



**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**

**POTENCIALIDADE ANALÍTICA DE UM  
SILSESQUIOXANO E UMA SÍLICA  
ORGANOFUNCIONALIZADOS COM IMIDAZOL**

**TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA**

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

Ilha Solteira - SP

Agosto/2012



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

**“Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica  
organofuncionalizados com imidazol”**

***TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA***

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

Orientador

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

Área de conhecimento: Química dos Materiais

Ilha Solteira - SP

Agosto/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

S587p Silveira, Tayla Fernanda Serantoni da .  
Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica  
organofuncionalizados com imidazol / Tayla Fernanda Serantoni da Silveira. --  
Ilha Solteira: [s.n.], 2012  
111 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais,  
2012

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo  
Inclui bibliografia

1. Sílica gel. 2. Silsesquioxano. 3. Adsorção. 4. Voltametria cíclica.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

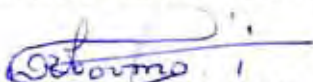
3

**TÍTULO:** POTENCIALIDADE ANALÍTICA DE UM SILSESQUIOXANO E UMA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADOS COM IMIDAZOL

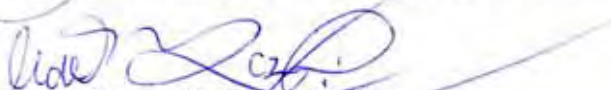
**AUTORA:** TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA

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

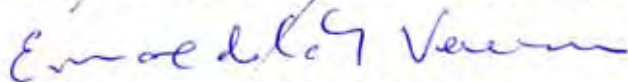
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:



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



Profa. Dra. URQUISA DE OLIVEIRA BICALHO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. EVERALDO CARLOS VENANCIO  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS) / Universidade Federal do ABC

Data da realização: 03 de agosto de 2012.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Inês e Carlos, pelo incentivo, por todo amor, carinho e atenção dedicados durante a minha vida, e principalmente pelo que representam para mim.

Às minhas irmãs Tanielle, Tayane e Tayná pelo apoio, pelo amor, carinho e amizade, e acima de tudo pelos momentos inesquecíveis.

Ao meu namorado Victor pela compreensão, paciência, incentivo e pelo amor e carinho imensos dedicados a mim.

Amo todos vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por sua presença em todos os momentos me abençoando e dando-me força e paciência ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela oportunidade, dedicação, paciência, pelos ensinamentos e acima de tudo pela amizade.

À minha família, por estarem sempre ao meu lado, principalmente nesta etapa da minha vida.

Ao meu namorado Victor por todo apoio, paciência, amizade, amor e por todos os bons momentos que me proporcionou.

À Profa. Dra. Urquisa de Oliveira Bicalho por todo incentivo e amizade.

Aos amigos do grupo: Marcelo, Loanda e Ariane, pelo apoio, pela amizade e pelos bons momentos de descontração. Agradeço em especial à minha amiga Daniela, que esteve ao meu lado me ajudando e me alegrando nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos do Departamento de Física e Química, em especial Eduardo, Isaac e Gisele pelo apoio e amizade.

Aos professores do Departamento de Física e Química pela contribuição no meu crescimento profissional.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

## RESUMO

No presente trabalho, a 3-cloropropil sílica gel (SG) e o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) foram preparados e organofuncionalizados com grupos imidazol e os materiais obtidos da funcionalização foram descritos como SGI e SSI, respectivamente. Os materiais funcionalizados foram preliminarmente caracterizados por técnicas tais como: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de análise de área superficial e porosidade para o precursor SG e o produto SGI. Foram realizados estudos de adsorção de íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) para o SGI e SSI em diferentes meios, tais como: aquoso, etanol 42% e etanol 99%. Determinou-se o tempo de equilíbrio de adsorção para todos os meios e posteriormente, determinou-se a capacidade de adsorção ( $N_f$ ) através de isotermas com diferentes concentrações molares dos íons metálicos, onde se observou que o SSI possui uma capacidade adsorvente maior que o SGI e ambos os adsorventes tem uma capacidade de adsorção maior para íons  $\text{Cu}^{2+}$  do que para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Os valores de  $N_f$  aumentaram de acordo com a seguinte ordem de solventes: água < etanol 42% < etanol 99%. Em uma segunda etapa do trabalho, após a adsorção dos íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) pelo SGI e pelo SSI, reagiu-se os mesmos com ferricianeto de potássio (hexacianoferrato de potássio - HCF) formando-se assim os materiais CdHSGI, CuHSGI, CdHSSI e CuHSSI, respectivamente. Estes materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do UV-visível (Reflectância difusa) e voltametria cíclica, além de serem testados na determinação eletrocatalítica de substâncias de interesse biológico. Foram realizados estudos voltamétricos da oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico utilizando eletrodos de pasta de grafite modificados com CdHSGI e CdHSSI, respectivamente. O eletrodo modificado com CdHSGI foi sensível às concentrações de ácido ascórbico com um limite de detecção de  $7,91 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 11,103 mA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com a seguinte equação correspondente:  $Y(\mu\text{A}) = 8,505 + 11,103 \times 10^3$  [ácido ascórbico] com um coeficiente de correlação de  $R = 0,996$ . O eletrodo modificado com CdHSSI foi sensível às concentrações de ácido ascórbico com um limite de detecção de  $1,21 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e uma sensibilidade amperométrica de 6,217 mA/mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de concentração de  $2,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com a seguinte equação correspondente:  $Y(\mu\text{A}) = 5,843 + 6,217 \times 10^3$  [ácido ascórbico] com um coeficiente de correlação de  $R = 0,988$ .

**Palavras-chave:** Sílica gel. Silsesquioxano. Funcionalização. Adsorção. Voltametria cíclica.



## ABSTRACT

In the present work, 3-chloropropyl silica gel (SG) and octa-(3-chloropropyl)silsesquioxane (SS) were organofunctionalized with imidazole groups and the materials obtained of the functionalization were described as SGI and SSI, respectively. The functionalized materials were preliminarily characterized by very techniques such as: infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and also analysis of surface area and porosity for the precursor SG and the product SGI. Studies of adsorption were carried for metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) for SGI and SSI in different media, such as: aqueous, ethanol 42% and ethanol 99%. It was determined the adsorption equilibrium time for all media and posteriorly, it was determined adsorption capacity ( $N_f$ ) through isotherms with different molar concentrations of metal ions, where it was observed that SSI has an adsorption capacity greater than the SGI and both adsorbents have a superior adsorption capacity for ions  $\text{Cu}^{2+}$  than ions  $\text{Cd}^{2+}$ . The values of  $N_f$  increased according the following order of solvents: water < ethanol 42% < ethanol 99 %. After adsorption of metal ions ( $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) by SGI and SSI, it was reacted with potassium ferricyanide (potassium hexacyanoferrate – HCF) thus forming the materials CdHSGI, CuHSGI, CdHSSI and CuHSSI, respectively. These materials were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the UV-visible (diffuse reflectance) and cyclic voltammetry and tested in the electrocatalytic determination of biologically important substances. Voltammetric studies of the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid were carried out using CdHSGI and CdHSSI modified carbon paste electrodes, respectively. The CdHSGI modified electrode was sensitive to concentrations of ascorbic acid with a detection limit of  $7,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  and an amperometric sensitivity of  $11,103 \text{ mA/mol L}^{-1}$  in a concentration range of  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the following equation:  $Y(\mu\text{A}) = 8,505 + 11,103 \times 10^3 [\text{ascorbic acid}]$  with a correlation coefficient of  $R = 0.996$ . The CdHSSI modified electrode was sensitive to concentrations of ascorbic acid with a detection limit of  $1,21 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  and a amperometric sensitivity of  $6,217 \text{ mA/mol L}^{-1}$  in a concentration range of  $2,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , corresponding to the following equation:  $Y(\mu\text{A}) = 5,843 + 6,217 \times 10^3 [\text{ascorbic acid}]$  with a correlation coefficient of  $R = 0.988$ .

**Keywords:** Silica gel. Silsesquioxane. Functionalization. Adsorption. Cyclic voltammetry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b>	Esquema da estrutura da sílica gel. 1- grupo vicinal, 2- grupo geminal, 3- grupo siloxano e 4- grupo silanol isolado .....	19
<b>Figura 2-</b>	Estruturas dos silsesquioxanos .....	21
<b>Figura 3-</b>	Condensação hidrolítica para a formação do “octacubo” R = alquila , vinila, H, -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -, -CH <sub>2</sub> Y ( Y= Cl, I, OH, NO <sub>2</sub> , Oac, etc...) .....	22
<b>Figura 4-</b>	Estrutura do imidazol .....	23
<b>Figura 5-</b>	Formas tautoméricas do imidazol.....	24
<b>Figura 6-</b>	Síntese do imidazol. ....	24
<b>Figura 7-</b>	Estruturas de ressonância do imidazol .....	25
<b>Figura 8-</b>	Descarboxilação da histidina.....	25
<b>Figura 9-</b>	Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M <sup>+</sup> (o M <sup>+</sup> representado na figura pode ser K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> dependendo do eletrólito de suporte utilizado) .....	28
<b>Figura 10-</b>	Oxidação do ácido ascórbico ao ácido dehidroascórbico .....	30
<b>Figura 11-</b>	Esquema representativo da preparação da 3-cloropropil sílica gel. ....	33
<b>Figura 12-</b>	Representação esquemática da preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.....	33
<b>Figura 13-</b>	Organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG).....	34
<b>Figura 14-</b>	Organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) com o agente modificador imidazol. ....	35
<b>Figura 15-</b>	Tipos de isotermas de adsorção.....	38
<b>Figura 16-</b>	Tipos de histereses.....	39
<b>Figura 17-</b>	Voltamograma cíclico reversível. E <sub>pa</sub> = potencial de pico anódico, E <sub>pc</sub> = potencial de pico catódico I <sub>pa</sub> = corrente de pico anódica e I <sub>pc</sub> = corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo .....	41
<b>Figura 18-</b>	Sistema eletroquímico utilizado. ....	42
<b>Figura 19-</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SG, (B) Imidazol e (C) SGI.....	47
<b>Figura 20-</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SS, (B) Imidazol e (C) SSI. ....	49
<b>Figura 21-</b>	Difratogramas de raios-X do (A) SS, (B) Imidazol e (C) SSI.....	50
<b>Figura 22-</b>	Difratogramas de raios-X da (A) SG e do (B) SGI .....	51

<b>Figura 23-</b>	Micrografias da SG com um aumento de (A) 1000X e de (B) 5000X.....	52
<b>Figura 24-</b>	Micrografias do SGI com um aumento de (A) 1000X e de (B) 5000X. ....	53
<b>Figura 25-</b>	Micrografias do SS com um aumento de (A) 1000X e de (B) 8000X. ....	54
<b>Figura 26-</b>	Micrografias do SSI com um aumento de (A) 100X e de (B) 1000X.....	55
<b>Figura 27-</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da (A) SG e do (B) SGI.....	56
<b>Figura 28-</b>	Distribuição do tamanho de poros da (A) SG e do (B) SGI.....	57
<b>Figura 29-</b>	Adsorção de íons Cu <sup>2+</sup> (5,0×10 <sup>-3</sup> M) no SGI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	59
<b>Figura 30-</b>	Adsorção de íons Cu <sup>2+</sup> (5,0×10 <sup>-3</sup> M) no SSI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	59
<b>Figura 31-</b>	Adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> (5,0×10 <sup>-3</sup> M) no SGI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	60
<b>Figura 32-</b>	Adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> (5,0×10 <sup>-3</sup> M) no SSI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	60
<b>Figura 33-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cu <sup>2+</sup> em meio aquoso para: (A) SGI e (B) SSI.....	61
<b>Figura 34-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cu <sup>2+</sup> em meio etanólico 42% para: (A) SGI e (B) SSI. ...	63
<b>Figura 35-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cu <sup>2+</sup> em meio etanólico 99% para: (A) SGI e (B) SSI. ...	64
<b>Figura 36-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> em meio aquoso para: (A) SGI e (B) SSI.....	66
<b>Figura 37-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> em meio etanólico 42% para: (A) SGI e (B) SSI. ...	67
<b>Figura 38-</b>	Isotermas de adsorção de íons Cd <sup>2+</sup> em meio etanólico 99% para: (A) SGI e (B) SSI. ...	69
<b>Figura 39-</b>	Isotermas linearizadas de sorção do CuCl <sub>2</sub> na superfície do SGI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	73
<b>Figura 40-</b>	Isotermas linearizadas de sorção do CuCl <sub>2</sub> na superfície do SSI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	74
<b>Figura 41-</b>	Isotermas linearizadas de sorção do CdCl <sub>2</sub> na superfície do SGI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	75
<b>Figura 42-</b>	Isotermas linearizadas de sorção do CdCl <sub>2</sub> na superfície do SSI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.....	76
<b>Figura 43-</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) Ferricianeto de potássio, (B) CdHSGI e (C) CuHSGI.....	79
<b>Figura 44-</b>	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) Ferricianeto de potássio, (B) CdHSSI e (C) CuHSSI. ....	80
<b>Figura 45-</b>	Difratograma de raios-X do HCF.....	81

<b>Figura 46-</b> Difractogramas de raios-X do (A) CdHSGI e (B) CuHSGI.....	82
<b>Figura 47-</b> Difractogramas de raios-X do (A) CdHSSI e (B) CuHSSI.....	82
<b>Figura 48-</b> Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) do (A) CdHSGI, (B) SGI, (C) CdHSSI e (D) SSI.....	83
<b>Figura 49-</b> Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) do (A) CuHSGI, (B) SGI, (C) CuHSSI e (D) SSI.....	84
<b>Figura 50-</b> Voltamogramas cíclicos do (A) CdSGI e do (B) CdHSGI ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , $v=20$ m s <sup>-1</sup> , 40% m/m).....	85
<b>Figura 51-</b> Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos ( $v=20$ mVs <sup>-1</sup> , 1,0 mol L <sup>-1</sup> , 40% m/m).....	86
<b>Figura 52-</b> Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes concentrações de $\text{NaNO}_3$ ( $v = 20$ mVs <sup>-1</sup> , 40% m/m).....	87
<b>Figura 53-</b> Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com CdHSGI em função do log da concentração de $\text{NaNO}_3$ ( $v= 20$ mVs <sup>-1</sup> , 40% m/m).....	88
<b>Figura 54-</b> Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , $v= 20$ mV s <sup>-1</sup> , 40% m/m).....	89
<b>Figura 55-</b> (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes velocidades de varredura ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0, 40% m/m) e (B) dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	90
<b>Figura 56-</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI na ausência de ácido ascórbico e (D) pasta de grafite modificada com CdHSGI em $9,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0, $v = 20$ mV s <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Figura 57-</b> Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico ( $1,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ); ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0, $v= 20$ mV s <sup>-1</sup> ).....	92
<b>Figura 58-</b> Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0, $v=20$ mV s <sup>-1</sup> ).....	92
<b>Figura 59-</b> Voltamogramas cíclicos do (A) CdSSI e do (B) CdHSSI ( $\text{NaNO}_3$ 1,0 mol L <sup>-1</sup> , $v=20$ mVs <sup>-1</sup> , 50% m/m).....	93
<b>Figura 60-</b> Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes eletrólitos ( $v=20$ mVs <sup>-1</sup> , 1,0 mol L <sup>-1</sup> , 50% m/m).....	94
<b>Figura 61-</b> Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes concentrações de $\text{NaNO}_3$ ( $v= 20$ mVs <sup>-1</sup> , 50% m/m).....	95
<b>Figura 62-</b> Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com CdHSSI em função do log da concentração de $\text{NaNO}_3$ ( $v= 20$ mVs <sup>-1</sup> , 50% m/m).....	96

- Figura 63-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 50% m/m)..... 97
- Figura 64-** Dependência da intensidade de corrente da pasta de grafite modificada com CdHSSI a diferentes valores de pH (2,0 a 8,0) ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 50% m/m). ..... 97
- Figura 65-** (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes velocidades de varredura ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 , 50% m/m) e (B) dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura..... 98
- Figura 66-** Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI e (D) pasta de grafite modificada com CdHSSI em  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 7,0,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 99
- Figura 67-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico ( $2,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 100
- Figura 68-** Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0 ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )..... 101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Parâmetros da estrutura porosa da SG e do SGI. ....	56
<b>Tabela 2-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SGI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	62
<b>Tabela 3-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SSI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Tabela 4-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SGI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	63
<b>Tabela 5-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SSI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	64
<b>Tabela 6-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SGI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	65
<b>Tabela 7-</b> Adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ no SSI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	65
<b>Tabela 8-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SGI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	66
<b>Tabela 9-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SSI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ .....	67
<b>Tabela 10-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SGI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	68
<b>Tabela 11-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SSI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	68
<b>Tabela 12-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SGI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	69
<b>Tabela 13-</b> Adsorção do $\text{Cd}^{2+}$ no SSI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ . ....	70
<b>Tabela 14-</b> Valores da constante dielétrica para os solventes água e etanol .....	71
<b>Tabela 15-</b> Comparação da adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ em SGI com a literatura .....	71
<b>Tabela 16-</b> Comparação da adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ ( $25,0 \pm 0,1$ ) $^{\circ}\text{C}$ em SSI com a literatura. ....	72
<b>Tabela 17-</b> Parâmetros calculados para a sorção de $\text{CuCl}_2$ e $\text{CdCl}_2$ na superfície do SGI e valores de $N_f^{\text{máximo}}$ e coeficiente de correlação (R). ....	77
<b>Tabela 18-</b> Parâmetros calculados para a sorção de $\text{CuCl}_2$ e $\text{CdCl}_2$ na superfície do SSI e valores de $N_f^{\text{máximo}}$ e coeficiente de correlação (R). ....	77
<b>Tabela 19-</b> Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos ( $v=20\text{mVs}^{-1}$ , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , 40% m/m). ....	86
<b>Tabela 20-</b> Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes eletrólitos ( $v=20\text{mVs}^{-1}$ , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , 50% m/m). ....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>BET</b>	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller.
<b>BJH</b>	Modelo de Barrett, Joyner e Halenda.
<b>CdHSGI</b>	Cádmio adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>CdHSSI</b>	Cádmio adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>CdSGI</b>	Cádmio adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol.
<b>CdSSI</b>	Cádmio adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol.
<b>CuHSGI</b>	Cobre adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>CuHSSI</b>	Cobre adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>CuSGI</b>	Cobre adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol.
<b>CuSSI</b>	Cobre adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol.
<b>DMF</b>	Dimetilformamida.
<b>DRX</b>	Difração de raios-X.
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiamino tetracético.
<b>E<sup>0'</sup></b>	Potencial médio.
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potencial do pico anódico.
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potencial do pico catódico.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na região do infravermelho.
<b>HCF</b>	Hexacianoferrato de potássio.
<b>I</b>	Corrente.
<b>I<sub>pa</sub></b>	Corrente de pico anódica.
<b>I<sub>pc</sub></b>	Corrente de pico catódica.

<b>HCl</b>	Ácido clorídrico.
<b>KBr</b>	Brometo de potássio.
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura.
<b>MHSGI</b>	Metal adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>MHSSI</b>	Metal adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol e posterior reação com hexacianoferrato de potássio.
<b>MSGI</b>	Metal adsorvido à 3-cloropropil sílica gel modificada com imidazol.
<b>MSSI</b>	Metal adsorvido ao octa-(3-cloropropil)silsesquioxano modificado com imidazol.
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrogênio.
<b>N<sub>a</sub></b>	Número de mols do íon metálico adicionado, antes do equilíbrio.
<b>N<sub>f</sub></b>	Quantidade máxima de íons metálicos adsorvidos.
<b>N<sub>s</sub></b>	Número de mols do íon metálico em solução não adsorvido, após o equilíbrio.
<b>POSS</b>	Poliedro oligosilsesquioxano.
<b>SG</b>	3-cloropropil sílica gel.
<b>SGI</b>	3-cloropropil sílica gel funcionalizada com imidazol.
<b>SS</b>	Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.
<b>SSI</b>	Octa-(3-cloropropil)silsesquioxano funcionalizado com imidazol.
<b>v</b>	Velocidade de varredura.
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico.



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1.	<i>Sílica gel</i> .....	19
1.2.	<i>Silsesquioxanos</i> .....	20
1.3.	<i>Imidazol</i> .....	23
1.4.	<i>Adsorção</i> .....	26
1.4.1.	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	27
1.5.	<i>Mediadores de elétrons</i> .....	28
1.5.1.	<i>Hexacianoferratos de metais de transição</i> .....	28
1.6.	<i>Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)</i> .....	28
1.7.	<i>Substância de interesse biológico</i> .....	29
1.7.1.	<i>Ácido ascórbico</i> .....	29
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	31
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	32
3.1.	<i>Reagentes e soluções</i> .....	32
3.2.	<i>Métodos de preparação dos materiais</i> .....	32
3.2.1.	<i>Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG)</i> .....	32
3.2.2.	<i>Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS)</i> .....	33
3.2.3.	<i>Funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com imidazol</i> .....	33
3.2.4.	<i>Funcionalização do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com imidazol</i> .....	34
3.2.5.	<i>Formação dos complexos MHSGI e MHSSI (M=Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e H=K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])</i> .....	35
3.3.	<i>Métodos de caracterização e técnicas utilizadas</i> .....	36
3.3.1.	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i> .....	36
3.3.2.	<i>Difração de raios-X</i> .....	36
3.3.3.	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	37
3.3.4.	<i>Reflectância difusa UV-Vis</i> .....	37
3.3.5.	<i>Porosidade e Área superficial</i> .....	37
3.3.6.	<i>Estudos de adsorção de íons metálicos</i> .....	40
3.3.6.1.	<i>Tempo de equilíbrio de adsorção</i> .....	40
3.3.6.2.	<i>Capacidade adsorvente dos materiais</i> .....	40
3.3.7.	<i>Estudo Voltamétrico: Voltametria cíclica</i> .....	40
3.3.7.1.	<i>Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CdHSGI</i>	

e CdHSSI.....	42
3.3.7.2. Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte.....	42
3.3.7.3. Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura.....	43
3.3.7.4. Estudos de eletrocatalise.....	43
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Sínteses dos materiais organofuncionalizados .....</b>	<b>45</b>
4.1.1. <i>Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG) e posterior funcionalização com     imidazol .....</i>	45
4.1.2. <i>Preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) e posterior funcionalização     com imidazol.....</i>	45
<b>4.2. Caracterizações dos materiais organofuncionalizados .....</b>	<b>46</b>
4.2.1. <i>Estudos de espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	46
4.2.1.1. Espectroscopia vibracional do SGI.....	46
4.2.1.2. Espectroscopia vibracional do SSI .....	47
4.2.2. <i>Estudos de difração de raios-X .....</i>	49
4.2.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	51
4.2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura do SGI.....	51
4.2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura do SSI.....	53
4.2.4. <i>Estudos de porosidade e área superficial .....</i>	55
4.2.5. <i>Análise de nitrogênio.....</i>	57
4.2.5.1. Estimativa da distância média entre os grupos organofuncionalizados ligados na superfície da sílica gel .....	57
<b>4.3. Estudos de adsorção de íons metálicos .....</b>	<b>58</b>
4.3.1. <i>Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção .....</i>	58
4.3.2. <i>Estudo da capacidade adsorvente dos materiais .....</i>	61
4.3.3. <i>Estabilidade dos complexos formados nas superfícies do SGI e do SSI .....</i>	72
<b>4.4. Caracterização dos complexos MHSGI e MHSSI.....</b>	<b>78</b>
4.4.1. <i>Estudos de espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	78
4.4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos MHSGI.....	78
4.4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos MHSSI.....	79
4.4.2. <i>Estudos de difração de raios-X .....</i>	81
4.4.3. <i>Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) ...</i>	83

<b>4.5. Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CdHSGI e CdHSSI</b> .....	84
4.5.1. <i>Caracterização voltamétrica do CdHSGI</i> .....	84
4.5.1.1. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions .....	85
4.5.1.2. Influência das concentrações do eletrólito de suporte .....	87
4.5.1.3. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas .....	88
4.5.1.4. Influência das velocidades de varredura.....	89
4.5.1.5. Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico .....	90
4.5.2. <i>Caracterização voltamétrica do CdHSSI</i> .....	93
4.5.2.1. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions .....	93
4.5.2.2. Influência das concentrações do eletrólito de suporte .....	95
4.5.2.3. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas .....	96
4.5.2.4. Influência das velocidades de varredura.....	98
4.5.2.5. Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico .....	98
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	102
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	104

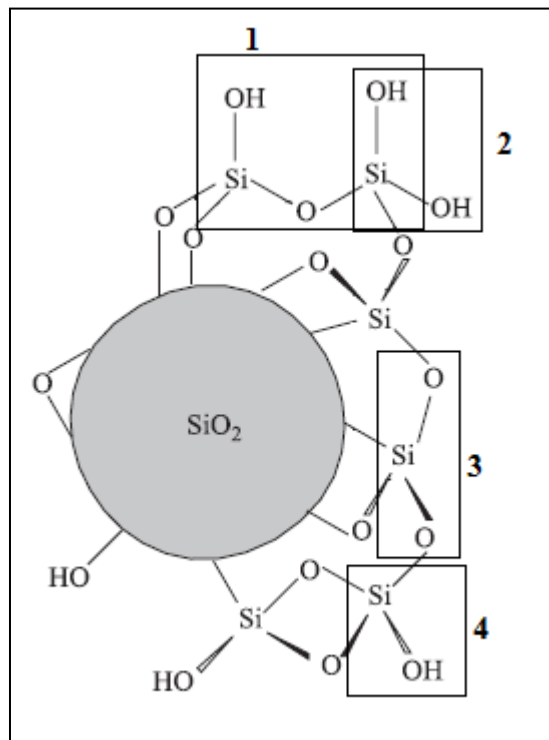
# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Sílica gel

A sílica gel é um polímero inorgânico, amorfo, resistente e altamente poroso, que se apresenta em unidades tetraédricas ( $\text{SiO}_4$ )<sup>(1,2)</sup> e contém grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) compondo sua estrutura interna e um grande número de grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) distribuídos em sua superfície<sup>(1-5)</sup>, conforme é ilustrado pela Figura 1.

Os grupos silanóis, provenientes da condensação do ácido silícico durante a preparação da sílica, são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície desta matriz sólida<sup>(1,2,4)</sup>. Estes grupos se distribuem aleatoriamente na superfície e são denominados como vicinais, isolados ou geminais dependendo do modo como se encontram dispostos<sup>(2,4,6)</sup>.

**Figura 1-** Esquema da estrutura da sílica gel. 1- grupo vicinal, 2- grupo geminal, 3- grupo siloxano e 4- grupo silanol isolado.



Fonte: (2)

A sílica gel está entre os adsorventes inorgânicos mais utilizados como suporte, e as vantagens da sua utilização estão relacionadas à sua grande estabilidade térmica e mecânica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade e não inchamento em meios orgânicos e ainda, ter uma superfície com propriedade de fácil modificação <sup>(1,4,5,7,8)</sup>.

O método mais comum de modificação da superfície da sílica gel envolve a reação dos grupos hidroxila da superfície com um agente sililante, que atua como um intermediário que promove a ligação covalente de um material orgânico ou inorgânico a uma superfície mineral <sup>(5,9)</sup>. Estes compostos podem ser representados quimicamente por  $(RO)_3Si(CH_2)_3X$ , onde R corresponde a um radical alquila e X a uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH<sub>2</sub>, NCO, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, etc <sup>(4)</sup>.

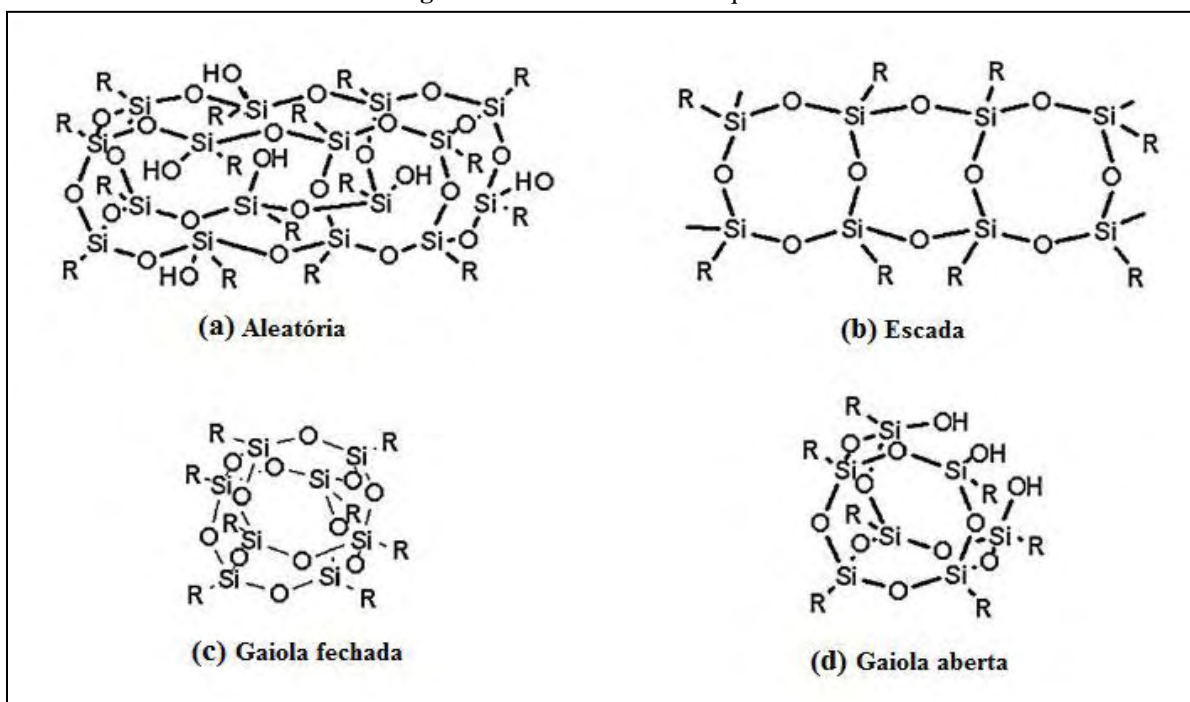
Os materiais funcionalizados utilizando a sílica gel como substrato possuem aplicações diversificadas, tais como fase estacionária em cromatografia <sup>(1,5)</sup>, sensores <sup>(1)</sup>, adsorção <sup>(1,5)</sup>, troca iônica <sup>(5)</sup>, pré-concentração de íons metálicos <sup>(1,5)</sup>, catálise <sup>(5)</sup>, entre outras.

## ***1.2. Silsesquioxanos***

Silsesquioxanos são nanoestruturas com a fórmula empírica  $(RSiO_{1.5})_n$ , onde R pode ser um hidrogênio ou algum grupo orgânico tais como alquila, metila, arila, vinila, fenila, arileno ou qualquer derivado organofuncional destes <sup>(10-14)</sup> e  $n$  é um número inteiro que pode variar, sendo que  $n \geq 4$ , mas geralmente é 6, 8 ou 10 <sup>(13)</sup>.

Conforme ilustra a Figura 2, a arquitetura molecular dos silsesquioxanos pode se apresentar em forma aleatória (a), escada (b) e gaiola fechada (c) ou aberta (d) <sup>(10,11,14)</sup>. Os silsesquioxanos com estruturas em “gaiola” são também conhecidos como oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), e são amplamente estudados devido à sua estrutura bem definida e altamente simétrica. Os POSS mais disponíveis e amplamente utilizados são as espécies octaédricas, cuja estrutura típica tem fórmula  $(RSiO_{1.5})_8$ , ou seja, possuem 8 átomos de silício localizados nos vértices de sua estrutura <sup>(12,14-16)</sup>. Nanoestruturas POSS com diâmetros variando de 1 a 3nm podem ser consideradas como as menores partículas possíveis de sílica <sup>(11)</sup>, e são conhecidos como esferosiloxanos ou esferosilicatos devido ao fato destes apresentarem estruturas equivalentes a uma esfera <sup>(16)</sup>.

