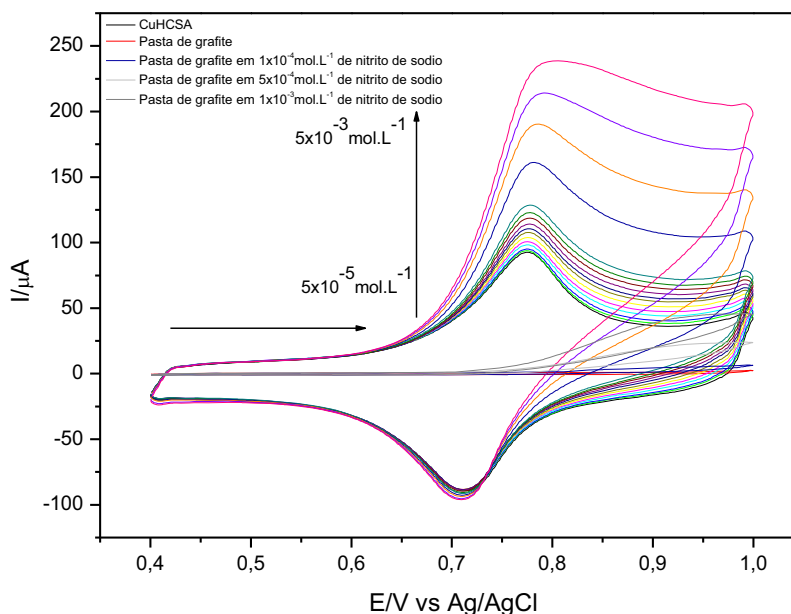
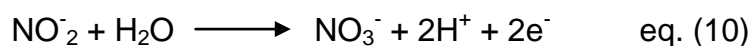
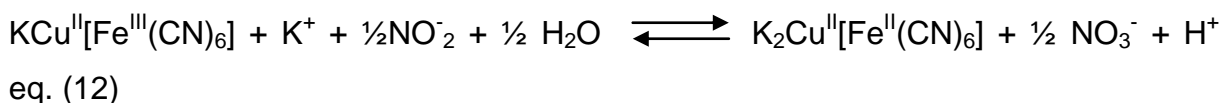
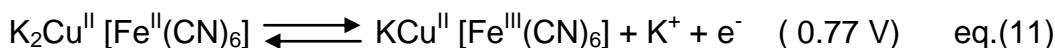


Figura 70: Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de nitrito de sódio empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20% (m/m)).

A oxidação do nitrito proposto por Guidelli et al. (1972) e Casella et al. (1997) pode ser descrita conforme equação abaixo:



E para este sistema o processo eletrocatalítico proposto para ocorrer na interface eletrodo – solução está representado abaixo:



A Figura 72 ilustra a curva analítica da concentração do nitrito de sódio em função da corrente anódica para o pico. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e uma equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 76,5152 + 30.004,7 [\text{nitrito de sódio}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,997$ . O método apresentou um limite de detecção de  $0,357 \text{ mmol L}^{-1}$  com uma sensibilidade amperométrica  $30.004,7 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  para nitrito de sódio.

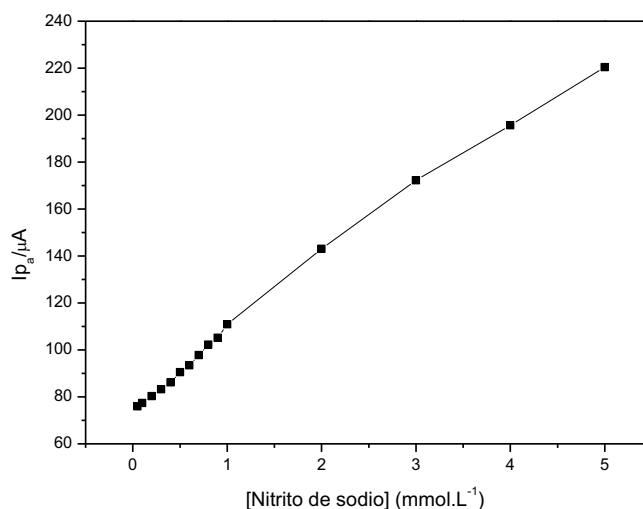


Figura 71: Curva analítica do pico anódico para determinação de nitrato de sódio empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; 20 mVs<sup>-1</sup>; pH 7,0; 20%(m/m)).

#### 4.7.6.3 Oxidação eletrocatalítica da Dipirona

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para a eletro-oxidação da dipirona em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KCl está ilustrado pela Figura 73. O eletrodo de pasta de grafite em solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de dipirona não apresentou par redox na faixa de potencial estudado entre 0,4 e 1,0V (curva a e b, respectivamente). Após a adição de dipirona observou-se um aumento na intensidade de corrente do pico anódico (curva d) quando comparado com o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (curva c). Observou-se um aumento na intensidade de corrente anódica do pico em 0,77V e um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos.

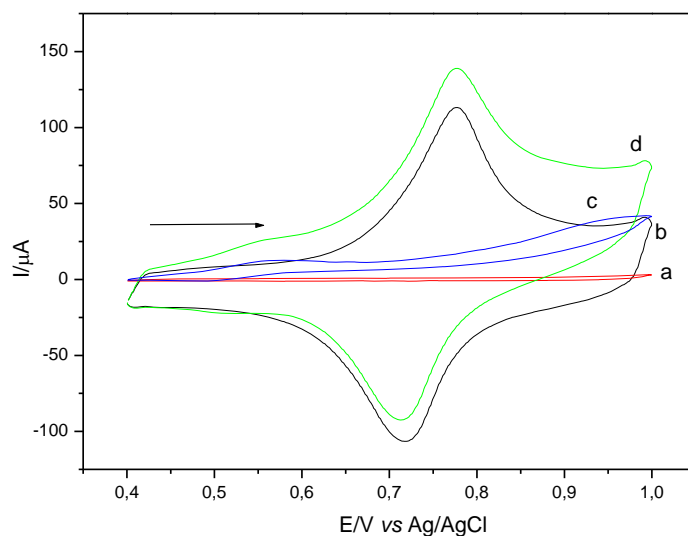


Figura 72: Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dipirona; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dipirona (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20%(m/m))

Observa-se também pela Figura 74 que esse aumento de corrente é proporcional ao aumento da concentração de dipirona e este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação eletrocatalítica da dipirona pelo CuHSA.

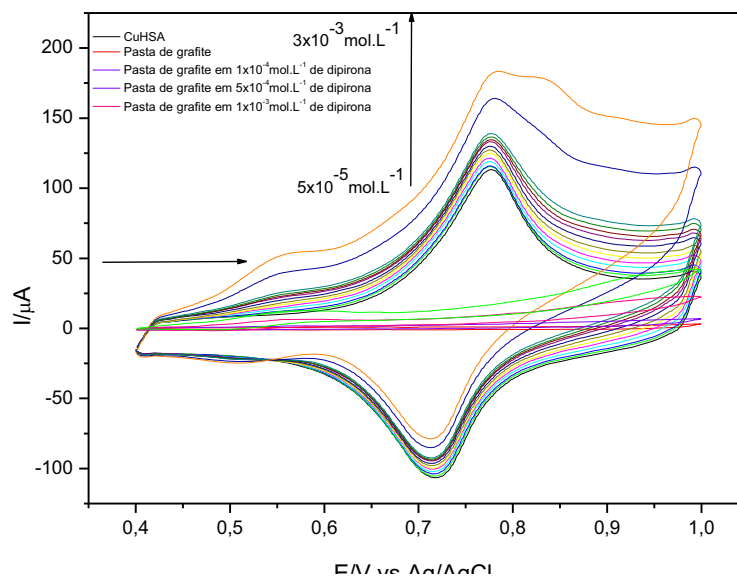


Figura 73: Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; pH 7,0; 20% (m/m)).

A Figura 75 ilustra a curva analítica da concentração de dipirona em função da corrente anódica para o pico. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $3,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e uma equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 90,80316 + 8.877,02 [\text{Dipirona}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,995$ . O método apresenta um limite de detecção de  $0,259$  mmol L<sup>-1</sup> com uma sensibilidade amperométrica  $8.877,02 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  para a Dipirona.

