

DANIELA SILVESTRINI FERNANDES

**QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ANALITOS DE
INTERESSE AMBIENTAL E BIOLÓGICO, EMPREGANDO NOVOS
MATERIAIS PREPARADOS A PARTIR DE SILSESQUIOXANOS
FUNCIONALIZADOS**

Ilha Solteira
2015

DANIELA SILVESTRINI FERNANDES

Quantificação Eletroquímica de Analitos de Interesse Ambiental e Biológico, Empregando Novos Materiais Preparados a Partir de Silsesquioxanos Funcionalizados

Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo
Orientador

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

Área de conhecimento: Química dos Materiais.

Ilha Solteira
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- F363q Fernandes, Daniela Silvestrini.
Quantificação eletroquímica de analitos de interesse ambiental e biológico, empregando novos materiais preparados a partir de silsesquioxanos funcionalizados / Daniela Silvestrini Fernandes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
158 f. : il.
- Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2015
- Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia
1. Octa-(3-Cloropropil) octasilsesquioxano. 2. Organofuncionalização.
3. Caracterização. 4. Técnicas eletroquímicas. 5. Eletroanálise.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Quantificação eletroquímica de analitos de interesse ambiental e biológico, empregando novos materiais preparados a partir de silsesquioxanos funcionalizados

AUTORA: DANIELA SILVESTRINI FERNANDES

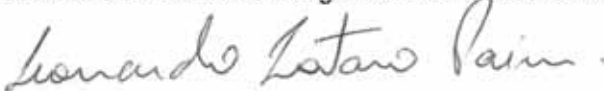
ORIENTADOR: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor 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. MARIA ANGELA DE MORAES CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. REGINA MASSAKO TAKEUCHI
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal / Universidade Federal de Uberlândia


Prof. Dr. Leonardo Lataro Paim
Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia / Unidade de Rosana


Profa. Dra. ELEN JULCILEIA ROMÃO SARTORI BRAZ
Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina

Data da realização: 24 de julho de 2015.

Ao meu esposo, amigo e eterno namorado Mario Fernandes, pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Aos meus queridos pais Rosângela e Carlos e à minha irmã Ana Leticia, sempre presentes, dando todo o apoio e carinho nos momentos fáceis e difíceis.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido o dom da vida, a força e toda coragem necessária para me fazer seguir em frente.

Ao meu orientador Prof. Devaney Ribeiro do Carmo pela amizade, confiança e orientação. Meu sincero agradecimento pelos ensinamentos concedidos, por toda a dedicação à pesquisa e pelas longas e incansáveis discussões de resultados.

À minha amada família – Mario Fernandes, Rosângela, Carlos, Ana Leticia, Márcia, Mario, Maurício, Analice, Vera, Isaú, Lilian, Juliane, Rafael, Lilian Tavares, Juliano e Heitor – obrigada pelos bons momentos, por todo incentivo e carinho. Amo vocês!

Agradeço às Professoras Urquiza Bicalho e Maria Ângela, pela amizade, pela contribuição à nossa pesquisa e por todo o carinho recebido ao longo desta caminhada.

Às amigas do grupo: Maiara, Mariana, Vanessa, Jéssica, Loanda, Bianca, Fernanda, Natasha e em especial à minha grande e “velha” amiga Tayla, meu muito obrigada pelos momentos de descontração e apoio nas horas fáceis e difíceis.

À todos os colaboradores – Professor Massao Ionashiro, Professor Eudes Borges de Araújo, Professor Henrique Eisi Toma, Professor Marcelo Ornaghi Orlandi, Alceu Totti Junior, Sílvia Helena Santagnelli e William Deodato Isique – que contribuíram na execução de diversas análises. Meu muito obrigado!

Ao Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira e a todos os funcionários que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento do trabalho.

À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida – Processo n. 2012/11306-0.

“Se não puder voar, corra. Se não puder correr, ande.
Se não puder andar, rasteje, mas continue em
frente de qualquer jeito.”

Martin Luther King

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e posterior organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) com grupos 4,5-difenil-2-imidazoltiol (DIT), 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APhTT) e Dendrímero PAMAM de geração 0 (DP). Em seguida, os materiais obtidos foram caracterizados empregando diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear para ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido (RMN-sólido), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Termogravimetria (TGA). Em uma segunda etapa, após a formação dos compósitos híbridos com complexos metálicos de hexacianoferrato, realizou-se um estudo sistemático sobre as propriedades analíticas destes materiais, especificamente aqueles obtidos da interação do silsesquioxano cúbico formado com cobre e hexacianoferrato de potássio, empregando para esta finalidade diferentes técnicas eletroquímicas (Voltametria Cíclica - VC, Voltametria de Pulso Diferencial - VPD e Cronoamperometria - CA) utilizando eletrodos de pasta de grafite. Após testes de eletrooxidação catalítica de várias substâncias de interesse biológico, médico e ambiental, os eletrodos de pasta de grafite contendo CuHSA e CuHSP foram sensíveis ao neurotransmissor L-Dopamina e ao Ácido ascórbico.

Palavras-Chave: Octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano. Organofuncionalização. Caracterização. Técnicas eletroquímicas. Eletroanálise.

ABSTRACT

The present work describes the preparation and organofunctionalization of octa-(3-chloropropyl)octasilsesquioxane (SS) with 4,5-diphenyl-2-imidazolethiol (DIT), 4-amino-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole-3-thiol (APhTT) groups and PAMAM dendrimer generation 0 (DP). The materials were characterized using different techniques, such as: Electronic Spectroscopy in the Ultraviolet and Visible Region (UV-Vis), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), ^{13}C and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance in the Solid State (NMR-solid), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Thermogravimetric Analysis (TGA). On a second stage, after the formation of hybrid composites with metal hexacyanoferrate complexes, there was a systematic study of the analytical properties of these materials, specifically those obtained from the interaction of cubic silsesquioxane formed with copper and potassium hexacyanoferrate, using different electrochemical techniques for this purpose (Cyclic Voltammetry - CV, Differential Pulse Voltammetry - DPV and Chronoamperometry - CA) using graphite paste electrodes. After catalytic electrooxidation tests on various substances of biological, medical and environmental interest, the graphite paste electrodes containing CuHSA and CuHSP were sensitive to the neurotransmitter L-Dopamine and Ascorbic Acid.

Keywords: Octa-(3-chloropropyl)octasilsesquioxane. Organofunctionalization. Characterization. Electrochemical techniques. Electroanalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estruturas dos silsesquioxanos: (A) Aleatória, (B) Escada ou Bidimensional e (C) Tridimensional – Gaiola Fechada e/ou Aberta.....	25
Figura 2	- Exemplos de estruturas de silsesquioxano: (A) completamente condensados e (B) Incompletamente condensados.....	26
Figura 3	- Mecanismos (A) ácido e (B) básico – de hidrólise catalisada.....	28
Figura 4	- Estrutura química do composto imidazólico.....	30
Figura 5	- Formas tautoméricas dos compostos imidazólicos.....	31
Figura 6	- Estruturas de ressonância dos compostos imidazólicos.....	31
Figura 7	- Descarboxilação da (A) Histidina em (B) Histamina.....	32
Figura 8	- Estruturas químicas dos compostos triazólicos.....	33
Figura 9	- Estrutura do Dendrímero de Poliamidoamina (PAMAM).....	35
Figura 10	- Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).....	36
Figura 11	- Estrutura química da L-Glutationa ou L- γ -glutamyl-L-cisteinilglicina.....	38
Figura 12	- Estruturas da L-Glutationa Reduzida (GSH) e Oxidada (GSSG).....	38
Figura 13	- Fórmula estrutural da L-Dopamina.....	39
Figura 14	- Etapas do processo de biossíntese da L-Dopamina.....	40
Figura 15	- Fórmula estrutural do ácido ascórbico (H_2AA).....	41
Figura 16	- Oxidação do ácido ascórbico ao ácido dehidroascórbico.....	42
Figura 17	- Representação esquemática (1) da preparação do octasilsesquioxano (SS) e (2) da organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano com os agentes modificadores: (A) 4,5-difenil-2-imidazotiol; (B) 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol e (C) dendrímero PAMAM G.0.....	45
Figura 18	- (A) Variação de potencial na forma de uma onda triangular. (B) Voltamograma obtido por voltametria cíclica, onde: Ox = espécie oxidada, Red = espécie reduzida e ne^- = número de elétrons envolvidos.....	50
Figura 19	- Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.....	51