Figura 2- Estruturas dos silsesquioxanos.

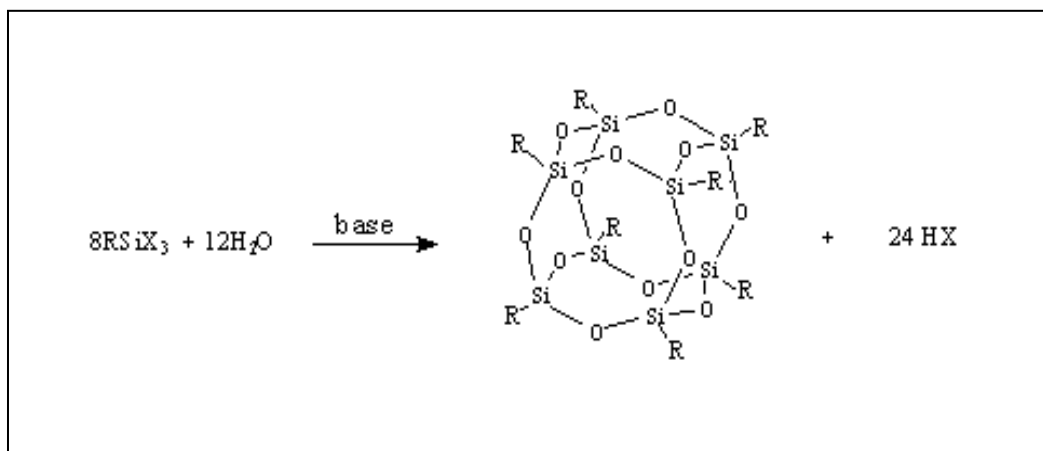


Fonte: (11)

O interesse nas propriedades químicas dos silsesquioxanos tem aumentado drasticamente nos últimos anos, embora a química dessas estruturas venha sendo estudada por mais de meio século<sup>(10,11)</sup>. O aumento exponencial no número de publicações e patentes é evidente e se deve em grande parte às similaridades estruturais e propriedades eletrônicas exibidas pelos grupos silanóis apresentados pela sílica, portanto esta habilidade de mimetizar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica é responsável pelo grande avanço no conhecimento da química dos silsesquioxanos<sup>(10,17)</sup>.

Polisilsesquioxanos são geralmente sintetizados por condensação hidrolítica do monômero  $\text{RSiX}_3$ <sup>(12,17-20)</sup> onde R é um grupo orgânico e X é -Cl, -OH, -OR (alcóxido) ou OAc (acetóxido). Os grupos X podem ser hidrolisados formando grupos Si-OH reativos, que podem posteriormente se condensar com a formação de pontes Si-O-Si<sup>(20,21)</sup>, conforme ilustrado pela Figura 3. As moléculas utilizadas na preparação de um silsesquioxano são relativamente simples. As mais usadas, por exemplo, são tetraetoxisilano, metiltrietoxisilano e dimetildietoxisilano<sup>(20)</sup>, e o produto da reação é um polímero de alta massa molar.

**Figura 3-** Condensação hidrolítica para a formação do “octacubo” R = alquila , vinila, H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> , -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> , C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>Y ( Y= Cl, I, OH, NO<sub>2</sub>, Oac, etc...).



Fonte: (21)

As vantagens do uso de moléculas POSS sobre outras moléculas, tais como argilas, fibras de carbono e nanotubos de carbono, é que elas são muito menores, além de terem um tamanho monodisperso, baixa densidade, e serem facilmente modificadas quimicamente para gerar uma série de substituintes reativos para atender uma determinada aplicação<sup>(13)</sup>. Os silsesquioxanos quando funcionalizados podem melhorar suas propriedades mecânica e térmica<sup>(11,12,14)</sup> e sua resistência oxidativa<sup>(12)</sup> sem afetar as suas características. Além disso, podem aumentar a sua capacidade adsorvente de íons metálicos em solução<sup>(22)</sup>.

Os derivados dos POSS podem se apresentar com uma arquitetura híbrida (inorgânico/orgânico) que contém uma estrutura interna inorgânica formada por silício e oxigênio e externamente é coberta por substituintes orgânicos<sup>(23)</sup>. Esses compostos são preparados por reações de funcionalização onde o composto orgânico é incorporado à superfície do POSS. Ao contrário dos compostos orgânicos tradicionais, os derivados dos POSS são materiais não voláteis, inodoros e que não causam impactos ambientais<sup>(11)</sup>.

Outro tipo de funcionalização envolvendo os silsesquioxanos que vem ganhando atenção nas últimas décadas, é aquele em que há a interação de metais com os grupos silanóis dos silsesquioxanos de condensação incompleta, que ocorre através da introdução de um composto metálico na estrutura de um silsesquioxano de gaiola aberta, que apresenta grupos OH, portanto mimetizando a superfície da sílica gel<sup>(11,12,24)</sup>. Os principais estudos dos metalosilsesquioxanos se referem à direta aplicação destes como catalisadores<sup>(12,17,23,24)</sup>.

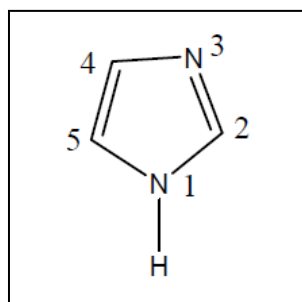
Os silsesquioxanos tem um grande número de aplicações, sendo que esse número aumenta quando essas estruturas são utilizadas como precursores na formação de materiais

híbridos orgânicos e inorgânicos <sup>(12,14)</sup>. As aplicações destes materiais abrangem dispositivos eletrônicos <sup>(11)</sup>, biosensores <sup>(11,13,14)</sup>, catalisadores <sup>(11,12,17,23,24)</sup>, polímeros <sup>(11,13)</sup>, células combustíveis <sup>(12)</sup>, cristais líquidos <sup>(12,13)</sup>, revestimentos de fibra óptica <sup>(12)</sup>, aditivos <sup>(12)</sup>, dispositivos ópticos <sup>(14)</sup>, e precursores para interface de sílica <sup>(20)</sup>.

### 1.3. Imidazol

O imidazol, também conhecido como 1,3-diaza-2,4-ciclopentadieno e oficialmente chamado de 1,3-diazol, é um composto orgânico de fórmula molecular  $C_3H_4N_2$  <sup>(25)</sup>, heterocíclico e constituído por um anel planar de 5 membros com 3 átomos de carbono e 2 átomos de nitrogênio que estão localizados nas posições 1 e 3 <sup>(25,26)</sup>, conforme ilustra a Figura 4.

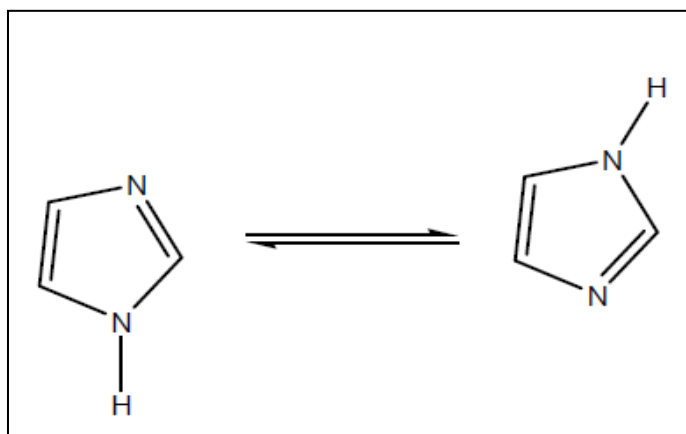
**Figura 4-** Estrutura do imidazol.



Fonte: (25)

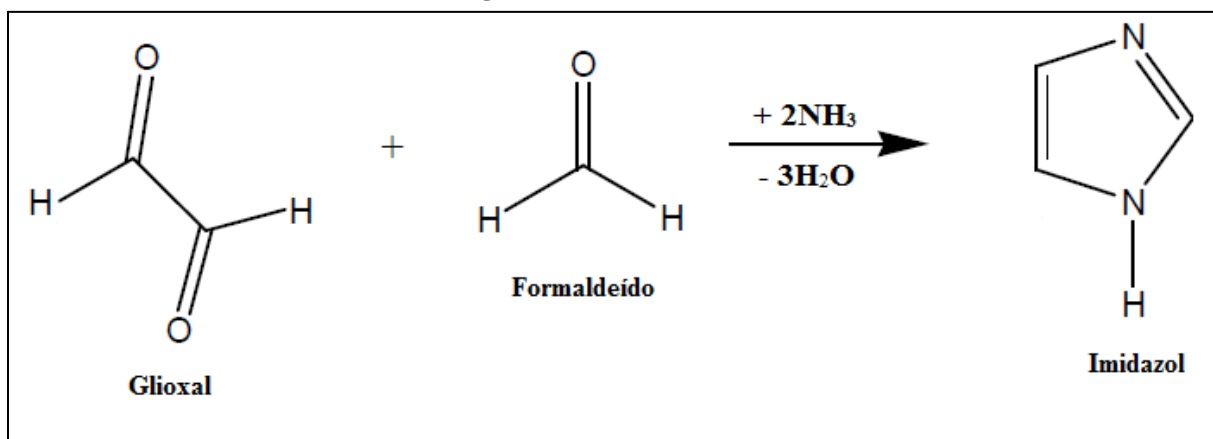
O átomo de hidrogênio que se liga ao átomo de nitrogênio pode estar localizado em qualquer um dos dois átomos, assim o imidazol existe em duas formas tautoméricas equivalentes, ilustradas na Figura 5. Além disso, é um composto altamente polar, totalmente solúvel em água e outros solventes polares, e apresenta anfotericidade, ou seja, ele pode funcionar tanto como um ácido quanto como uma base <sup>(25,26)</sup>. Como um ácido, seu pKa é 14,5, tornando-o um ácido fraco, e seu próton ácido é localizado no nitrogênio da posição 1. Como uma base, seu pKa é 7 e seu sítio básico é localizado no nitrogênio da posição 3 <sup>(25)</sup>.



**Figura 5-** Formas tautoméricas do imidazol.

Fonte: (25)

O imidazol foi primeiramente sintetizado em 1858 <sup>(25)</sup>, em uma síntese, como representada na Figura 6, onde se utilizou glioal, formaldeído e amônia. Atualmente, várias abordagens estão disponíveis para a síntese de imidazóis <sup>(25)</sup>.

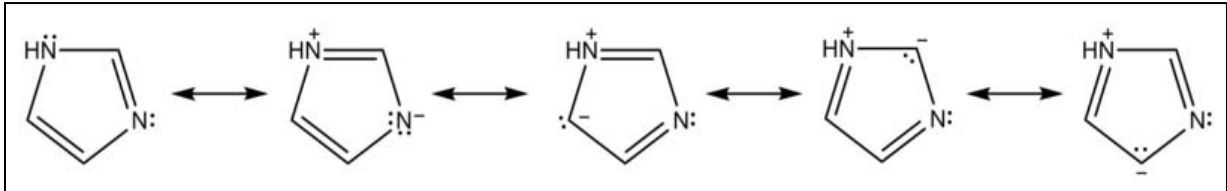
**Figura 6-** Síntese do imidazol.

Fonte: (27)

O imidazol se apresenta como um sólido branco à temperatura ambiente e como um líquido incolor em temperatura acima de sua temperatura de fusão, em torno de 90°C. Este composto apresenta temperatura de ebulição por volta de 256°C, sendo considerada mais alta do que as temperaturas de ebulição dos outros compostos heterocíclicos de 5 membros. A ligação de H intermolecular, onde existe a associação linear das moléculas é responsável por esta alta temperatura de ebulição <sup>(25)</sup>. É classificado como um composto aromático devido à presença de um sexteto de  $\pi$ -elétrons, consistindo de um par de elétrons do átomo de

nitrogênio protonado e um de cada um dos restantes quatro átomos do anel <sup>(25,26)</sup>. Sua reatividade é referida a partir das estruturas de ressonância <sup>(25)</sup>, ilustradas na Figura 7.

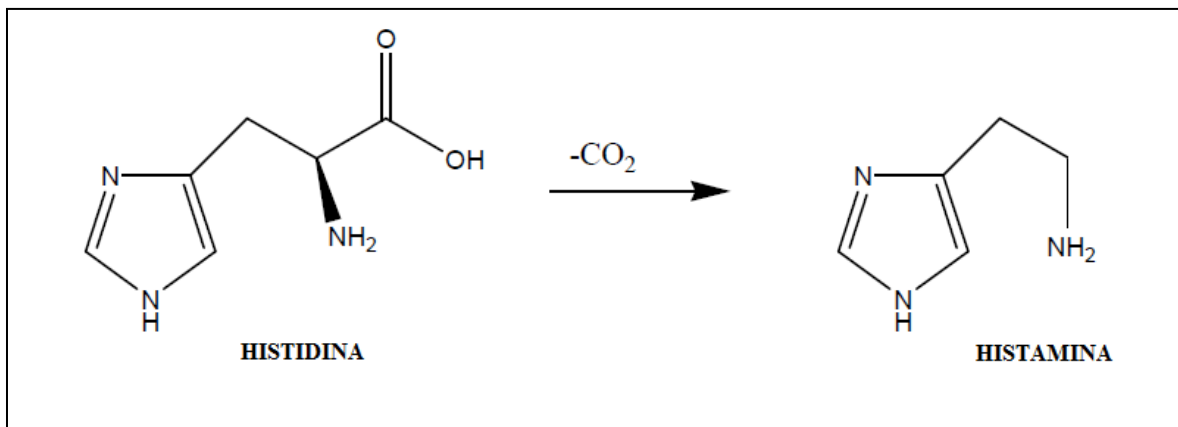
**Figura 7-** Estruturas de ressonância do imidazol.



Fonte: (27)

O membro mais simples da família imidazol é o próprio imidazol, que faz parte da estrutura de moléculas biológicas importantes. A mais importante é a histidina, um aminoácido que tem uma cadeia lateral imidazol e está presente em muitas proteínas e enzimas que desempenham um papel vital na estrutura e funções da hemoglobina. A histidina, através da descarboxilação, ilustrada na Figura 8, se transforma em histamina, que também é um composto biológico importante <sup>(25,26)</sup>.

**Figura 8-** Descarboxilação da histidina.



Fonte: (26)

Conforme descrito anteriormente, tanto a sílica gel quanto os silsesquioxanos podem melhorar muitas de suas propriedades físico-químicas quando funcionalizados. Os materiais híbridos têm sido de grande interesse recentemente porque as suas metades diferentes trabalham em conjunto para dar ao híbrido propriedades únicas. Entre os materiais híbridos, os inorgânicos-orgânicos oferecem muitas aplicações reais e potenciais interessantes e podem ter propriedades proeminentes em áreas como adsorventes. Estudos sugerem que o comportamento desses sólidos quando usados como adsorventes são dependentes

principalmente da presença de átomos doadores ativos tais como O, S e N provenientes das partes orgânicas funcionalizadas <sup>(5,28,29)</sup>.

O imidazol, devido à presença de átomos de nitrogênio doadores, pode coordenar-se com uma variedade de íons metálicos de transição <sup>(30,31)</sup>. Também sabe-se há muitos anos que o imidazol tem uma afinidade particular por silanos eletrofílicos <sup>(32)</sup>. Assim, adsorventes confeccionados através de substratos à base de silício funcionalizados com imidazol são adequados para a sorção de metais pesados ou tóxicos, por exemplo, mercúrio e cobre. A vantagem do uso destes adsorventes modificados pela ligação covalente de grupos organofuncionais é a fácil preparação, a rápida cinética de adsorção e a boa estabilidade química <sup>(33)</sup>.

#### **1.4. Adsorção**

A adsorção pode ser definida como sendo a adesão de um ou mais componentes a uma superfície <sup>(34)</sup>, sendo chamada de adsorbato a substância que é adsorvida e adsorvente ou substrato o material que tem sua superfície como base, ou seja, a matriz. O processo inverso da adsorção é a dessorção, no qual a quantidade adsorvida diminui ou é removida completamente <sup>(34,35)</sup>. O processo de adsorção pode ser físico (fisissorção) ou químico (quimissorção) <sup>(4,34,35)</sup>.

A fisissorção é um fenômeno reversível e ocorre quando as interações entre o adsorvente e o adsorbato são do tipo Van der Waals. Essas interações têm um longo alcance, mas são fracas, sendo que a entalpia de fisissorção apresenta valores típicos próximos de 20 kJ mol<sup>-1</sup> <sup>(4,35)</sup>. Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para levar à quebra e à formação de ligações químicas <sup>(35)</sup>, portanto, na fisissorção não ocorre alteração na natureza química das substâncias envolvidas.

Por outro lado, a quimissorção é um fenômeno irreversível e ocorre quando as moléculas do adsorbato aderem à superfície do substrato formando uma substância química. Esse processo ocorre através de ligações químicas de natureza iônica e/ou covalente <sup>(4,35)</sup>, tendo valores entálpicos próximos de 200 kJ mol<sup>-1</sup>. Exceto em casos especiais, a quimissorção é um processo exotérmico <sup>(35)</sup>.

### 1.4.1. Isotermas de adsorção

A quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto é representada por uma isoterma de adsorção (4,35,36). Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido (36).

No processo de adsorção alguns parâmetros influenciam na forma da isoterma, tais como, a temperatura e o tipo de material adsorvente. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo modelos matemáticos distintos que o representa (36). Há vários modelos de isotermas utilizados na literatura, como por exemplo, o de Langmuir, de Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) (35).

O modelo de isoterma de Langmuir é o mais simples e é baseado em três suposições (35,36),

- 1) a adsorção se resume em uma monocamada de moléculas da substância sobre a superfície, ou seja, a adsorção não excede a monocamada;
- 2) todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme;
- 3) não há interação entre as moléculas adsorvidas, ou seja, a capacidade de uma molécula para adsorver em um determinado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A adsorção pode ser quantificada e a quantidade de íons metálicos adsorvidos ( $N_f$ ) pode ser calculada através da diferença entre o número de mols inicial ( $N_a$ ), ou seja, antes do equilíbrio, e o número de mols do íon em solução ( $N_s$ ) após o equilíbrio, dividida pela massa do adsorvente, em gramas, utilizada no processo, como mostra a Equação 1:

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

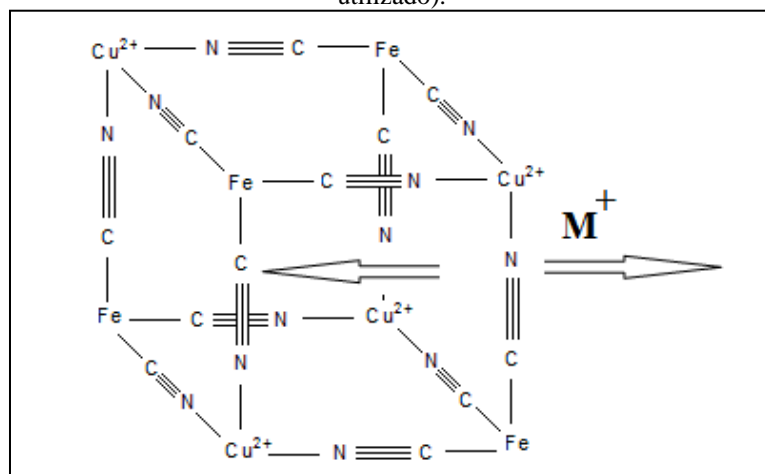
Atualmente, a adsorção tem sido um processo muito empregado com a finalidade de remover e recuperar íons de metais pesados e tem preferência em ser aplicada ao invés de outros métodos, como precipitação química e eletrodialise, porque é considerada uma técnica altamente eficaz e econômica. Assim, adsorventes eficazes com alta afinidade para os íons de metais pesados vêm sendo preparados por funcionalização da superfície de vários substratos, tais como: carvão ativado, argila, zeólita, sílica gel e outros (5,36).

## 1.5. Mediadores de elétrons

### 1.5.1. Hexacianoferratos de metais de transição

Os hexacianoferratos de metais de transição (MHCFs) são complexos de valência mista considerados excelentes mediadores de transferência de elétrons. Esses compostos apresentam uma estrutura que tem características tais como rede tridimensional, conforme ilustra a Figura 9, podendo ocorrer a difusão de íons metálicos como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , provenientes do eletrólito de suporte utilizado <sup>(21,37,38)</sup>.

**Figura 9-** Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico  $\text{M}^+$  (o  $\text{M}^+$  representado na figura pode ser  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  dependendo do eletrólito de suporte utilizado).



Fonte: (21)

Os hexacianoferratos de metais de transição podem ser utilizados para muitos fins, incluindo aplicações como sensores químicos, eletroanalítica, mediador de elétrons e eletrocatalise <sup>(39,40)</sup>. O seu uso em eletrocatalise tem sido amplamente encontrado na determinação de dopamina, tiosulfato, sulfito, nitrito, entre outros <sup>(39)</sup>.

## 1.6. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)

A imobilização de microestruturas químicas em superfícies de eletrodos tem sido uma importante área de crescimento na eletroquímica nos últimos anos <sup>(40)</sup>. Os primeiros trabalhos que envolveram a preparação de eletrodos modificados surgiram no início da década de 70,

onde até então eram utilizados somente eletrodos de materiais considerados “inertes” como carbono, ouro, platina e mercúrio<sup>(41)</sup>.

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) começou a ser utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores, em 1975<sup>(42)</sup>, para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície desses dispositivos. Os eletrodos sofrem essa modificação com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como um meio de alterar sua reatividade e sua seletividade<sup>(43)</sup>.

O material escolhido para o eletrodo, que terá sua superfície modificada, deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Entre esses materiais estão o ouro, a platina, o carbono vítreo, o mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono<sup>(41,43,44)</sup>.

A pasta de carbono é uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico que é imiscível em contato com soluções aquosas. Eletrodos preparados à base de pasta de carbono apresentam versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície, e por isso os eletrodos à base de pasta de carbono estão em uso extensivo<sup>(43)</sup>.

## ***1.7. Substância de interesse biológico***

### ***1.7.1. Ácido ascórbico***

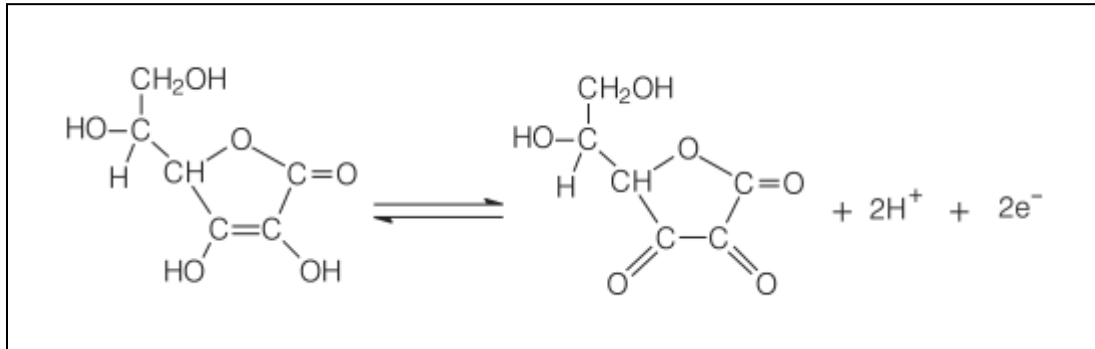
O ácido ascórbico (AA), também conhecido como vitamina C, é uma vitamina solúvel em água, presente em muitos sistemas biológicos, sucos, refrigerantes, formulações farmacêuticas, além de multivitamínicos comumente usados para complementar uma dieta inadequada. Nos alimentos, o ácido ascórbico é amplamente usado como antioxidante para a estabilização da cor e do aroma com extensão subsequente do tempo de armazenamento dos produtos<sup>(45,46)</sup>.

Devido ao aumento do interesse nas alterações oxidativas em produtos alimentares e aos recentes avanços nas indústrias farmacêuticas, é de fundamental importância o desenvolvimento de um método seletivo, simples e preciso para a determinação de AA<sup>(45-47)</sup>. Muitos métodos para a determinação de AA estão disponíveis, como por exemplo, métodos enzimáticos, titulação, cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e detecção UV-vis.

No entanto, a maioria destes métodos possui desvantagens como falta de reprodutibilidade, seletividade e sensibilidade <sup>(45)</sup>.

Dentre os métodos estudados encontra-se o método eletroquímico, que devido à sua seletividade e sensibilidade tem ganhado atenção considerável <sup>(47)</sup>. A resposta voltamétrica do eletrodo modificado é baseada na oxidação do ácido ascórbico, conforme ilustra a Figura 10:

**Figura 10-** Oxidação do ácido ascórbico ao ácido dehidroascórbico.



Fonte: (48)

## 2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar a 3-cloropropil sílica gel e o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano organomodificados com imidazol e avaliar sua capacidade de adsorção de íons metálicos e suas propriedades eletroanalíticas para aplicações em amostras reais.

A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação e posterior funcionalização da 3-cloropropil sílica gel e do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com grupos imidazol. Subsequentemente, os materiais obtidos foram caracterizados empregando as seguintes técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de análise de área superficial e porosidade para a 3-cloropropil sílica gel e seu produto funcionalizado SGI.

A etapa seguinte consistiu em realizar um estudo de adsorção com os materiais obtidos da funcionalização, SGI e SSI, com diferentes cátions metálicos, tais como  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em diferentes meios a saber: aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%. Assim foram determinados, através de isotermas de adsorção, o tempo de equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção destes materiais para os íons metálicos citados.

Adicionalmente, após a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  pelos materiais organofuncionalizados, reagiu-se os mesmos com hexacianoferrato de potássio. Os materiais obtidos foram caracterizados empregando as seguintes técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), UV-VIS por reflectância difusa, além de serem realizados estudos sobre o comportamento voltamétrico dos materiais CdHSGI e CdHSSI com o objetivo de montar sistemas eletroanalíticos para determinação de espécies de interesse biológico.



## **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### ***3.1. Reagentes e soluções***

Os reagentes empregados nas sínteses e nos procedimentos analíticos foram de grau de pureza analítico (Merck e Sigma-Aldrich).

As soluções foram preparadas utilizando etanol 99% e água deionizada com condutividade de  $18,2 \Omega\text{m}^{-2}$  obtida por um equipamento de osmose reversa.

### ***3.2. Métodos de preparação dos materiais***

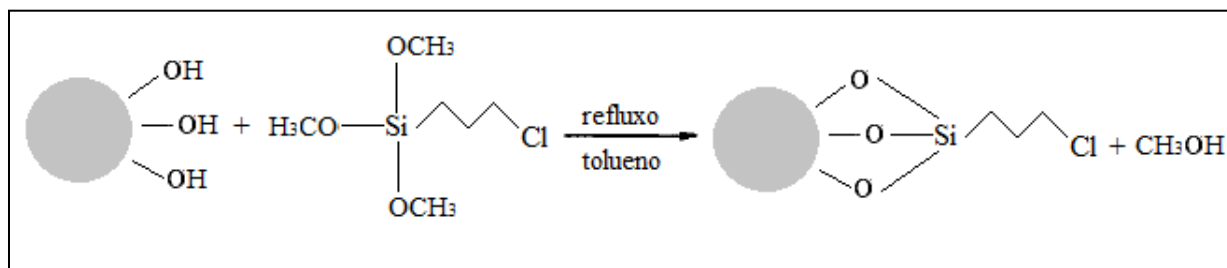
#### ***3.2.1. Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG)***

A funcionalização da sílica com 3-cloropropiltrimetoxisilano foi conduzida utilizando-se métodos conhecidos de funcionalização <sup>(49)</sup>.

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

Na fase seguinte, a superfície da sílica gel, após ativação, foi quimicamente modificada através da reação com 3-cloropropiltrimetoxisilano. O processo de modificação se iniciou com a adição de 55 mL de 3-cloropropiltrimetoxisilano, 160 g de sílica gel ativada e aproximadamente 350 mL de tolueno seco em um balão de fundo redondo de 1000 mL. Esta suspensão foi aquecida a 150°C, em banho de óleo e mantida sob refluxo, com agitação mecânica por aproximadamente 40 horas. O sólido resultante foi separado por meio de filtração em funil de placa sinterizada, à temperatura ambiente. Em seguida, este material foi transferido para um extrator Soxhlet e lavado várias vezes com tolueno seco, e subsequentemente com etanol por aproximadamente 48 horas. Este processo tem a finalidade de eliminar algum excesso de alcóxissilano não ligado. O material resultante, 3-cloropropil sílica gel (SG), foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador. O esquema que representa esta síntese está ilustrado na Figura 11.

**Figura 11-** Esquema representativo da preparação da 3-cloropropil sílica gel.



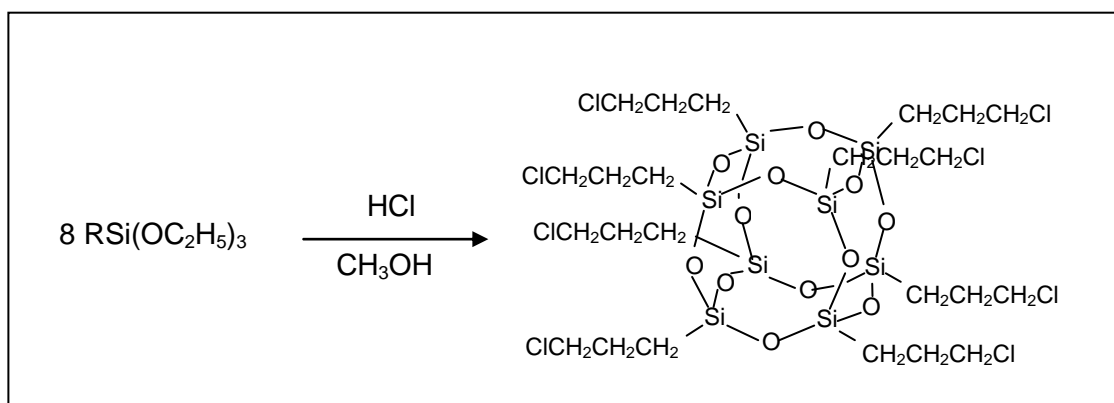
Fonte: (50).

### 3.2.2. Síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS)

Na síntese do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) foi seguido um procedimento conforme descrito na literatura <sup>(51)</sup>.

Em um balão de fundo redondo de 1000 mL foram adicionados 800 mL de metanol, 27 mL de ácido clorídrico (HCl) e 43 mL de 3-cloropropiltrióxosilano. O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente durante 6 semanas. A fase sólida foi separada por filtração em funil de placa sinterizada, obtendo-se um sólido branco, o octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS), que posteriormente foi seco em estufa a 120°C por 4 horas. A Figura 12 ilustra um esquema representativo desta síntese.