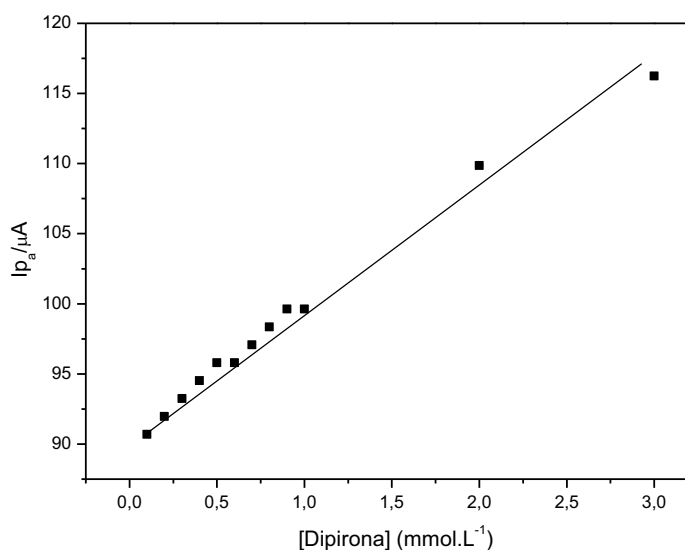


Figura 74: Curva analítica do pico anódico para determinação de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA (KCl  $1,0$  mol L<sup>-1</sup>;  $20$  mV s<sup>-1</sup>; pH  $7,0$ ;  $20\%$  (m/m)).

## 4.8 Caracterização espectroscópica e voltamétrica do complexo binuclear AgHSA

### 4.8.1 Espectro vibracional e voltamograma cíclico do complexo binuclear AgHSA

O espectro na região do infravermelho para o material modificado AgHSA, o AgSA e o ferricianeto estão ilustrados pela Figura 76. O espectro A (Figura 76) apresentou vibrações típicas do ferricianeto, onde as mais importantes são em  $\sim 2113$  e  $2026$  cm<sup>-1</sup>, vibrações estas referente as vibrações das ligações C≡N ( $\nu$  C≡N).

Os espectros B e C (Figura 76) do AgHSA e AgSA, respectivamente apresentaram vibrações típicas de seus materiais precursores como em  $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si ( $\nu$  Si-O-Si) que corresponde a estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano. As bandas em  $\sim 2900$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração da ligação C-H ( $\nu$  C-H) e a vibração S-H ( $\nu$  S-H), respectivamente. As vibrações de  $1200$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações do anel do ligante APTT (Figura 76 (C)). O espectro B (Figura 76) do AgHSA apresentou as mesmas vibrações correspondentes, e também a vibração  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $\nu$   $\text{C}\equiv\text{N}$ ) característica do hexacianoferrato formado na superfície do material modificado (SILVERSTEIN; WELBSTER, 2000).

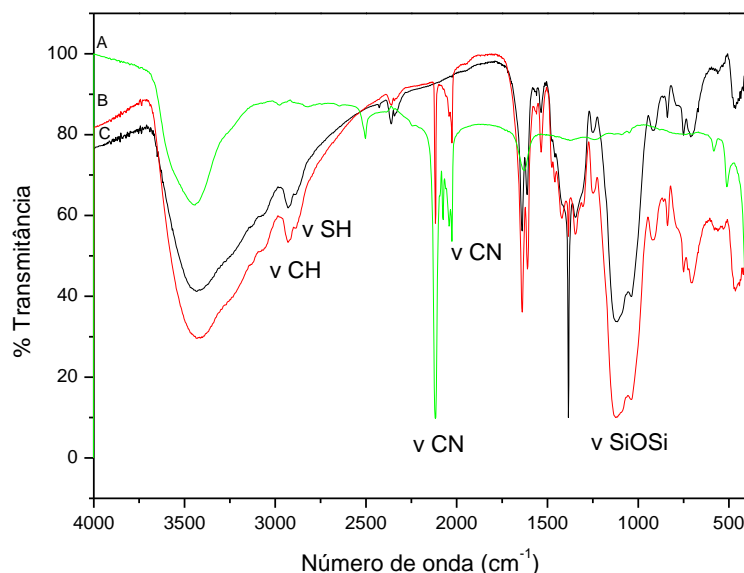


Figura 75: Espectro na região do infravermelho: A) Ferricianeto de potássio; B) AgHSA e C) AgSA.

O AgHSA foi caracterizado por voltametria cíclica como mostra a Figura 77. Pelo voltamograma do AgHSA (20% m/m), observou-se um par redox (pico I) com potencial médio  $E_m = 0,706\text{ V}$ , atribuído ao processo redox  $\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{CN})_6$  do complexo binuclear formado na superfície do material SA, resultados análogos foram reportados por Jayasri & Narayanan (2006).

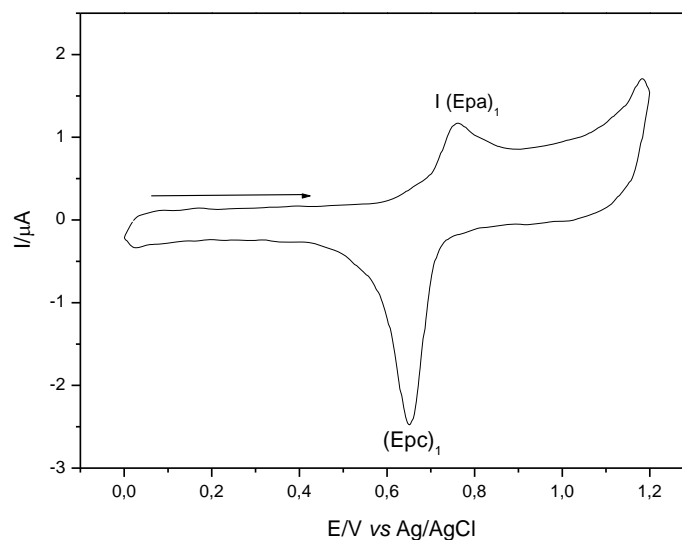


Figura 76: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com AgHSA ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\text{KNO}_3$   $1,0 \text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

#### 4.8.2 Estudo sobre o comportamento voltamétrico do AgHSA sobre a influência dos cátions e ânions de metais alcalinos

Estudos realizados em diversos eletrólitos suporte ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) para os estudos de cátions e ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e  $\text{KCl}$ ) para o estudos dos ânions, estão ilustrados nas Figuras 78 e 79. Observou-se que a natureza dos cátions afetou o potencial médio ( $E_m$ ) e as intensidades de corrente.

Observou-se ainda que os voltamogramas cíclicos do AgHSA na presença dos eletrólitos  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Figura 78), apresentaram um par redox bem definido e que houve um deslocamento nos potenciais médios ( $E_m$ ) para potenciais mais positivos, na seguinte ordem:  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ , conforme ilustra a Tabela 14, onde também estão listados os principais parâmetros eletroquímicos dos compostos e seus respectivos raios de hidratação.

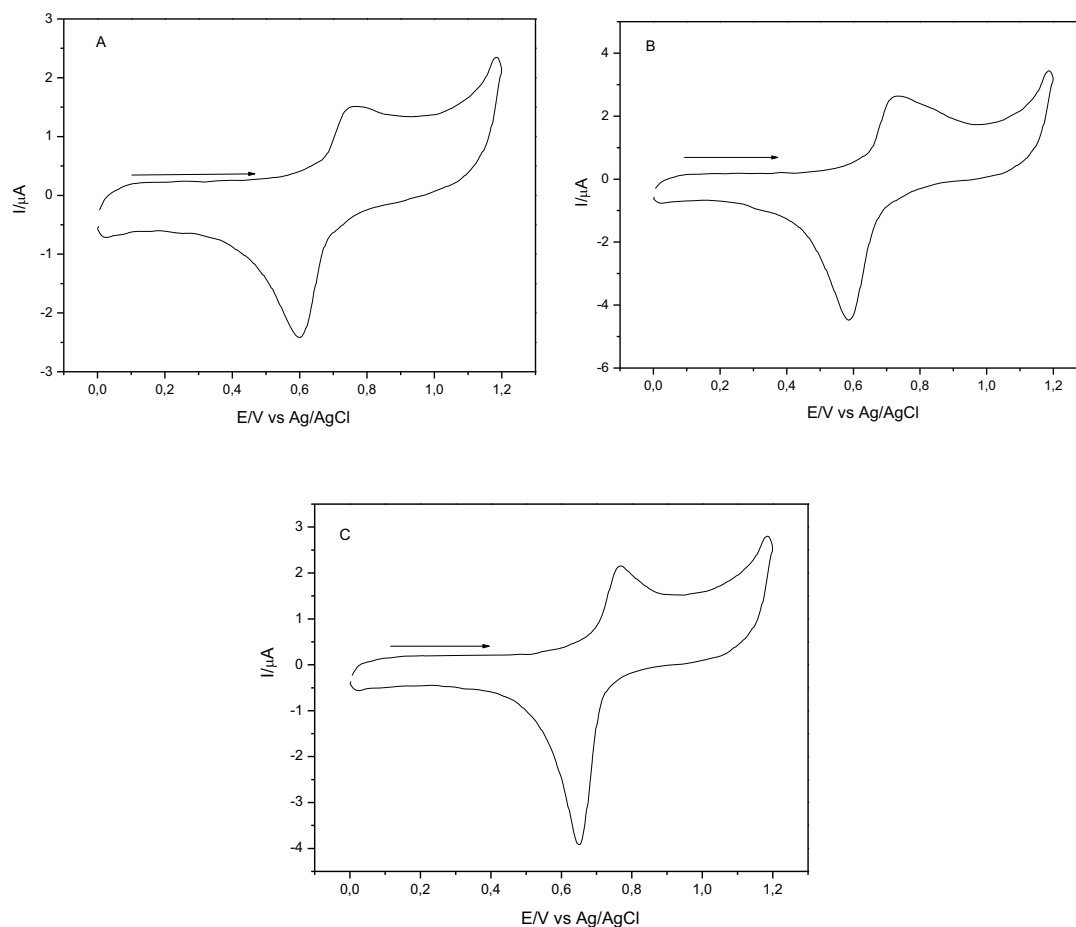


Figura 77: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com AgHSA: A)  $\text{KNO}_3$ , B)  $\text{NaNO}_3$ , C)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

Tabela 14: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da AgHSA.