Figura 20	- Voltamograma cíclico reversível.....	52
Figura 21	- Voltamograma Cíclico para um sistema irreversível.....	53
Figura 22	- Voltamogramas cíclicos de um sistema (–) reversível e um sistema <i>quasi</i> -reversível (- -).....	54
Figura 23	- (A) Representação da aplicação de potencial em função do tempo em VPD e (B) Voltamograma esquemático do pulso diferencial.....	55
Figura 24	- Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: (1) Eletrodo de trabalho; (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo auxiliar....	57
Figura 25	- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SS, (B) APhTT e (C) SA.....	62
Figura 26	- Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para SS.....	63
Figura 27	- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SS.....	63
Figura 28	- Difrátogramas de raios-X do SS.....	64
Figura 29	- Micrografias do SS com aumento de: (A) 500X; (B) 1.000X, (C) 5.000X e (D) 10.000X.....	65
Figura 30	- Espectro EDX do SS.....	66
Figura 31	- Fotomicrografias (TEM) e respectivos padrão de difração de Raios-X de SS (A e B).....	66
Figura 32	- Termograma do (A) SS em atmosfera de N_2 e (B) SS em atmosfera de ar....	67
Figura 33	- Espectro UV/Vis: (A) CuHSA e (B) SA.....	68
Figura 34	- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) APhTT e (B) SA....	69
Figura 35	- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SA, (B) Hexacianoferrato (III) de Potássio e (C) CuHSA.....	71
Figura 36	- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SA.....	72
Figura 37	- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do APhTT.....	72
Figura 38	- Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do APhTT.....	73
Figura 39	- Difrátogramas de raios-X do (A) APhTT, (B) SA e (C) CuHSA.....	75
Figura 40	- Micrografias com aumento de 10.000X do: (A) APhTT, (B) SA e (C) CuHSA.....	76

Figura 41	-	Espectro EDX: (A) APhTT, (B) SA e (C) CuHSA.....	77
Figura 42	-	Fotomicrografias (TEM) e respectivos padrão de difração de Raios-X de SA (A e B)	78
Figura 43	-	Termograma do (A) APhTT em atmosfera de N ₂ , (B) SA em atmosfera de N ₂ , (C) APhTT em atmosfera de ar e (D) SA em atmosfera de ar.....	79
Figura 44	-	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSA (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; KCl; $1,00 \text{ mol L}^{-1}$).....	80
Figura 45	-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, (B) NaCl, (C) NaNO ₃ e (D) KNO ₃ (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$).....	81
Figura 46	-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	83
Figura 47	-	Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSA em função do log da concentração de KCl (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	84
Figura 48	-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes concentrações hidrogênionicas - pH 3,00 a 8,00 (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$).....	85
Figura 49	-	(A) Intensidade da corrente anódica (I_{pa}) em função do pH e (B) Intensidade da corrente catódica (I_{pc}) em função do pH.....	85
Figura 50	-	(A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes velocidades de varredura – 10 a 240 mV s^{-1} (20% m/m, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,00). (B) Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.....	86
Figura 51	-	(A) Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. Log ν . (B) Equação da Reta do Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. Log ν	87
Figura 52	-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de L-dopamina, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L-dopamina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA na ausência de L-dopamina e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L-dopamina.....	89
Figura 53	-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA na presença de diferentes concentrações de L-dopamina - $9,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).....	90

Figura 54	-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,00).....	91
Figura 55	-	Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSA em diferentes faixas de concentrações de L-dopamina (20% m/m, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,00, Amplitude (W) de 50 mV). (A) $5,00 \times 10^{-5}$ a $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (B) $1,00 \times 10^{-4}$ a $8,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	92
Figura 56	-	Curva analítica determinada para o CuHSA para determinação de L-dopamina em duas escalas de concentração: (A) $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (B) $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	92
Figura 57	-	Cronoamperonograma da pasta de grafite modificada com CuHSA.....	93
Figura 58	-	Curva de calibração determinada para o eletrodo de pasta contendo CuHSA.....	94
Figura 59	-	Espectro UV/Vis: (A) CuHSP e (B) SP.....	96
Figura 60	-	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) SP, (B) Hexacinaferrato (III) de Potássio e (C) CuHSP.....	98
Figura 61	-	Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SP.....	99
Figura 62	-	Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SP.....	99
Figura 63	-	Difratogramas de raios-X do (A) SP e (B) CuHSP.....	100
Figura 64	-	Micrografias com aumento de 10.000X do: (A) SP e (B) CuHSP.....	101
Figura 65	-	Espectro EDX: (A) SP e (B) CuHSP.....	102
Figura 66	-	Fotomicrografias (TEM) e respectivo padrão de difração de raios-X do SP.....	103
Figura 67	-	Termograma do (A) SS em atmosfera de N_2 , (B) SP em atmosfera de N_2 , (C) SS em atmosfera de ar e (D) SP em atmosfera de ar.....	104
Figura 68	-	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSP em duas velocidades de varreduras: (A) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e (B) $v = 600 \text{ mV s}^{-1}$ (20% m/m, KCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$).....	105
Figura 69	-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, (B) NaCl, (C) KNO_3 e (D) NaNO_3 (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	107
Figura 70	-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte: (A) KCl, (B) NaCl, (C) KNO_3 e (D) NaNO_3 (20% m/m, $v = 600 \text{ mV s}^{-1}$, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$).....	108

- Figura 71** - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (B) Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSP em função do log da concentração de KCl do processo redox II (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....110
- Figura 72** - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$). (B) Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSP em função do log da concentração de KCl do processo redox II (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$).....110
- Figura 73** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações hidrogênionicas - pH 3,0 a 8,0 (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....111
- Figura 74** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações hidrogênionicas - pH 3,0 a 8,0 (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....112
- Figura 75** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes velocidades de varredura – 10 a 1000 mV s^{-1} (20% m/m, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).....113
- Figura 76** - (A) Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do processo redox I. (B) Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura do processo redox II.....113
- Figura 77** - (A) Gráfico de Laviron, Epa e Epc vs. $\log \nu$. (B) Equação da Reta do Gráfico de Laviron, Epa e Epc vs. $\log \nu$114
- Figura 78** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, (B) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).....115
- Figura 79** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $5,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).....116
- Figura 80** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).....117
- Figura 81** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, (B) eletrodo de pasta de grafite modificado

	com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $5,00 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de Ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $5,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de Ácido ascórbico (20% m/m, $\nu = 600$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0).....	118
Figura 82	- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $5,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ (20% m/m, $\nu = 600$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0).....	119
Figura 83	- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP (20% m/m, $\nu = 600$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0).....	119
Figura 84	- Voltamogramas de Pulso Diferencial de: (A) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ Ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de Ácido ascórbico (20% m/m, $\nu = 10$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,00).....	121
Figura 85	- Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ (20% m/m, $\nu = 10$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0).....	122
Figura 86	- Curva analítica determinada para o CuHSP para determinação de Ácido ascórbico nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ (20% m/m, $\nu = 10$ mV s ⁻¹ , KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0).....	122
Figura 87	- Cronoamperonograma da pasta de grafite modificada com CuHSP.....	123
Figura 88	- Curva de calibração determinada para o eletrodo de pasta contendo CuHSP.....	124
Figura 89	- Aplicação do método de adição de padrão na determinação de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP (20% m/m; KCl, 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0) (A) Cebion, (B) Redoxon e (C) Medquímica.....	127
Figura 90	- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) DIT e (B) SDIT....	151
Figura 91	- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) AgHSDIT, (B) CuHSDIT, (C) HgHSDIT e (D) PbHSDIT.....	152
Figura 92	- Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido do SDIT. Obs.: * correspondem as bandas laterais.....	153