**Figura 12-** Representação esquemática da preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano.



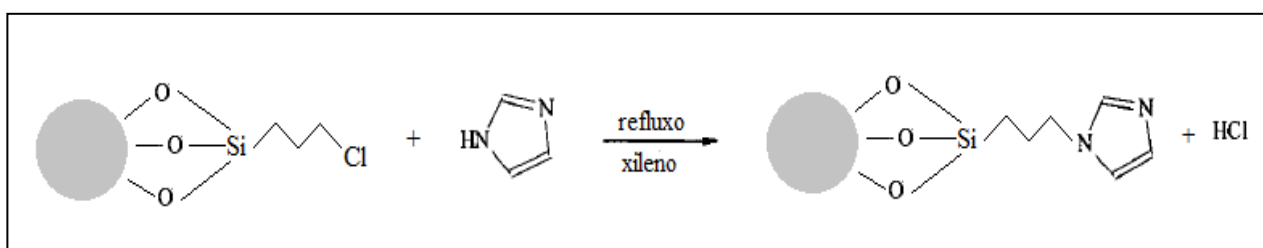
Fonte: (51)

### 3.2.3. Funcionalização da 3-cloropropil sílica gel com imidazol

A organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG) com imidazol foi conduzida segundo um procedimento descrito na literatura <sup>(52)</sup> com algumas modificações.

Em um balão de 3 bocas de 500 mL foram adicionados 10 g de 3-cloropropil sílica gel (SG), 5,923 g ( $8,7 \times 10^{-2}$  mol) de imidazol e aproximadamente 200 mL de xileno. O sistema foi mantido sob refluxo com agitação mecânica por aproximadamente 96 horas, a 150°C. O material organofuncionalizado foi separado em funil de placa sinterizada, à temperatura ambiente, e em seguida lavado com metanol, sob refluxo, em um extrator Soxhlet por 48 horas. O produto foi seco em estufa a 100°C por 4 horas e descrito por SGI. A funcionalização da SG está esquematizada na Figura 13.

**Figura 13-** Organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG).



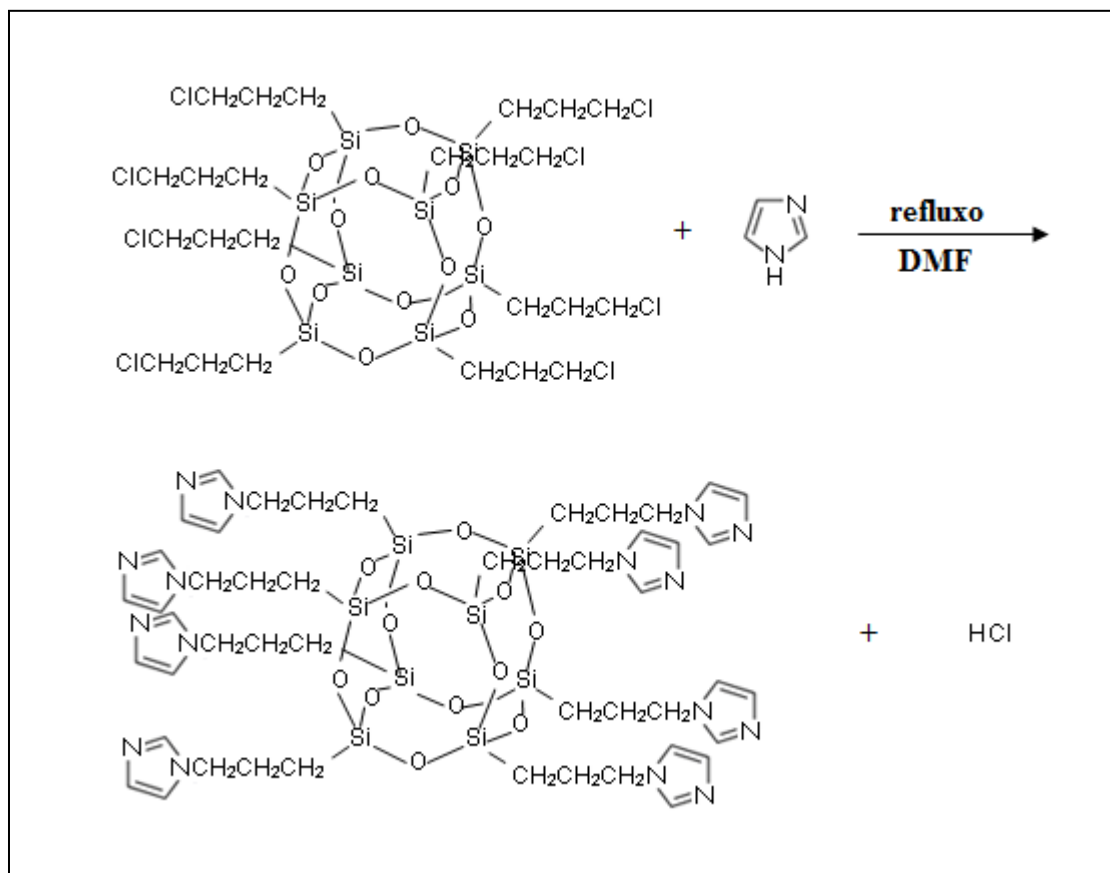
Fonte: (50)

#### 3.2.4. Funcionalização do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano com imidazol

A funcionalização do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) foi conduzida em um balão de 3 bocas de 500 mL contendo 10 g ( $9,7 \times 10^{-3}$  mol) de SS, previamente seco a 100°C por 2 horas, 5,923 g ( $8,7 \times 10^{-2}$  mol) de imidazol e aproximadamente 200 mL de dimetilformamida (DMF). A mistura foi mantida sob refluxo a 160°C, com agitação constante, por um período de 96 horas. Em seguida o sólido foi separado em funil de placa sinterizada e lavado em um extrator Soxhlet com DMF por 48 horas. O material obtido foi seco em estufa a 100°C por 4 horas e descrito como SSI.

A Figura 14 representa esquematicamente o processo de organofuncionalização do SS com imidazol.

**Figura 14-** Organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) com o agente modificador imidazol.



Fonte: (50)

### 3.2.5. Formação dos complexos MHSGI e MHSSI ( $M = Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $H = K_3[Fe(CN)_6]$ )

Os complexos MHSGI foram preparados da seguinte maneira: 1,0 g de SGI foi adicionado em 25 mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  de íons metálicos M. A mistura foi mantida sob agitação por 1h à temperatura ambiente. Em seguida a fase sólida foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. Os materiais resultantes dessa primeira etapa foram secos em estufa a  $70^\circ C$  e denominados MSGI. Em uma segunda etapa, o MSGI foi adicionado a uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  de hexacianoferrato de potássio de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) e a mistura foi mantida sob agitação por 1h à temperatura ambiente e então o sólido foi cuidadosamente filtrado, lavado com água deionizada e seco a  $70^\circ C$ . Os materiais resultantes desta etapa foram descritos por MHSGI.

Os MHSSI foram preparados analogamente aos procedimentos de preparação dos MHSGI supracitados.

### ***3.3. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas***

#### ***3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho***

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica baseada no aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, onde esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula <sup>(53)</sup>. Esta técnica é muito importante na análise orgânica, pois é um método amplamente utilizado na identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e detecção de impurezas <sup>(54)</sup>.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi). As pastilhas utilizadas na análise foram feitas a partir da mistura de aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, da Synth) e amostra suficiente para compor 1,0 % (m/m) da mistura, que foi macerada num gral com pistilo até ficar totalmente homogênea. Para a obtenção dos espectros FTIR foi empregado, para cada amostra, um mínimo de 64 varreduras numa resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### ***3.3.2. Difração de raios-X***

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos. Quando um feixe de raios-X incide num material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe <sup>(55)</sup>.

A caracterização feita por difração de raios-X (DRX) utilizou a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Os difratogramas foram obtidos empregando um difratômetro Rigaku ultima IV, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 5 a 80°, uma velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um step de 0,02°.

### ***3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura***

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta útil de investigação onde a superfície de uma amostra a ser analisada é varrida com um feixe de elétrons e o feixe de elétrons refletido é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra <sup>(55)</sup>. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações topográficas da superfície do material analisado. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

### ***3.3.4. Reflectância difusa UV-Vis***

As transições eletrônicas envolvem saltos de elétrons para vários subníveis, de modo que o espectro de absorção no ultravioleta sempre consiste de bandas devido ao espalhamento da energia dos fótons necessário para excitar moléculas de todos os vários estados vibracionais e rotacionais do nível fundamental a um número relativamente elevado de estados vibracionais e rotacionais dos níveis excitados. Os espectros de ultravioleta frequentemente mostram estrutura fina correspondente às várias transições possíveis <sup>(53)</sup>.

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) foi realizada, para todas as amostras, empregando-se espectrofotometria de fibra ótica Guided Wave, modelo 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200 a 1000nm).

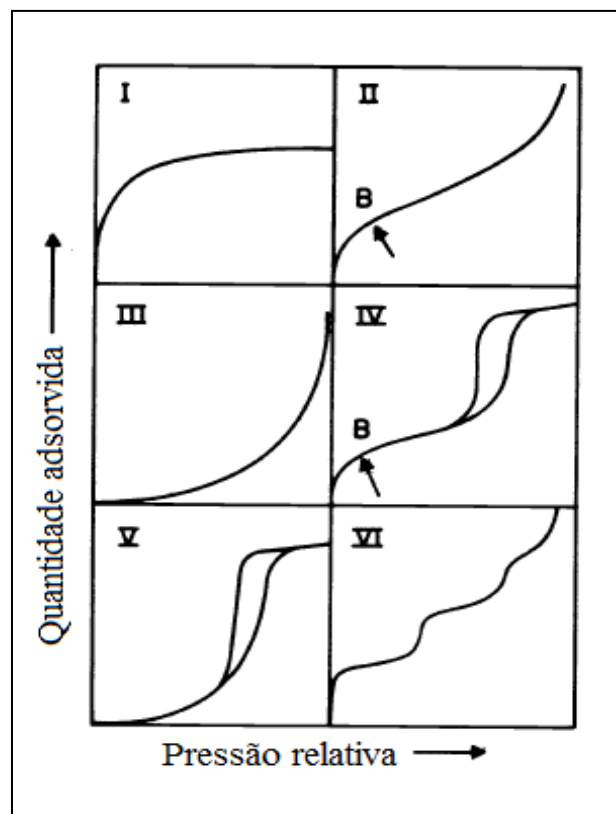
### ***3.3.5. Porosidade e Área superficial***

As análises de porosidade e área superficial da SG modificada foram analisadas através de isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>. Este processo estuda as mudanças físicas na estrutura da superfície da sílica, bem como as modificações no volume e no tamanho dos poros.

As isotermas de adsorção podem ser agrupadas em 6 tipos que são ilustrados na Figura 15. A isoterma reversível do tipo I está relacionada a sólidos microporosos que apresentam superfícies relativamente pequenas, tais como carvão ativado e certos óxidos porosos. A reversível do tipo II é a forma normal de isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou

macroporoso e representa a adsorção monocamada-multicamada. O ponto B, no início da linearidade, indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção em multicamada se inicia. A isoterma reversível do tipo III não é comum, no entanto há alguns sistemas, como por exemplo, nitrogênio em polietileno, que fornecem isotermas com curvatura gradual e indistinto ponto B. O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que esta associada com a condensação por capilaridade. Este tipo de isoterma é apresentado por muitos adsorventes industriais mesoporosos. O tipo V é incomum e está relacionado ao tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos. A isoterma do tipo VI, na qual a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura, representa a adsorção em multicamada sobre uma superfície uniforme não porosa<sup>(34)</sup>.

**Figura 15-** Tipos de isotermas de adsorção.



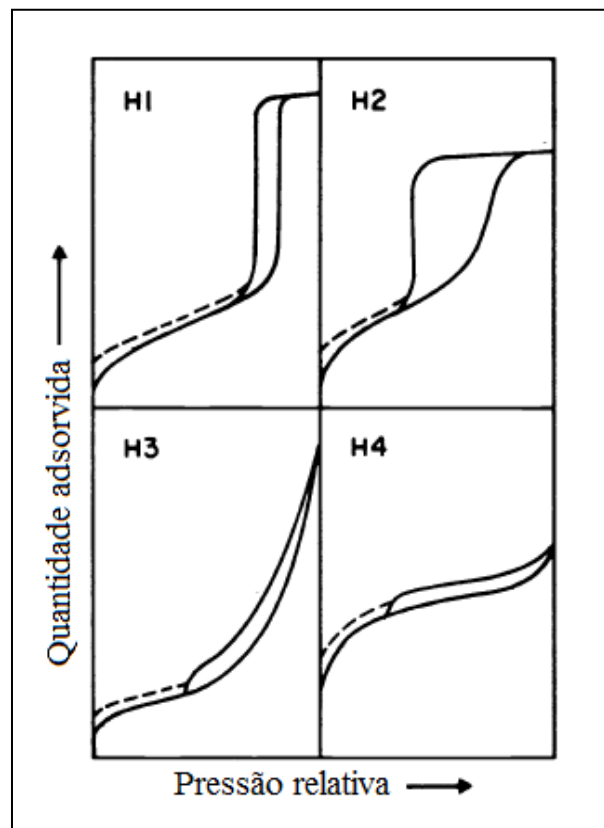
Fonte: (34)

Diferentes tipos de histereses podem ser encontrados. Conforme ilustrado na Figura 16, dois tipos extremos são apresentados como H1 e H4. No primeiro as duas curvas são quase verticais e paralelas dentro de uma gama apreciável de captação de gás, enquanto que no segundo elas permanecem quase horizontais e paralelas ao longo de uma vasta faixa de

pressão relativa. Em certos aspectos os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre estes dois extremos<sup>(34)</sup>.

A sílica gel não tratada apresenta uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. Este espectro é frequentemente obtido para sólidos mesoporosos compostos por aglomerados de partículas esféricas aproximadamente uniformes com ordem bastante regular, e que, portanto, têm distribuições estreitas de tamanho dos poros<sup>(34)</sup>.

**Figura 16-** Tipos de histereses.



Fonte: (34)

As características físicas, tais como área superficial e porosidade da 3-cloropropil sílica gel antes e depois da organofuncionalização com imidazol foram determinadas por isotermas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub>, pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que é o procedimento padrão mais utilizado para a determinação de tais características. A distribuição de poros foi determinada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). As análises foram feitas empregando-se um aparelho de sorção físico-química Micromeritics ASAP 2010.



### **3.3.6. Estudos de adsorção de íons metálicos**

#### **3.3.6.1. Tempo de equilíbrio de adsorção**

Para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção dos materiais funcionalizados pesaram-se amostras com cerca de 60 mg do material e as mesmas foram transferidas para frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . A seguir, alíquotas de 5,0 mL de uma solução,  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , contendo o cátion metálico ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) foram pipetadas e diluídas para 50 mL. As soluções foram então adicionadas aos frascos termostatizados contendo amostras do material funcionalizado. As misturas foram agitadas em diferentes intervalos de tempo pré-determinados. Após a agitação, o sobrenadante contendo os íons metálicos não adsorvidos, foi titulado com EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1(56)}$ .

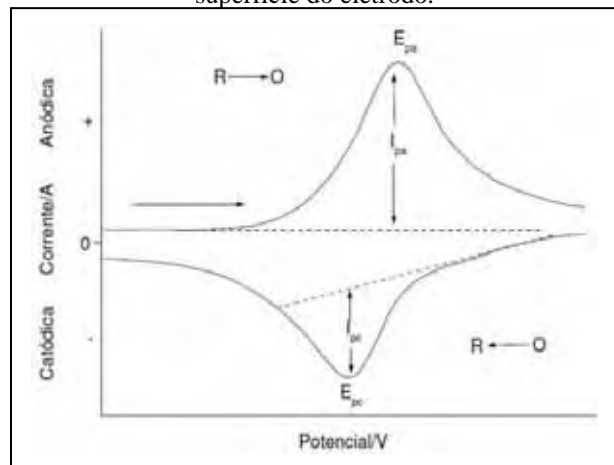
#### **3.3.6.2. Capacidade adsorvente dos materiais**

Para os estudos de capacidade adsorvente do material cerca de 60 mg do material adsorvente foram colocados em frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . A seguir, foram adicionadas em balões volumétricos de 50 mL, diferentes alíquotas de solução padrão,  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , do cátion metálico ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ). As alíquotas foram diluídas e adicionadas aos frascos onde se encontravam os adsorventes. O sistema foi submetido à agitação no tempo determinado no estudo anterior (3.3.6.1). Após esse tempo, a fase sólida foi separada e uma determinada alíquota da solução contendo os íons metálicos foi titulada com solução de EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1(56)}$ .

### **3.3.7. Estudo Voltamétrico: Voltametria cíclica**

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas através de uma curva da corrente (I) vs potencial (E), denominada voltamograma <sup>(57)</sup>. A Figura 17 ilustra um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros.

**Figura 17-** Voltamograma cíclico reversível.  $E_{pa}$  = potencial de pico anódico,  $E_{pc}$  = potencial de pico catódico  
 $I_{pa}$  = corrente de pico anódica e  $I_{pc}$  = corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.



Fonte: (58)

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações sobre os processos eletroquímicos. A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular os potenciais médios ( $E^{\theta'}$ ) através da média aritmética dos potenciais dos picos anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ )<sup>(59)</sup> conforme descrito pela Equação 2:

$$E^{\theta'} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (\text{Eq. 2})$$

A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) também pode ser calculada<sup>(59)</sup>, como mostra a Equação 3:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad (\text{Eq. 3})$$

A corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e a corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base<sup>(60)</sup>, conforme ilustra a Figura 17.

Sistemas reversíveis serão considerados aqueles que possuem as seguintes características:  $\Delta E_p = 59/n$  ( $n$  = número de elétrons) mV;  $I_{pa}/I_{pc} = 1$ ;  $E_p$  independe da velocidade de varredura<sup>(60)</sup>.

### 3.3.7.1. Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CdHSGI e CdHSSI

Para as medidas voltamétricas empregou-se um potenciostato MQPG-01 da Microquímica (Figura 18). Foi utilizado um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e um eletrodo auxiliar de platina. A pasta modificada foi preparada pela mistura de grafite/modificador (CdHSGI ou CdHSSI) em diferentes proporções (10, 20, 30, 40 e 50% (m/m)) e 20  $\mu\text{L}$  de nujol. Realizou-se um estudo preliminar para a escolha da melhor proporção da pasta de grafite.

**Figura 18-** Sistema eletroquímico utilizado.



Fonte: [51]

### 3.3.7.2. Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito empregou-se o sistema eletroquímico descrito no item 3.3.7.1. Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions de metais alcalinos, tais como:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Estes experimentos foram conduzidos empregando concentrações de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  destes sais e a voltametria cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura ( $v$ ) de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  numa faixa de potencial onde o eletrólito de suporte não é eletroativo. O objetivo deste estudo é verificar se há influência dos cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Em seguida, realizou-se um estudo do efeito da concentração do eletrólito escolhido, onde se variou a concentração do eletrólito de  $1,0 \times 10^{-3}$  a

2,0 mol L<sup>-1</sup> nos parâmetros previamente descritos.

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

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico do CdHSGI e do CdHSSI, foram preparadas soluções 1,0 mol L<sup>-1</sup> do eletrólito escolhido em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0). O pH das soluções foi ajustado com um ácido e uma base correspondente ao sal utilizado como eletrólito de suporte empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 6,0.

Em seguida, realizou-se estudos de variação da velocidade de varredura (10-100 mV s<sup>-1</sup>) para determinar se o processo redox é adsorptivo ou difusional.

### 3.3.7.4. Estudos de eletrocatalise

A eletrocatalise é um processo catalítico que tem como objetivo reduzir a energia de ativação de transferência de elétrons numa célula eletroquímica. Para que essa redução de energia ocorra é importante que se façam mudanças no eletrodo. O processo de oxidação ou redução de um substrato que tem uma cinética lenta de transferência de elétrons na superfície do eletrodo é mediada por um sistema que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, levando à redução do sobrepotencial de ativação<sup>(41,43)</sup>.

Em um processo redox onde há eletroxidação de uma determinada espécie, ocorre um aumento na intensidade de corrente conforme se adiciona o analito, assim, é possível construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias, entre elas, as de interesses biológicos.

A curva analítica permite obter informações sobre o limite de detecção (LD) e a sensibilidade amperométrica (S) do método. O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra<sup>(58)</sup>, e pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad (\text{Eq. 4})$$

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 <sup>(60)</sup>.

As propriedades eletrocatalíticas dos materiais foram testadas com diferentes substâncias em concentrações de 120ppm, tais como: Dipirona, Hidrazina, L-Cisteína, N-Acetilcisteína, Vitamina B6, Ácido Ascórbico, Sulfito, Nitrito, D-Glucose, entre outros.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Sínteses dos materiais organofuncionalizados

#### 4.1.1. Preparação da 3-cloropropil sílica gel (SG) e posterior funcionalização com imidazol

Na preparação da 3-cloropropil sílica gel, o 3-cloropropiltrimetoxisilano reagiu com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel, através dos grupos metoxilas. A 3-cloropropil sílica gel resultante se apresentou como um sólido branco.

Posteriormente, na organofuncionalização da 3-cloropropil sílica gel com grupos imidazol, o átomo de cloro (Cl) presente na estrutura e que está ligado covalentemente, por ser muito reativo, é facilmente substituído por bases mais fortes, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico <sup>(61)</sup>. A ligação da molécula organofuncional, imidazol, com a matriz, ocorre, provavelmente, através do átomo de nitrogênio da posição 1. A organofuncionalização resultou em um sólido de leve coloração amarela, descrito aqui como SGI.

#### 4.1.2. Preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) e posterior funcionalização com imidazol

Na preparação do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano, o 3-cloropropiltrietoxisilano reagiu com metanol e ácido clorídrico (HCl) para formar o sólido branco denominado octa-(3-cloropropil)silsesquioxano. Na subsequente organofuncionalização, assim como na funcionalização da 3-cloropropil sílica gel, o átomo de cloro (Cl) presente na estrutura do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano está ligado covalentemente, e por ser muito reativo, é facilmente substituído por bases mais fortes, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico <sup>(61)</sup>. A ligação dos grupos imidazol com a matriz também deve ocorrer através do átomo de nitrogênio da posição 1. O material resultante também se apresentou como um sólido branco e foi denominado por SSI.

## 4.2. Caracterizações dos materiais organofuncionalizados

### 4.2.1. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho

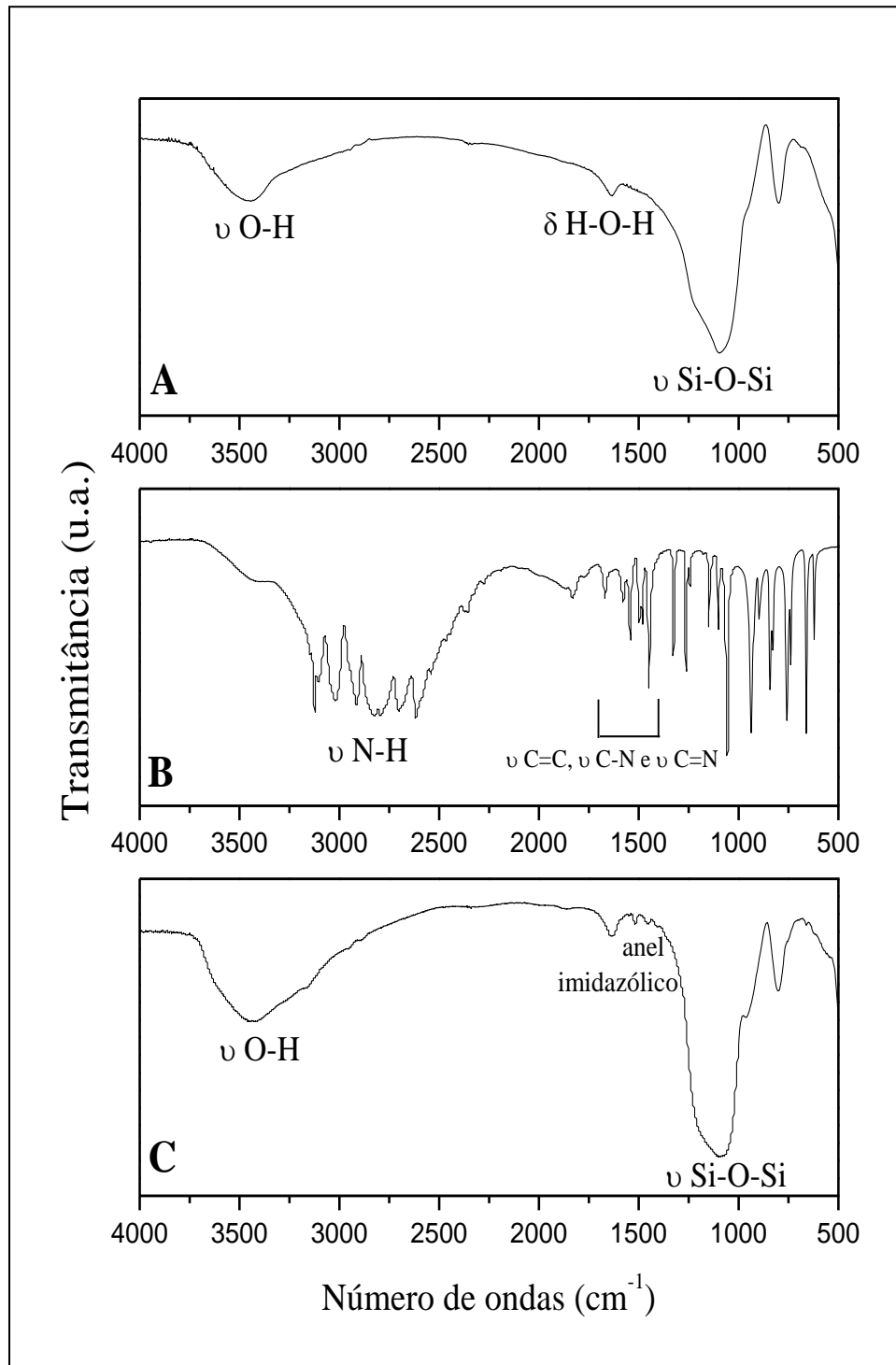
#### 4.2.1.1. Espectroscopia vibracional do SGI

O espectro vibracional da 3-cloropropil sílica gel, ilustrado pela Figura 19 (A), apresentou uma banda larga na região entre 3000 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  que foi atribuída aos estiramentos  $\text{O-H}_{(\nu\text{O-H})}$  dos grupos silanóis e também remanescentes de água adsorvida <sup>(5)</sup>. Uma banda em torno de 1635  $\text{cm}^{-1}$  também foi verificada e corresponde à deformação angular ( $\delta$ ) da molécula de água ( $\delta\text{H-O-H}$ ). A região abaixo de 1500  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída às vibrações da cadeia  $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$  presente na estrutura da sílica <sup>(62,63)</sup>.

A Figura 19 (B) refere-se ao espectro vibracional do ligante imidazol, e apresenta bandas características desse composto, tais como as bandas de 500 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de deformação axial das ligações do anel imidazólico. As bandas presentes na região entre 1400 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às deformações axiais das ligações  $\text{C=C}_{(\nu\text{C=C})}$ ,  $\text{C-N}_{(\nu\text{C-N})}$  e  $\text{C=N}_{(\nu\text{C=N})}$  do ciclo. Na região entre 3200 e 3500 são observadas bandas que foram atribuídas à deformação axial de  $\text{N-H}_{(\nu\text{N-H})}$ , essas bandas provavelmente sobrepõem as bandas referentes à deformação axial das ligações  $\text{C-H}_{(\nu\text{C-H})}$  do anel <sup>(62)</sup>.

O espectro vibracional da sílica organofuncionalizada com imidazol (SGI) está ilustrado pela Figura 19 (C). Foi possível observar neste espectro, características dos materiais precursores, SG e imidazol. Podem-se destacar as bandas em torno de 1100  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento  $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$  presente na estrutura da sílica mostrando que a estrutura da matriz foi mantida e uma larga banda na região entre 3100 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondente aos estiramentos  $\text{O-H}_{(\nu\text{O-H})}$  dos grupos silanóis que não reagiram e também remanescentes de água adsorvida. Além das bandas características da sílica também se destacaram as vibrações de deformação axial das ligações do anel imidazólico, que ocorrem na região entre 1400 e 1550  $\text{cm}^{-1}$  <sup>(62)</sup>, evidenciando a organofuncionalização.

**Figura 19-** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SG, (B) Imidazol e (C) SGI.



Fonte: (50)

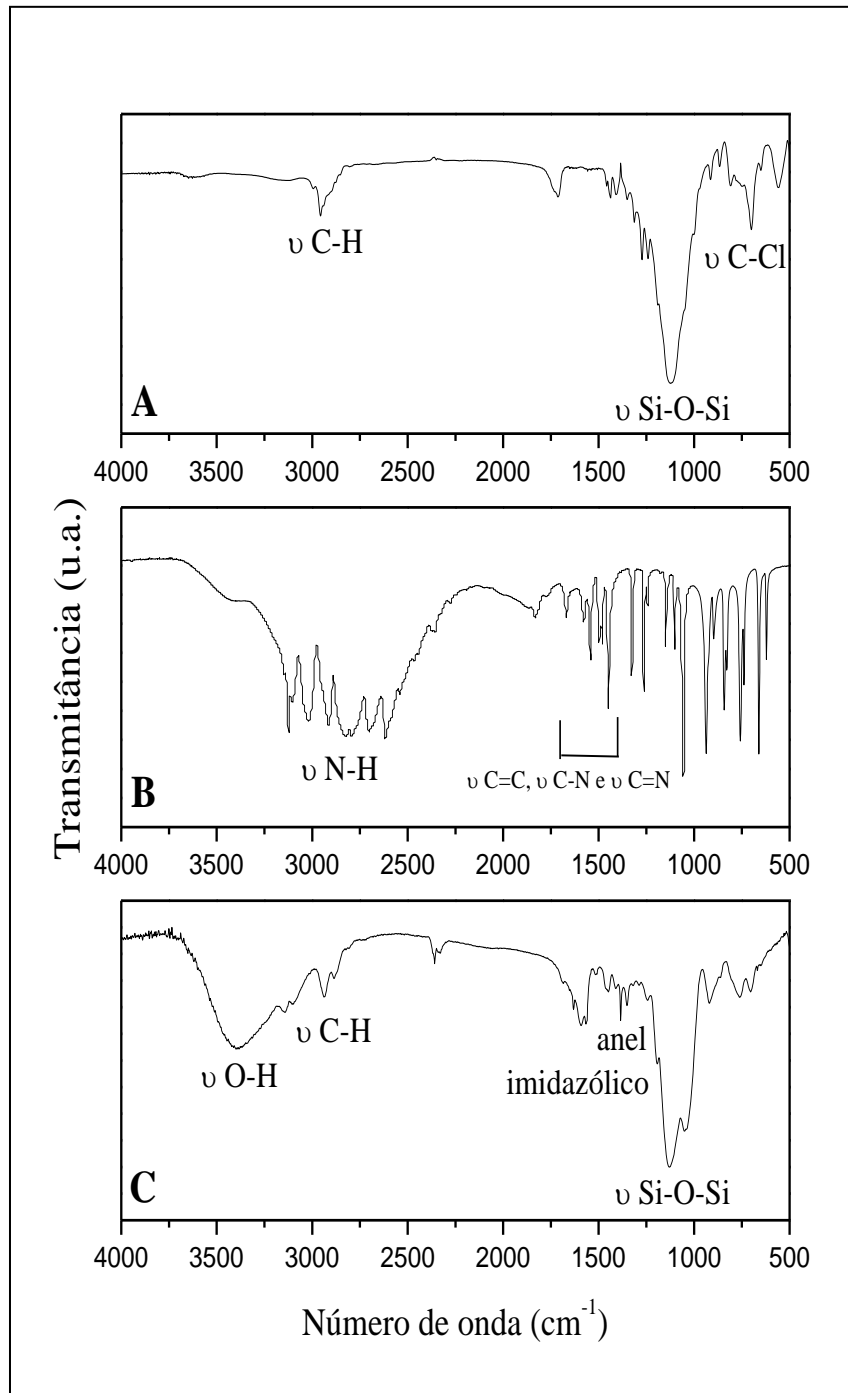


#### 4.2.1.2. Espectroscopia vibracional do SSI

O espectro vibracional do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS), conforme ilustra a Figura 20 (A), apresentou uma banda de absorção em aproximadamente  $1110\text{ cm}^{-1}$  que é uma banda típica deste composto, pois se refere ao estiramento  $\text{Si-O-Si}_{(\text{O-Si-O-Si})}$  que corresponde a estrutura em forma de gaiola do SS. Foram observadas outras bandas de absorção em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuída à deformação da ligação  $\text{C-Cl}_{(\text{O-C-Cl})}$  e outra por volta de  $2950\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial da ligação  $\text{C-H}_{(\text{O-C-H})}$  <sup>(62,64)</sup>.