<b>Cátion</b>	<b><math>[I_{pa}/I_{pc}]</math></b>	<b><math>(E_m)_1</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V) <math>[E_{pa}-E_{pc}]</math></b>	<b>Diâmetro do cátion hidratado (nm)**</b>
$\text{Na}^+$	0,617	0,659	0,144	0,360
$\text{K}^+$	0,636	0,682	0,161	0,240
$\text{NH}_4^+$	0,538	0,709	0,116	0,245

(\*\* ENGEL; GRABNER,1985).

Analogamente aos estudos apresentados pelo CuHSA e por ser um composto análogo ao azul da prússia, estes materiais exibem estrutura do tipo zeólita, apresentando cavidades que permitem a entrada e saída de alguns íons metálicos com raios de hidratação menores (MALIKI; KULESZA, 1996; NARAYANAN; SCHOLZ, 1999; SOTO; SCHOLZ, 2002). Por este motivo, os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  (menores raios de hidratação - Tabela 11) se difundem com maior facilidade entre



essas cavidades, resultando em uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo modificado. Pelos dados apresentados na Tabela 14, foi possível concluir que o eletrólito de  $\text{KNO}_3$  ( $\text{K}^+$ ) apresentou melhor performance voltamétrica em relação ao eletrólito  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\text{NH}_4^+$ ), como também é observado na Figura 78 ((A) e (C)), fato este explicado pela baixa mobilidade do cátion  $\text{NH}_4^+$  em relação ao cátion  $\text{K}^+$ . Já o  $\text{Na}^+$  por possuir diâmetro de hidratação maior que a cavidade apresentada pelo AgHSA dificultando o processo redox (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

Ainda pela Figura 78 observa-se somente a presença de um par redox, independente dos cátions responsáveis pela compensação e equilíbrio das cargas, e este processo redox está relacionado à transição  $\text{Ag}^{(I)}/\text{Fe}^{(II)} - \text{Ag}^{(I)}/\text{Fe}^{(III)}$  equivalente ao segundo par redox no sistema Azul de Prússia (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

Observa-se pela Figura 79, que a natureza dos ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  praticamente não afeta o processo redox, no entanto o voltamograma C (Figura 80) referente ao eletrólito KCl observa-se uma diminuição drástica na corrente e o total desaparecimento do processo redox do pico, tal efeito pode estar relacionado a formação de AgCl que bloqueia o processo de transferência de elétrons na superfície eletródica, resultados análogos também foram reportados por Jayasri e Narayanan (2006).

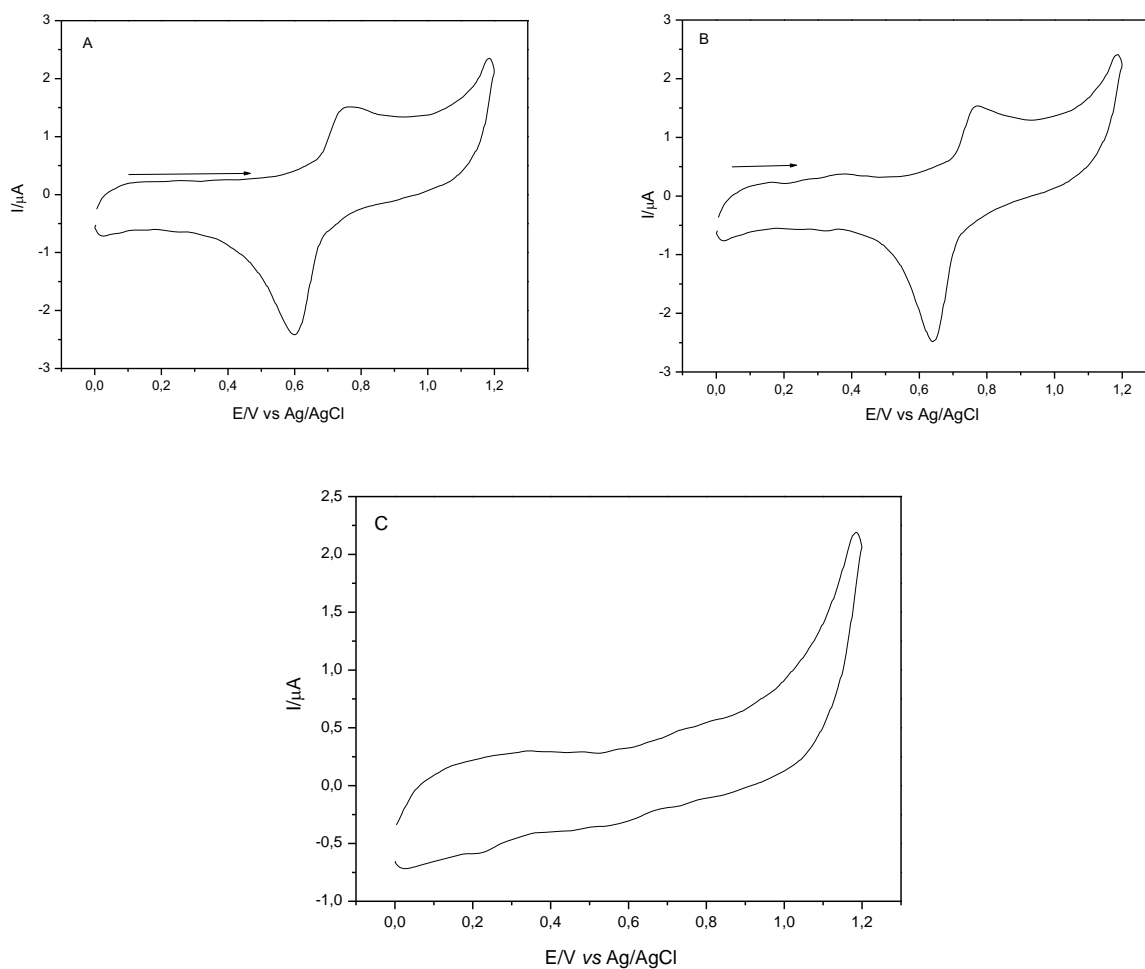


Figura 78: Influência da natureza dos ânions no eletrodo de grafite modificado com AgHSA: A)  $\text{KNO}_3$ , B)  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , C)  $\text{KCl}$  ( $20\text{mV s}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

#### 4.8.3 Influência das concentrações dos cátions para o AgHSA

Os voltamogramas cíclicos obtidos com diferentes concentrações de  $\text{KNO}_3$  (0,01 a  $1\text{ mol L}^{-1}$ ) estão ilustrados na Figura 80. Observa-se um pequeno deslocamento de potencial para valores mais negativos com o aumento da concentração do eletrólito.