Figura 93	-	Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do DIT. Obs.: * correspondem as bandas laterais.....	154
Figura 94	-	Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do SDIT.....	154
Figura 95	-	Difratogramas de raios-X do (A) DIT e (B) SDIT.....	155
Figura 96	-	Micrografias com aumento de 10.000X do: (A) DIT e (B) SDIT.....	156
Figura 97	-	Espectro EDX: (A) DIT e (B) SSDIT.....	157
Figura 98	-	Termograma do (A) DIT em atmosfera de N_2 , (B) SDIT em atmosfera de N_2 , (C) DIT em atmosfera de ar e (D) SDIT em atmosfera de ar.....	159
Figura 99	-	Voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificada com: (A) AgHSDIT, (B) CuHSDIT, (C) HgHSDIT e (D) PbHSDIT ($v = 20 \text{ m V s}^{-1}$, KCl , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).....	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	82
Tabela 2	- Parâmetros das curvas de calibração do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de L-dopamina.....	95
Tabela 3	- Parâmetros analíticos para determinação de L-dopamina para vários eletrodos.....	95
Tabela 4	- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	107
Tabela 5	- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $v = 600 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)...	108
Tabela 6	- Parâmetros das curvas de calibração do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de Ácido ascórbico.....	124
Tabela 7	- Parâmetros analíticos para determinação de ácido ascórbico para vários eletrodos.....	125
Tabela 8	- Determinação de ácido ascórbico em fármacos*.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_{Ph}TT	4-amino-5-(fenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol
CA	Cronoamperometria
AU	Ácido Úrico
CuHSA	Hexacianoferrato de cobre complexado ao octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano modificado com 4-amino-5-(fenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol
CuHDIT	Hexacianoferrato de cobre complexado ao 4,5-difenil-2-imidazoltiol
CuHSP	Hexacianoferrato de cobre complexado ao octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano modificado com Dendrímero PAMAM G.0
DA	L-dopamina
DAQ	Dopaminaquinona
DIT	4,5-difenil-2-imidazoltiol
DMF	Dimetilformamida
DP	Dendrímero PAMAM G.0
DRX	Difratometria de Raios X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
E⁰	Potencial Médio
E_{pa}	Potencial do Pico Anódico
E_{pc}	Potencial do Pico Catódico
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
G.0	Geração 0
H₂AA	Ácido Ascórbico
I	Corrente
I_{pa}	Corrente do Pico Anódico
I_{pc}	Potencial do Pico Catódico
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MHSDIT	Hexacianoferrato do metal ligado ao octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com 4,5-difenil-2-imidazoltiol (M=metal)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Sensibilidade
SA	Octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organomodificado com 4-amino-5-(fenil)-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiol

SP	Octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organomodificado com Dendrímero PAMAM G.0
SD	Desvio Padrão
SDIT	Octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organomodificado com 4,5-difenil-2-imidazoltiol
SS	Octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano
TGA	Análise Termogravimétrica
v	Velocidade de Varredura
VC	Voltametria Cíclica
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	SILSESQUIOXANOS.....	25
1.1.1	Histórico.....	27
1.1.2	Mecanismo de formação dos silsesquioxanos.....	28
1.1.3	Considerações finais.....	29
1.2	COMPOSTOS IMIDAZÓLICOS.....	30
1.3	COMPOSTOS TRIAZÓLICOS.....	33
1.4	DENDRÍMEROS.....	34
1.5	MEDIADORES DE ELÉTRONS.....	35
1.5.1	Hexacianoferratos metais de transição.....	35
1.6	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS).....	36
1.7	SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO.....	37
1.7.1	L-Glutationa.....	37
1.7.2	L-Dopamina.....	39
1.7.3	Ácido ascórbico.....	41
2	OBJETIVOS.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	44
3.2	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	44
3.2.1	Preparação do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS).....	44
3.2.2	Organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano.....	44
3.2.3	Formação dos complexos MHSDIT, MHSA e MHSP.....	46
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS.....	46
3.3.1	Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis).....	46
3.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.3.3	Ressonância magnética nuclear (RMN-sólido).....	47
3.3.4	Difração de raios-X (DRX).....	48
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48

3.3.6	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	48
3.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	49
3.3.8	Análises termogravimétricas (TGA).....	49
3.3.9	Estudo eletroquímico.....	49
3.3.9.1	<i>Voltametria cíclica (VC)</i>	49
3.3.9.2	<i>Reversibilidade dos sistemas estudados por voltametria cíclica</i>	52
3.3.9.2.1	<i>Sistemas reversíveis</i>	52
3.3.9.2.2	<i>Sistemas irreversíveis</i>	53
3.3.9.2.3	<i>Sistemas quasi-reversíveis</i>	54
3.3.9.3	<i>Voltametria de pulso diferencial (VPD)</i>	55
3.3.9.4	<i>Cronoamperometria (CA)</i>	56
3.3.9.5	<i>Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CuHDIT, CuHSA, CuHSP</i>	56
3.3.9.6	<i>Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte utilizando a técnica de voltametria cíclica</i>	57
3.3.9.7	<i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura utilizando a técnica de voltametria cíclica</i>	57
3.3.9.8	<i>Estudo de eletrooxidação catalítica</i>	58
3.3.9.9	<i>Estudo de interferentes</i>	59
3.3.9.10	<i>Aplicação em amostras reais</i>	60
3.3.9.10.1	<i>Método de adição de padrão</i>	60
3.3.9.10.2	<i>Método cromatográfico</i>	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS.....	61
4.1.1	Preparação do octa-(3-cloropropil)ocasilsesquioxano (SS) e posterior funcionalização com 4,5-difenil-2-imidazoltiol; 4-amino-5-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol e dendrímero PAMAM G.0.....	61
4.2	CARACTERIZAÇÕES DO OCTASILSESQUIOXANO.....	61
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.2.2	Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido (RMN-sólido).....	62
4.2.3	Estudos de difração de raios-X (DRX).....	64

4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.2.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	65
4.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	66
4.2.7	Análise termogravimétrica (TGA).....	67
4.3	CARACTERIZAÇÕES DO SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM 4-AMINO-5-FENIL-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL (APHTT).....	68
4.3.1	Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis).....	68
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	69
4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do composto CuHSA (FTIR).....	70
4.3.4	Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN-sólido).....	71
4.3.5	Estudos de difração de raios-X (DRX).....	73
4.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
4.3.7	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	76
4.3.8	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	77
4.3.9	Análise termogravimétrica (TGA).....	78
4.3.10	<i>Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com CuHSA.....</i>	80
4.3.10.1	<i>Voltametria cíclica (VC).....</i>	80
4.3.10.2	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions.....</i>	80
4.3.10.3	<i>Influência das concentrações do eletrólito de suporte.....</i>	82
4.3.10.4	<i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas.....</i>	84
4.3.10.5	<i>Influência das velocidades de varredura.....</i>	86
4.3.10.6	<i>Eletrooxidação Catalítica da L-Dopamina.....</i>	88
4.3.10.6.1	<i>Eletrooxidação Catalítica da L-Dopamina utilizando voltametria cíclica.....</i>	88
4.3.10.6.2	<i>Eletrooxidação Catalítica da L-Dopamina utilizando voltametria de pulso diferencial.....</i>	91
4.3.10.6.3	<i>Eletrooxidação catalítica da L-Dopamina utilizando cronoamperometria.....</i>	93
4.3.10.7	<i>Parâmetros das curvas de calibração para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de L-dopamina.....</i>	94
4.4	CARACTERIZAÇÕES DO OCTASILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM DENDRÍMERO PAMAM G.0 (DP).....	96

4.4.1	Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis).....	96
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	97
4.4.3	Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN-sólido).....	98
4.4.4	Estudos de difração de raios-X (DRX).....	100
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	100
4.4.6	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	102
4.4.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	103
4.4.8	Análise termogravimétrica (TGA).....	103
4.4.9	Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com CuHSA.....	105
4.4.9.1	<i>Voltametria cíclica (VC)</i>	105
4.4.9.2	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	106
4.4.9.3	<i>Influência das concentrações do eletrólito de suporte</i>	109
4.4.9.4	<i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas</i>	111
4.4.9.5	<i>Influência das velocidades de varredura</i>	112
4.4.9.6	<i>Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico</i>	114
4.4.9.6.1	<i>Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando voltametria cíclica</i>	115
4.4.9.6.2	<i>Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando voltametria de pulso diferencial</i>	120
4.4.9.6.3	<i>Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando cronoamperometria</i>	123
4.4.9.7	<i>Parâmetros das curvas de calibração para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de ácido ascórbico</i>	124
4.4.9.8	<i>Estudo de interferentes</i>	125
4.4.9.9	<i>Aplicação em amostras reais</i>	126
4.4.9.9	<i>Método de adição padrão</i>	126
5	CONCLUSÃO.....	129
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	131