As Figuras 20 (B) e (C) ilustram os espectros vibracionais do imidazol e do material funcionalizado, SSI, respectivamente. As bandas de absorção apresentadas pelo espectro do imidazol são as mesmas citadas no item anterior. No espectro apresentado pelo SSI foi possível observar bandas de absorção características dos materiais precursores. A banda em cerca de  $1120\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento  $\text{Si-O-Si}_{(\text{O-Si-O-Si})}$  correspondente à estrutura em forma de gaiola do silsesquioxano mostrando que a estrutura cúbica desta matriz também foi mantida. Outras bandas observadas foram na região entre  $2800$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  e podem ser atribuídas à deformação axial das ligações  $\text{C-H}_{(\text{O-C-H})}$ , presentes em ambos os precursores. A banda larga e intensa entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação axial de  $\text{O-H}_{(\text{O-O-H})}$  das moléculas de água remanescentes. As bandas entre  $1300$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações do anel imidazólico <sup>(62)</sup> e foram muito mais intensas que aquelas encontradas no SGI. Observou-se também a diminuição da banda em torno de  $700\text{ cm}^{-1}$  relacionada às vibrações  $\text{C-Cl}$  do SS, evidenciando assim a sua funcionalização e sugerindo que nem todos os grupos periféricos reagiram com o ligante imidazol.

**Figura 20-** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SS, (B) Imidazol e (C) SSI.



Fonte: (50)

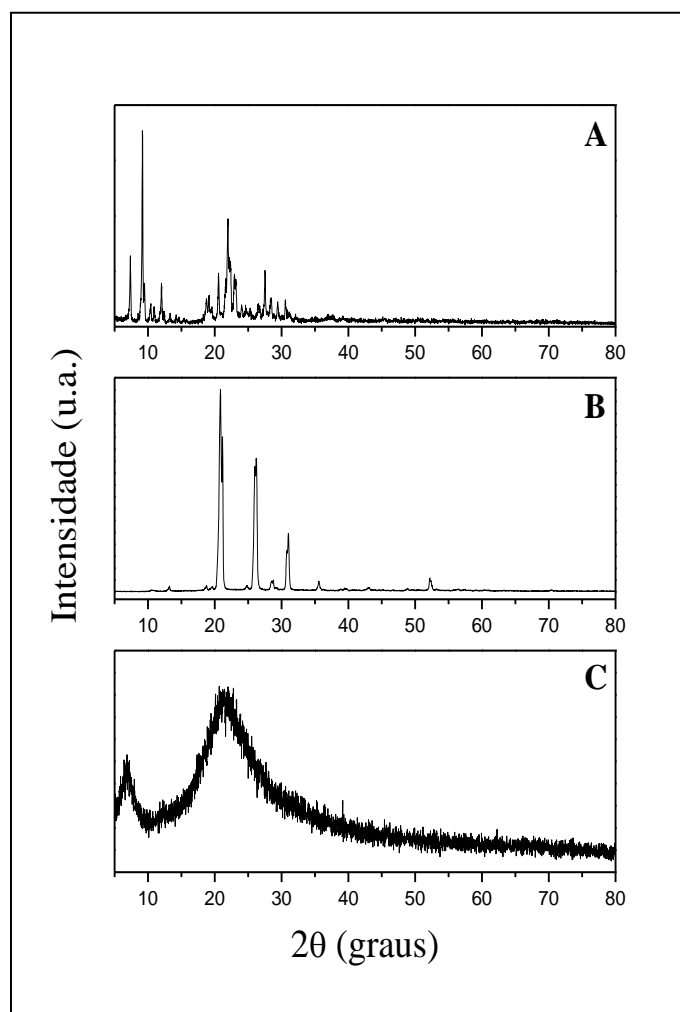
#### 4.2.2. Estudos de difração de raios-X

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 21 (A), (B) e (C) correspondem ao SS, imidazol e SSI, respectivamente. De acordo com os difratogramas obtidos, observou-se uma cristalinidade, bastante comum para os silsesquioxanos cúbicos (A) <sup>(65)</sup>. O SS (A) apresentou

as seguintes características  $2\theta = 7,36; 9,19; 10,43; 10,93; 12; 13,33; 14,22; 19,12; 19,54; 20,55; 21,95; 22,95; 24,04; 26,48; 26,74; 27,5; 28,4; 29,4; 30,5$ . O imidazol (B), cristalino, teve como características  $2\theta = 20,86; 26,20; 28,70; 31,03; 35,58; 52,23$ .

Observou-se que após a organofuncionalização houve uma perda da cristalinidade, pois o SSI (C) não apresentou a cristalinidade de seus precursores (SS e imidazol), pois em seu difratograma foram observados apenas dois picos, um em torno de  $6,74^\circ$  e outro em  $21,36^\circ$ .

**Figura 21-** Difratogramas de raios-X do (A) SS, (B) Imidazol e (C) SSI.

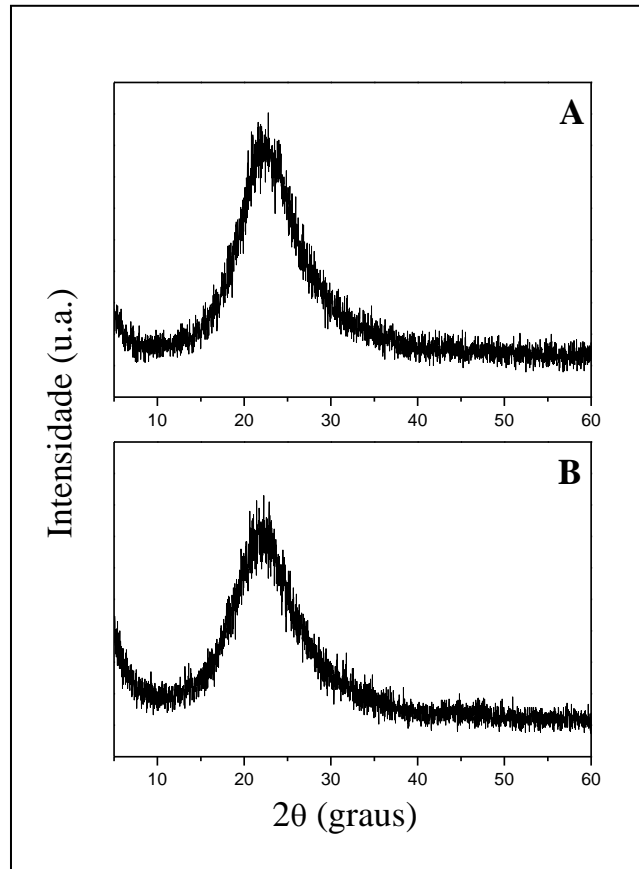


Fonte: (50)

Por outro lado, o material precursor SG, apresentou uma estrutura amorfa com um único pico característico em torno de  $23^\circ$ , conforme esperado <sup>(5,8)</sup> e ilustrado na Figura 22 (A). O ligante, imidazol, conforme ilustrado acima, possui uma estrutura cristalina. No entanto, o SGI, ao contrário

do SSI, apresenta uma estrutura amorfa, assim como a SG, que pode ser observada no seu difratograma (Figura 22 (B)) o qual apresenta um único pico em torno de 23°.

**Figura 22-** Difratogramas de raios-X da (A) SG e do (B) SGI.



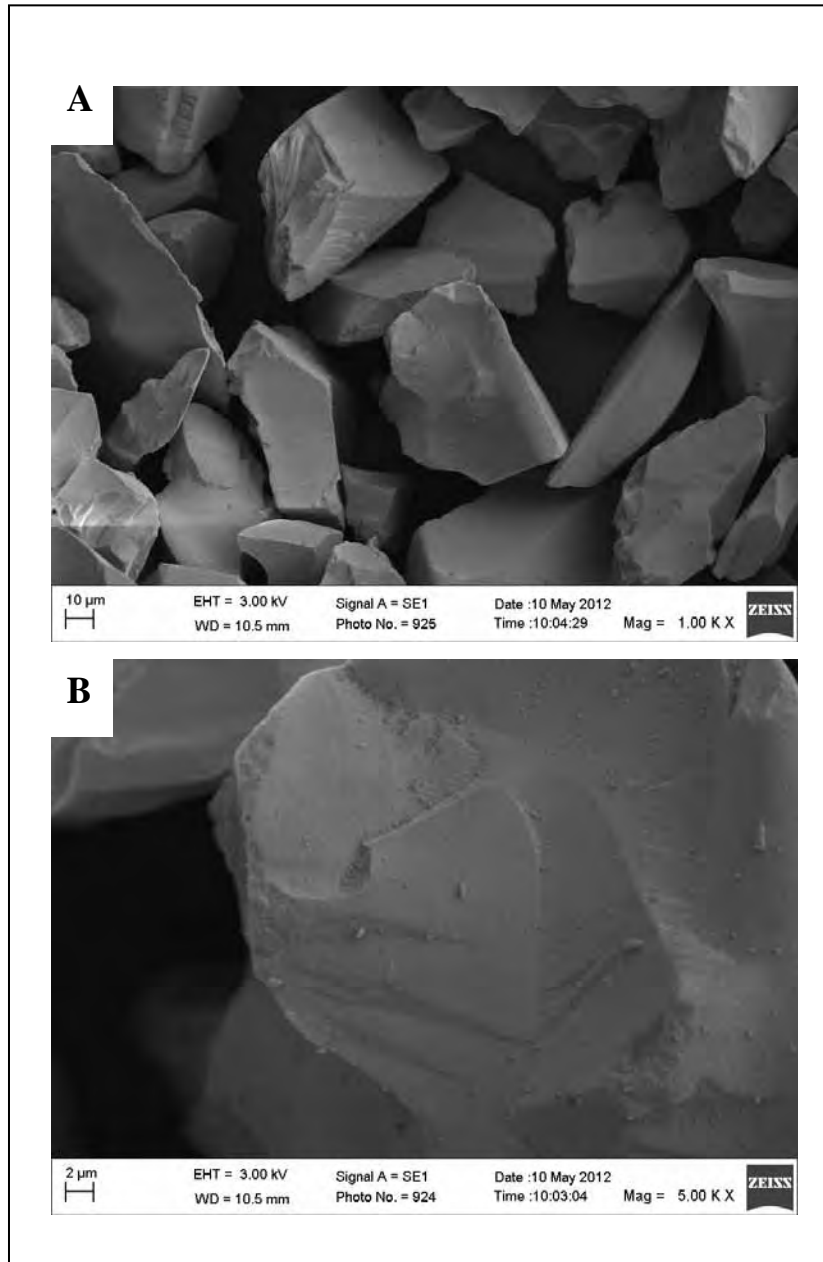
Fonte: (50)

### 4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

#### 4.2.3.1. Microscopia eletrônica de varredura do SGI

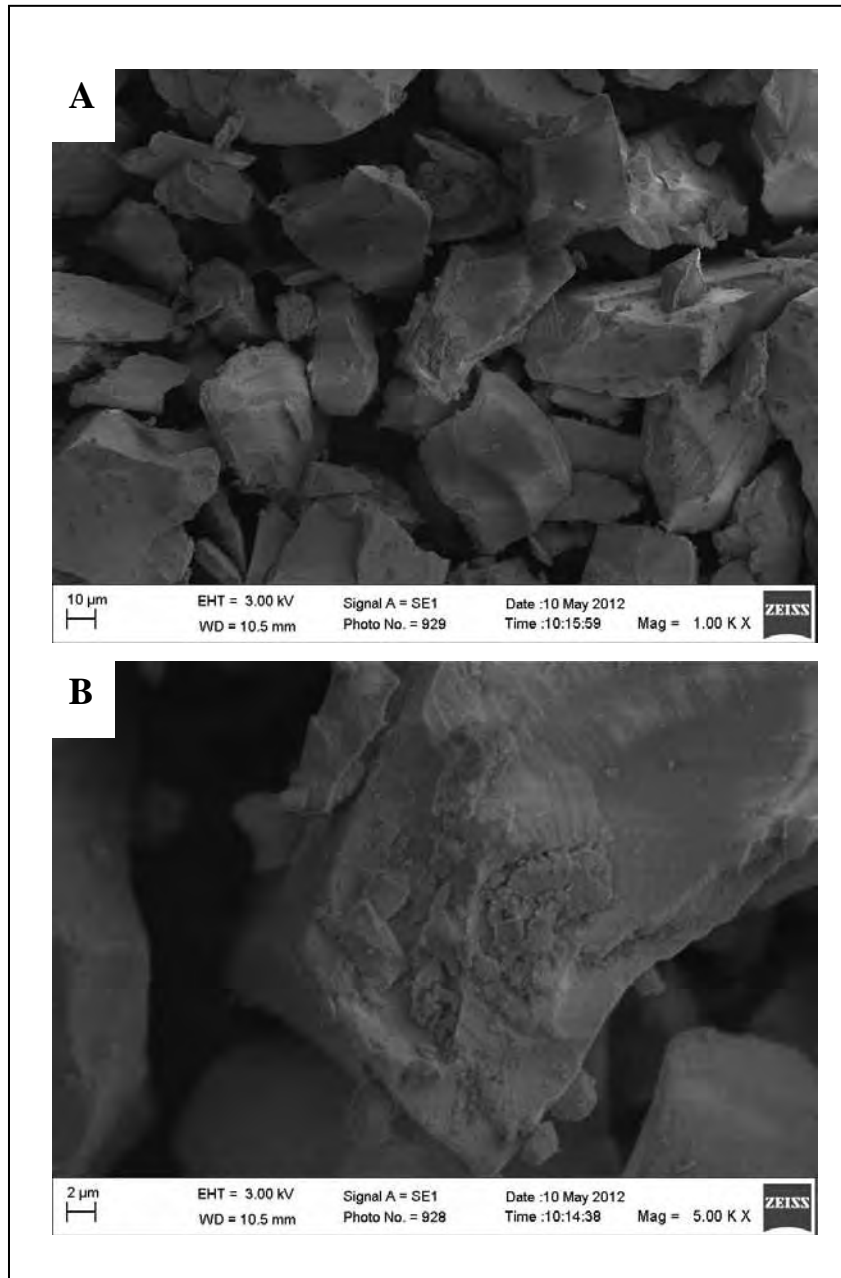
A microscopia eletrônica de varredura da 3-cloropropil sílica gel (SG) está ilustrada na Figura 23 (A). Observou-se a presença de micropartículas dispersas com tamanhos variando de 30 a 60  $\mu\text{m}$ , sendo que há a presença de algumas partículas maiores, com tamanhos entre 100 e 170  $\mu\text{m}$ . Na Figura 23 (B) está representada a MEV de uma destas partículas aumentada de 5000X. Após a modificação da SG com grupos imidazol verificou-se uma diferença na superfície das partículas, o aparecimento de incrustações na superfície deixando-a com aparência áspera, como é ilustrado nas Figuras 24 (A) e (B). No entanto, não houve alteração significativa no tamanho das partículas.

**Figura 23-** Micrografias da SG com um aumento de (A) 1000X e de (B) 5000X.



Fonte: (50)

**Figura 24-** Micrografias do SGI com um aumento de (A) 1000X e de (B) 5000X.



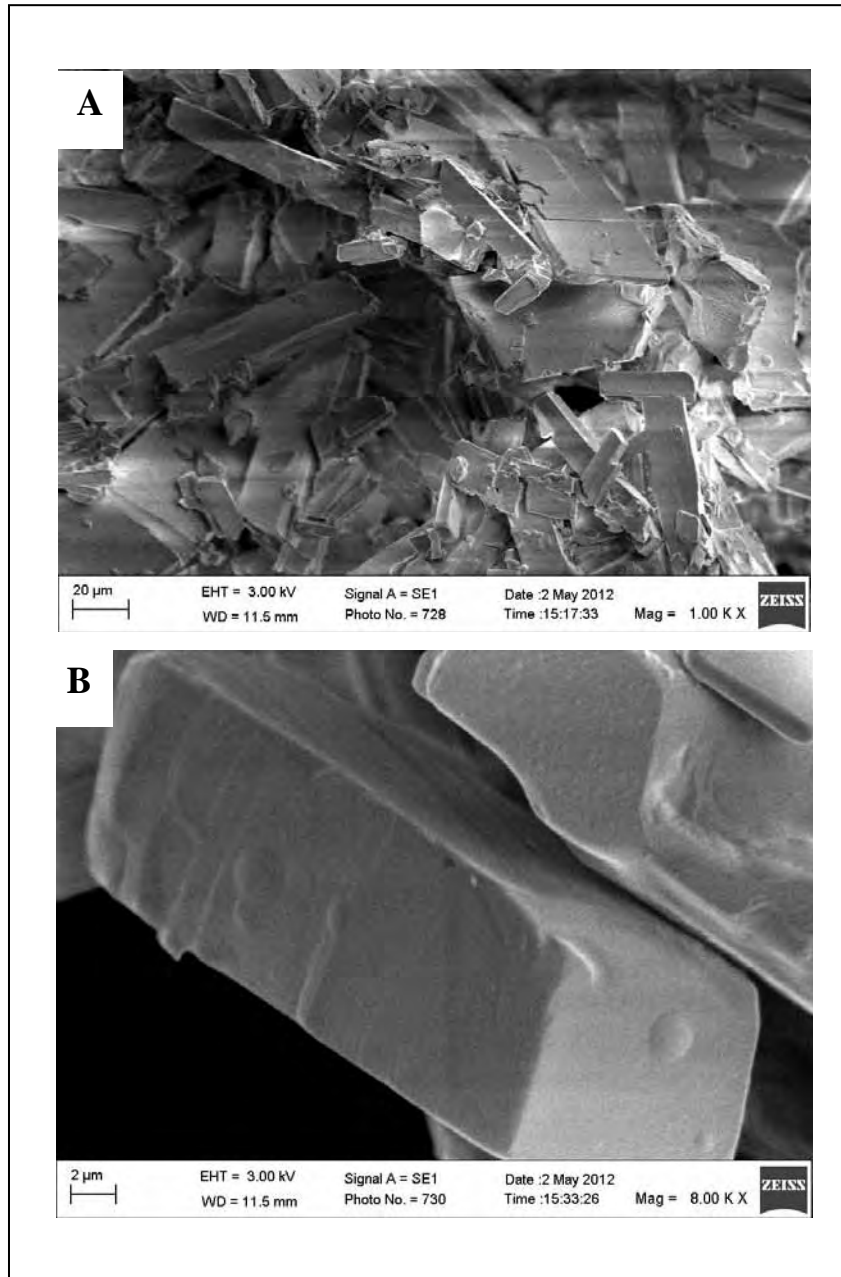
Fonte: (50)

#### 4.2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura do SSI

As Figuras 25 (A) e (B) ilustram a microscopia eletrônica de varredura do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano (SS) com um aumento de 1000X e 8000X, respectivamente. Através das micrografias foi possível notar a presença de formas estruturais cúbicas com tamanho médio em torno de 12  $\mu\text{m}$ . As Figuras 26 (A) e (B) ilustram as micrografias do SS após a sua funcionalização com grupos imidazol com um aumento de 100X e 1000X,

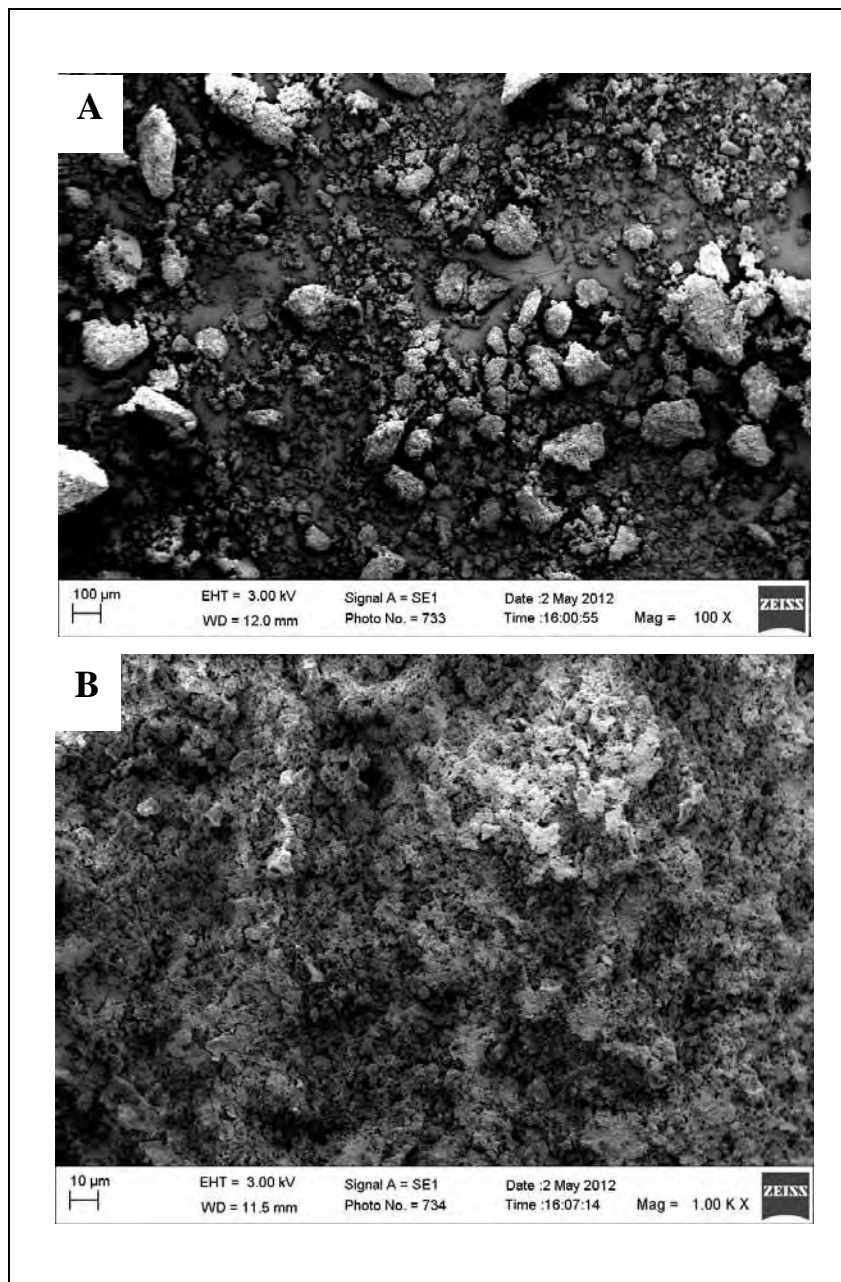
respectivamente, onde se verificou a presença de um aglomerado de partículas com tamanho médio de aproximadamente 166  $\mu\text{m}$ . Além do aumento no tamanho das partículas, observou-se uma relativa porosidade.

**Figura 25-** Micrografias do SS com um aumento de (A) 1000X e de (B) 8000X.



Fonte: (50)

**Figura 26-** Micrografias do SSI com um aumento de (A) 100X e de (B) 1000X.



Fonte: (50)

#### ***4.2.4. Estudos de porosidade e área superficial***

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  da SG e do SGI são mostradas nas Figuras 27 (A) e (B). A partir das isotermas foi possível observar que o volume de  $N_2$  adsorvido aumenta abruptamente a uma pressão média relativa ( $P/P_0$ ), indicando a condensação capilar de nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa, o que confirma a característica de ambos os



materiais de possuir uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. As duas linhas são aproximadamente paralelas representando que os poros da sílica têm raios praticamente uniformes e estão abertos, o que é muito favorável para as reações realizadas na superfície da sílica gel <sup>(5,34)</sup>. Observou-se também que o volume de nitrogênio adsorvido diminuiu com a funcionalização, significando que houve uma diminuição no tamanho e no volume de poros devido à imobilização das moléculas orgânicas. Conseqüentemente observou-se uma diminuição da área superficial (BET) do SGI ( $669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) em relação à SG ( $778 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), conforme é listado na Tabela 1.

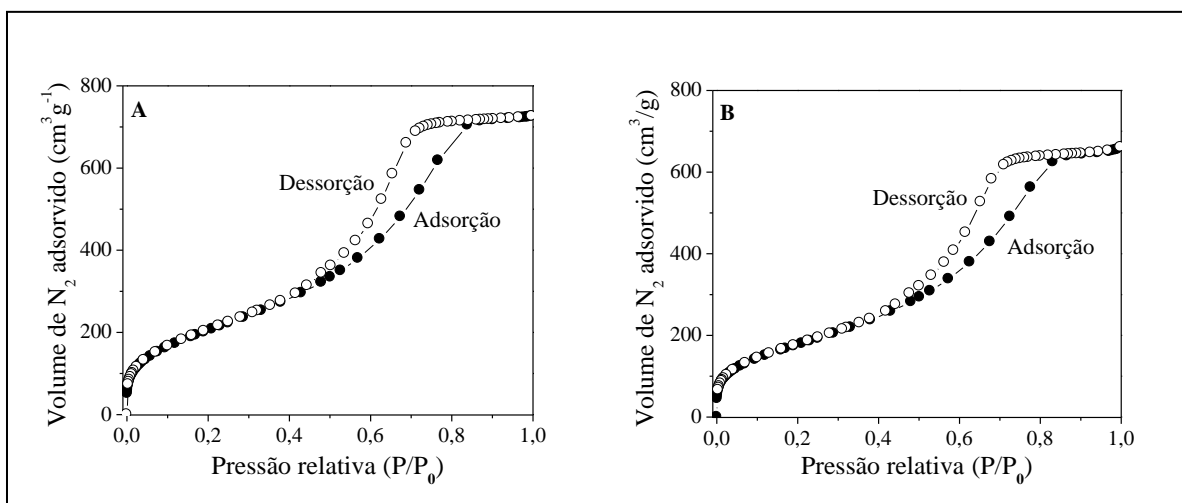
As isotermas de sorção (BJH) de distribuição do tamanho dos poros da sílica gel e seu derivado SGI, são exibidas na Figura 28 (A) e (B), onde pode ser visto que o tamanho médio dos poros foi de aproximadamente 5,6 nm e 5,2 nm para a SG e SGI, respectivamente. Com o processo da reação, a quantidade de poros tornou-se gradualmente menor e a distribuição de tamanho médio de poros diminuiu.

**Tabela 1-** Parâmetros da estrutura porosa da SG e do SGI.

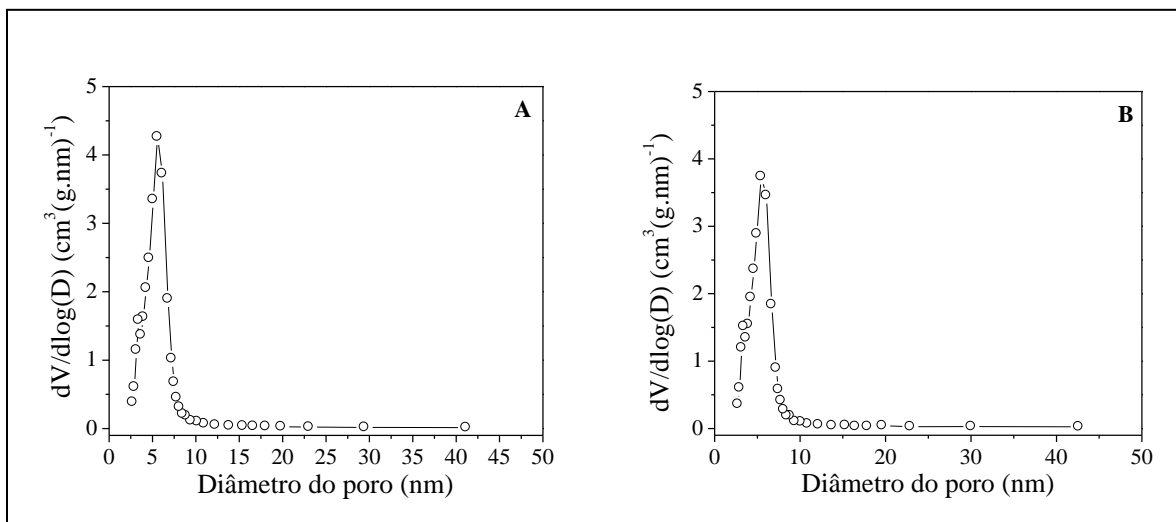
Amostras	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3 (\text{g nm})^{-1}$ )	Tamanho médio dos poros (nm)
SG	778	4,3	5,6
SGI	669	3,7	5,2

Fonte: (50)

**Figura 27-** Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  da (A) SG e do (B) SGI.



Fonte: (50)

**Figura 28-** Distribuição do tamanho de poros da (A) SG e do (B) SGI.

Fonte: (50)

#### 4.2.5. Análise de nitrogênio

As análises de nitrogênio dos materiais organofuncionalizados com grupos imidazol foram realizadas através do método de Kjeldhal <sup>(52)</sup> onde foram obtidos os seguintes resultados: 2,31 % de nitrogênio para SGI e 8,37% de nitrogênio para SSI.

Para o SGI, cada molécula do modificador ligada na superfície da sílica possui 2 átomos de nitrogênio em sua estrutura, portanto dividindo a porcentagem de nitrogênio obtido na análise elementar pela massa molecular dos nitrogênios contidos em uma molécula ( $2,31 \times 10^{-2} / 2 \times 14 \text{ g mol}^{-1}$ ) obtemos um resultado de  $8,25 \times 10^{-4}$  mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado ( $N_0$ ), denominado de capacidade máxima de sorção.

Para o SSI, cada molécula de imidazol ligada no octa-(3-cloropropil)silsesquioxano tem 2 átomos de nitrogênio em sua estrutura, e, portanto repetindo o cálculo realizado para o SGI, ( $8,37 \times 10^{-2} / 2 \times 14 \text{ g mol}^{-1}$ ) obtemos  $2,99 \times 10^{-3}$  mols de grupos nitrogenados por grama de material funcionalizado.

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

Considerando que as moléculas de imidazol estão distribuídas e ligadas uniformemente na superfície da sílica e conhecendo a área superficial do material organofuncionalizado ( $S_{BET}$ ), o grau de funcionalização do SGI pode ser expresso em

quantidade de grupos funcionais ligados à superfície por unidade de área, ou seja, a densidade ( $d$ ) superficial de moléculas, além de se poder calcular a distância média ( $l$ ) entre as moléculas sobre a superfície da sílica gel <sup>(66)</sup>, conforme é ilustrado nas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$d = N \frac{N_0}{S_{BET}} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde,  $N_0$  é a quantidade de grupos imidazol ligados por grama de sílica;

$N$  é o número de Avogadro;

$S_{BET}$  é a área superficial específica, dada em  $\text{nm}^2 \text{g}^{-1}$ .

$$l = \left(\frac{1}{d}\right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Assim, para o SGI com  $N_0 = 8,25 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  e  $S_{BET} = 669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  têm-se os valores de  $d=0,742 \text{ molécula nm}^{-2}$  e  $l = 1,16 \text{ nm}$ . Portanto a distância média entre dois grupos nitrogenados ligados no SGI será de 1,16 nm, considerando-se que os grupos funcionais estão ligados perpendicularmente à superfície.