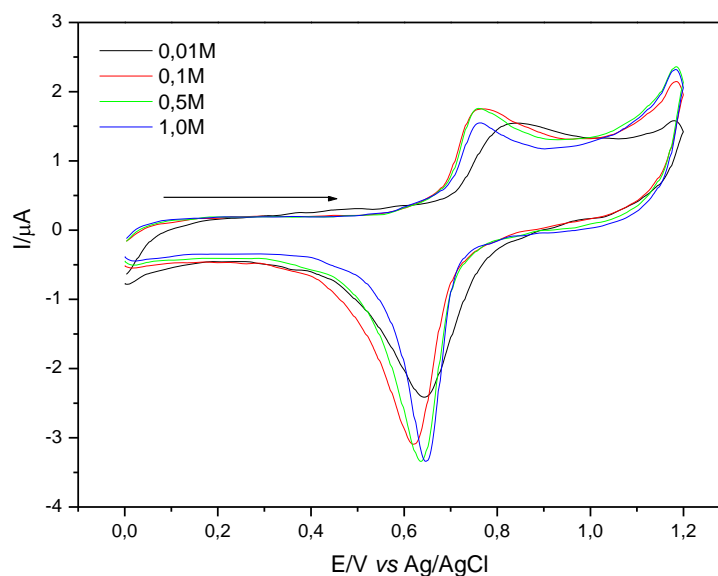


Figura 79: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o AgHSA a diferentes concentrações ( $\text{KNO}_3$ ;  $20\text{mV s}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

Observou-se na Figura 81 que os valores de de potenciais médios ( $E_m$ ) deslocaram-se linearmente ( $R=0,999$ ) para potenciais mais negativos ao variar a concentração de  $\text{KNO}_3$  de 0,01 a 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ . Através deste estudo foi possível observar que para o eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA, a inclinação da reta é de 60 mV por década de concentração de íons potássio, indicando que o comportamento exibido pelo eletrodo se aproxima a um processo quase nernstiano com transferência de um elétron (BARD; FAULKNER, 1980; JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

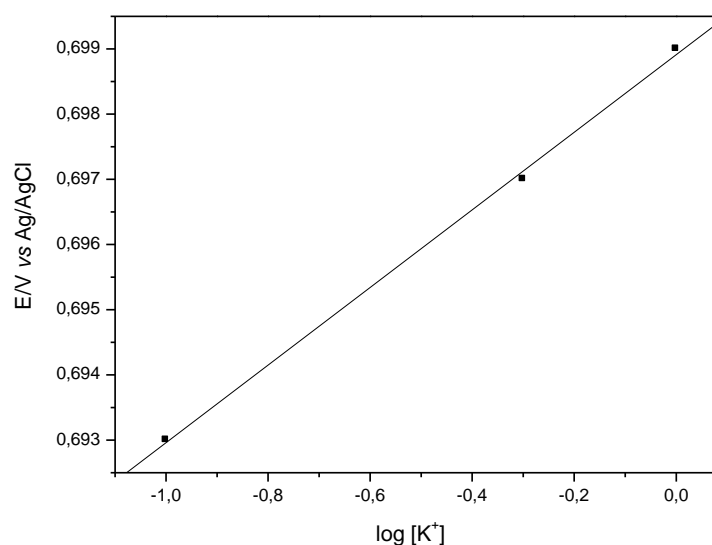


Figura 80: Potencial médio ( $E_m$ ) da pasta de grafite modificada com AgHSA em função da concentração de  $\text{KNO}_3$ .

Para os cálculos da inclinação da reta acima mencionada utilizaram-se os voltamogramas correspondentes as concentrações de 0,1 a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, pois, nesta faixa, tiveram processos redox bem mais definidos, conforme ilustra a Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos da AgHSA em diferentes concentrações do eletrólito.

<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>]</b>	<b>(E<sub>m</sub>)<sub>1</sub> (V)</b>	<b>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</b>
0,01	0,571	0,188	0,738
0,1	0,553	0,145	0,693
0,5	0,491	0,122	0,697
1,0	0,415	0,115	0,699

Pelos resultados apresentados neste estudo, determinou-se como melhor concentração do eletrólito KNO<sub>3</sub> a concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> devido a boa performance voltamétrica apresentada.

#### **4.8.4 Estudo sobre o efeito de diferentes concentrações hidrogeniônicas para o AgHSA**

A Figura 82 apresenta o voltamograma cíclico a diferentes valores de pH (2-8). Observa-se que nos pHs 8 a 3 não há mudança significativa na corrente do pico e um pequeno deslocamento do potencial médio do pico para potenciais mais positivos, o que pode-se afirmar que a concentração hidrogeniônica não afeta no processo eletroquímico. Porém, no pH 2 observou-se o surgimento de dois novos processos redox, além de um aumento de corrente nos picos, a qual pode ser atribuída a alta concentração de íons H<sup>+</sup> no sistema, podendo este participar e competir juntamente com os íons K<sup>+</sup> do eletrólito no processo redox (efeito do íon comum) (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

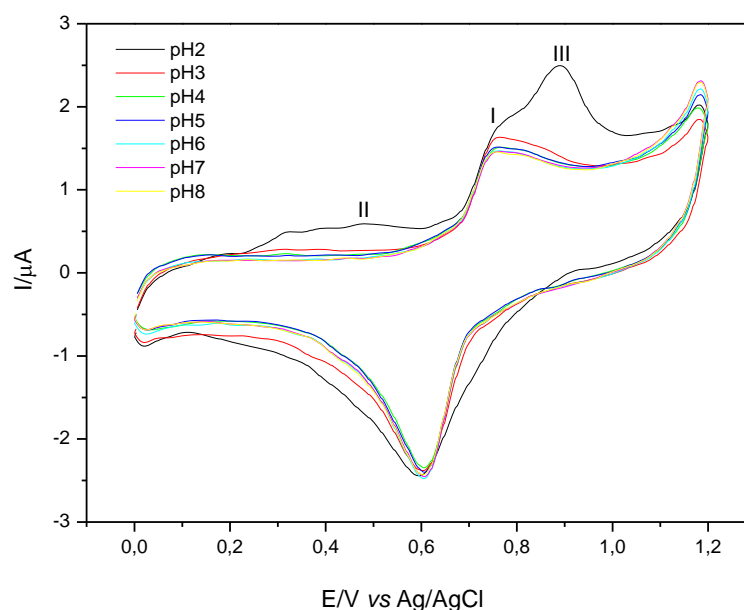


Figura 81: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com AgHSA a diferentes valores de pH; ( $20\text{mV s}^{-1}$ ;  $\text{KNO}_3$   $0,1\text{ molL}^{-1}$ ; 20% (m/m)).

A partir dos resultados obtidos escolheu-se o pH 7 para montagem do sistema analítico.

#### **4.8.5 Influência das velocidades de varredura para o AgHSA**

A Figura 83 ilustra o voltamograma cíclico do AgHSA em diferentes velocidades de varredura ( $10$  a  $100\text{ mVs}^{-1}$ ), observou-se que com o aumento da velocidade de varredura há um aumento da corrente do pico e também um pequeno deslocamento do potencial médio para valores mais positivos (JAYASRI; NARAYANAN, 2006). A Tabela 16 mostra os principais parâmetros eletroquímicos do AgHSA frente a diferentes velocidades de varredura.

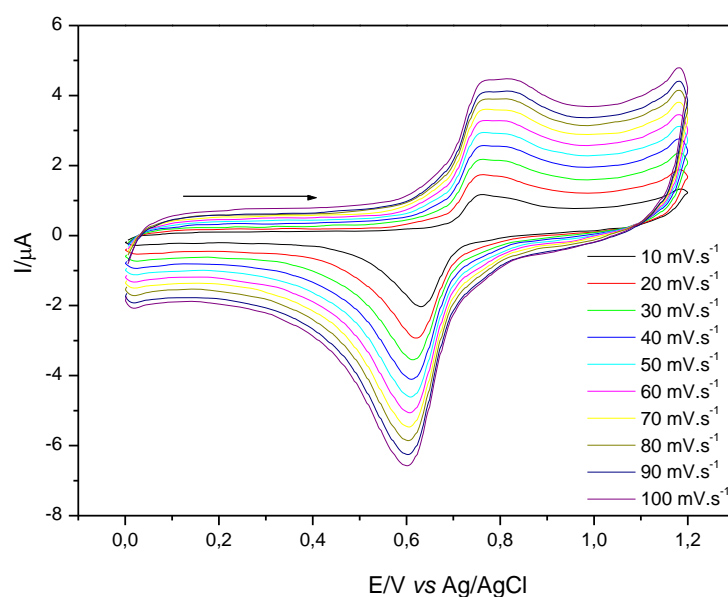


Figura 82: Voltamograma cíclico do AgHSA a diferentes velocidades de varredura. ( $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; 20% (m/m))

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos da AgHSA em diferentes velocidades de varredura.

<b>Velocidade (<math>\text{mV s}^{-1}</math>)</b>	<b><math>[I_{pa}/I_{pc}]</math></b>	<b><math>(E_m)_1</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V) [<math>E_{pa}-E_{pc}</math>]</b>
10	0,472	0,6951	0,1273
20	0,571	0,6892	0,1372
30	0,607	0,6853	0,1404
40	0,625	0,6865	0,1521
50	0,657	0,6845	0,1530
60	0,680	0,6857	0,1554
70	0,687	0,6845	0,1577
80	0,728	0,6847	0,1632
90	0,750	0,6828	0,1624
100	0,788	0,6844	0,1685

Além disso, conforme ilustrado pela Figura 84 as intensidades das correntes de pico anódico ( $R=0,999$ ) e catódico ( $R=0,989$ ) ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) tem uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando assim um processo difusional. (BARD; FAULKNER, 1980).