REFERÊNCIAS.....	132
-------------------------	------------

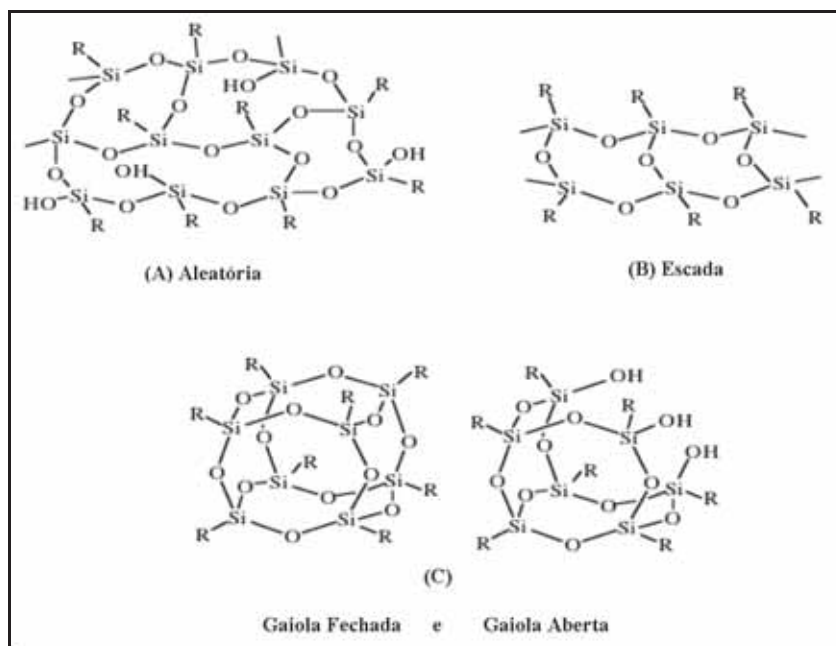
APÊNDICE.....	149
----------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

1.1 SILSESQUIOXANOS

O termo silsesquioxanos⁽¹⁾ usualmente refere-se a uma grande família de nanoestruturas compostas por silício-oxigênio, que apresentam a fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, onde R pode ser um hidrogênio ou algum grupo orgânico tal como alcila, metila, arila, vinila, fenila, arileno ou ainda qualquer derivado organofuncional destes. Cada átomo de silício está ligado em média a 1,5 átomos de oxigênio e a um grupo R (hidrocarboneto). Quando $n = 4, 6, 8, 10$ ($n \geq 4$), os compostos resultantes são denominados por poliedro oligosilsesquioxanos (POSS – Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) e seu diâmetro pode variar de 1-3nm⁽²⁾. Conforme representado na Figura 1, os silsesquioxanos podem se apresentar nas seguintes estruturas⁽¹⁾: (A) aleatória (random): na qual os oligômeros se mostram arranjados ordenadamente; (B) escada (ladder) ou bidimensional: onde os oligômeros se mostram arranjados na forma de camadas; e (C) gaiola fechada (cage), gaiola aberta (open cage) ou tridimensional: são os conhecidos como POSS também chamados de esferosilsesquioxanos e são amplamente estudados devido à sua estrutura bem definida e altamente simétrica.

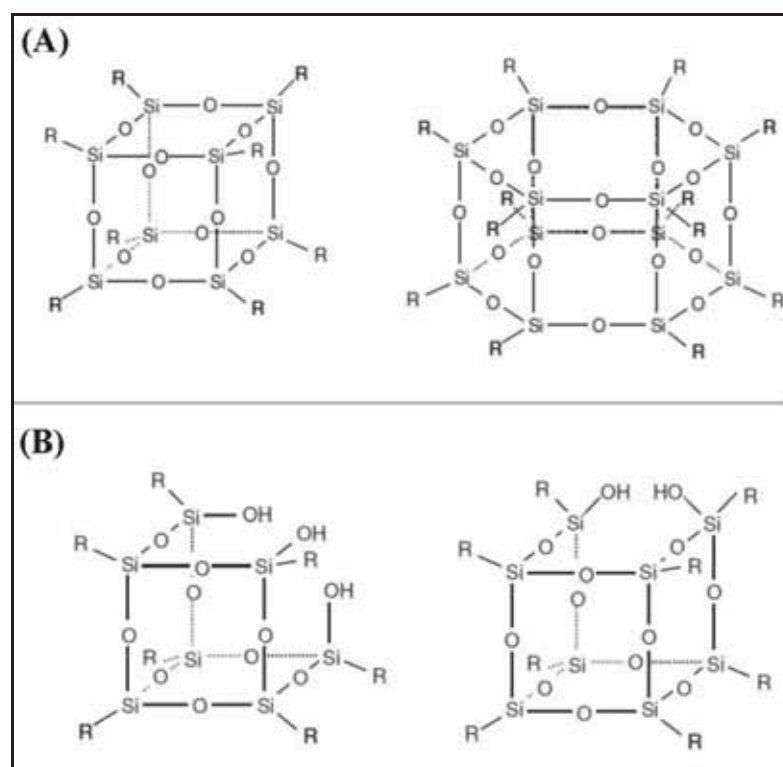
Figura 1- Estruturas dos silsesquioxanos: **(A)** Aleatória, **(B)** Escada ou Bidimensional e **(C)** Tridimensional – Gaiola Fechada e/ou Aberta.



Fonte: Kuo e Chang (2011).

Os silsesquioxanos podem ser divididos em dois subgrupos: os completamente condensados e os incompletamente condensados. Sendo que os completamente condensados possuem uma estrutura poliédrica regular e simétrica com todas as ligações Si-O-Si, ou seja, o oxigênio funciona como “ponte” entre os átomos de silício e não existe nenhum grupo hidroxila (OH) ^(2, 4). Os silsesquioxanos incompletamente condensados apresentam em sua estrutura, grupos silanóis (SiOH), por possuírem algumas ligações Si-O-Si rompidas ^(2, 4). As Figuras 2 (A) e (B), ilustram exemplos de estruturas de silsesquioxanos completamente condensados e incompletamente condensados, respectivamente.

Figura 2- Exemplos de estruturas de silsesquioxanos: **(A)** completamente condensados e **(B)** incompletamente condensados.



Fonte: Pescarmona e Maschmeyer (2001).

Muitos fatores podem influenciar a formação, bem como a estrutura dos silsesquioxanos, tais variáveis incluem: a natureza do grupo R, a natureza do grupo X (geralmente -Cl, -OCH₃ ou -OCH₂CH₃), o solvente utilizado, a concentração do monômero, tempo de reação, quantidade de água, o pH, entre outros fatores ⁽⁴⁾.

1.1.1 Histórico

Em torno de 1850 surgiram os primeiros relatos de compostos de estrutura geral $(\text{XSiO}_{1,5})_n$ propostos por Buff e Wohler ⁽⁵⁾ e também por Ladenburg ⁽⁶⁾.

Mais tarde, em 1946, Scott, sintetizou o primeiro oligoorganosilsesquioxano $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ junto com outros compostos voláteis através da termólise do produto polimérico obtido a partir da hidrólise do metiltriclorosilano e dimetilclorosilano ⁽⁷⁾.

Voronkov e Lavrent'yev em 1982, revisaram os métodos de preparação, síntese, propriedades físicas e químicas e aplicações de alguns POSS e de seus homoderivados ⁽⁸⁾.

Os estudos sobre POSS desenvolveram-se rapidamente a partir de 1990, graças a dois grupos de pesquisas - o grupo Feher na Universidade da Califórnia-Irvine e o grupo Lichtenhan no Air Force Research Laboratory, Washington ⁽⁹⁾.

Feher juntamente com seu grupo, teve um importante papel no desenvolvimento de polímeros POSS, desenvolvendo diversos métodos de sínteses e modificações químicas estruturais ⁽¹⁰⁾.

O grupo Lichtenhan, foi pioneiro no uso de POSS em discretas aplicações relacionadas a polímeros ⁽⁹⁾ com o intuito de desenvolver monômeros de silsesquioxanos contendo grupos funcionais polimerizáveis o que rendeu diversas patentes ⁽¹¹⁻¹³⁾.

Em 1995, Lichtenhan e colaboradores, patentearam a estrutura em forma de gaiola fechada do silsesquioxano, POSS ou sílica molecular ^(11, 14). No mesmo ano, Baney e colaboradores, fizeram uma revisão sobre estrutura, preparação, propriedades e aplicações dos silsesquioxanos ⁽¹⁵⁾.

A primeira empresa a atuar no desenvolvimento de pesquisa e fabricante de estruturas de silsesquioxanos, foi fundada em 1998 na Califórnia (US) - Hybrid Plastics in Fountain Valley ⁽⁹⁾.

Devido à diversas propriedades dos silsesquioxanos houve um aumento quase exponencial em número de pesquisadores e indústrias, na investigação sobre as substâncias químicas nanoestruturadas POSS, tornando-o um dos nanomateriais de grande potencialidade no campo da nanociência/nanotecnologia, gerando consecutivamente, um grande crescimento no número de patentes e publicações relacionados à estes materiais ⁽¹⁰⁾.