### ***4.3. Estudos de adsorção de íons metálicos***

#### ***4.3.1. Estudo do tempo de equilíbrio de adsorção***

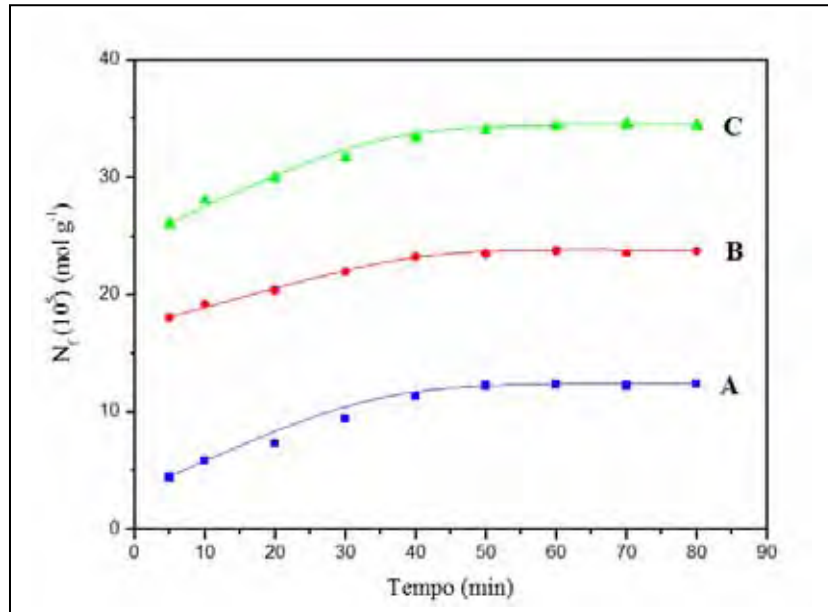
O tempo de equilíbrio de adsorção dos produtos funcionalizados foi determinado conforme estudos realizados descritos no item 3.3.6.1, onde  $N_f$  foi calculado conforme Equação 1 (item 1.4.1).

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

Através das isotermas ilustradas pelas Figuras de 29 a 32, verificou-se que o tempo onde se inicia a saturação da adsorção dos íons metálicos,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , pelo adsorvente SGI foi de 50 minutos, porém foi utilizado um tempo de 60 minutos para o estudo posterior com o propósito de se ter uma margem segura do tempo de equilíbrio em todos os meios. Para o SSI

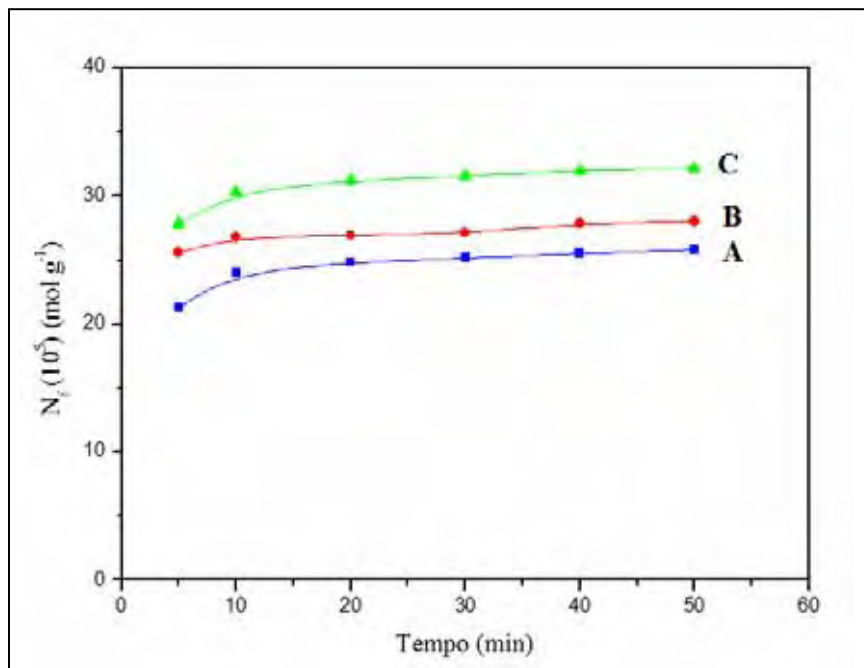
a saturação se inicia em torno de 20 minutos para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e 30 minutos para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ , no entanto foi utilizado um tempo de equilíbrio de 30 e 40 minutos, respectivamente, com o propósito citado anteriormente, em todos os meios.

**Figura 29-** Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) no SGI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



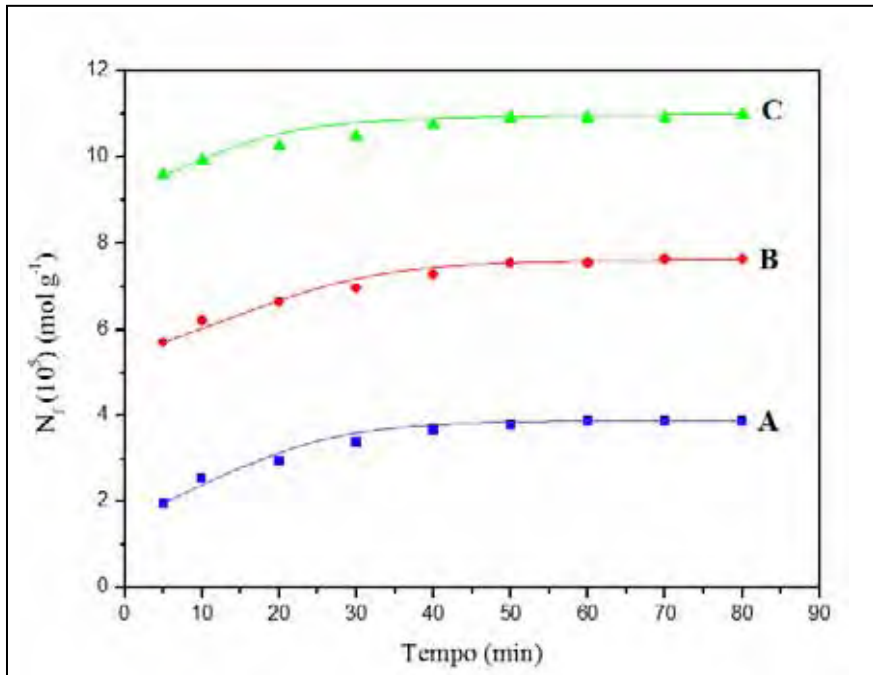
Fonte: (50)

**Figura 30-** Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) no SSI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



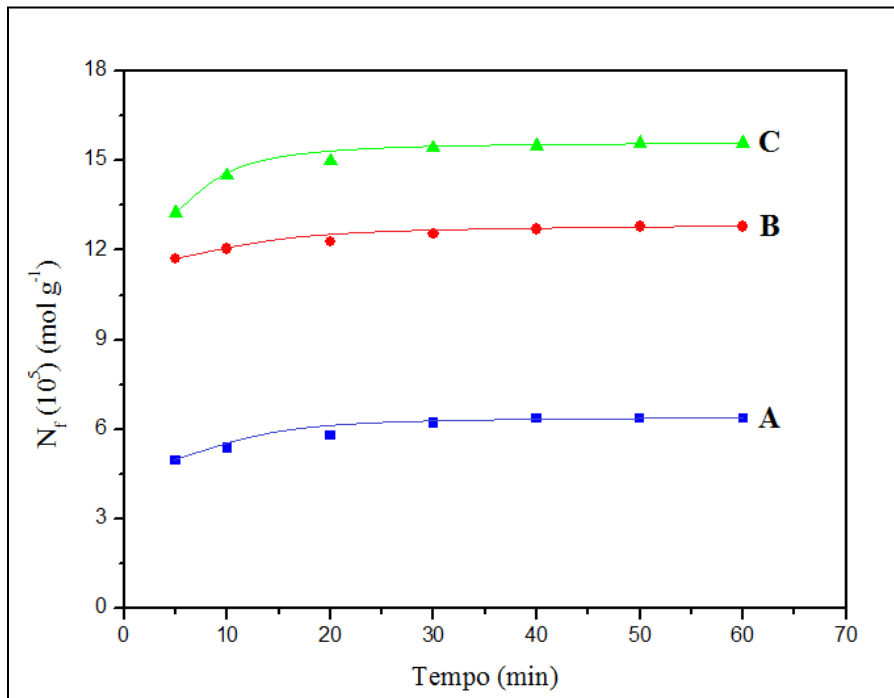
Fonte: (50)

**Figura 31-** Adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) no SGI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



Fonte: (50)

**Figura 32-** Adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-3}$  M) no SSI em função do tempo nos meios: (A) aquoso; (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



Fonte: (50)

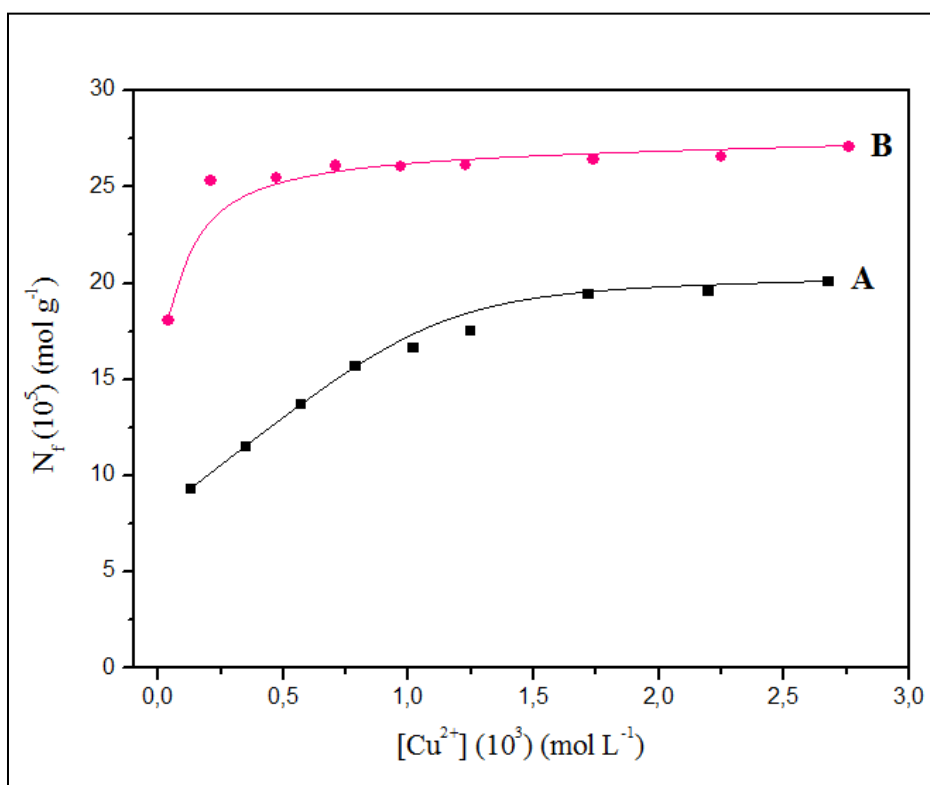
### 4.3.2. Estudo da capacidade adsorvente dos materiais

Os resultados dos estudos da capacidade de adsorção dos materiais foram também expressos por isotermas de adsorção,  $N_f$  em função da concentração do íon metálico analisado. Estes estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de pré-concentração dos íons metálicos pelo SGI e pelo SSI.

Através destas isotermas observou-se que os valores de  $N_f$  aumentaram em função da concentração do íon metálico e que em certo momento os valores de  $N_f$  tornaram-se constantes, devido à saturação dos sítios ativos do ligante. O SGI e o SSI funcionam como agentes complexantes devido ao fato de possuírem sítios ativos de N doadores em sua estrutura<sup>(5,28,29)</sup>.

A Figura 33 e as Tabelas 2 e 3 listam os resultados da capacidade adsorvente do SGI e do SSI para íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso. Por meio destes resultados verificou-se que o início da saturação dos sítios ativos no caso do SGI ocorreu na concentração por volta de  $1,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Já para o SSI a saturação dos sítios ativos se iniciou na concentração aproximada de  $0,71 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 33-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso para: (A) SGI e (B) SSI.



Fonte: (50)

**Tabela 2-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SGI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cu}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,13	9,29
0,35	11,50
0,57	13,71
0,79	15,67
1,02	16,63
1,25	17,50
1,72	19,42
2,20	19,58
2,68	20,08

Fonte: (50)

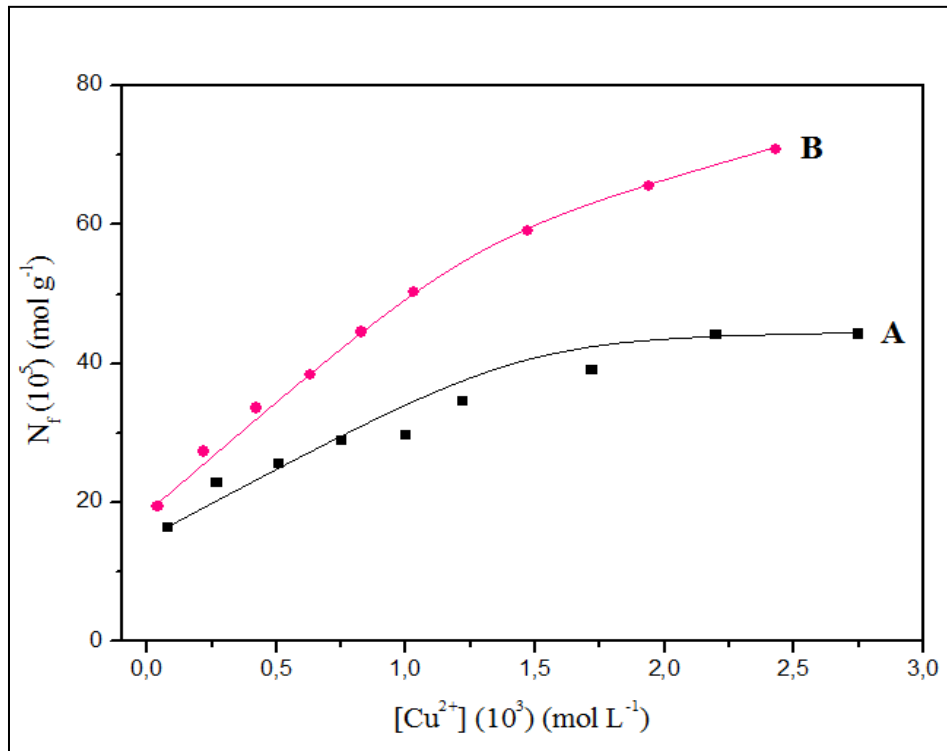
**Tabela 3-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SSI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ )°C

$[\text{Cu}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,04	18,06
0,21	25,29
0,47	25,44
0,71	26,08
0,97	26,06
1,23	26,13
1,74	26,42
2,25	26,54
2,76	27,08

Fonte: (50)

A Figura 34 e as Tabelas 4 e 5 listam os resultados da capacidade adsorvente do SGI e do SSI para íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico 42%. Neste meio observou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGI ocorreu na concentração por volta de  $2,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para o SSI observou-se que a capacidade máxima de adsorção não foi atingida na escala de concentração empregada, significando que o SSI adsorve teores maiores de íons metálicos do que aqueles empregados comumente neste estudo.

**Figura 34-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico 42% para: (A) SGI e (B) SSI.



Fonte: (50)

**Tabela 4-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SGI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot (10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f (10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,08	16,42
0,27	22,83
0,51	25,50
0,75	28,83
1,00	29,75
1,22	34,58
1,72	39,08
2,20	44,17
2,75	44,25

Fonte: (50)

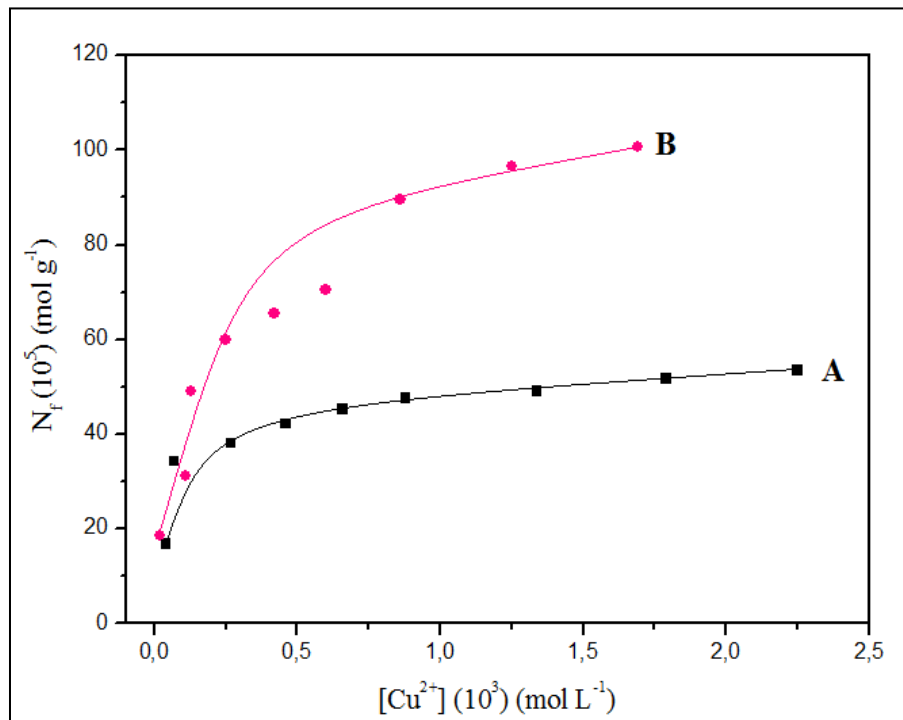


**Tabela 5-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SSI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot (10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f (10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,04	19,42
0,22	27,33
0,42	33,58
0,63	38,33
0,83	44,50
1,03	50,33
1,47	59,17
1,94	65,50
2,43	70,75

Fonte: (50)

A Figura 35 e as Tabelas 6 e 7 listam os resultados da capacidade adsorvente do SGI e do SSI para íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico 99%. Para este meio observou-se que para ambos os adsorventes não ocorreu a completa adsorção no intervalo de concentração estudado.

**Figura 35-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico 99% para: (A) SGI e (B) SSI.

Fonte: (50)

**Tabela 6-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SGI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cu}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,04	16,77
0,07	34,13
0,27	37,98
0,46	42,17
0,66	45,19
0,88	47,54
1,34	49,08
1,79	51,71
2,25	53,50

Fonte: (50)

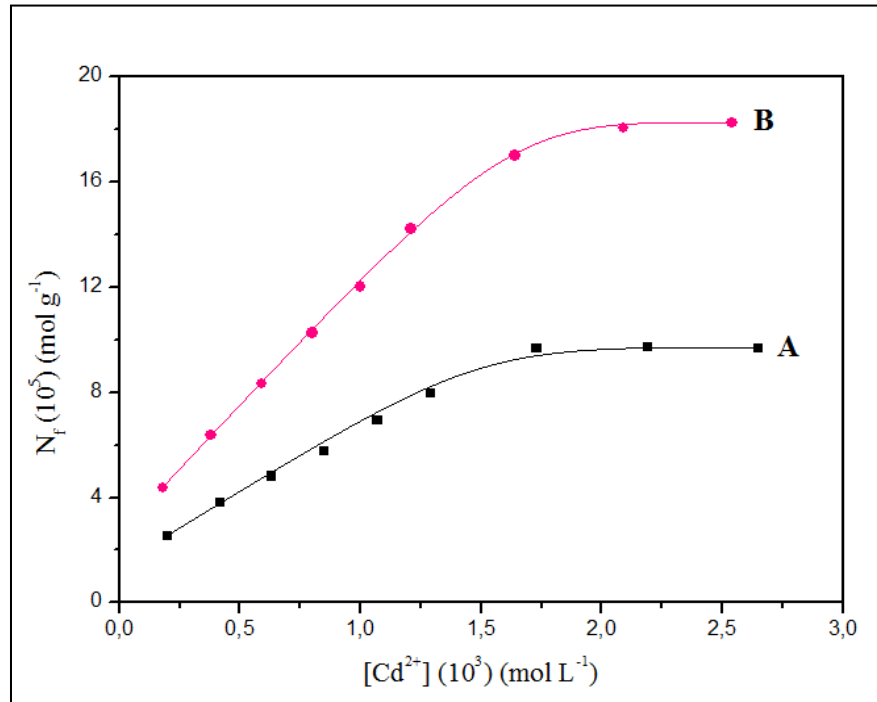
**Tabela 7-** Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no SSI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cu}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,02	18,44
0,11	31,29
0,13	49,15
0,25	60,00
0,42	65,44
0,60	70,46
0,86	89,58
1,25	96,63
1,69	100,67

Fonte: (50)

Os resultados da capacidade de adsorção do SGI e do SSI para íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso estão ilustrados na Figura 36 e nas Tabelas 8 e 9. Através destes resultados verificou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGI ocorreu na concentração aproximada de  $1,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e para o SSI na concentração aproximada de  $2,09 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 36-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso para: (A) SGI e (B) SSI.



Fonte: (50)

**Tabela 8-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SGI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cd}^{2+}] \cdot (10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f (10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,20	2,52
0,42	3,79
0,63	4,81
0,85	5,75
1,07	6,94
1,29	7,96
1,73	9,67
2,19	9,71
2,65	9,67

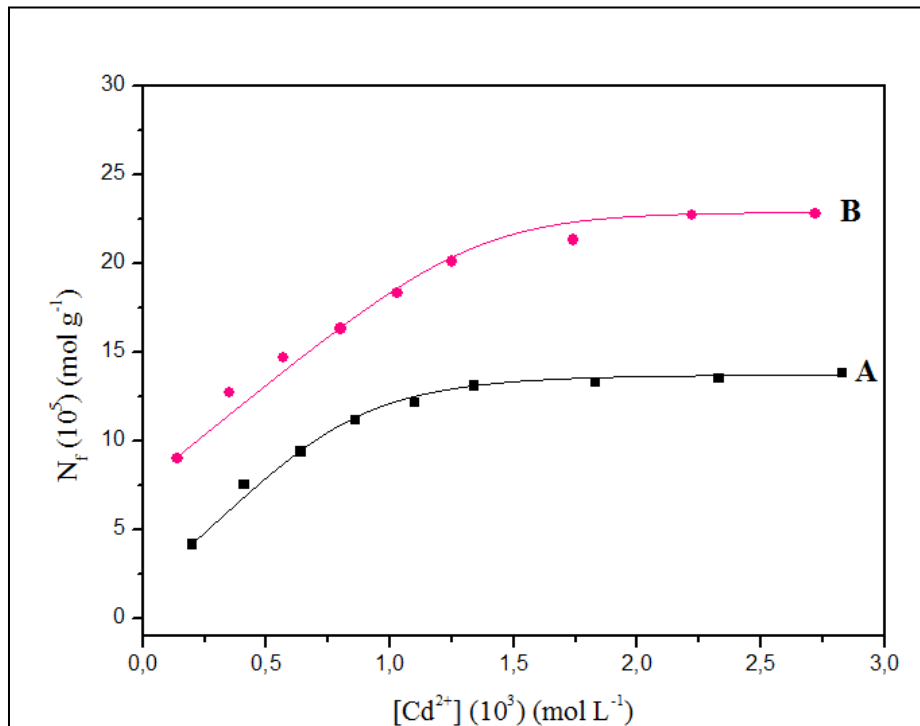
Fonte: (50)

**Tabela 9-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SSI em meio aquoso ( $25,0 \pm 0,1$ )°C

$[\text{Cd}^{2+}].(10^3) (\text{mol L}^{-1})$	$N_f.(10^5) (\text{mol g}^{-1})$
0,18	4,35
0,38	6,38
0,59	8,31
0,80	10,25
1,00	12,02
1,21	14,21
1,64	17,00
2,09	18,04
2,54	18,25

Fonte: (50)

A Figura 37 e as Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados da capacidade adsorvente do SGI e do SSI para íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio etanólico 42%. Por meio destes resultados observou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGI ocorreu na concentração por volta de  $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e para o SSI na concentração por volta de  $2,22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 37-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio etanólico 42% para: (A) SGI e (B) SSI.

Fonte: (50)

**Tabela 10-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SGI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cd}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,20	4,19
0,41	7,54
0,64	9,40
0,86	11,17
1,10	12,19
1,34	13,13
1,83	13,33
2,33	13,54
2,83	13,83

Fonte: (50)

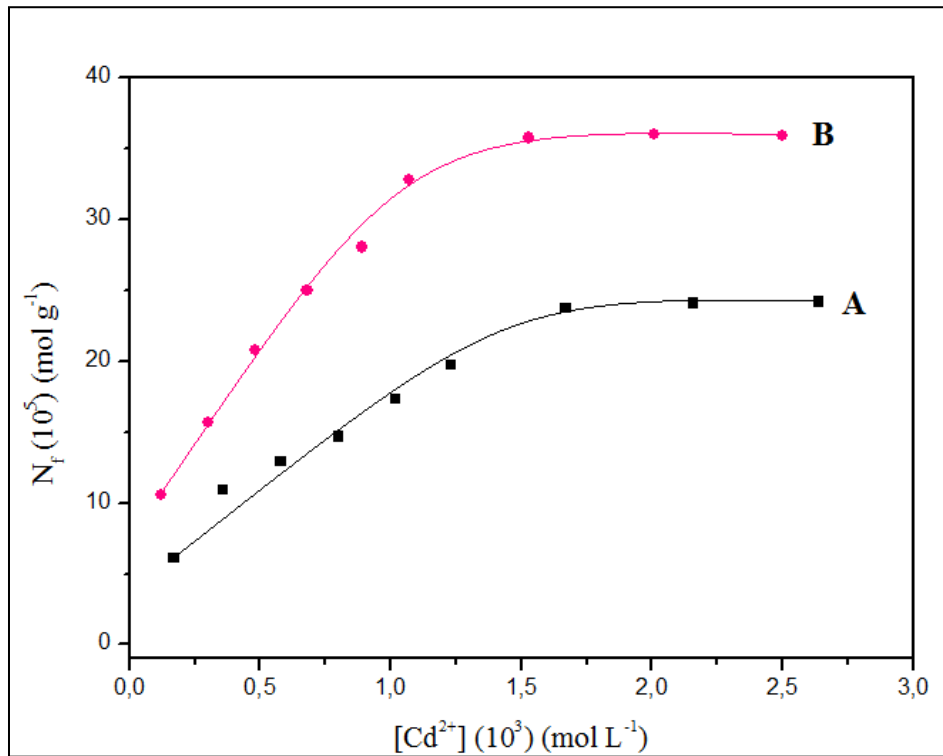
**Tabela 11-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SSI em meio etanólico 42% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cd}^{2+}].(10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f.(10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,14	9,02
0,35	12,71
0,57	14,73
0,80	16,33
1,03	18,35
1,25	20,13
1,74	21,33
2,22	22,71
2,72	22,83

Fonte: (50)

Os resultados da capacidade adsorvente do SGI e do SSI para íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio etanólico 99% estão representados na Figura 38 e nas Tabelas 12 e 13. Neste meio verificou-se que o início da saturação dos sítios ativos do SGI ocorreu na concentração por volta de  $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e para o SSI na concentração aproximada de  $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 38-** Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em meio etanólico 99% para: (A) SGI e (B) SSI.



Fonte: (50)

**Tabela 12-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SGI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cd}^{2+}] \cdot (10^3) \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$N_f (10^5) \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$
0,17	6,13
0,36	10,92
0,58	12,88
0,80	14,67
1,02	17,29
1,23	19,75
1,67	23,75
2,16	24,08
2,64	24,17

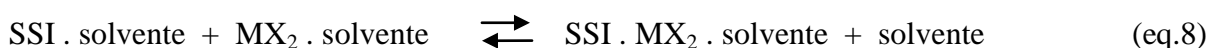
Fonte: (50)

**Tabela 13-** Adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no SSI em meio etanólico 99% ( $25,0 \pm 0,1$ )°C.

$[\text{Cd}^{2+}].(10^3) (\text{mol L}^{-1})$	$N_f.(10^5) (\text{mol g}^{-1})$
0,12	10,54
0,30	15,67
0,48	20,79
0,68	25,00
0,89	28,04
1,07	32,83
1,53	35,75
2,01	36,00
2,50	35,92

Fonte: (50)

As equações 7 e 8 mostram uma representação esquemática do equilíbrio que ocorre entre o SGI e SSI com  $\text{MX}_2$ , respectivamente, onde M representa o íon metálico ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ) e X representa  $\text{Cl}^-$ .



Baseado nos resultados apresentados foi possível verificar que o SSI apresentou uma capacidade de adsorção maior que o SGI em todos os meios estudados. Observou-se também que ambos os adsorventes apresentaram maior capacidade de adsorção para íons  $\text{Cu}^{2+}$  do que para íons  $\text{Cd}^{2+}$  e em relação ao meio, foi possível notar que tanto o SGI quanto o SSI apresentaram uma maior capacidade adsorvente em meio etanólico 99%, seguido do meio etanólico 42% e por fim, em meio aquoso. Este comportamento em relação ao solvente se deve ao fato de que o processo de adsorção a partir de soluções envolve pelo menos três forças de interação: soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente.

Para dissolver compostos iônicos o solvente tem de ser altamente polar e possuir elevada constante dielétrica, no entanto, atender somente a esses dois fatores não é suficiente. O solvente também necessita de poder de solvatação, ou seja, ser capaz de formar ligações fortes com os íons dissolvidos. A água é um solvente que possui uma constante dielétrica maior que o etanol, é mais polar e solvata melhor os íons metálicos em solução pelo fato de

possuir uma molécula pequena, onde os cátions são solvatados por intermédio dos pares de elétrons não compartilhados no oxigênio e os ânions são solvatados através de ligações de hidrogênio. O etanol, por sua vez, tem menor constante dielétrica, é menos polar e apesar de também possuir em sua estrutura um grupo –OH, possui um grupo –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> que causa certa dificuldade na solvatação <sup>(67)</sup>. Sendo assim, sugere-se uma interação mais intensa da água com a superfície modificada e seus grupos polares, além de solvatar melhor os íons metálicos em solução, fazendo com que ocorra uma diminuição na quantidade de íon adsorvido, ou seja, na formação dos complexos. A Tabela 14 lista os valores da constante dielétrica para os solventes utilizados <sup>(68)</sup>.

**Tabela 14-** Valores da constante dielétrica para os solventes água e etanol.

Solventes	Constante dielétrica (25°C)
Água	78,24
Etanol	24,30

Fonte: (68)

Comparando os resultados de adsorção obtidos para o SGI e SSI com aqueles descritos por outros pesquisadores, observou-se que ambos apresentaram uma maior adsorção de íons cúpricos em relação a outros materiais similares, conforme descrito abaixo.

Marangoni (2005) e Britto (2005) realizaram estudos de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> em 3-amino-1,2,4-triazolpropil sílica gel (ATZ-SÍLICA GEL) e em 3(4-amino-2-mercaptopirimidina)propil sílica gel (AMSG), respectivamente <sup>(69,70)</sup>. Os valores obtidos nos referentes estudos estão listados na Tabela 15.