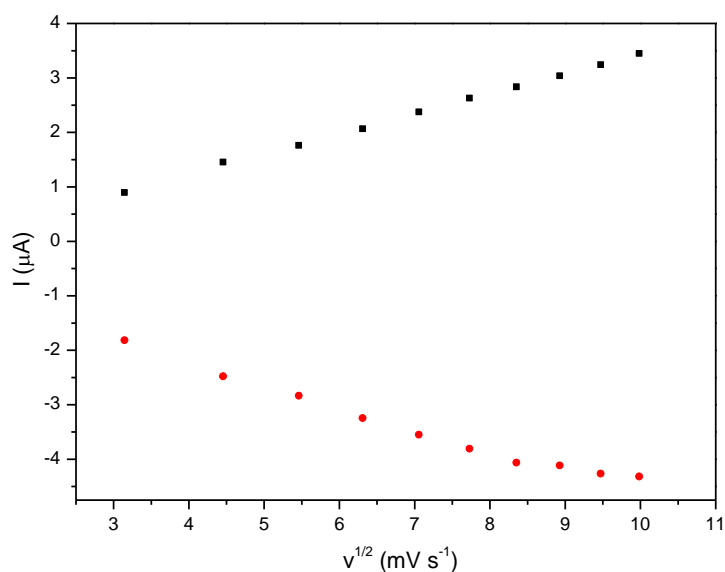


Figura 83: Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) em função da velocidade de varredura.

#### 4.8.6 Oxidação eletrocatalítica da Vitamina B6 (Piridoxina)

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com AgHSA para a eletro-oxidação da Vitamina B6 (Piridoxina) em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$  está ilustrado pela Figura 85. O eletrodo de pasta de grafite em solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de vitamina B6 (piridoxina) não apresentou par redox na faixa de potencial estudado (0 a 1,2V) (curva a e b, respectivamente). Após a adição de vitamina B6 observou-se um aumento na intensidade de corrente de pico anódico (curva d) quando comparado com o eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA (curva c). Observou-se um aumento na intensidade de corrente anódica do pico em 0,77V e um pequeno deslocamento para potenciais mais positivos.

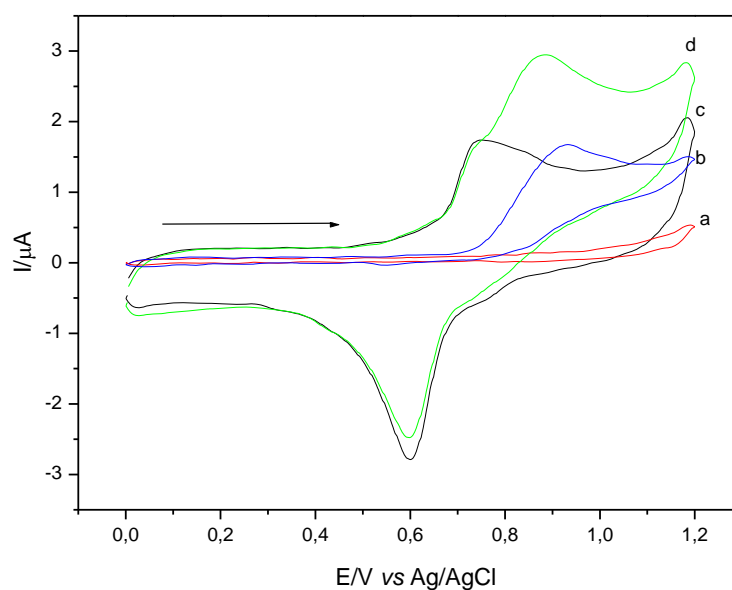


Figura 84: Voltamogramas cíclicos: a) do eletrodo de pasta de grafite; b) do eletrodo de pasta de grafite modificada com AgHSA; c) do eletrodo de pasta de grafite e  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de Vitamina B6; d) do eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA e  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de Vitamina B6 ( $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 20%(m/m))

Observa-se também pela Figura 86 que esse aumento de corrente é proporcional ao aumento da concentração de vitamina B6 e o aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação electrocatalítica de Vitamina B6 pelo AgHSA.

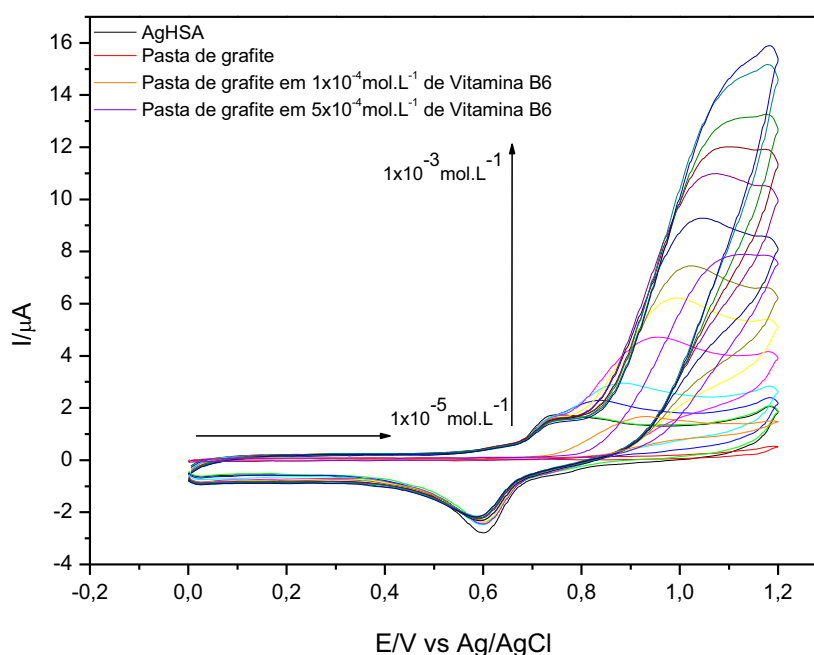
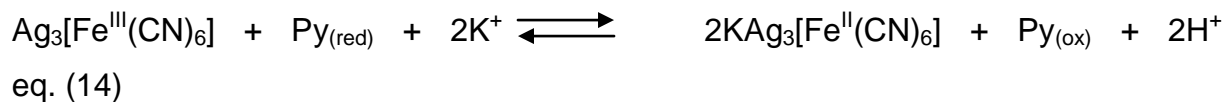


Figura 85: Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Vitamina B6 empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com AgHSA ( $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ; 20% (m/m)).



O processo electrocatalítico proposto para ocorrer na interface eletrodo – solução está representado abaixo:



A Figura 87 ilustra a curva analítica para a determinação de vitamina B6 (piridoxina). O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e uma equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 1,2268 + 13.701,2 [\text{Vitamina B6}]$  com um coeficiente de correlação de  $r = 0,996$ . O método apresenta um limite de detecção de  $9,01 \times 10^{-2}$  mmol L<sup>-1</sup> com uma sensibilidade amperométrica  $13.701,2 \mu\text{A/mol L}^{-1}$  para a Vitamina B6.

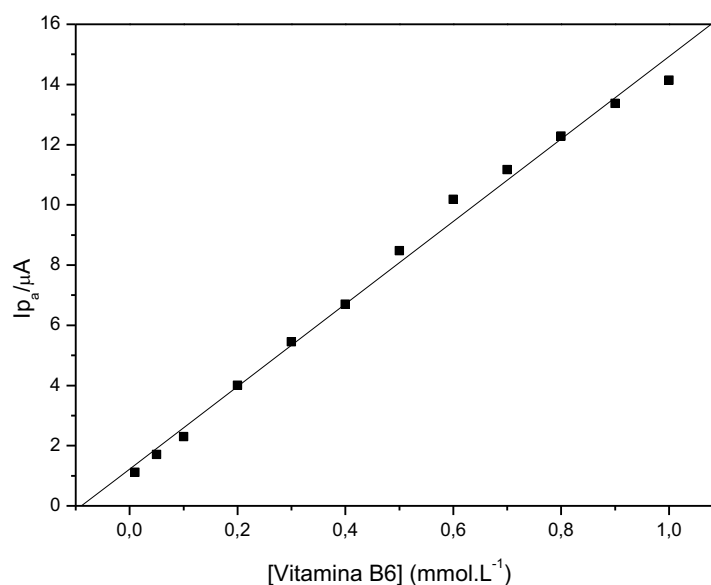


Figura 86: Curva analítica para determinação de Vitamina B6 empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com AgHSA ( $\text{KNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup>; 20 mV s<sup>-1</sup>; 20%(m/m)).

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , FTIR, DRX e EDX apresentados, conclui-se que a síntese do octa(3-cloropropil)silsesquioxano (S) foi realizada com sucesso e o material precursor obtido está em concordância com resultados obtidos e reportados na literatura.

A funcionalização do S com os ligantes Purpald<sup>®</sup> e APTT também foi realizada com sucesso, conforme demonstraram os estudos de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , FTIR juntamente com o DRX e EDX para a formação dos novos materiais SP e SA. Estudos adicionais de termoanálise indicaram que os materiais SP e SA são termicamente estáveis até temperaturas próximas a 250°C, comportamento comum de compostos análogos.