1.1.2 Mecanismo de formação dos silsesquioxanos

Os Polissilsesquioxanos geralmente são preparados em meios ácidos ou básicos, por condensação hidrolítica, porém é um método que consiste em etapas complexas e morosas ⁽⁴⁾.

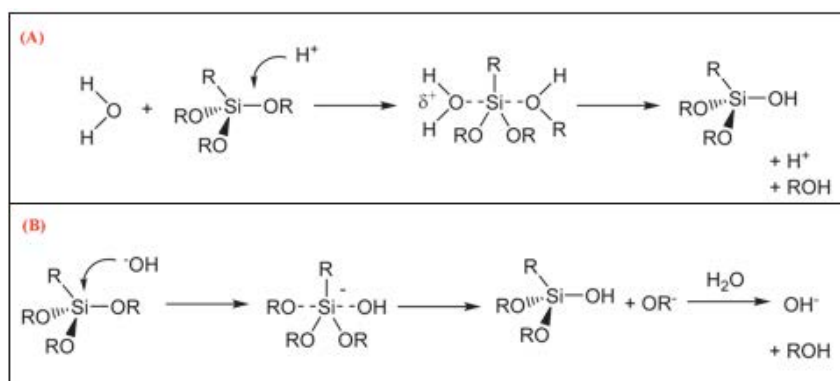
O controle das condições da reação podem ser feitas para favorecer a formação de uma estrutura. Muitos procedimentos para a formação de silsesquioxanos específicos foram desenvolvidos recentemente, porém, não há protocolos sintéticos universais estabelecidos ⁽⁴⁾.

É importante ressaltar que o mesmo fator que afeta a síntese de polissilsesquioxanos, também afeta a formação e o rendimento dos silsesquioxanos. Alguns fatores conhecidos podem ser citados, tais como⁽⁴⁾:

- Maiores concentrações de monômeros silanos favorecem a condensação intermolecular formando polímeros, enquanto menores concentrações favorecem a ciclização intramolecular formando cubos;
- Soluções ácidas favorecem a ciclização, enquanto soluções básicas favorecem a polimerização;
- Água é essencial para a ciclização, porém o excesso de água favorece a polimerização.

Enquanto as taxas de hidrólise e condensação determinam a forma final do composto (como afetada pelos fatores acima), o mecanismo geral de hidrólise é semelhante em qualquer caso. Os mecanismos gerais estão ilustrados pela Figura 3.

Figura 3- Mecanismos **(A)** ácido e **(B)** básico – de hidrólise catalisada.



Fonte: Asuncion (2009).

Sob condições ácidas, um grupo alcóxido ($-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$) é protonado em uma primeira etapa. A densidade do elétron é deslocado a partir do átomo de silício, tornando-o

mais eletrofílico, portanto, torna-o mais susceptível ao ataque da água. A primeira hidrólise é mais rápida devido ao estado de transição pentacoordenado, enquanto cada hidrólise subsequente ocorre mais lentamente à medida que os grupos alcóxidos são deslocados como álcool ⁽¹⁶⁾.

Sob condições básicas, os oxigênios do alcóxido tendem a se repelir do nucleofílico – OH. No entanto, uma vez ocorrida a hidrólise inicial, cada grupo alcóxido subsequente tornam-se mais facilmente removidos do que o monômero anterior, como um estado de transição com carga negativa e que ocorre por grupos hidroxilas, que têm uma menor densidade de elétrons que o grupo alcóxido. Portanto, espécies altamente hidrolisadas são mais propensas a atacar e a condensação ocorre mais rapidamente para estas espécies ⁽¹⁶⁾.

1.1.3 Considerações finais

Nas últimas décadas têm-se publicado a interação dos elementos do grupo 1 A e os metais de transição com os grupos silanóis dos silsesquioxanos ⁽¹⁷⁻²⁰⁾ de condensação incompleta. Estes complexos são capazes de mimetizar as principais características heterogêneas da sílica inorganomodificada com metais de transição. As principais características incluem sítios eletro doadores, interações com oxigênio adjacentes doadores ⁽²¹⁾ que contribuem para a estabilidade de clusters imobilizados na superfície e a definida orientação dos grupos hidroxilas na superfície ⁽²²⁾, os quais indicam a seletividade pelo qual o reagente interage com a superfície.

As aplicações dos silsesquioxanos são múltiplas e tornam-se mais amplas quando estes são utilizados como precursores na formação de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos (ormosils ou osmocers) ⁽¹⁾. As mais comuns ⁽²³⁾ são aquelas relacionadas ao interesse tecnológico tais como: Aditivos ^(24, 25) (agentes de ligações cruzadas, modificadores térmicos e de viscosidade); como polímeros ⁽²⁵⁻²⁷⁾ (materiais médicos, plásticos avançados, resinas, elastômeros); cristais líquidos ⁽²⁸⁾; filmes eletroativos ⁽²⁹⁾; como precursores para interface de sílica ⁽²¹⁾, catálise homogênea e heterogênea ⁽¹⁾.

No contexto econômico e científico, atualmente, várias empresas e universidades estão pesquisando novos materiais a partir dos poliedros oligosilsesquioxanos (POSS) devido à suas propriedades intrínsecas havendo desta forma, nos últimos 50 anos um grande crescimento no número de patentes e publicações relacionadas a estes materiais. Esse aumento quase exponencial em número de pesquisadores, publicações acadêmicas, programas de incentivo

nos setores governamental e industrial, fez com que esta classe de compostos se tornasse um dos nanomateriais de maior potencialidade no campo da nanociência/nanotecnologia. O interesse nesta família de compostos tem gerado dezenas de artigos de revisões, cobrindo muitos aspectos sobre a síntese, química e propriedades dos silsesquioxanos^(30, 31), porém em uma recente busca bibliográfica, não se encontrou relatos sobre a modificação química de silsesquioxanos e sua aplicação com as moléculas empregadas nesta tese de doutorado, quer seja empregando ou não a metodologia proposta.

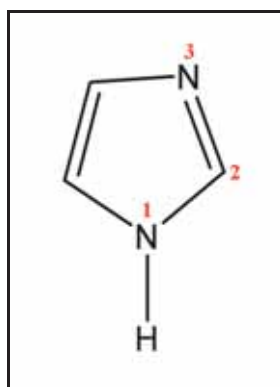
Este trabalho foi elaborado utilizando o octa-(3-cloropropil)-octasilsesquioxanos (n=8), geralmente chamados como esferosilsesquioxanos, silsesquioxanos cúbicos ou apenas cubos devido à estrutura formada. O octa-(3-cloropropil)-octasilsesquioxano foi escolhido devido a seu maior rendimento durante o processo de preparação e também por ser bastante relatado na literatura.

Os silsesquioxanos quando funcionalizados, apresentam algumas propriedades potencializadas: tais como melhora na resistência térmica e mecânica sem afetar suas características. Portanto, neste trabalho o octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano foi organofuncionalizado com 4,5-difenil-2-imidazoltiol, 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e Dendrímero PAMAM G.0.

1.2 COMPOSTOS IMIDAZÓLICOS

Os compostos imidazólicos são compostos orgânicos, heterocíclicos e constituídos por um anel planar de cinco membros, sendo três átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio que estão localizados nas posições 1 e 3^(32, 33), conforme ilustra a Figura 4.

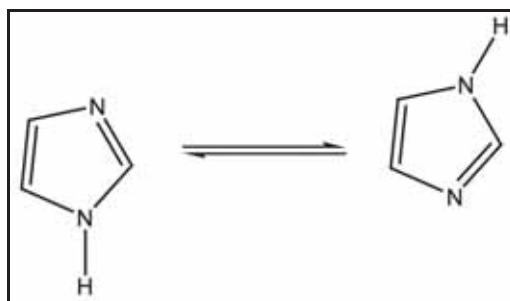
Figura 4- Estrutura química do composto imidazólico.



Fonte: Bhatnagar, Sharma e Kumar (2011).

Os compostos imidazólicos são compostos polares, totalmente solúveis em água e outros solventes polares, eles existem em duas formas tautoméricas, pois o átomo de hidrogênio que se liga ao átomo de nitrogênio pode estar localizado em qualquer um dos dois átomos existentes de nitrogênio, conforme ilustra a Figura 5. Além dos compostos imidazólicos existirem em duas formas tautoméricas, eles são anfóteros, ou seja, podem funcionar como ácido quanto como base ^(32, 33). Como um ácido, ele é considerado fraco, pois seu pKa é 14,5, 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 ⁽³²⁾.