**Tabela 15-** Comparação da adsorção de Cu<sup>2+</sup> (25,0 ± 0,1)°C em SGI com a literatura.

Adsorvente	N <sub>f</sub> (10 <sup>5</sup> ) (mol g <sup>-1</sup> )	
	Meio aquoso	Meio etanólico 99%
SGI	20,08	53,50
ATZ-SÍLICA GEL	1,90	20,20
AMSG	5,30	23,40

Fonte: (50,69,70)



Marangoni (2005) também estudou a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em octa-(3-amino-1,2,4-triazolpropil) silsesquioxano (ATZ-SSQ) <sup>(69)</sup>. Os valores encontrados estão listados na Tabela 16.

**Tabela 16-** Comparação da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $25,0 \pm 0,1$ )°C em SSI com a literatura.

Adsorvente	$N_f(10^5)$ (mol g <sup>-1</sup> )	$N_f(10^5)$ (mol g <sup>-1</sup> )
	Meio aquoso	Meio etanólico 99%
SSI	27,08	100,67
ATZ-SSQ	22,40	82,00

Fonte: (50,69)

Conforme observado na Tabela 15, o SGI apresentou uma maior capacidade de adsorção de íons cúpricos quando comparado ao ATZ-SÍLICA GEL e ao AMSG tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico. Os valores de adsorção apresentados para o SSI na Tabela 16 mostraram que este adsorvente apresentou uma maior capacidade de adsorção de íons cúpricos em relação ao ATZ-SSQ em ambos os meios.

Os resultados de adsorção obtidos para o SSI demonstram a alta capacidade adsorvente deste material, principalmente para íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico, e particularmente quando comparado ao SGI, o que faz deste material um potencial candidato para aplicações na remoção de íons metálicos de amostras reais, tais como álcool combustível e aguardente.

#### 4.3.3. Estabilidade dos complexos formados nas superfícies do SGI e do SSI

As isotermas obtidas invariavelmente seguem um modelo que mostra a saturação dos sítios ativos das moléculas ancoradas, pelos íons metálicos. Para que se possa obter maiores informações sobre o comportamento do sistema, pode-se fazer um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir, representada pela Equação 9, a partir da qual pode-se obter a linearização da curva.

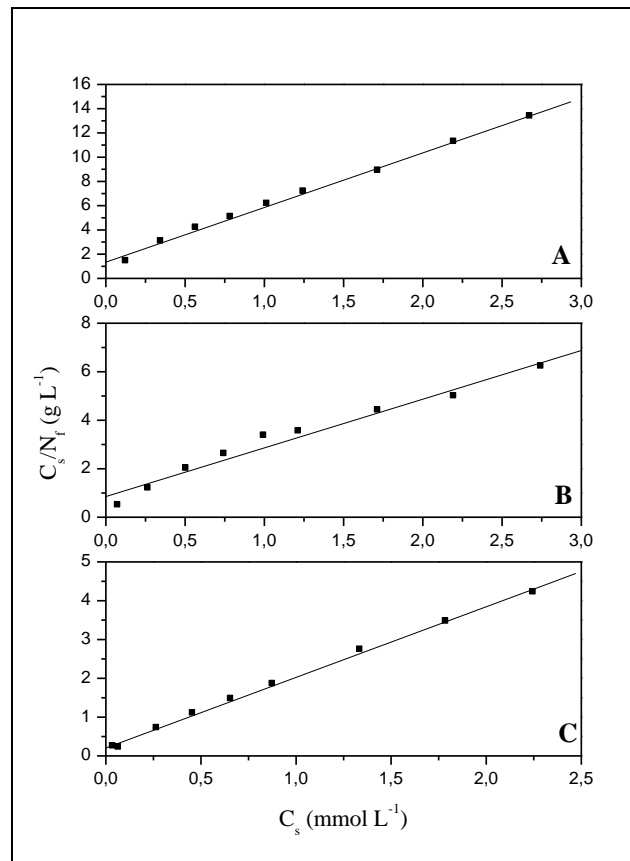
$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{k N_s} \quad (\text{eq. 9})$$

Nesta equação,  $C_s$  representa a concentração da solução no equilíbrio (mol L<sup>-1</sup>),  $N_f$  é a capacidade de adsorção (mol g<sup>-1</sup>),  $N_s$  é a capacidade máxima de adsorção (mol g<sup>-1</sup>) e  $k$  é uma constante que representa a intensidade de adsorção e está relacionada com a constante de equilíbrio. Os parâmetros  $N_s$  e  $k$  são determinados através dos coeficientes angular e linear da

reta obtida no gráfico de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ , onde  $1/N_s$  é o coeficiente angular e  $1/k N_s$  é o coeficiente linear <sup>(4)</sup>.

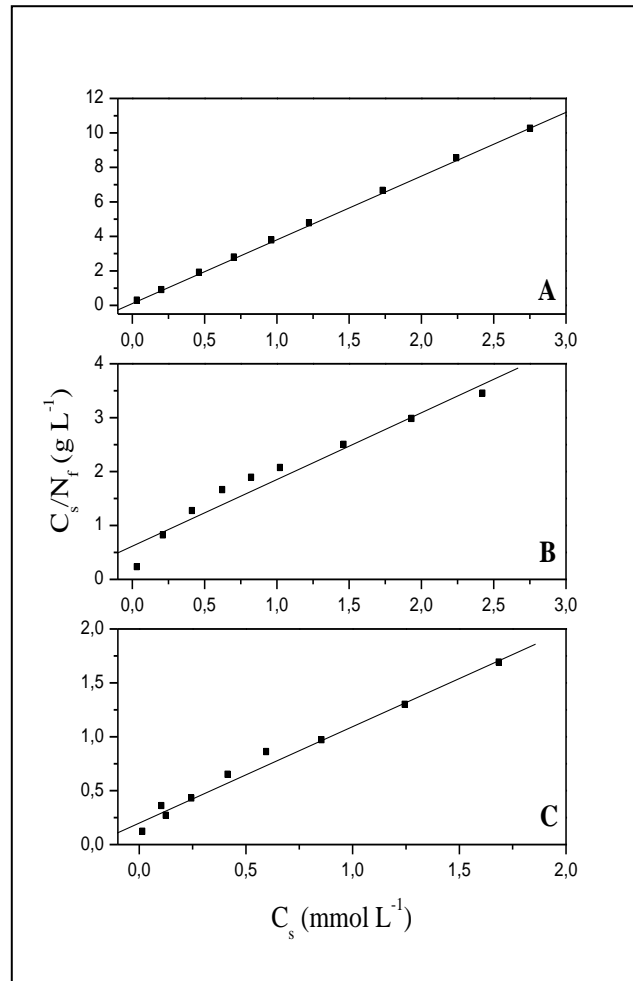
As Figuras de 39 a 42 representam as isotermas linearizadas pela equação de Langmuir da sorção do  $\text{CuCl}_2$  e do  $\text{CdCl}_2$  para o SGI e o SSI, respectivamente.

**Figura 39-** Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CuCl}_2$  na superfície do SGI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



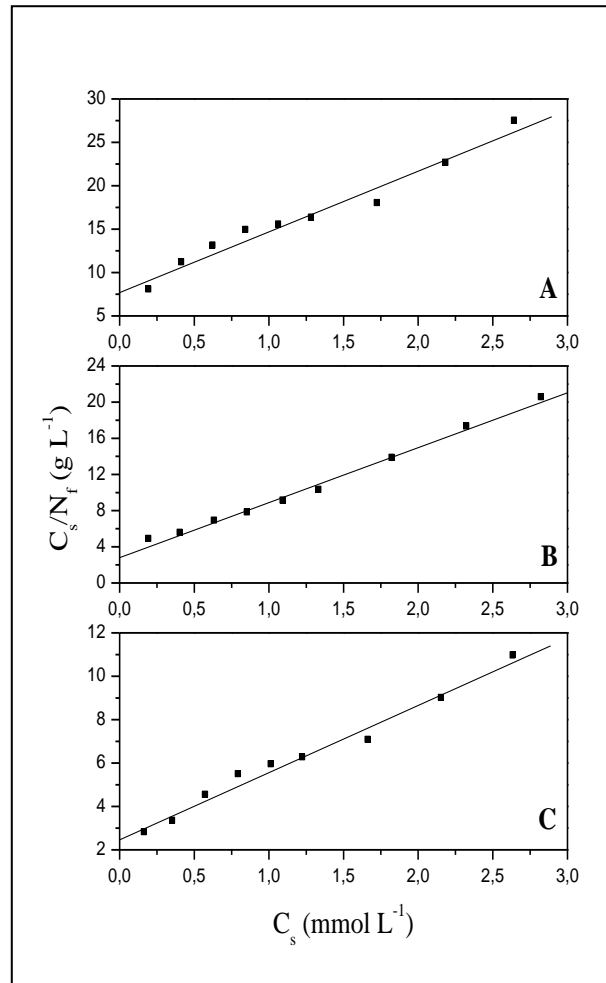
Fonte: (50)

**Figura 40-** Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CuCl}_2$  na superfície do SSI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



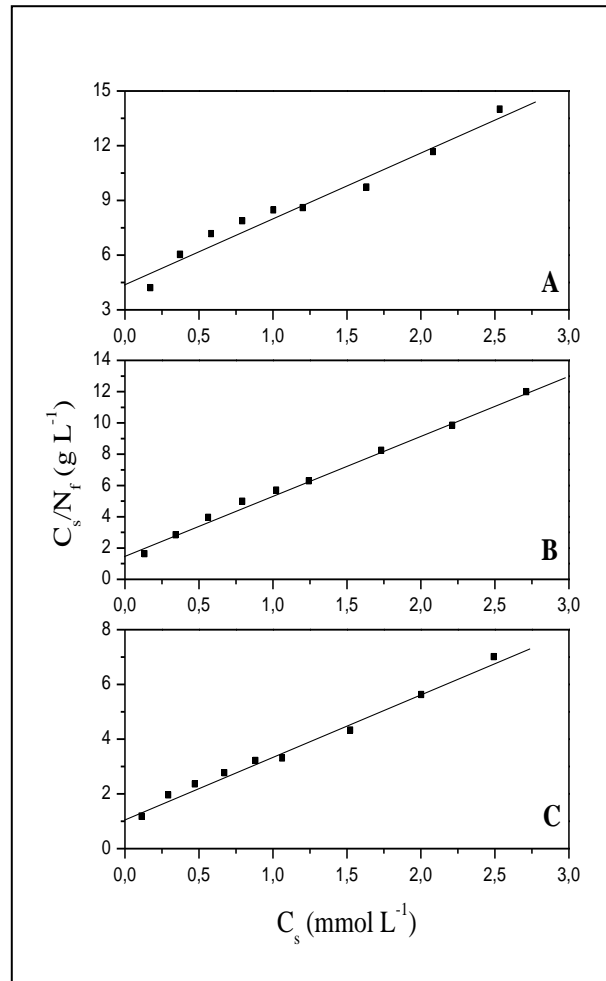
Fonte: (50)

**Figura 41-** Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SGI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



Fonte: (50)

**Figura 42-** Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SSI nos meios (A) aquoso, (B) etanólico 42% e (C) etanólico 99%.



Fonte: (50)

As Tabelas 17 e 18 listam os parâmetros calculados da sorção de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  em solução na superfície do SGI e do SSI, respectivamente. Os valores de  $N_f^{\text{máximo}}$ , obtidos experimentalmente, também são mostrados para efeito de comparação.

**Tabela 17-** Parâmetros calculados para a sorção de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SGI e valores de  $N_f^{\text{máximo}}$  e coeficiente de correlação (R).

<b>Material adsorvido</b>	<b>Solvente</b>	<b><math>N_f^{\text{máximo}} \cdot 10^5</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>N_s \cdot 10^5</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k \cdot 10^{-3}</math> (L mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R</b>
	Água	20,08	22,20	3,343	0,998
$\text{CuCl}_2$	Água/etanol 42%	44,25	49,80	2,357	0,985
	Etanol 99%	53,50	54,92	8,955	0,998
	Água	9,71	14,29	0,911	0,983
$\text{CdCl}_2$	Água/etanol 42%	13,83	16,44	2,175	0,996
	Etanol 99%	24,17	32,29	1,258	0,990

Fonte: (50)

**Tabela 18-** Parâmetros calculados para a sorção de  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CdCl}_2$  na superfície do SSI e valores de  $N_f^{\text{máximo}}$  e coeficiente de correlação (R).

<b>Material adsorvido</b>	<b>Solvente</b>	<b><math>N_f^{\text{máximo}} \cdot 10^5</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>N_s \cdot 10^5</math> (mol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>k \cdot 10^{-3}</math> (L mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R</b>
	Água	27,08	27,06	34,768	0,999
$\text{CuCl}_2$	Água/etanol 42%	70,75	80,72	2,017	0,975
	Etanol 99%	100,67	111,88	4,479	0,991
	Água	18,25	27,70	0,825	0,982
$\text{CdCl}_2$	Água/etanol 42%	22,83	26,06	2,617	0,997
	Etanol 99%	36,00	43,79	2,177	0,994

Fonte: (50)

De acordo com o modelo de Langmuir, os valores de  $N_f$  se aproximam dos valores de  $N_s$  no ponto de saturação da superfície. Pelos resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18 observa-se que os valores dos parâmetros  $N_f$  e  $N_s$  para  $\text{CuCl}_2$  e para  $\text{CdCl}_2$  nos solventes estudados estão de acordo com o modelo de Langmuir. Comparando os valores para os diferentes solventes observa-se ainda na Tabela 18 que os valores de  $N_f$  e  $N_s$  para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  no SSI em meio etanólico 42% e etanólico 99% não tiveram aproximação acentuada, o que foi atribuído ao fato do  $\text{Cu}^{2+}$  não ter alcançado a completa saturação no intervalo de concentração estudado.

Através da linearização das isotermas foi possível calcular a intensidade de sorção dos complexos, representada pela constante  $k$ . Os valores elevados da constante, na ordem de  $10^3$

L mol<sup>-1</sup>, sugere que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis, de acordo com o descrito na literatura <sup>(71)</sup>.

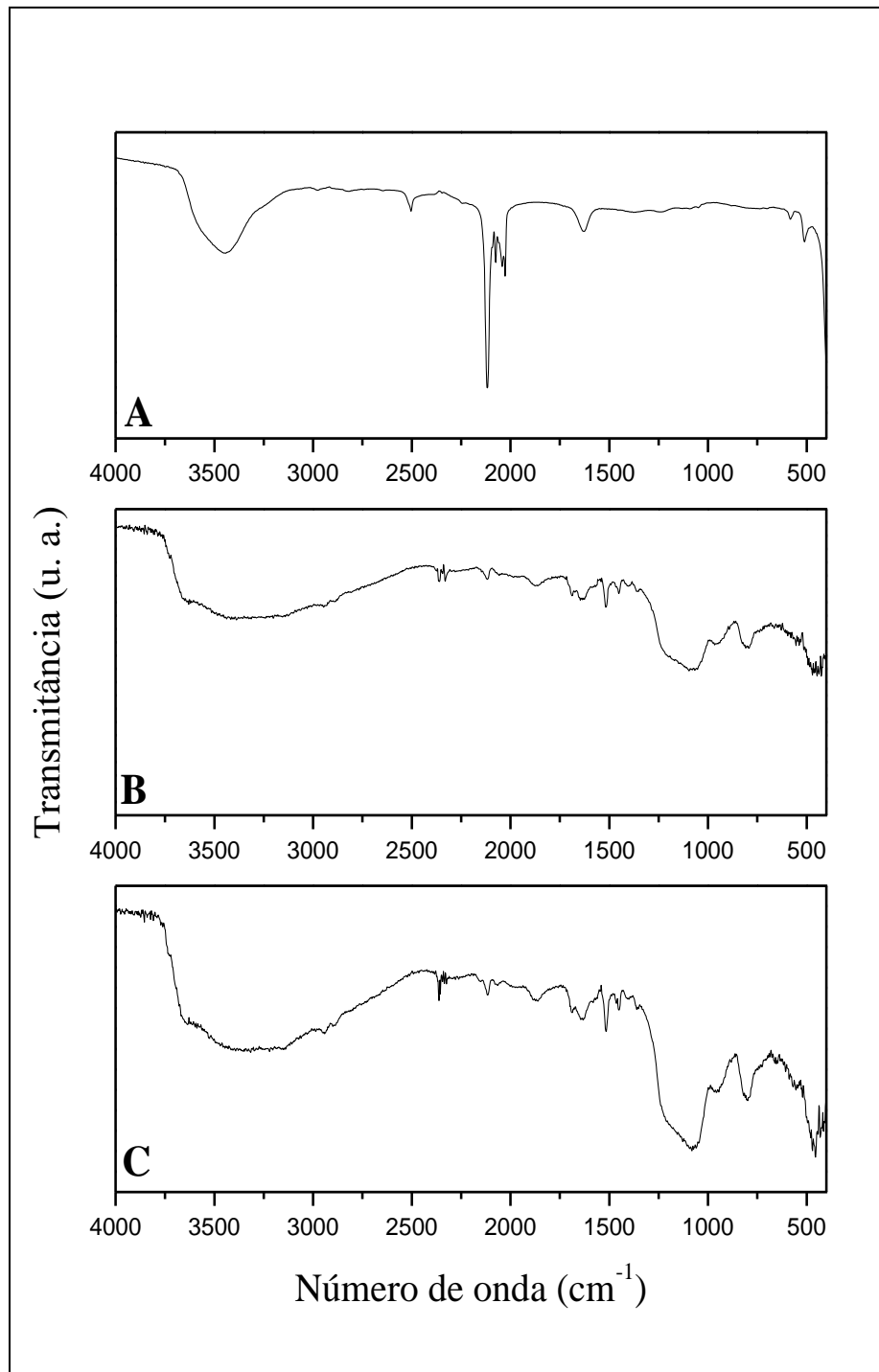
#### **4.4. Caracterização dos complexos MHSGI e MHSSI**

##### **4.4.1. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho**

###### **4.4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos MHSGI**

A Figura 43 ilustra os espectros na região do infravermelho para o ferricianeto de potássio, o CdHSGI e o CuHSGI. O espectro exibido pelo ferricianeto de potássio (A) apresenta vibrações importantes em ~2112 e 2030 cm<sup>-1</sup>, que são referentes às vibrações da ligação C≡N<sub>(νC≡N)</sub>. Os espectros exibidos por CdHSGI (B) e CuHSGI (C) apresentaram vibrações típicas de seus precursores como em ~1100 cm<sup>-1</sup> referentes ao estiramento Si-O-Si<sub>(νSi-O-Si)</sub> presente na estrutura da sílica gel e na região entre 1350 e 1550 cm<sup>-1</sup> atribuídas à deformação axial das ligações do anel imidazólico. Adicionalmente, os espectros apresentaram vibrações em ~2110 cm<sup>-1</sup>, que foram atribuídas ao estiramento C≡N<sub>(νC≡N)</sub> característico do precursor hexacianoferrato de potássio <sup>(62)</sup>.

**Figura 43-** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) Ferricianeto de potássio, (B) CdHSGI e (C) CuHSGI.



Fonte: (50)

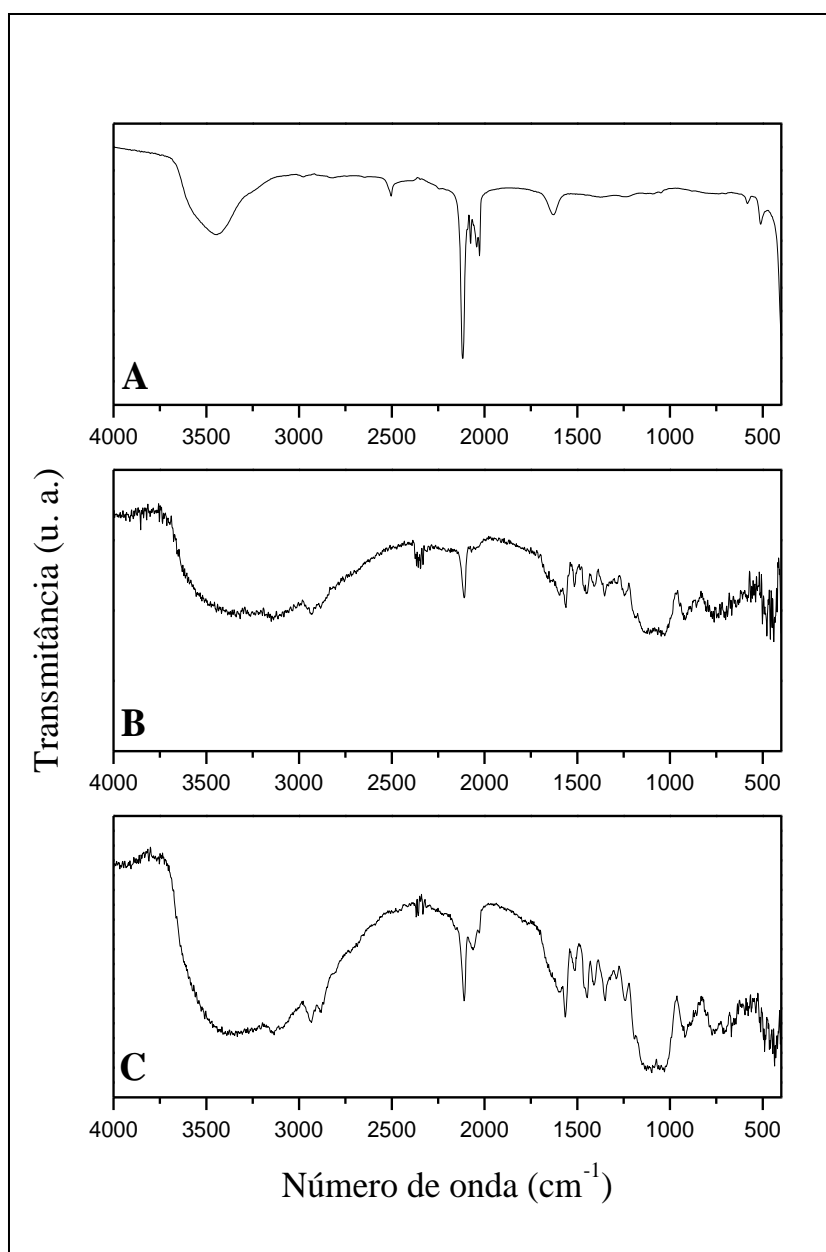
#### 4.4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos MHSSI

Os espectros na região do infravermelho para o ferricianeto de potássio, o CdHSSI e o CuHSSI estão ilustrados na Figura 44. Conforme dito anteriormente, o espectro exibido pelo



ferricianeto de potássio (A) apresenta vibrações importantes em  $\sim 2112$  e  $2030\text{ cm}^{-1}$ , que são referentes às vibrações da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ . Os espectros exibidos pelo CdHSSI (B) e CuHSSI (C) apresentaram vibrações típicas de seus precursores em  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento  $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$  correspondente à estrutura em forma de gaiola do SS e na região entre  $1300$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à deformação axial das ligações do anel imidazólico. Além disso, os espectros exibiram vibrações em  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$  característico do precursor hexacianoferrato de potássio <sup>(62)</sup>.

**Figura 44-** Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) Ferricianeto de potássio, (B) CdHSSI e (C) CuHSSI.

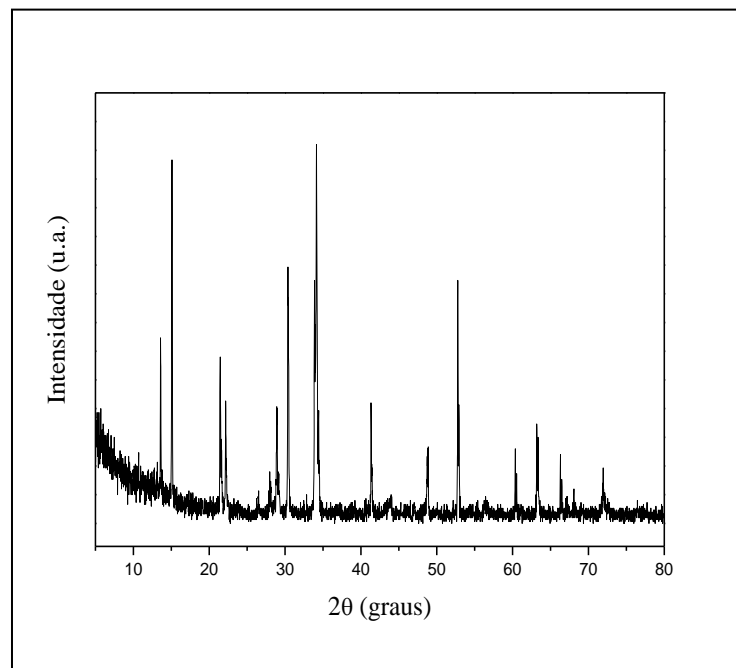


Fonte: (50)

#### 4.4.2. Estudos de difração de raios-X

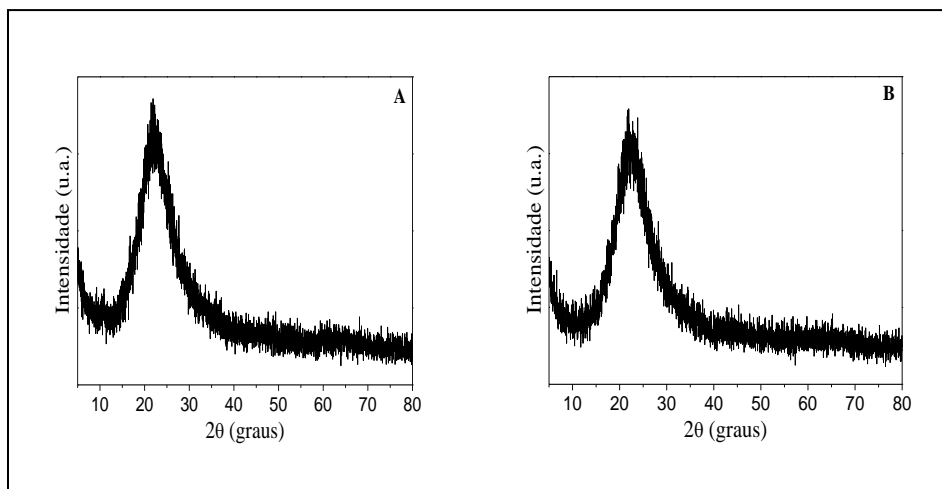
A Figura 45 corresponde ao difratograma do hexacianoferrato de potássio, que apresentou, conforme esperado, um difratograma típico de um composto cristalino com estrutura cúbica com as seguintes características  $2\theta = 13,65; 15,11; 21,49; 22,36; 29,05; 30,49; 34,12; 41,38; 49,05; 52,84; 60,24; 63,02; 66,19; 72,15$ .

**Figura 45-** Difratograma de raios-X do HCF.



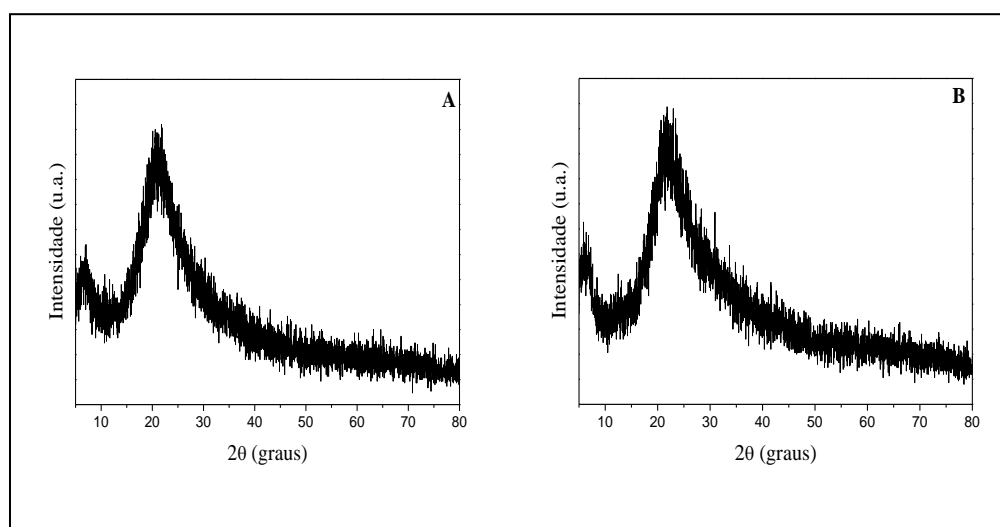
Fonte: (50)

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 46 (A) e (B) são do CdHSGI e do CuHSGI, respectivamente. Por meio destes resultados foi possível verificar que mesmo após a formação dos complexos com hexacianoferrato de potássio, a estrutura dos materiais se manteve amorfa, assim como a estrutura do SGI (ver Figura 22 (B)), com um único pico em aproximadamente  $23^\circ$ . Isso mostra que a estrutura da sílica gel foi mantida mesmo após funcionalização e posterior interação com metal e hexacianoferrato de potássio.

**Figura 46-** Difratomogramas de raios-X do (A) CdHSGI e (B) CuHSGI.

Fonte: (50)

As Figuras 47 (A) e (B) ilustram os difratogramas do CdHSSI e do CuHSSI, respectivamente. Observou-se que mesmo após a formação dos complexos com hexacianoferrato de potássio, os difratogramas apresentados pelos materiais foram praticamente o mesmo apresentado pelo SSI (ver Figura 21(C)), no entanto, foi possível observar que para o CdHSSI (A) houve um pequeno deslocamento do pico em torno de 21,36° para aproximadamente 21° e para o CuHSSI (B) houve um pequeno deslocamento do pico em torno de 6,74° para 6,13° e de 21,36° para aproximadamente 21,89°.

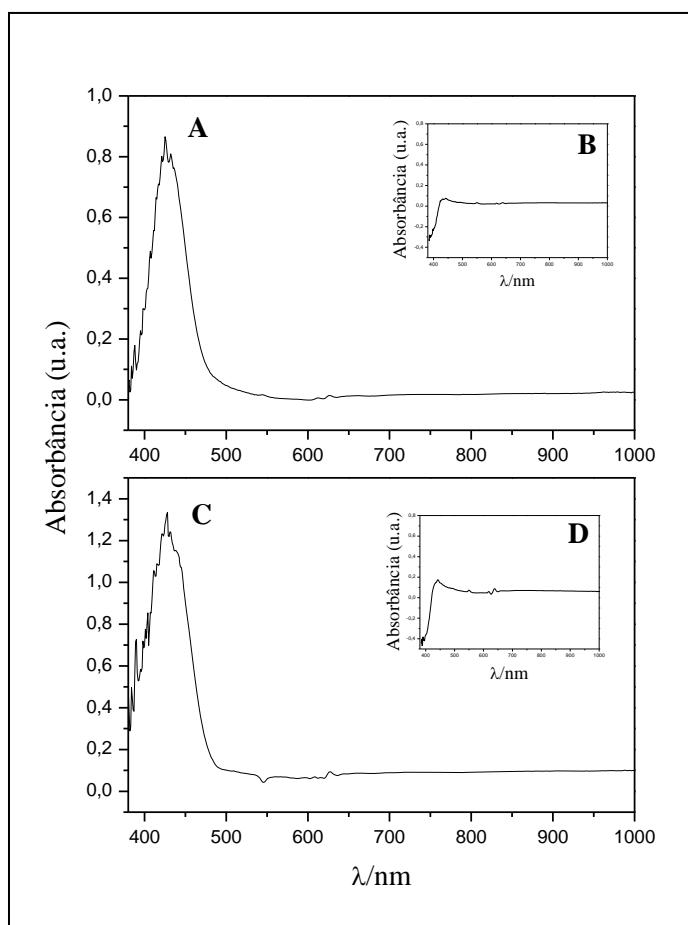
**Figura 47-** Difratomogramas de raios-X do (A) CdHSSI e (B) CuHSSI.