O compósito SA apresentou propriedades de sorção de alguns íons metálicos, tais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em diferentes meios estudados (aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%). Com base nestes estudos, concluiu-se que a adsorção foi maior e mais acentuada para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  do que para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em todos os meios estudados conforme segue:  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$ . De acordo com estes resultados, conclui-se que o SA pode ser utilizado na remoção desses contaminantes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) em amostras reais como águas residuárias, álcool combustível e aguardentes.

Pela linearização das isotermas de adsorção, foi possível calcular a intensidade de sorção dos complexos formados ( $k$ ) e os valores elevados obtidos para esta constante, na ordem de magnitude de  $10^2 \text{ L mol}^{-1}$ , sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis, conforme modelo de adsorção proposto e descrito na literatura.

O SA, além de se comportar como um excelente adsorvente de íons metálicos foi utilizado na preparação de compostos binucleares com compostos eletroativos, onde foram preparados eletrodos quimicamente modificados e aplicados na determinação eletrocatalítica de diversos fármacos. O CuHSA foi aplicado na eletrocatalise da N-acetilcisteína, L-cisteína, Nitrito, Dipirona enquanto o AgHSA foi utilizado na determinação eletrocatalítica da Vitamina B6 (Piridoxina).

O eletrodo modificado com CuHSA foi sensível às concentrações de N-acetilcisteína com um limite de detecção de  $1,036 \text{ mmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $726,75 \text{ } \mu\text{A/mol L}^{-1}$  ( $r = 0,999$ ). Na eletrooxidação da L-cisteína apresentou um limite de detecção de  $1,036 \text{ mmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $2.068,7 \text{ } \mu\text{A/mol L}^{-1}$  ( $r = 0,999$ ). Para a determinação de nitrito de sódio o sistema CuHSA apresentou um limite de detecção de  $0,357 \text{ mmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $30.004,7 \text{ } \mu\text{A/mol L}^{-1}$  ( $r = 0,997$ ). Já para dipirona apresentou um limite de detecção de  $0,259 \text{ mmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $8.877,02 \text{ } \mu\text{A/mol L}^{-1}$  ( $r = 0,995$ ).

O eletrodo de pasta de grafite modificado com o AgHSA foi utilizado na determinação eletrocatalítica da vitamina B6 (Piridoxina), apresentando um limite de detecção de  $9,01 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $13.701,2 \text{ } \mu\text{A/mol L}^{-1}$  ( $r = 0,996$ ).

Os eletrodos modificados com SA foram estáveis química e eletroquimicamente nos sistemas eletroanalíticos testados. Apresentaram boa sensibilidade e resposta eletroquímica nos estudos com fármacos.

De uma maneira geral, os materiais preparados são potenciais candidatos não só a poderosos adsorventes para a remoção e separação de íons metálicos em diferentes meios, como também a sensores eletroquímicos na quantificação de compostos em formulações farmacêuticas e alimentícia entre outros.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os materiais SA e SP mostraram-se promissores, não só em processos de sorção e separação de metais como também nas determinações eletrocatalíticas de importantes moléculas. Esta versatilidade apresentada favorece a continuidade de trabalho no intuito de se testar outros tipos de metais não tão comuns, como por exemplo, íons de cério (Ce) e urânio ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) no intuito de se estabelecer um possível sistema para separação e determinação destes elementos em águas contaminadas em nível de traços.

Outra possibilidade, no campo eletroanalítico é preparar complexos polinucleares e biosensores visando possíveis estudos eletrocatalíticos para determinação de neurotransmissores, agrotóxicos e outras moléculas biologicamente importantes empregando para isso técnicas mais sensíveis, como pulso diferencial, onda quadrada que permitam quantificar traços de substâncias, além de fornecer com maior precisão informações sobre processos eletródicos.

## 7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### 7.1 Trabalhos aprovados e apresentados em Congressos

- ✓ SOARES, L. A. ; GABRIEL JUNIOR, S. ; BARUD, H. S. ; BICALHO, U. O. ; CARMO, D. R. do . **Preparação e caracterização de um silsesquioxano modificado com Purpald<sup>®</sup>**. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - A química construindo um futuro melhor. São Paulo : SBS -SPECIAL BOOK SERVICES, Águas de Lindoia, 2010. v. Único. p. 1-160.
  
- ✓ GABRIEL JUNIOR, S. ; SOARES, L. A. ; CARMO, D. R. do . **Estudo voltamétrico de um silsesquioxano suportado na superfície da sílica gel modificada com hexacianoferrato de níquel**. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - A química construindo um futuro melhor. São Paulo : SBS - SPECIAL BOOK SERVICES, Águas de Lindoia, 2010. v. Único. p. 1-160.
  
- ✓ SOARES, L. A. ; SÁ, A.C. de ; CARMO, D. R. do . **Comportamento voltamétrico de uma sílica modificada com nitroprussiato de cobalto**. In: SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2009, Araraquara.
  
- ✓ SOARES, L. A. ; BICALHO, U. O.; BARUD, H. S.; CARMO, D. R. do. Síntese, caracterização e propriedades adsorptivas de um silsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT). CBQ - 50<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, 2010, Cuiabá / MT.

## REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Frankfurt, v.53, n.22, p.6643-6650, 2008.

ABBENHUIS, H. C. L. Advances in homogenous and heterogenous catalysis with metal – containing silsesquioxanes. **Chemistry – A European Journal**, Weinheim, v.6, n.1, p.25-32, 2000.

ALCÂNTARA, E. F. C. **Superfície de sílica gel suportada com acetilhidrazina – Propriedades, caracterização e quimissorção dos íons metálicos Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em etanol e acetona**. 1987. 197f. Dissertação (Mestrado)– Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1987.

ALFAYA, R. V. et al. Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride – coated silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdã, v.269, n.1, p.32-36, 2004.

ARDAKANI, M.M. et al. Electrocatalytic oxidation of cysteine by quinizarine at glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: chemical**, Munich, v.123, n.2, p.763-768, 2007.

BAIONI, A. P. et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: A versatile tool for biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v.622, n.622, p.219-224, 2008.

BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemistry Review**, Washington, v.95, n.1, p.1409-1430, 1995.

BARD, A. L.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and Applications**. 2.ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 1980. p. 226-300.

BRITTO, P. F. **Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopiridina e com 2-mercaptopirimidina**. 2005. 101f. Dissertação (Mestrado)– Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2005.

CARMO, D. R. et al. A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa (3-aminopropyl) octasilsesquioxane with azide ligands: Preparation, characterization and a voltammetric application. **Research Bulletin**, New York, v.45, n.9, p.1263-1270, 2010.

CARMO, D. R. et al. Preparation, characterization and application of a nanostructure composite: Octakis (cyanopropyldimethylsiloxyl) octa silsesquioxane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3683-3689, 2007.

CARMO, D. R. et al. Thermolysis of octa (hydridodimethylsiloxyl) octasilsesquioxane in pyridine media and subsequent toluidine blue: O adsorption. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 235, n. 4, p. 449-459, 2004.

CARMO, D. R.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Synthesis and preliminary characterization of Octakis (chloropropyldimethylsiloxyl) octasilsesquioxane. **Materials Research**, Atlanta, v.7, n.3, p.499 – 504, 2004.

CARMO, D. R. et al. Adsorption and electropolymerization of toluidine blue on the nanostructured octakis (hydridodimethylsiloxyl) octasilsesquioxane surface. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 43, n. 8, p. 3286-3296, 2008.

CARMO, D. R. et al. Preparation, characterization and application of a nanostructured composite: Octakis (cyanopropyldimethylsiloxyl) octasilsesquioxane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3683-3689, 2007.

CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  em pasta de carbono. **Eclética Química**, São Paulo, v.27, n.1, p.197- 210, 2002.

CASELLA, I. G.; SALVI, A. M. Voltammetric behavior and ion chromatographic detection of nitrite at a dispersed platinum glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, New York, v.9, n.8, p.596-601, 1997.

CHANGYOU, Y.; CHUNYE, H. Synthesis and characterization of cage-like octa ( $\gamma$ -chloropropyl) silsesquioxane. **Copyright**, Beijing, v.2, n.5, p.26, maio 2000. Disponível em: <<http://www.chemistrymag.org//cji/200/025026pc.htm>>. Acesso: 14 set. 2009.

CHEN, X. et al. Amperometric determination of nitrite based on reaction with 3-mercaptopropanoic acid. **Analytic Chimica Acta**, Orlando, v.1/2, n..., p.189-197, 1999.

CHOJNOWSKI, J. et al. Polysilsesquioxanes and oligosilsesquioxanes substituted by alkylammonium Salts as antibacterial Biocides. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, New York, v.16, n.3, p.219–230, 2006.