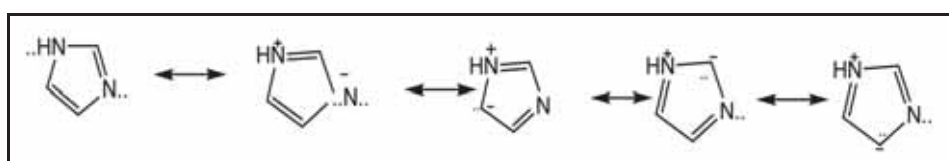
Figura 5- Formas tautoméricas dos compostos imidazólicos.



Fonte: Bhatnagar, Sharma e Kumar (2011).

Os compostos imidazólicos normalmente se apresentam como um sólido branco à temperatura ambiente e como um líquido incolor em temperatura em torno de 90°C. Estes compostos apresentam alta temperatura de ebulição e quando comparados com outros compostos heterocíclicos de cinco membros, estes são considerados os compostos com maior temperatura de ebulição. A ligação de H intermolecular, onde existe a associação linear das moléculas é responsável por esta temperatura de ebulição ⁽³²⁾. Devido à presença de um sexteto de elétrons π , consistindo de um par de elétrons do átomo de nitrogênio protonado e um de cada um dos restantes quatro átomos do anel, ele é classificado como um composto aromático ^(32, 33). Sua reatividade é referida a partir das estruturas de ressonância ⁽³²⁾, ilustradas na Figura 6.

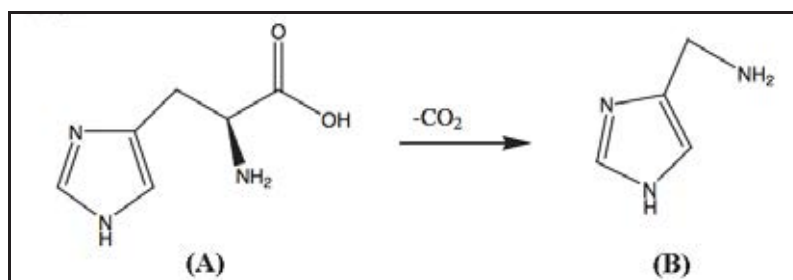
Figura 6- Estruturas de ressonância dos compostos imidazólicos.



Fonte: Baroniya et al. (2010).

O membro mais simples dos compostos imidazólicos 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 imidazólica 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 7, se transforma em histamina, que também é um composto biológico importante^(32, 33).

Figura 7- Descarboxilação da **(A)** Histidina em **(B)** Histamina.



Fonte: Shalini, Sharma e Kumar (2010).

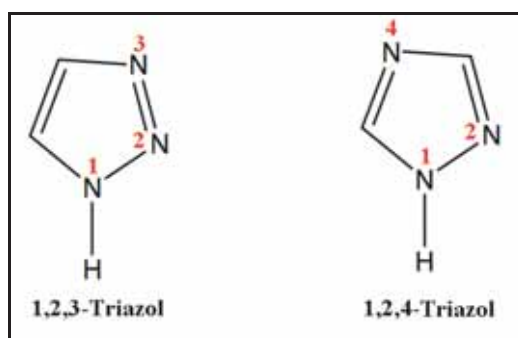
Conforme citado anteriormente, os silsesquioxanos podem melhorar muitas de suas propriedades físico-químicas quando funcionalizados. Os materiais híbridos têm sido de grande interesse recentemente porque as suas metades diferentes trabalham em conjunto para dar ao híbrido propriedades únicas. Entre os materiais híbridos, os inorgânicos-orgânicos oferecem muitas aplicações reais e potenciais interessantes e podem ter propriedades proeminentes em diversas 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^(35, 36).

O 4,5-difenil-2-imidazotiol, devido à presença de átomos de nitrogênio doadores provenientes dos compostos imidazólicos, pode coordenar-se com uma variedade de íons metálicos de transição⁽³⁷⁻³⁹⁾. Também sabe-se que há muitos anos o imidazol tem uma afinidade particular por silanos eletrofílicos⁽³⁹⁾. Assim, adsorventes sintetizados 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 devido a fácil preparação, a rápida cinética de adsorção e a boa estabilidade química⁽⁴⁰⁾.

1.3 COMPOSTOS TRIAZÓLICOS

Triazóis são compostos heterocíclicos aromáticos sintéticos formados por dois átomos de carbono e três átomos de nitrogênio, sendo que a orientação do nitrogênio pode ocorrer em duas posições - 1,2,3 ou 1,2,4 do sistema cíclico (Figura 8) ^(41, 42).

Figura 8- Estruturas química dos compostos triazólicos.



Fonte: Singhal et al. (2011).

Estes compostos com núcleos triazólicos têm despertado muito interesse por possuírem diversas aplicações em diferentes áreas de pesquisas, tais como: novos materiais, ligantes supramoleculares, agroquímicos, fármacos e estudos biológicos ⁽⁴³⁻⁴⁵⁾.

O anel heterocíclico presente nos compostos triazólicos apresentam diversas vantagens, tais como: alta densidade de nitrogênio, baixo peso molecular e boa estabilidade térmica.

Os triazóis seguem a regra de Hückel, ou seja, são compostos hetero-aromáticos que possuem 6 elétrons π , sendo que os átomos de carbono juntamente com dois dos átomos de nitrogênio contribuem com 1 elétron cada e o terceiro nitrogênio contribui com dois elétrons, estabelecendo o sexteto aromático ^(44, 46, 47). Este tipo de estrutura e seus derivados, interagem facilmente com uma grande variedade de materiais através de interações fracas, como por exemplo, ligações de hidrogênio, van der Waals, íon-dipolo, entre outras ⁽⁴⁷⁾.

Por apresentarem diversas aplicações e vantagens em suas atividades, os compostos triazólicos tem atraído interesse muito grande no seu estudo e no aprimoramento dessa classe de compostos, para que se possa encontrar ainda mais benefícios que os conhecidos atualmente ⁽⁴¹⁾.

1.4 DENDRÍMEROS

Os dendrímeros são macromoléculas monodispersas que apresentam uma estrutura tridimensional regular e altamente ramificada.

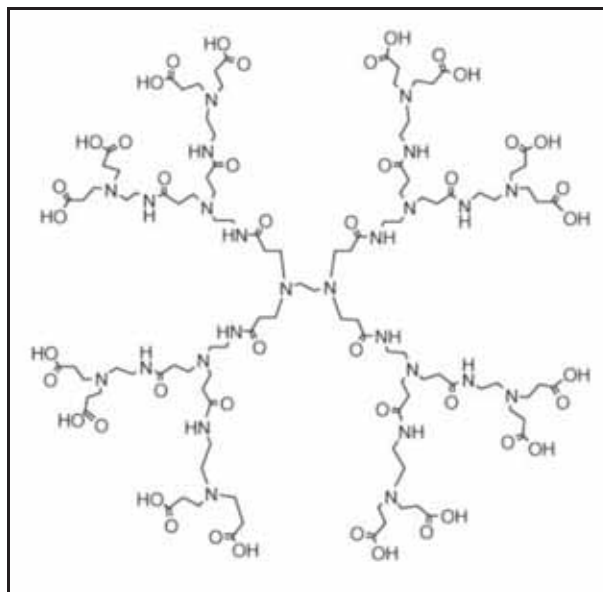
O termo dendrímero é derivado da palavra grega *dendrom* (árvore) e *meros* (unidades) (48, 49).

O número de publicações e patentes⁽⁵⁰⁾ vem aumentando devido as suas características intrínsecas que os tornam promissores para diversas aplicações⁽⁵¹⁾, tais como: micelas^(52, 53), no encapsulamento de substâncias⁽⁵⁴⁻⁵⁹⁾, como cristais líquidos^(60, 61), em eletroanálise^(62, 63), como sensores⁽⁶⁴⁻⁶⁷⁾, dispositivos eletroluminescentes^(68, 69), catalisadores⁽⁷⁰⁻⁷³⁾ e suporte para substratos biológicos⁽⁷⁴⁻⁷⁷⁾, entre outros^(78, 79). Destas aplicações, as mais discutidas e motivos de um grande número de patentes são aquelas em que os dendrímeros são empregados como agentes carregadores e liberadores de drogas⁽⁸⁰⁻⁸³⁾.