Fonte: (50)

#### 4.4.3. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa)

Os espectros na região do UV-Vis ilustrados nas Figuras 48 (A), (B), (C) e (D) correspondem ao CdHSGI, SGI, CdHSSI e SSI, respectivamente. Os espectros não permitiram observar com clareza as bandas típicas relacionadas ao processo de transferência de carga ligante para metal (LMCT) do  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

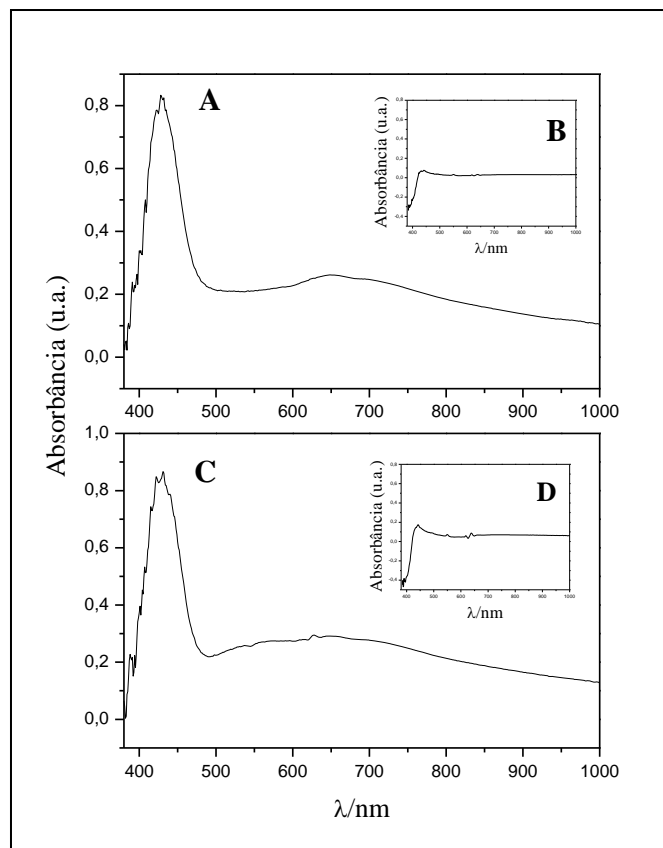
**Figura 48-** Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) do (A) CdHSGI, (B) SGI, (C) CdHSSI e (D) SSI.



Fonte: (50)

As Figuras 49 (A), (B), (C) e (D) ilustram os espectros na região do UV-Vis do CuHSGI, SGI, CuHSSI e SSI, respectivamente. Observou-se picos de baixa energia em torno de 650 nm e 645 nm para os espectros exibidos pelo CuHSGI e CuHSSI, respectivamente. Estas bandas também estão relacionadas ao processo de transferência de carga ligante para metal (LMCT) do  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

**Figura 49-** Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por reflectância difusa) do (A) CuHSGI, (B) SGI, (C) CuHSSI e (D) SSI.



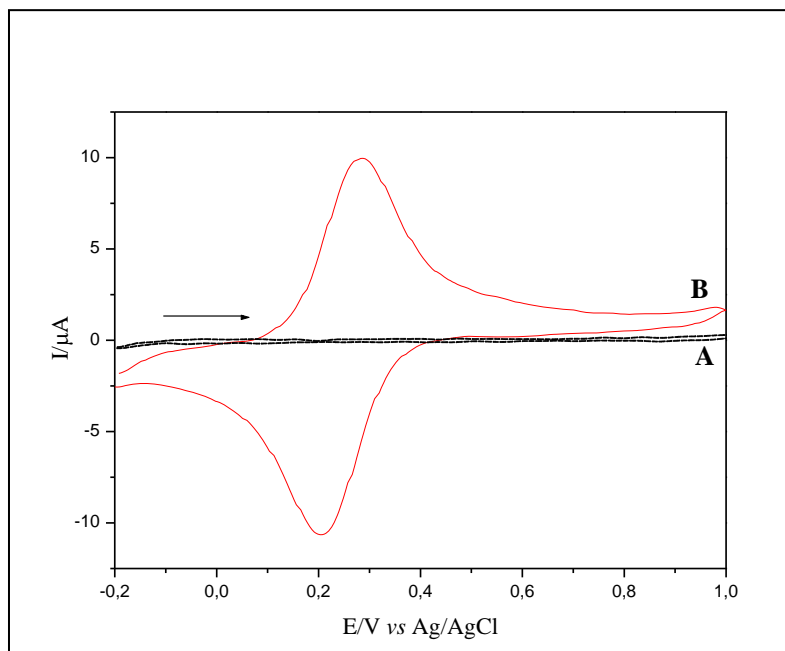
Fonte: (50)

#### 4.5. Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CdHSGI e CdHSSI

##### 4.5.1. Caracterização voltamétrica do CdHSGI

As Figuras 50 (A) e (B) ilustram os voltamogramas cíclicos do CdSGI e do CdHSGI, respectivamente. O voltamograma do CdSGI não exibiu nenhum pico e portanto não foram realizados estudos posteriores para esse sistema, já o voltamograma do CdHSGI exibiu um único par redox com  $E^{0'} = 0,25V$ , atribuído ao processo  $Fe^{2+}(CN)_6 / Fe^{3+}(CN)_6$ .

**Figura 50-** Voltamogramas cíclicos do (A) CdSGI e do (B) CdHSGI ( $\text{NaNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $v=20$   $\text{mVs}^{-1}$ , 40% m/m).

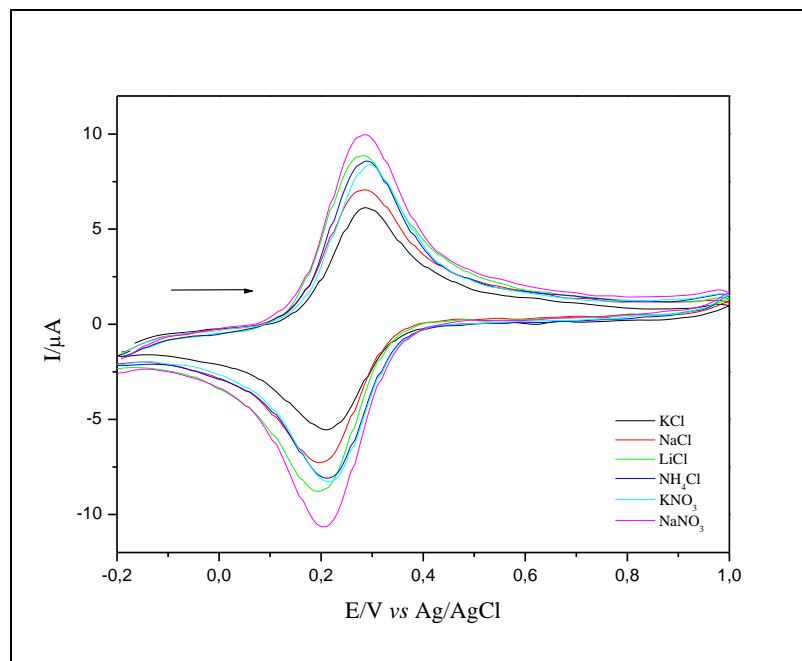


Fonte: (50)

#### 4.5.1.1. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Conforme descrito anteriormente, os hexacianoferratos de metais de transição apresentam uma estrutura com rede tridimensional cúbica, conforme ilustra a Figura 9, onde pode ocorrer a entrada e saída de íons metálicos, tais como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , do retículo. Com o intuito de se estudar a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico do CdHSGI, diferentes eletrólitos de suporte foram testados, tais como  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  (1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $v = 20$   $\text{mV s}^{-1}$ ). Observou-se que a natureza dos cátions e dos ânions não afetou os  $E^0$  e as intensidades de corrente. Adicionalmente estes estudos indicam que não houve a formação de um retículo cristalino para o CdHSGI. A relação  $I_{pa}/I_{pc}$  e  $\Delta E_p$  foram de  $\sim 0,9$  a  $1,1$  e  $80$  a  $90$   $\text{mV}$ , respectivamente, para os diferentes eletrólitos de suporte, o que sugere que o processo  $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$  seja quase reversível. A Figura 51 ilustra o voltamograma da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos.

**Figura 51-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos ( $v=20\text{mVs}^{-1}$ ,  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ , 40% m/m).



Fonte: (50)

A Tabela 19 lista os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos.

**Tabela 19-** Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes eletrólitos ( $v=20\text{mVs}^{-1}$ ,  $1,0\text{ mol L}^{-1}$ , 40% m/m).

Eletrólito	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E^{0'} \text{ (V)}$	$\Delta E_p \text{ (V)}$
KCl	0,97	0,25	0,08
NaCl	0,94	0,25	0,09
LiCl	0,98	0,24	0,09
$\text{NH}_4\text{Cl}$	1,12	0,25	0,08
$\text{KNO}_3$	0,99	0,26	0,08
$\text{NaNO}_3$	0,93	0,25	0,09

Fonte: (50)

Observou-se que a performance voltamétrica do CdHSGI é semelhante em todos os eletrólitos testados. Para o fato dos cátions não afetarem os parâmetros eletroquímicos sugere-se que não houve a formação de um complexo binuclear como esperado, mas uma interação eletrostática entre o imidazol e o íon hexacianoferrato ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) onde o metal de transição, neste caso o cádmio, age como um ácido de Lewis <sup>(72)</sup>.

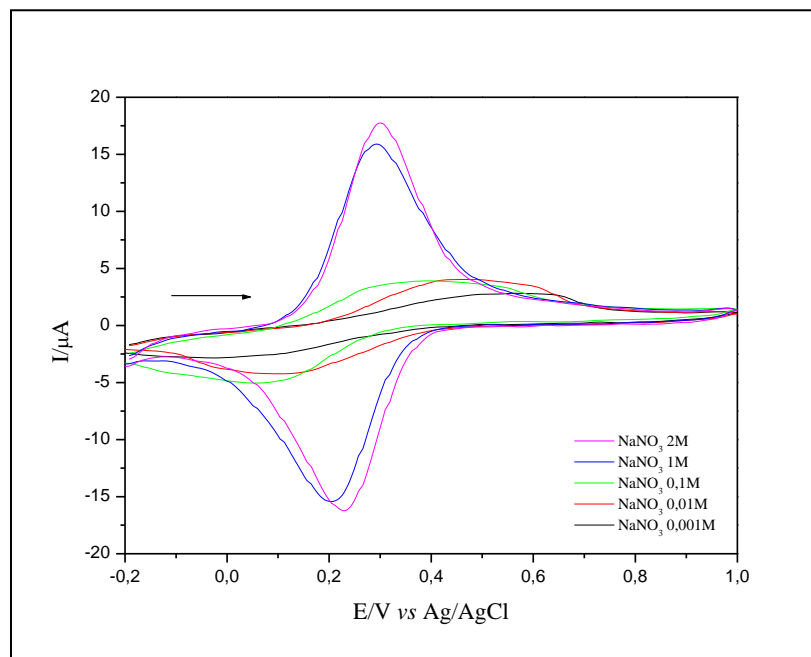
Para os estudos posteriores, o  $\text{NaNO}_3$  foi escolhido como eletrólito de suporte por apresentar uma melhor performance voltamétrica.

#### 4.5.1.2. Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 52 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). Observou-se que a performance se torna diferente e ocorre um aumento na intensidade de corrente conforme aumenta a concentração do eletrólito de suporte.

Verificou-se também que a relação entre o potencial médio e o logaritmo ( $\log$ ) da concentração de  $\text{Na}^+$  não apresentou uma relação linear, como é ilustrado na Figura 53, porém ficou patente que o processo redox é altamente dependente da concentração de  $\text{Na}^+$ .

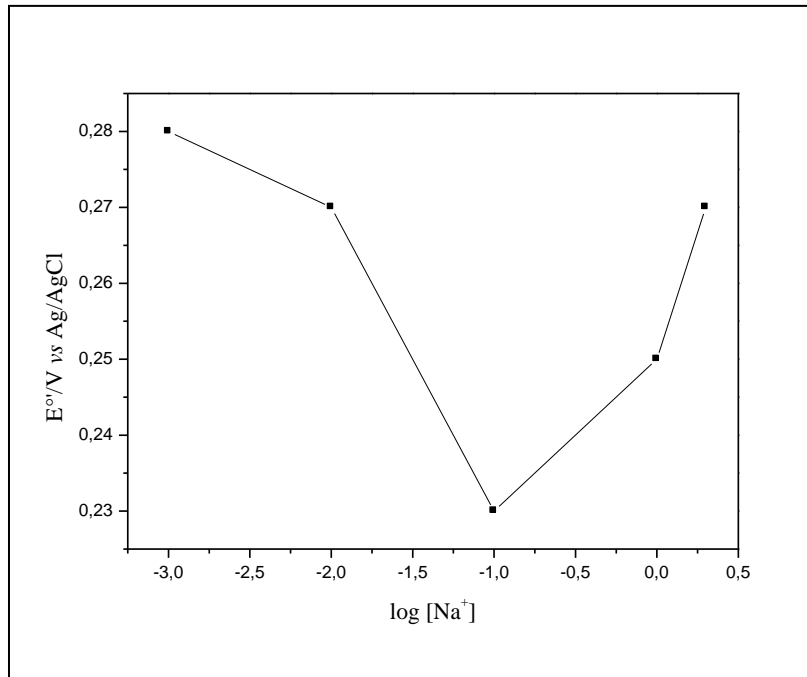
**Figura 52-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$  ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ , 40% m/m).



Fonte: (50)



**Figura 53-** Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com CdHSGI em função do log da concentração de  $\text{NaNO}_3$  ( $v = 20\text{mVs}^{-1}$ , 40% m/m).



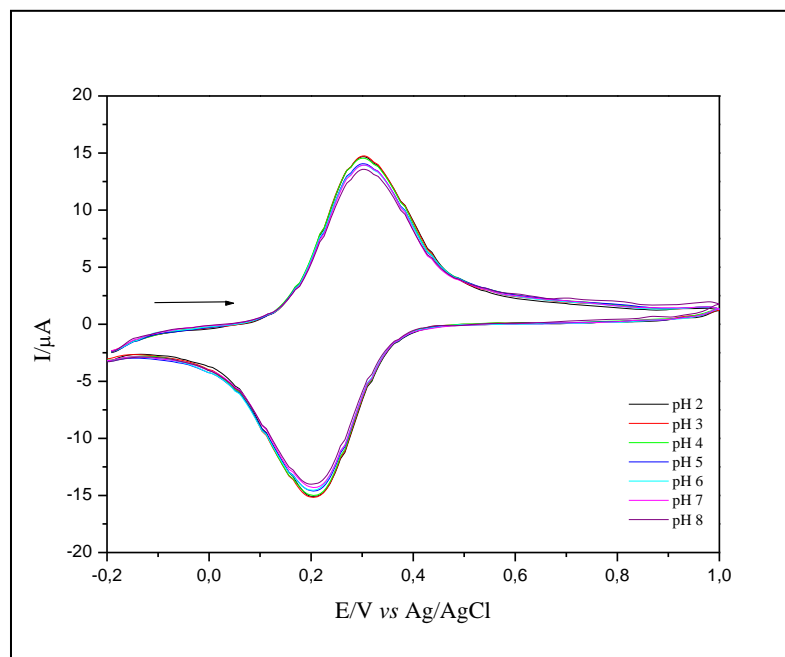
Fonte: (50)

Após este estudo, a concentração escolhida do eletrólito de suporte para continuar os estudos subsequentes foi de  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  devido à melhor performance voltamétrica.

#### 4.5.1.3. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) realizado para o CdHSGI está ilustrado na Figura 54, onde a partir dos voltamogramas verificou-se que com o aumento do pH ocorre uma leve diminuição na intensidade de corrente, onde os valores de intensidade de corrente anódica variaram entre  $13,58$  e  $12,42\mu\text{A}$ . O  $E^{\theta}$  manteve-se constante em torno de  $0,25\text{V}$ . Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogeniônica não afeta o processo eletroquímico.

**Figura 54-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 40% m/m).



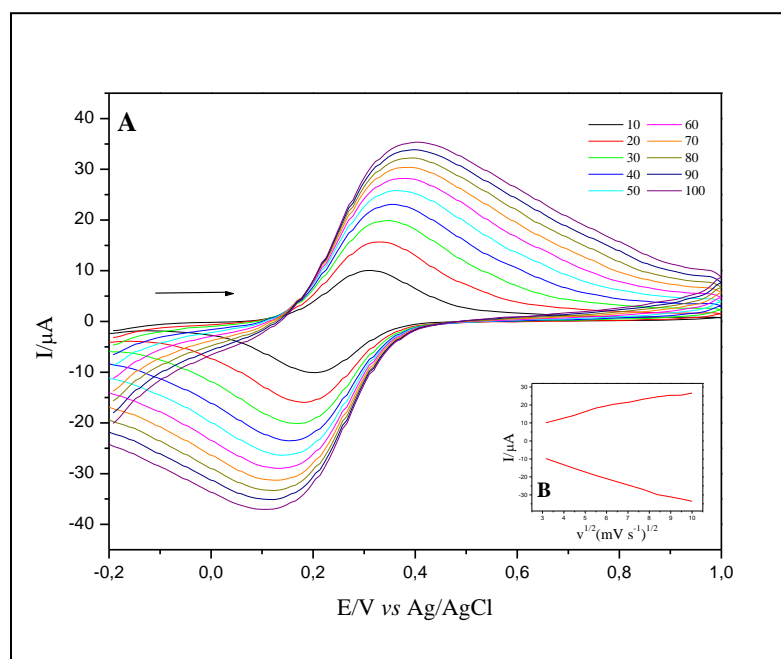
Fonte: (50)

O valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 7,0 visto que existe a possibilidade de se realizar estudos posteriores para a determinação eletrocatalítica de fármacos em pH biológico.

#### 4.5.1.4. Influência das velocidades de varredura

A Figura 55 (A) ilustra os voltamogramas cíclicos do CdHSGI em diferentes velocidades de varredura ( $10$  a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ). Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento da intensidade de corrente e o  $E^{\theta}$  manteve valores entre  $0,25$  e  $0,26 \text{ V}$ . Observou-se também que o aumento da velocidade proporciona uma maior resistência, fazendo com que o  $\Delta E_p$  torna-se maior em velocidades maiores. A Figura 55 (B) ilustra a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando um processo difusional<sup>(58)</sup>.

**Figura 55-** (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSGI em diferentes velocidades de varredura ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0, 40% m/m) e (B) dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

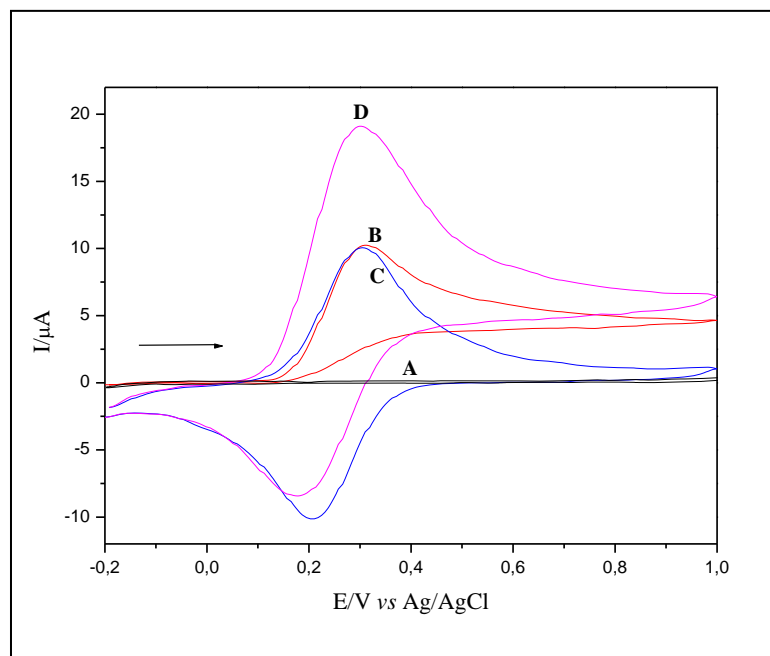


Fonte: (50)

#### 4.5.1.5. Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico

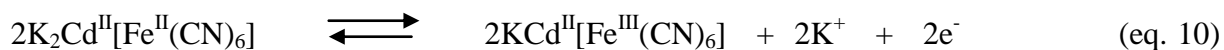
A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico no eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI está ilustrada na Figura 56. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre -0,2 e 1,0V na ausência de ácido ascórbico, porém, na presença de ácido ascórbico (B), apresentou um pico de oxidação em 0,31V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI (C) exibiu um par redox com  $E^{\theta} = 0,26\text{V}$  na ausência de ácido ascórbico e na presença de ácido ascórbico (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma diminuição na intensidade da corrente de pico catódico, além de uma pequena diminuição no potencial de oxidação do ácido ascórbico (20mV).

**Figura 56-** Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI na ausência de ácido ascórbico e (D) pasta de grafite modificada com CdHSGI em  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (NaNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0,  $v=20$  mVs<sup>-1</sup>).



Fonte: (50)

A intensidade da corrente anódica aumenta devido à oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. O Fe(III) produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o ácido ascórbico enquanto que o Fe(III) é reduzido a Fe(II), que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe(III). O processo eletrocatalítico está representado pelas Equações 10 e 11.

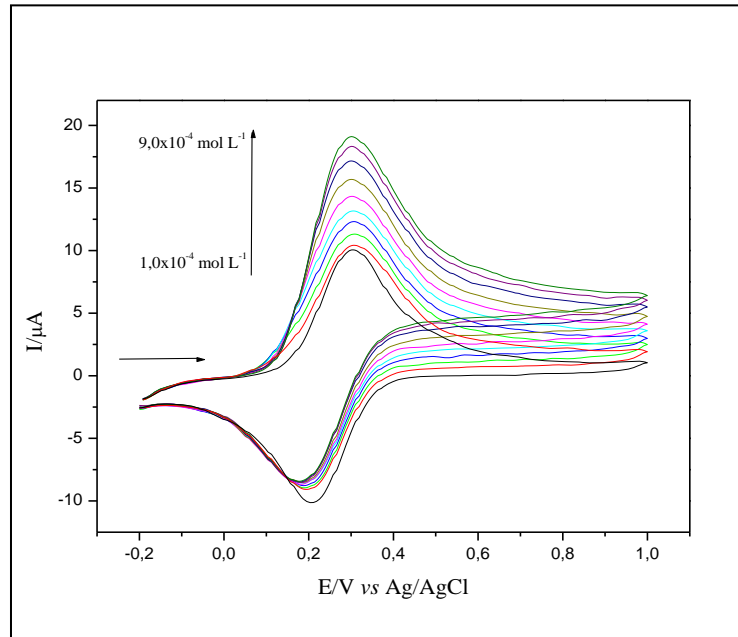


onde AA<sup>-</sup> e DAA<sup>-</sup> correspondem às formas dissociadas do ácido ascórbico e do ácido dehidroascórbico, respectivamente.

A Figura 57 ilustra o comportamento voltamétrico do CdHSGI em várias concentrações de ácido ascórbico. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico para o CdHSGI está ilustrada na Figura 58. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> a  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> tendo uma equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 8,505 + 11,103 \times 10^3$

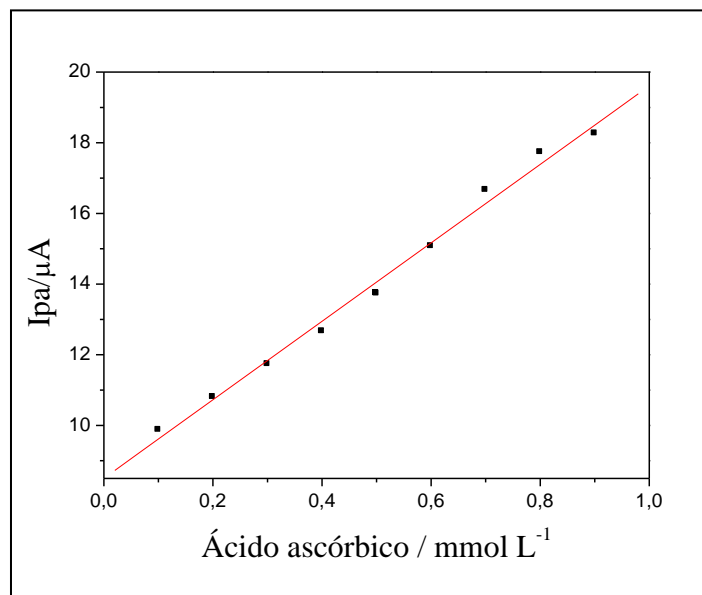
[ácido ascórbico] e um coeficiente de correlação  $R=0,996$ . O limite de detecção foi de  $7,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão relativo de  $\pm 3\%$  ( $n=3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $11,103 \text{ mA/ mol L}^{-1}$ .

**Figura 57-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico ( $1,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )



Fonte: (50)

**Figura 58-** Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSGI ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0,  $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

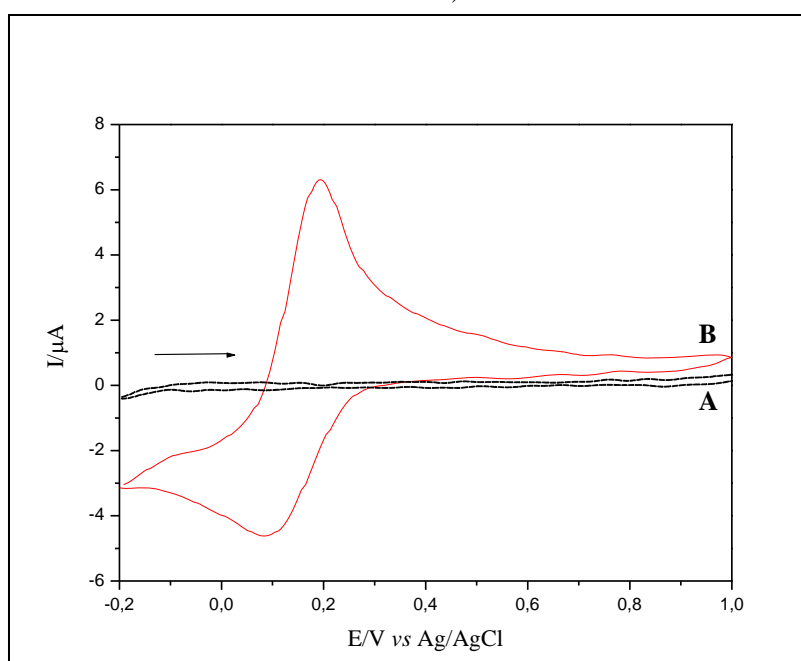


Fonte: (50)

#### 4.5.2. Caracterização voltamétrica do CdHSSI

O CdSSI e o CdHSSI também foram caracterizados utilizando a técnica de voltametria cíclica como ilustram as Figuras 59 (A) e (B), respectivamente. O voltamograma cíclico do CdSSI não exibiu nenhum pico e portanto não foram realizados estudos posteriores para esse sistema, já o voltamograma cíclico do CdHSSI exibiu um único par redox com  $E^0=0,14V$ , atribuído ao processo  $Fe^{2+}(CN)_6/Fe^{3+}(CN)_6$ .

**Figura 59-** Voltamogramas cíclicos do (A) CdSSI e do (B) CdHSSI ( $NaNO_3$  1,0 mol  $L^{-1}$ ,  $v=20$   $mVs^{-1}$ , 50% m/m).



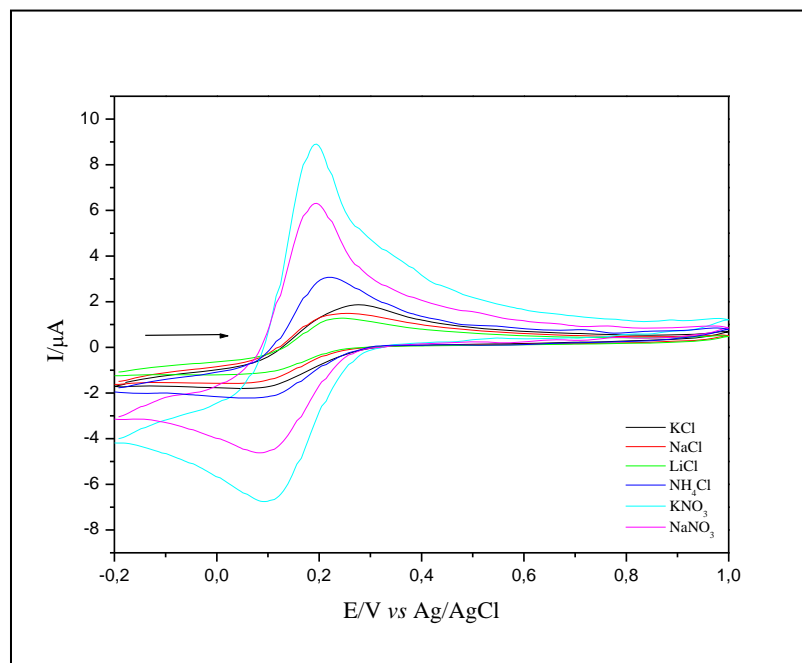
Fonte: (50)

##### 4.5.2.1. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

O estudo sobre a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico do CdHSSI está ilustrado na Figura 60. Diferentes eletrólitos de suporte foram testados, tais como KCl, NaCl, LiCl,  $NH_4Cl$ ,  $KNO_3$  e  $NaNO_3$  (1,0 mol  $L^{-1}$  e  $v=20$   $mVs^{-1}$ ) e observou-se que a natureza dos cátions não afetou os  $E^0$  e as intensidades de corrente, no entanto, a natureza dos ânions apesar de não ter afetado os  $E^0$ , afetou as intensidades de corrente. Verificou-se que em presença dos eletrólitos contendo o ânion nitrato ( $NO_3^-$ ) as intensidades de corrente foram superiores às obtidas em presença de

eletrólitos contendo cloreto (Cl). Além disso, estes estudos revelam que não houve a formação de um retículo cristalino para o CdHSSI. A relação  $I_{pa}/I_{pc}$  foi de  $\sim 1,1$  a  $1,6$  e  $\Delta E_p$  entre 100 a 210 mV, para os diferentes eletrólitos de suporte, o que sugere adicionalmente que o processo  $Fe^{2+}(CN)_6/Fe^{3+}(CN)_6$  seja quase reversível.

**Figura 60-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes eletrólitos ( $v=20mVs^{-1}$ ,  $1,0 mol L^{-1}$ , 50% m/m).



Fonte: (50)

A Tabela 20 lista os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes eletrólitos.

**Tabela 20-** Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes eletrólitos ( $v=20mVs^{-1}$ ,  $1,0 mol L^{-1}$ , 50% m/m).