CHU, H. et al. Adsorption of purpald SAMs on silver and gold electrodes: a Raman mapping study. **Journal of Raman Spectroscopy**, Malden, v.38, n. 3, p.295–300, 2006.

CLOUGH, S.R., Cysteine, N-Acetyl-L. **Encyclopedia of Toxicology**, 2.ed; Westford, p.716-718, 2005.

CORDES, D. B.; LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes – Review. **Chemistry Review**, London, v.110, n.4, p.2081-2173, 2010.

COSTA, J. R. **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

COSTA, R. M. **Estudo de materiais nanoestruturados baseados em silsesquioxanos organomodificados: síntese, caracterização, formação de complexos e sorção de íons metálicos**. 2009. 163f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009.

COURNOYER, J. J. et al. Color test for the detection of resin – bound aldehyde in solid – phase combinatorial synthesis. **Journal of combinatorial Chemistry**, New York, v.4, n.2, p.120–124, 2002.

DEVAUX, E.; ROCHERY, M.; BOURBIGOT, S. Polyurethane/clay and polyurethane / POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics. **Fire Materials**, Malden, v.26, n.4-5, p.149-154, 2002.

DIAS FILHO, N. L. Adsorption and structure of copper (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2 – amino thiazole. **Polyhedron**, Amsterdam, v.18, n. 17, p.2241 – 2247, 1999.



DIAS FILHO, N. L. Adsorption of copper (II) and cobalt (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3-amino-1,2,4-triazol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.144, n.1, p.219 – 227, 1998.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F. Adsorption of transition – metal ions in ethanol solution of transition – metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects**, Munich, v.317, n. 1-3, p.625–635, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D. S. Nanoparticles of octakis[3-(3-amino-1,2,4- triazole)propyl]octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and Fe(II) in aqueous solution. **Journal of colloid and Interface Science**, Atlanta, v.316, n.2, p.250–259, 2007.

DIAS FILHO, N. L.; MARANGONI, F.; COSTA, R. M. Preparation, characterization and  $\text{CuX}_2$  and  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base. **Journal of colloid and interface science**, Atlanta, v.313, n.1, p.34-40, 2007.

DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; MARCIENIEC, B. Functionalization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) via nucleophilic substitution – Paper. **Synthesis**, New York, v.1, n.12, p.2019-2024, 2009.

ELLIS, G. et al. Nitrite and nitrate analyses – a clinical biochemistry perspective. **Clinical Biochemistry**, Toronto, v.31, n.4, p195-220, Canadá, 1998.

ENGEL, D; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate – modified glassy carbon: A novel type of potassium-selective electrode. **Berichte / Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie**, Weinheim, v.89, n. 9, p.982-986, 1985.

FEHER, F J.; NEWMAN, D. A.; WALZER, J. F. Silsesquioxanes as models for silica surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, Califórnia, v.111, n.5, p.1741-1748, 1989.

FEHER, F J. A BUDZICHOWSKI, T. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry. **Polyhedron**, Grã Bretanha, v.14, n.22, p.3239-3253, 1995.

FEHER, F.J. et al. Synthesis of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ( $R_8Si_8O_{12}$ ). **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, Orlando, v. 2, [s.n], p.1491–1497, 1999.

FEHER, F. J.; WELLER, K. J.; SCHWAB, J. J. Reactions of hydrosilsesquioxanes and chlorosilsesquioxanes with phosphoranes. **Organometallics**, Texas, v.14, n. 4, p.2009 – 2017, 1995.

FINA, A. et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) thermal degradation. **Thermochimica Acta**, Milan, v.440, n. 1, p.36–42, 2006.

FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, R. V. S. Adsorption of  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  and  $ZnCl_2$  on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on  $Al_2O_3$  coated silica gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 178, n. 1/3, p. 135-141, 2001.

GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

GAO, Z. N.; ZHANG, J.; LIU, W. Y. Electrocatalytic oxidation of N-acetyl-L-cysteine by acetylferrocene at glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Moscow v.580, n. 1, p.9-16, 2005.

GNANASEKARAN, D.; MADHAVAN, K.; REDDY, B. S. R. Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). POSS nanocomposites and their applications: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, New Delhi v.68, [s.n] p.437– 464, 2009.

GOSSER JUNIOR, D. K. **Cyclic voltammetry**: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: [s.n.], 1993. p.153.

GUIDELLI, R.; PERDEGOLA, F.; ROSPI, G. Voltammetric behaviour of nitrite ion on platinum in neutral and weakly acidic media. **Analytical Chemistry**, Washington, v.44, n.4, p.745-755, 1972.

HARRISON, P. G. Review – silicates cages: precursors to new materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Madrid v.542, n.3, p.141 –183, 1997.

HAXTON, K. J.; MORRIS, R. E. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Dendrimers. In: Matinsons, J.; Marciniak, B. **Hydrosilylation**: a comprehensive review on recent advances. Póznán: Poland, 2009. p. 215-220.

HOPPS, H. B. Purpald<sup>®</sup>: a reagent. That turns aldehydes purple. **Aldrichimica Acta**, Estados Unidos, v.33, n.1, p.28–30, 2000.

HOU, W.; WANG, E. Liquid chromatography with electrocatalytic detection of cysteine, N-acetylcysteine, and glutathione by a prussian blue film-modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Moscow v.316, n.1-2, p.155-163, 1991.

JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite-was composite with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 119, n.1, p.135–142, 2006.

KANNAN, R. Y. et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: The Next Generation Material for Biomedical Applications. **Accounts of Chemical Research**, New York, v.38, n.11, p.879-884, 2005.

KELLER, J. U.; STAUDT, R. Basic concepts. In: Keller, J. U.; Staudt. **Gas adsorption equilibria experimental methods and adsorption isotherms**. New York: United States of America, 2005. p.17-18.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Chatswood, v.60, n.9, p.702-706, 1983.

KUSMIEREK, K.; BALD, E. Determination of n-acetylcysteine and thioglycolic acid in human urine. **Chromatographia**, Oxford v.67, n. 1, p.23-29, 2008.

LI, G. et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, New York, v.11, n.3, p.123-152, 2001.

LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Chapter 1: fully condensed polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS): from synthesis to application. **Advances in Organometallic Chemistry**, New York, v.57,[s.n] p.1-116, 2008.

LIN, T. H.; CHEN, W. Z. Photo – alignment effect in liquid-crystal films containing nanoparticles and azo-dye. **Key Engineering Materials**, Lugar Devon v.428-429, [s.n], p.276-279, 2010.

LINCHTENHAN, J. D. et al. **Process for the formation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes**. US2005/0239985, 24p., 2005.

LINCHTENHAN, J D et al. **Process for the functionalization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes**. US2003/0055193A1, 12 p., 2003.

LINCHTENHAN, J D et al. **Surface modification with polyhedral oligomeric silsesquioxanes silanols**. US 7, 638, 195 B2, 11p., 2009.

LOCEY, B.J. et al. Nitrites. In: **ENCYCLOPEDIA of toxicology**. 2.ed. Westford, 2005. v.2, p.232 -235.

LU, T. L.; LIANG, G. Z.; KOU, K. G. Review: Synthesis and characterization of cage octa (cyclohexylsilsesquioxane). **Journal of cage materials science**, Norwell, v.40, n. 18, p. 4721-4726, 2005.

MAGOSSO, H. A. **Preparação e propriedades de novos polímeros ânion-trocadores cloreto de n-propil (metilpiridínio) silsesquioxano**. 99f. Dissertação (Doutorado) – Instituto de química, Universidade de Campinas- UNICAMP, Campinas, 2008.

MAJIDI, M. R. et al. Electrochemical Characteristics of a Copper Hexacyanoferrate (CuHCNF) Modified Composite Carbon Electrode and Its Application toward Sulfite Oxidation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Beijing v.57, n.3A, p.391-398, 2010.

MAKOWSKI, O. et al. Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v.532, n.1-2, p.157-164, 2002.

MALEKI, N. et.al. Efficient electrocatalysis of L-cysteine oxidation at carbon ionic liquid electrode. **Analytical Biochemistry**, Milan, v.369, n. 2, p.149-153, 2007.

MALIKI, M. A.; KULESZA, P. J. Preparation and characterization of ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. **Electroanalysis**, New York v.6, n.2, p.113-116, 1996.

MARANGONI, F. **Síntese de um novo oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com 3-amino-1,2,4-triazolpropil e sua aplicação para sorção de íons metálicos em solução**. 2004. 126f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2004.

MARCINIEC, B.; DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; KUBICKI, M. New, effective method of Synthesis and Structural characterization of octakis (3-chloropropyl) octasilsesquioxane. **Organometallics**, Washington v.27, n. 4, p.793 - 794, 2008.