Existe uma grande variedade de dendrímeros sintetizados e descritos em muitas revisões e artigos^(48, 84-91) em todos os campos do conhecimento. Tomalia, Vogtle e colaboradores, foram os pioneiros na década de 80 a desenvolverem metodologias de sínteses de dendrímeros^(48, 86, 92). Os dendrímeros de Poliamidoamina (PAMAM) foram os primeiros a serem sintetizados, em 1983 por Donald A. Tomalia⁽⁹²⁾ e até os dias atuais são altamente estudados, pois apresentam potencial interesse como sistema de carregadores e liberadores de drogas⁽⁹³⁻⁹⁷⁾ devido às suas excelentes e peculiares propriedades estruturais.

A geometria esférica dos dendrímeros PAMAM (Figura 9), leva à formação de cavidades no seu interior onde podem ocorrer o encapsulamento de fármacos no centro do dendrímero (envolvendo interações eletrostáticas, hidrofóbicas e ligações de hidrogênio) e a interação entre o fármaco com a superfície dendrítica (interações eletrostáticas e covalentes). A grande reatividade das aminas primárias da superfície do PAMAM e a menor reatividade dos demais grupamentos funcionais presentes no seu interior, permite que sejam feitas modificações na superfície sem que o interior seja alterado. Desta forma os dendrímeros PAMAM podem funcionar como excelente plataforma para construção de novos materiais com o objetivo de alterar a solubilidade, diminuir a toxicidade e para fixação de uma droga.

Figura 9- Estrutura do Dendrímtero de Poliamidoamina (PAMAM).



Fonte: Boas, Christensen e Heegaard (2006).

Diante das características estruturais, além da razoável biocompatibilidade e solubilidade, permitiram que o dendrímtero PAMAM fosse o dendrímtero mais utilizado em aplicações biológicas até a atualidade, sendo importantes ferramentas para o desenvolvimento de sistemas de liberação de fármacos.

1.5 MEDIADORES TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

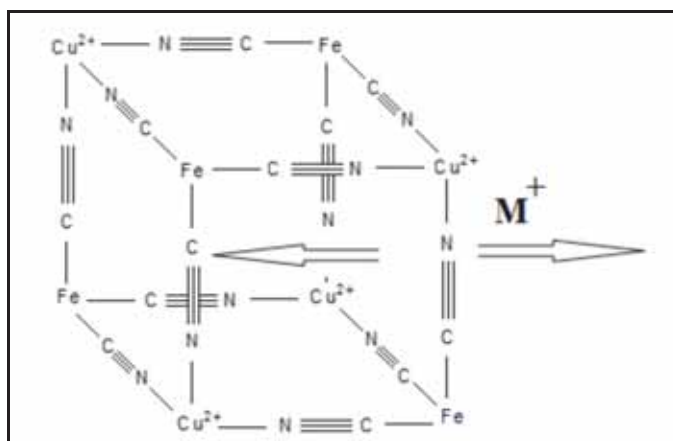
1.5.1 Hexacianoferratos de metais de transição

Os mediadores redox ou mediadores de transferência de elétrons permitem que as propriedades de transferência heterogênea de carga sejam maximizadas, quando utilizados em eletrodos quimicamente modificados, fazendo com que o processo eletroquímico ocorra com menor sobrepotencial ^(98, 99). Um dos tipos mais comuns de mediadores redox são os hexacianoferratos de metais de transição (ou hexacianometalatos).

Os hexacianometalatos (MHCs) são complexos de valência mista considerados excelentes mediadores de transferência de elétrons do ponto de vista do desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos; dentre elas: estabilidade, alta reversibilidade eletroquímica e seletividade ao transporte de íons. Conforme ilustra a Figura 10, estes compostos apresentam uma estrutura com características tais como rede tridimensional cúbica podendo ocorrer a

difusão de íons metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) provenientes do eletrólito de suporte utilizado (100-102).

Figura 10- Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte).



Fonte: Gabriel Junior (2010).

O hexacianoferrato de ferro (III), um complexo inorgânico e conhecido como azul da Prússia (*Prussian Blue*) é o mediador redox mais estudado. Diesbach e colaboradores descobriram este composto em 1704 durante a fabricação de tintas e pigmentos, sendo utilizado posteriormente como corante em pinturas, decorações e tecidos ⁽¹⁰³⁾.

Os hexacianoferratos de metais de transição têm sido utilizados como objeto de estudo para muitos fins, visando explicar seu comportamento eletroquímico e sua atividade catalítica, incluindo suas aplicações como sensores químicos, mediador de elétrons, na área de eletroanalítica e eletrocatalise ^(94, 104). Estes complexos têm sido aplicados em eletrocatalise, na determinação de dopamina, ácido ascórbico, piridoxina, sulfito, nitrito, entre outros ⁽¹⁰⁴⁾.

1.6 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS)

Os estudos com eletrodos quimicamente modificados, ou seja, a imobilização de microestruturas químicas em superfícies de eletrodos, vêm sendo muito realizado no ramo da eletroquímica e da eletroanalítica nos últimos anos ⁽⁹⁴⁾. Os primeiros trabalhos surgiram no início da década de 70, abordando a preparação de eletrodos modificados, onde até então

eram utilizados somente eletrodos de materiais considerados “inertes”, como por exemplo: carbono, ouro, platina e mercúrio ⁽¹⁰⁵⁾.

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizado na eletroquímica por Moses, Wier e Murray, no ano de 1975 ⁽¹⁰⁶⁾, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas e imobilizadas na superfície desses dispositivos. A modificação dos eletrodos tem por objetivo pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como um meio de alterar sua reatividade e sua seletividade ⁽¹⁰⁷⁾.

O material escolhido para o eletrodo base é um aspecto importante, já que terá sua superfície modificada, este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Entre esses materiais convencionais, pode-se citar, o ouro, a platina, o carbono vítreo, o mercúrio na forma de filme, pasta de carbono e fibras de carbono ^(105, 107, 108).

A adição do agente modificador no eletrodo de pasta de carbono ocorre através do método de adição direta, o que consiste em adicionar certa massa de modificador em certa porção de carbono ou grafite em pó e um aglutinante, esta mistura deve ser homogeneizada e introduzida no eletrodo.

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. Com tais características, estes eletrodos à base de pasta de carbono têm sido muito utilizado ⁽¹⁰⁷⁾, portanto, optou-se por utilizá-lo neste trabalho.

1.7 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

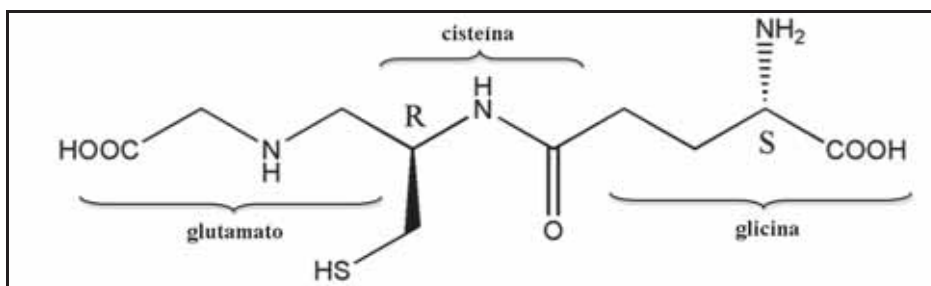
1.7.1 L-Glutationa

A L-Glutationa ou L- γ -glutamyl-L-cisteinilglycine ⁽¹⁰⁹⁾ (Figura 11), é um tripeptídeo conhecido por estar envolvido em muitos processos biológicos, tais como a síntese de proteínas, metabolismo e proteção celular ^(110, 111).

Conforme é possível observar na Figura 11, a primeira etapa da síntese da glutathione ocorre através de uma reação catalisada pela γ -glutamylcysteine synthetase, ou seja, ocorre através da formação de uma ligação peptídica entre a carboxila γ do glutamato e a amina da cisteína. A formação dessa ligação peptídica requer a ativação da carboxila γ , que é realizada

por ATP. Na segunda etapa, o ATP ativa a carboxila da cisteína para capacitá-la a condensar com a amina da glicina, que é catalisada pela glutathione sintetase⁽¹¹²⁾.

Figura 11- Estrutura química da L-Glutathione ou L- γ -glutamyl-L-cysteinylglycine.