Eletrólito	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E^{0'}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
KCl	1,24	0,18	0,21
NaCl	1,10	0,15	0,20
LiCl	1,30	0,14	0,21
NH <sub>4</sub> Cl	1,58	0,15	0,14
KNO <sub>3</sub>	1,49	0,14	0,10
NaNO <sub>3</sub>	1,63	0,14	0,10

Fonte: (50)

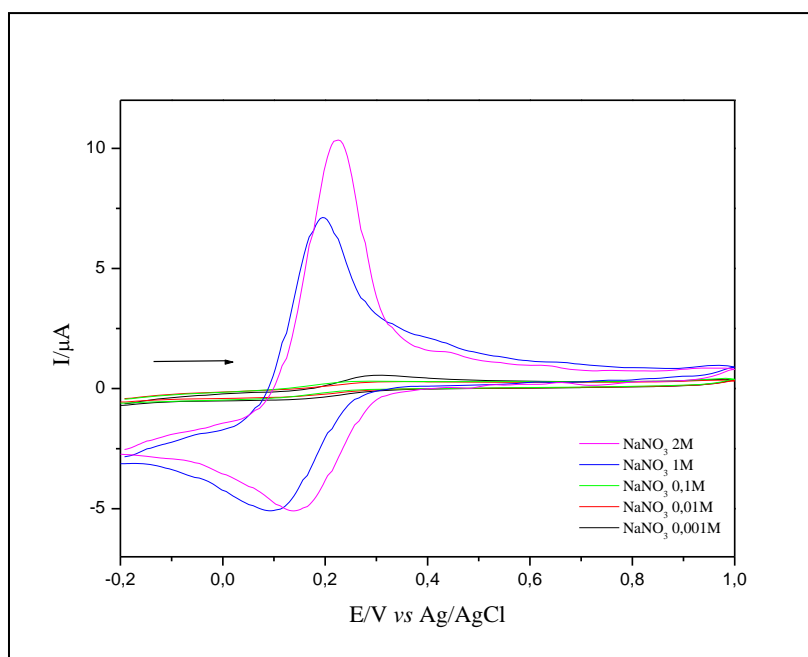
Observou-se que a performance voltamétrica do CdHSSI também é semelhante em todos os eletrólitos testados, e por isso sugere-se que houve uma interação eletrostática entre o imidazol e o íon hexacianoferrato ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) onde o metal de transição, neste caso o cádmio, age como um ácido de Lewis <sup>(72)</sup>.

Para os estudos posteriores, o  $\text{NaNO}_3$  foi escolhido como eletrólito de suporte por apresentar uma melhor performance voltamétrica.

#### 4.5.2.2. Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 61 ilustra os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$  ( $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).

**Figura 61-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$  ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ , 50% m/m).

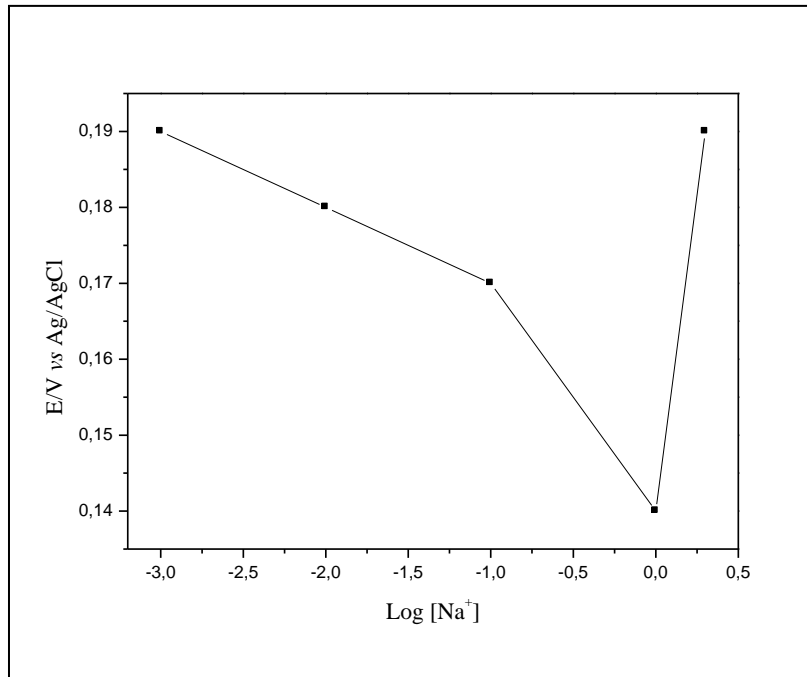


Fonte: (50)

Através da Figura 61 observa-se que há uma mudança na performance e um aumento na intensidade de corrente com o aumento da concentração do eletrólito de suporte. Verificou-se que a relação entre o potencial médio e o logaritmo ( $\log$ ) da concentração de  $\text{Na}^+$  não apresentou uma relação linear, conforme ilustrado pela Figura 62, no entanto, fica evidente a dependência do processo redox em relação à concentração de  $\text{Na}^+$ .



**Figura 62-** Potencial médio ( $E^{\theta}$ ) da pasta de grafite modificada com CdHSSI em função do log da concentração de  $\text{NaNO}_3$  ( $v = 20\text{mVs}^{-1}$ , 50% m/m).



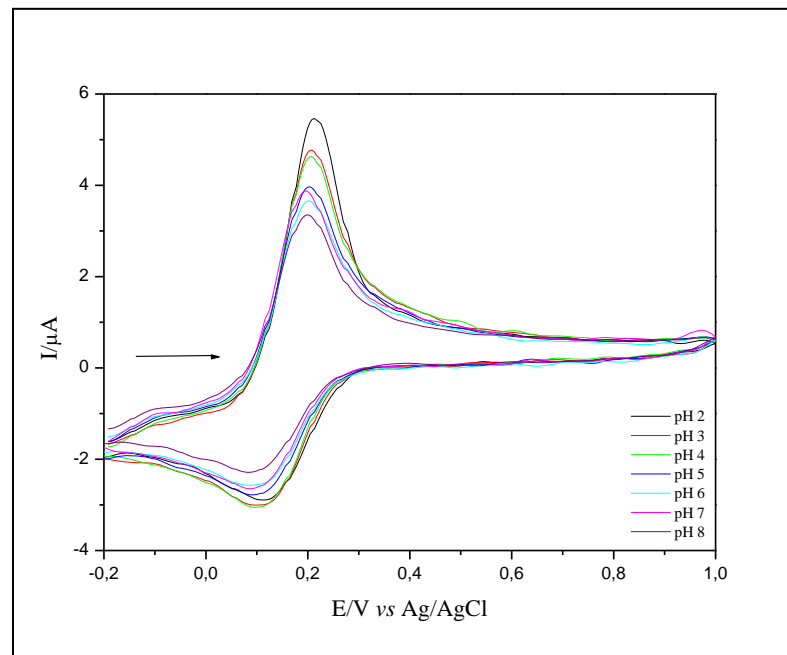
Fonte: (50)

Após este estudo, a concentração escolhida do eletrólito de suporte para continuar os estudos subsequentes foi de  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  devido à melhor performance voltamétrica.

#### 4.5.2.3. Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

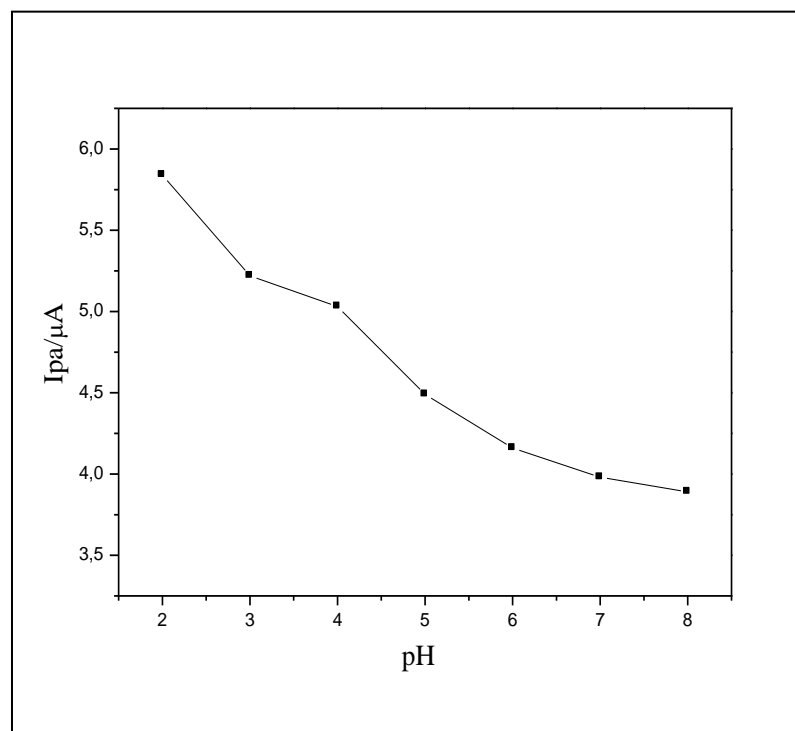
A Figura 63 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) obtidos para o CdHSSI. Verificou-se que com o aumento do pH ocorre uma diminuição na intensidade de corrente, variando valores de corrente anódica entre  $5,84$  e  $3,89\mu\text{A}$  e o  $E^{\theta}$  manteve-se entre  $0,15$  e  $0,16\text{V}$ . O gráfico que ilustra a dependência da intensidade de corrente anódica em diferentes valores de pH para o CdHSSI está ilustrado na Figura 64.

**Figura 63-** Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 50% m/m).



Fonte: (50)

**Figura 64-** Dependência da intensidade de corrente da pasta de grafite modificada com CdHSSI a diferentes valores de pH (2,0 a 8,0) ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , 50% m/m).



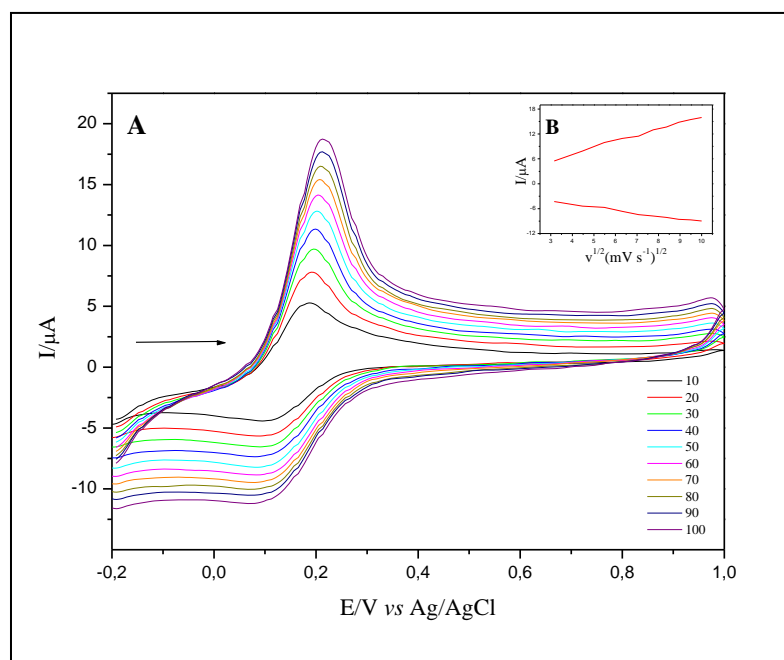
Fonte: (50)

Apesar de uma diminuição na intensidade de corrente não houve alteração na performance do CdHSSI, portanto, o valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 7,0 por estar próximo ao pH biológico.

#### 4.5.2.4. Influência das velocidades de varredura

A Figura 65 (A) ilustra os voltamogramas cíclicos do CdHSSI em diferentes velocidades de varredura (10 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ ). Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento da intensidade de corrente e o  $E^{\theta}$  manteve valores entre 0,14 e 0,15V. A Figura 65 (B) ilustra a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando um processo difusional <sup>(58)</sup>.

**Figura 65-** (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdHSSI em diferentes velocidades de varredura ( $\text{NaNO}_3$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 7,0, 50% m/m) e (B) dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



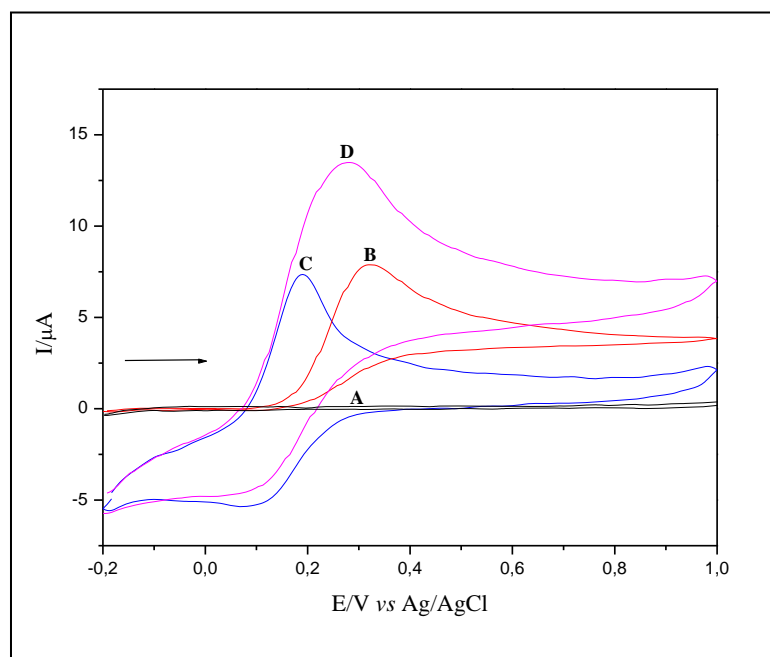
Fonte: (50)

#### 4.5.2.5. Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico

A Figura 66 ilustra a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico no eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI, onde foi observado que o eletrodo de pasta de grafite (A)

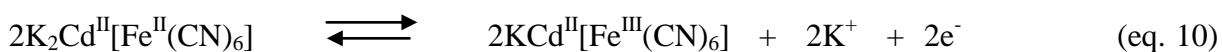
não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre -0,2 e 1,0V na ausência de ácido ascórbico, no entanto, apresentou um pico de oxidação em 0,32V, na presença de ácido ascórbico (B). O eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI, (C) na ausência de ácido ascórbico, exibiu um par redox com  $E^{0'} = 0,14V$  e na presença de ácido ascórbico (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma diminuição na intensidade da corrente de pico catódico, além de uma diminuição de 50mV no potencial de oxidação do ácido ascórbico.

**Figura 66-** Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI e (D) pasta de grafite modificada com CdHSSI em  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 7,0,  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: (50)

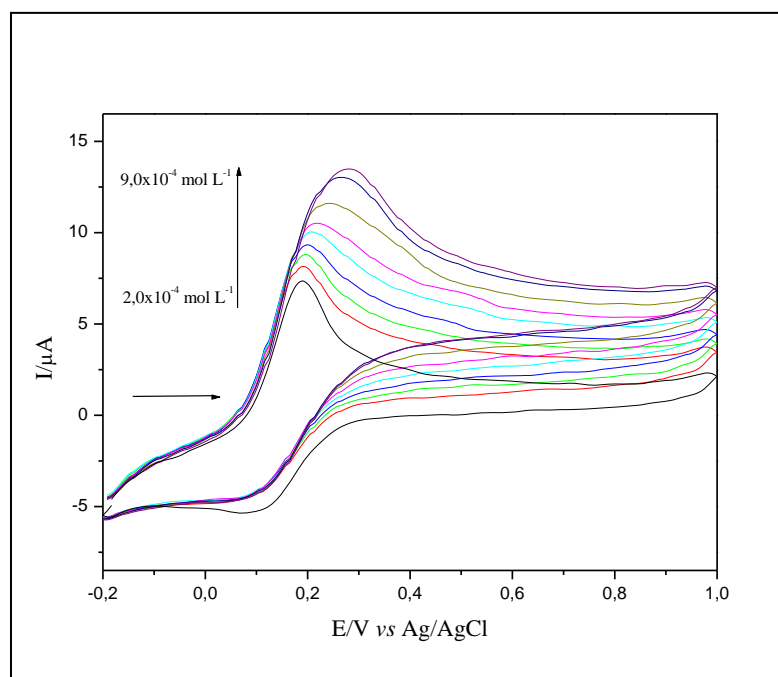
A intensidade da corrente anódica aumenta devido à oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. O Fe(III) produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o ácido ascórbico enquanto que o Fe(III) é reduzido a Fe(II), que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe(III). O processo eletrocatalítico também pode ser representado de acordo com as equações [10] e [11]:



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

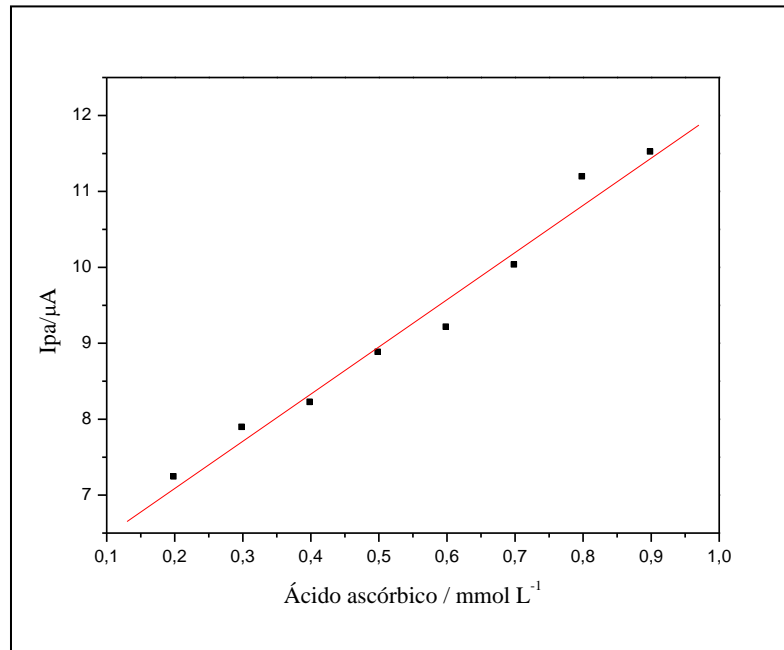
A Figura 67 ilustra o comportamento voltamétrico do CdHSSI após adições de diferentes alíquotas de ácido ascórbico. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico para o CdHSSI está ilustrada na Figura 68, em que o eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  tendo uma equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 5,843 + 6,217 \times 10^3 [\text{ácido ascórbico}]$  e um coeficiente de correlação  $R=0,988$ . O limite de detecção foi de  $1,21 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com desvio padrão relativo de  $\pm 5\%$  ( $n=3$ ) e sensibilidade amperométrica de  $6,217 \text{ mA/ mol L}^{-1}$ .

**Figura 67-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico ( $2,0 \times 10^{-4}$  a  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ )



Fonte: (50)

**Figura 68-** Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CdHSSI ( $\text{NaNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0,  $\nu=20 \text{ mV s}^{-1}$ ).



Fonte: (50)

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização permitiram concluir que a síntese da 3-cloropropil sílica gel e do octa-(3-cloropropil)silsesquioxano foram realizadas com sucesso. Os estudos de FTIR, DRX e MEV indicaram que os materiais precursores obtidos estão de acordo com o descrito na literatura.

As funcionalizações da SG e do SS com grupos imidazol também foram realizadas com sucesso, conforme demonstraram os estudos de FTIR, DRX, MEV, além da análise de área superficial e porosidade para o SGI.

A diminuição da área superficial e do volume médio dos poros após a funcionalização da 3-cloropropil sílica gel, conforme foi observado no estudo de área superficial e porosidade, indicam que as moléculas de imidazol foram imobilizadas na superfície da sílica e ocuparam parte dos poros da matriz sólida.

No estudo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , tanto o SGI quanto o SSI apresentaram boas capacidades de adsorção nos meios estudados. Os valores de  $N_f$  para íons  $\text{Cu}^{2+}$  no SGI foram de 20,08 mol  $\text{g}^{-1}$ , 44,25 mol  $\text{g}^{-1}$  e 53,50 mol  $\text{g}^{-1}$  e no SSI, os valores de  $N_f$  foram de 27,08 mol  $\text{g}^{-1}$ , 70,75 mol  $\text{g}^{-1}$  e 100,67 mol  $\text{g}^{-1}$  para o meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%, respectivamente. Para íons  $\text{Cd}^{2+}$  os valores de  $N_f$  para o SGI foram de 9,71 mol  $\text{g}^{-1}$ , 13,83 mol  $\text{g}^{-1}$  e 24,17 mol  $\text{g}^{-1}$  e para o SSI, os valores de  $N_f$  foram de 18,25 mol  $\text{g}^{-1}$ , 22,83 mol  $\text{g}^{-1}$  e 36,00 mol  $\text{g}^{-1}$  para o meios aquoso, etanólico 42% e etanólico 99%, respectivamente. A partir destes resultados observou-se que o SSI apresentou uma capacidade adsorvente maior que o SGI. Observou-se também que a capacidade adsorvente dos materiais adsorventes foi maior para íons  $\text{Cu}^{2+}$  e em meio etanólico 99%.

A partir da linearização das isotermas, pelo modelo de Langmuir, foi possível calcular a intensidade de sorção dos complexos, que é representada pela constante  $k$ . De acordo com os valores elevados obtidos para a constante, na ordem de  $10^3 \text{ L mol}^{-1}$ , sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis.

O SGI e o SSI, além de se comportarem como bons adsorventes de íons metálicos, foram utilizados na preparação de compostos com espécies eletroativas, formando os seguintes materiais: CdHSGI, CuHSGI, CdHSSI e CuHSSI que foram caracterizados por FTIR, DRX, UV-Vis por reflectância difusa e voltametria cíclica. Os materiais CdHSGI e CdHSSI foram utilizados para preparar eletrodos quimicamente modificados e aplicados na determinação electrocatalítica do ácido ascórbico.

O eletrodo modificado com CdHSGI foi sensível às concentrações de ácido ascórbico com um limite de detecção de  $7,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $11,103 \text{ mA/ mol L}^{-1}$  ( $R = 0,996$ ). O eletrodo modificado com CdHSSI também foi sensível às concentrações de ácido ascórbico com um limite de detecção de  $1,21 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e uma sensibilidade amperométrica de  $6,217 \text{ mA/ mol L}^{-1}$  ( $R = 0,988$ ).

De modo geral, os materiais preparados são potenciais candidatos para a remoção e separação de íons metálicos em diferentes meios, como também a sensores eletroquímicos na determinação de ácido ascórbico.



## 6. REFERÊNCIAS

- 1 DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Adsorption at silica, alumina, and related surfaces. In: HUBBARD, A. T. (Org.). **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor & Francys, 2006. v. 1, p. 209-228.
- 2 PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- 3 LIMA, S. P. B.; VASCONCELOS, R. P. de; PAIVA, O. A.; CORDEIRO, G. C.; CHAVES, M. R. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Production of silica gel from residual rice husk ash. **Química Nova**, São Paulo, v.34, n.1, p. 71-75, 2011.
- 4 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- 5 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, p. 168-175, 2011.
- 6 LYGIN, V. I. Models of the structures of silica surface modified with titanium tetrachloride. **Russian Journal of Physical Chemistry**, Moscow, v. 80, n. 2, p. 304-306, 2006.
- 7 XU, Q.; YIN, P.; ZHAO, G.; YIN, G.; QU, R. Synthesis and characterization of silica gel microspheres encapsulated by salicylic acid functionalized polystyrene and its adsorption of transition metal ions from aqueous solutions. **Central European Journal of Chemistry**, Berlin, v. 8, n. 1, p. 214-222, 2010.
- 8 ZHANG, Y.; QU, R.; SUN, C.; CHEN, H.; WANG, C.; JI, C.; YIN, P.; SUN, Y.; ZHANG, H.; NIU, Y. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, p. 127-135, 2009.
- 9 FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 88-93, 2000.

- 10 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKIT, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 5, p. 1409 –1430, 1995.
- 11 KUO, S. W.; CHANG, F. C. POSS related polymer nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, New York, v. 36, p. 1649 –1696, 2011.
- 12 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, p. 437-464, 2009.
- 13 CORDES, D. B.; LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. **Chemistry Review**, Deddington, v. 110, n. 4, p. 2081-2173, 2010.
- 14 XU, D.; LOO, L. S.; WANG, K. Characterization and Diffusion behavior of chitosan POSS composite membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 122, p. 427-435, 2011.
- 15 NI, C.; NI, G.; ZHANG, L.; MI, J.; YAO, B.; ZHU, C. Syntheses of silsesquioxane (POSS)-based inorganic/organic hybrid and the application in reinforcement for an epoxy resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 362, p. 94-99, 2011.
- 16 TERESHCHENKO, T. A. Synthesis and application of polyhedral oligosilsesquioxanes and spherosilicates – reviews. **Polymer Science**, Moscow, v. 50, n. 9-10, p. 249-262, 2008.
- 17 PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J. C.; WHITE, A. H.; MATISONS, J. G.; SKELTON, B. W. Silsesquioxanes: Part I: A key intermediate in the building of molecular composite materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, New York, v. 565, p. 159-164, 1998.
- 18 QUADRELLI, E. A.; BASSET, J. M. On silsesquioxanes' accuracy as molecular models for silica-grafted complexes in heterogeneous catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, New York, v. 254, p. 707-728, 2010.
- 19 ZHANG, X.; SUN, J.; FANG, S.; HAN, X.; LI, Y.; ZHANG, C. Thermal, Crystalline, and Mechanical Properties of Octa(3-chloropropylsilsesquioxane)/Poly(L-lactic acid) Hybrid Films. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 122, p. 296-303, 2011.

- 20 HANDKE, M.; KOWALEWSKA, A. Siloxane and silsesquioxane molecules-precursors for silicate materials. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 79, p. 749-757, 2011.
- 21 GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.
- 22 DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; SCHULTZ, M. S. Structure of copper(II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Inorganica Chimica Acta**, New York, v. 361, p. 2314-2320, 2008.
- 23 LI, G.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN JUNIOR, C. U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, Dordrecht, v. 11, n. 3, p. 123-154, 2001.
- 24 LAINE, R. M.; ROLL, M. F. Polyhedral phenylsilsesquioxanes. **Macromolecules**, Washington, v. 44, n. 5, p. 1073-1109, 2011.
- 25 BHATNAGAR, A.; SHARMA, P. K.; KUMAR, N. A Review on imidazoles: their chemistry and pharmacological potentials. **International Journal of PharmTech Research**, Mumbai, v. 3, n. 1, p. 268-282, 2011.
- 26 SHALINI, K.; SHARMA, P. K.; KUMAR, N. Imidazole and its biological activities: A review. **Der Chemica Sinica**, India, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2010.
- 27 BARONIYA, S.; ANWER, Z.; SHARMA, P. K.; DUDHE, R.; KUMAR, N. Recent advancement in imidazole as anti-cancer agents: A review. **Der Pharmacia Sinica**, India, v. 1, n. 3, p. 172-182, 2010.
- 28 CAI, S. L.; ZHENG, S. R.; FAN, J.; TAN, J. B.; XIAO, T. T.; ZHANG, W. G. A series of 2D lanthanide (III) coordination polymers constructed from 2-(pyridin-3-yl)-1H imidazole-4,5-dicarboxylate. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 184, p. 3172-3178, 2011.
- 29 YIN, P.; WANG, C.; YANG, Y.; TIAN, Y.; YU, Z. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 56, p. 450-457, 2011.

- 30 JOSEPH, A.; RAMAMURTHY, P. C.; SUBRAMANIAN, S. Imidazole functionalized polyaniline: synthesis, characterization, and Cu(II) coordination studies. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 123, p. 526-534, 2011.
- 31 YIN, P.; XU, Q.; QU, R.; ZHAO, G.; SUN, Y. Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic–organic composite material. **Journal of Hazardous Materials**, New York, v. 173, p. 710-716, 2010.
- 32 BASSINDALE, A. R. et al. The use of silsesquioxane cages and phage display technology to probe silicone–protein interactions. **New Journal of Chemistry**, London, v. 32, p. 240-246, 2008.
- 33 RAJEC, P.; HANZEL, R. Sorption of cobalt on modified silica gel materials. **Czechoslovak Journal of Physics**, Dordrecht, v. 53, p. 525-531, 2003.
- 34 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 35 ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Atkins' physical chemistry**. 8. ed. New York: Oxford Press, 2006.
- 36 TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. da. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p.101-105, 2011.
- 37 ABBASPOUR, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of l-cysteine with a stable copper–cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, p. 63-6650, 2008.
- 38 SAFAVI, A.; KAZEMI, S. H.; KAZEMI, H. Electrochemically deposited hybrid nickel cobalt hexacyanoferrate nanostructures for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 56, p. 9191-9196, 2011.
- 39 LIU, Y.; XU, L. Electrochemical sensor for tryptophan determination based on copper cobalt hexacyanoferrate film modified graphite electrode. **Sensors**, Switzerland, v. 7, p. 2446-2457, 2007.

- 40 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
- 41 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.
- 42 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemical**, Washington, v. 47, n. 12, p.1882-1888, 1975.
- 43 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.
- 44 SCHOLZ, F.; **Electroanalytical methods: guide to experiments and applications**. New York: Springer, 2002.
- 45 CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrocatalysis of ascorbic acid on the glassy carbon electrode chemically modified with polyaniline films. **Electroanalysis**, New York, v. 9, n. 18, p. 1381-1386, 1997.
- 46 MALINAUSKAS, A.; GARJONYTÈ, R.; MAŽEIKIENÈ, R.; JUREVIČIŪTÈ, I. Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. **Talanta**, Amsterdam, v. 64, p. 121-129, 2004.
- 47 RAOOF, J., B., OJANI, R., BEITOLLAHI, H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid at chemically modified carbon paste electrode with 2, 7-bis (Ferrocenylethynyl) Fluoren-9-one. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 2, p. 534-548, 2007.
- 48 FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. A importância da vitamina C na sociedade através dos tempos. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 17, 2003.
- 49 PAIM, L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2007.

- 50 SILVEIRA, T. F. S. da. **Potencialidade analítica de um silsesquioxano e uma sílica organofuncionalizados com imidazol**. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.
- 51 SOARES, L. A. **Propriedades analíticas e eletroanalíticas de um silsesquioxano nanoestruturado organofuncionalizado**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011.
- 52 CARMO, D. R. **Utilização de Materiais Porosos com superfícies modificadas com grupos organofuncionais na extração de Cu (II) nas aguardentes**. 1988. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 1988.
- 53 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- 54 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para a interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- 55 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 56 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.
- 57 ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Campinas: IQ – Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 30 maio 2012.
- 58 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980.
- 59 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- 60 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.

- 61 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C. de; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- 62 SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- 63 ILER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979.
- 64 CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Preparation, characterization and application of a nanostructure composite: Octakis (cyanopropyl dimethylsiloxy) octa silsesquioxane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3683-3689, 2007.
- 65 MARCINIEC, B.; DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; KUBICKI, M. New, effective method of synthesis and structural characterization of octakis (3-chloropropyl) octa silsesquioxane. **Organometallics**, Washington, v. 27, n. 4, p. 793-794, 2008.
- 66 DIAS FILHO, M. L. Adsorption and structure of copper(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole. **Polyhedron**, Cambridge, v. 18, p. 2241-2247, 1999.
- 67 MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- 68 MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 304, p. 187-192, 2001.
- 69 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**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2005.
- 70 BRITTO, P. F. **Sorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptimidina e com 2-mercaptimidina**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2005.

- 71 ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; da SILVA LESSA, S.; DIAS FILHO, N. L.; de MAGALHÃES PADILHA, P. 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**, Heidelberg, v. 386, n. 7-8, p. 2153-2160, 2006.
- 72 HWANG, S.; LEE, B. S.; CHI, Y. S.; KWAK, J.; CHOI, I.S.; LEE, S. Faradaic impedance titration and control of electron transfer of 1-(12-mercaptododecyl)imidazole monolayer on a gold electrode. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, p. 2630-2636, 2008.