MARCOLINO JUNIOR, L. H. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. 2007. 166 f. Tese (doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

MARCOLINO-JÚNIOR, L. H. et.al. Flow injection amperometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using a carbon paste electrode. **II Farmaco**, Cambridge, v.58, n.10, p.999-1004, 2003.

MATTOS, I. L.; GARTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: Uma ferramenta em Química Analítica. **Química Nova**, São Paulo v.24, n.2, p. 200-205, 2001.

MILLET, A. et.al. Novel mutations in pyridoxine – dependent epilepsy – Case study. **European Journal of Pediatric Neurologic**, [s.n.], p.1-4, 2010.

MORÁN, M.; CASADO, C.M.; CUADRADO, I. Ferroceny substituted octakis (dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: A new class of supramolecular organometallic compounds. Synthesis, characterization, and electrochemistry. **Organometallics**, Washington, v.12, [s.n], p.4327-4333, 1993.

MUÑOZ, R. A. A.; MATOS, R. C.; ANGNES, L. Amperometric determination of Dipyrone in Pharmaceutical formulations with a Flow cell containing Gold electrodes from recordable compact discs. **Journal of Pharmaceutical sciences**, Irvine, v.90, n.12, p.1972-1977, 2001.

MURGOLA, E. J. Cysteine. **Encyclopedia of Genetics**, California, v. 1, [s.n], p. 507, 2001.

NARAYANAN, S. S.; SCHOLZ, F. A Comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hidrazine. **Electroanalysis**, New York, v.11, n.7, p.465-469, 1999.

PAIM, L. **Preparação e caracterização a aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual paulista, Ilha Solteira, 2007.

PAN, G. Polyhedral Oligomeric silsesquioxane (POSS). In: Mark, J.E. **Physical properties of polymers: handbook**. 2.ed. Nova Iorque: Springer, 2007. p.577-584.

PASSOS, C. G. **Síntese, caracterização e propriedades adsorventes de sílica organofuncionalizada com o grupo 10-amino-4-azadecil**. 2007. 82f. Dissertação (Mestrado)- Programa de pós graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

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.

PESCARMONA, P. P.; MASCHMEYER, T. Oligomeric silsesquioxanes: synthesis, characterization and selected applications. **Australian Journal Chemistry**, Austrália, v.54, n. 29, p. 583-596, 2001.

PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) – polymers. **Current Opinion in Solid State – Materials Science**, New York, v.8, n. 1, p. 21-29, 2004.

PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J.; JANOWSKI, B.; PIELICHOWSKI, J. Polyhedral Oligomeric silsesquioxanes (POSS) – containing nanohybrid polymers. **Advances in Polymer Science**, New York, v.201, [s.n], p.225-296, 2006.

PIPI, A. R. F. **Propriedades analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificado**. 113f. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

PRADO, A. G. S.; MIRANDA, B. S.; ZARA, L. F. Adsorption and thermochemical data of divalent cations onto silica gel surface modified with humic acid at solid/liquid interface. **Journal of Hazardous Materials B120**, Cambridge, v. 120, n. 1-3, p.243 – 347, 2005.

QU, W.; WU, K.; HU, S. Voltammetric determination of pyridoxine (vitam B6) by use a chemically modified glassy carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Toronto, v.36, n. 3, p.631-635, 2004.

QUESENBERRY, M. S.; LEE, Y. C. A rapid formaldehyde Assay using purpald reagent: Application under periodation conditions. **Analytical Biochemistry**, Washington, v.234, n.48, p.50 – 55, 1996.

RALPH, T. R. et.al. The electrochemistry of l-cystine and l-cysteine: Part 1: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v.375, n.1-2, p.1-15, 1994.

RAOOF, J. B.; OJANI, R.; BEITOLLAHI, H. L-cysteine voltammetry at a carbon paste electrode bulj-modified with ferrocenedicarboxylic Acid. **Electroanalysis**, New York, v.19, n. 17, p.1822–1830, 2007.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p.771-780, 2004.

RO, H. W. et al. Structure – property relation – ships for methylsilsesquioxanes. **Chemistry of Materials**, Houston, v.22, n. 4, p.1330–1339, 2010.

ROPARTZ, L.; MORRIS, R. E.; FOSTER, D. F.; COLE-HAMILTON, D. J. Phosphine – containg carbosilane dendrimers based on polyhedral silsesquioxane cores as ligands for hydroformylation reaction of oct-1-ene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Irvine, v.182-183, [s.n], p.99-105, 2002.

ROSA, A. H. et.al. New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with p-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Melville, v.386, n. 7-8, p.2153-2160, 2006.

RUTHVEN, D. M. Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. In: Ruthven, D. M.. **Principles of adsorption & Adsorption processes**. Canadá: Toronto, 1984. , p.29-30.

SALLES, J. A. A. et.al. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polyhedron**, Amsterdam, v.23, n. 5, p.719-725, 2004.

SPĂȚARU, N. et.al. Voltammetric determination of l-cysteine at conductive diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v.73, n.3, p. 514-519, 2001.

SCOTT, D W. Thermal rearrangement of branched - chain methylpolysiloxanes. **Journal of the American Chemical Society**, Califórnia, v.68, n.3, p.356-358, 1946.

SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2000, p.76-101.

SKARIA, S.; SCHRICKER, S.R. Synthesis and characterization of Inorganic – Organic Hybrid Materials derived from polysilsesquioxanes (POSS). **Journal of Macromolecular Science, part A**, v.47, n.5, p.381-391, 2010.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOTO, M. B.; SCHOLZ, F. Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry. Part II: Application of a thermistor electrode for in situ calorimetric studies of the electrochemistry of solid metal hexacyanoferrates. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v.528, n. 1-2, p.27-32, 2002.

SOUSA, K. S. **Sínteses, caracterização e termoquímica de materiais híbridos inorgânicos – orgânicos de Silica Gel e Ácido Tioglicólico**. 2005. 66f. Dissertação (Mestrado)- Programa de pós graduação em química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005.

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.

SU, C.H.; CHIU, Y. P.; TENG, C. C.; CHIANG, C. L. Preparation, characterization and thermal properties of organic-inorganic composites involving epoxy and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Journal Polymer Research**, New York, v.17, n. 5, p.673-681, 2010.



SUAREZ, W. T.; MARCOLINO JUNIOR.; L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of N-acetylcysteine using a carbon paste electrode modified with copper (II) hexacyanoferrate (III). **Microchemical Journal**, Philadelphia, v.82, n. 2, p.163-167, 2006.

TAKALA, M. et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of nanostructured epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, New York, v.15, n.5, p.1224 – 1235, 2008.

TEIXEIRA, M. F. S.; DADAMOS, T. R. L. An electrochemical sensor for dipyrone determination based nickel – salen film modified electrode. **Procedia Chemistry**, San Francisco, v.1, n. 1, p.297-300, 2009.

TEIXEIRA, M. F. S. et.al. Determination of analgesics (dipyrone and acetaminophen) in Pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper (II) Hexacyanoferrate (III) modified carbon paste electrode. **Current Analytical Chemistry**, Washington, v.5, n. 4, p.303-310, 2009.

TEIXEIRA, M. F. S. et.al. Voltammetric determination of pyridine (vitam B6) at a carbon paste electrode modified with vanadyl (IV) – Salen complex. **Analytica Chimica Acta**, San Diego, v.508, n. 1, p.79-85, 2004.

TERESHCHENKO, T. A. Synthesis and application of polyhedral oligosilsesquioxanes and spherosilicates – reviews. **Review Polymer Science**, Rússia, v.50, n.9-10, p.249–262, 2008.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. Fundamentals of adsorption equilibria: forces and energetics of adsorption. In: Thomas, W. J.; Crittenden, B. D. **Adsorption Technology & Design**. Jordan hill, Oxford, 1998. p.31-32.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. 111f. 2007. Dissertação (Doutorado)– Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos- LTC, 2005. p. 256.

VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V. L. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. **Topics In Current Chemistry**, Moscow, v.102, n.2, p.199-236, 1982.

WANN, D. A. et al. Accurate gas-phase experimental structures of octasilsesquioxanes ( $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{X}_8$ ; X = H, Me). **Organometallics**, Washington, v.27, n. 16, p.4183–4187, 2008.

ZHANG, Z.; LIANG, G.; LU, T. Synthesis and characterization of cage octa (aminopropylsilsesquioxane). **Journal of Applied Polymer Science**, Moscow, v.103, n. 4, p.2608-2614, 2007.

ZHAO, Y.; SCHIRALDI, D .A. Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites. **Polymer**, Sydney, v.46, n. 25, p.11640–1647, 2005.

ZHOU, M. et.al. Electrochemical behavior of L-cysteine and Its detection at ordered mesoporous carbon-modified glassy carbon electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v.79, n.14, p.5328–5335, 2007.