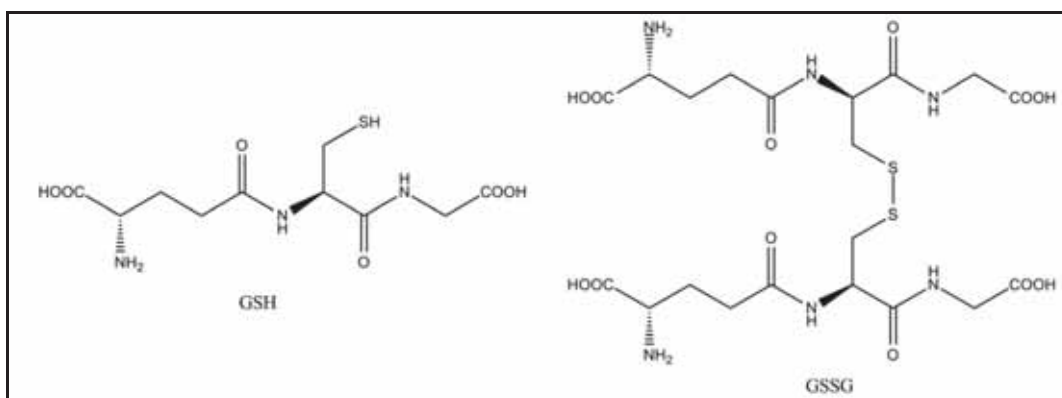


Fonte: Karimi-Maleh et al. (2012).

Este tripeptídeo possui excelentes propriedades antioxidantes, portanto, é capaz de desempenhar um importante papel como protetor nas células porque neutraliza agentes oxidantes, como o radical hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) e o oxigênio (O_2)^(113, 114).

A glutathione está presente nas células dos mamíferos e demais vertebrados, e pode ser encontrada tanto na forma reduzida - GSH (~99%) quanto na forma oxidada - GSSG (~1%)⁽¹¹⁵⁾, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 12- Estruturas da L-Glutathione Reduzida (GSH) e Oxidada (GSSG).



Fonte: Harfield, Batchelor-Mcauley e Compton (2012).

Em condições normais, uma célula reage com as defesas antioxidantes enzimáticas e/ou não enzimáticas. Entretanto, quando ocorre um desequilíbrio entre os compostos, o organismo estabelece uma condição denominada estresse oxidativo, em que os radicais livres começam a produzir danos a macromoléculas biológicas (proteínas, DNA, lipídios) causando consequentemente alterações teciduais como por exemplo artrite, numerosos tipos de câncer,

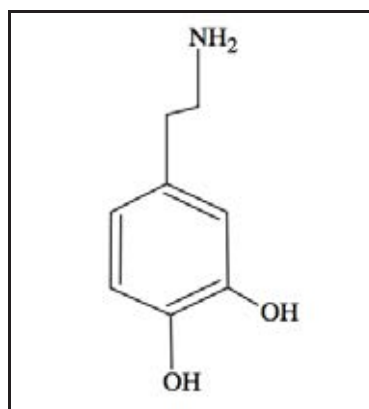
diabetes, epilepsia, doenças de Alzheimer e Parkinson, anemia, entre outras ^(116, 117). Monostori *et al.* ⁽¹¹⁸⁾ descreve sucintamente os limites normais de L-glutathiona na sua forma oxidada e reduzida em fluídos fisiológicos.

Diversos métodos têm sido propostos para a determinação de L-Glutathiona, tais como, espectrofotometria, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), titulometria, espectrofluorimetria, métodos eletroquímicos, entre outros⁽¹¹⁰⁾. Os métodos eletroquímicos, quando comparado com outras técnicas, têm demonstrado algumas vantagens para análise deste composto em diferentes amostras reais, como por exemplo, a simplicidade, o baixo custo e a rapidez na análise ⁽¹¹⁰⁾.

1.7.2 L-Dopamina

A L-dopamina (DA) (2-(3,4-di-hidroxi-fenil)etilamina), representada na Figura 13, é um dos mais importantes neurotransmissores químicos excitatório de catecolamina presente no cérebro para conduzir a transmissão de uma célula nervosa (neurônio) para outra ⁽¹¹⁹⁾. Esta substância, além de desempenhar um importante papel no sistema nervoso central, possui propriedades regulatórias das funções renais, hormonais e cardiovasculares ⁽¹²⁰⁾.

Figura 13- Fórmula estrutural da L-Dopamina.

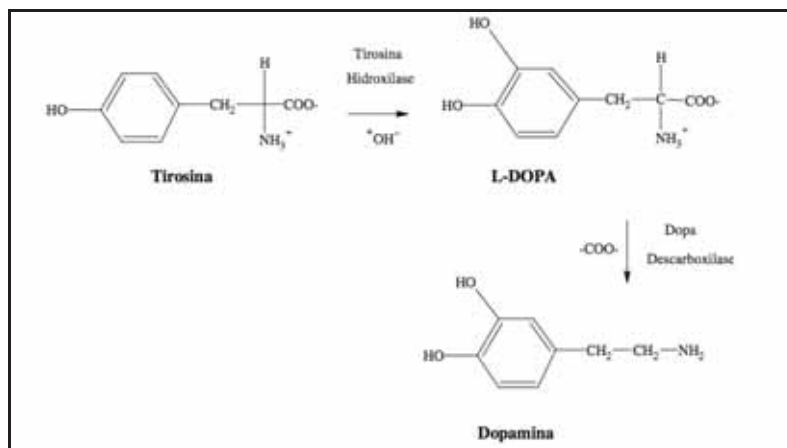


Fonte: Gimenes (2009).

A síntese da Dopamina ocorre nos neurônios a partir do aminoácido Tirosina, que é hidrolisado pela enzima tirosina hidroxilase a L-Dopa. Em seguida a L-Dopa é descarboxilada, formando assim a dopamina através da ação da enzima dopa carboxilase. A

mesma fica armazenada nas vesículas dos terminais pré-sinápticos ⁽¹²²⁾. A primeira síntese da Dopamina em laboratório foi em 1910 por George Barger e James Ewens. A Figura 14 descreve a síntese da Dopamina.

Figura 14- Etapas do processo de biossíntese da L-Dopamina.



Fonte: Gimenes (2009).

A Dopamina atua dilatando os vasos sanguíneos renais, aumentando consequentemente o fluxo sanguíneo, portanto, é utilizada no tratamento da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio ^(123, 124). No entanto, níveis anormais de dopamina podem levar a distúrbios cerebrais tais como, déficit de aprendizagem, má formação da memória e também em processos patológicos, como por exemplo, a doença de Parkinson, Mal de Alzheimer e Esquizofrenia ^(123, 124).

Atualmente procura-se o desenvolvimento de procedimentos analíticos simples, rápidos, com alta sensibilidade e precisos para a determinação das catecolaminas ⁽¹²⁵⁾, como a dopamina, devido a presença das mesmas em sistemas neurológicos e em vários medicamentos. De acordo com a literatura, podemos citar diversos métodos utilizados para a determinação de dopamina, tais como: espectrofotométricos ⁽¹²⁶⁾, cromatográficos ⁽¹²⁷⁾, de quimiluminescência ⁽¹²⁸⁾ e eletroquímicos ^(129, 130) como os mais empregados na sua determinação em amostras biológicas e farmacêuticas. Dentre estes, os métodos eletroquímicos apresentam-se como uma das técnicas mais favoráveis para a determinação destas catecolaminas, devido ao baixo custo, alta sensibilidade e a fácil operação.

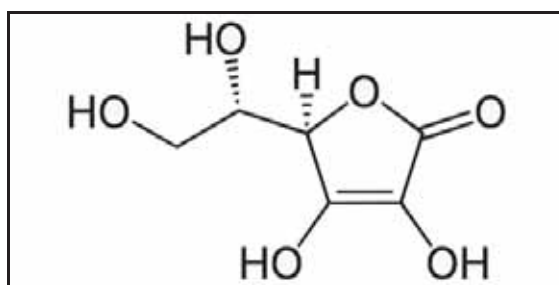
Porém, a determinação eletroquímica da dopamina tem sido um grande desafio devido à interferência de outras substâncias (como por exemplo o Ácido Ascórbico) presentes em fluídos extracelulares, onde, ambos podem ser oxidados no mesmo potencial ⁽¹³¹⁾. Nesse

sentido, encontrar métodos seletivos que maximizam e individualizam a resposta eletroquímica para a determinação de dopamina e ácido ascórbico é um tema de interesse; alguns dos métodos mais empregados são através da modificação química de eletrodos ^(119, 125, 132-134).

1.7.3 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico (H_2AA) ou vitamina C, é uma cetolactona com seis carbonos (Figura 15), apresenta-se como um pó cristalino levemente amarelado ou cristais incolores a brancos, fotossensível e de rápida oxidação quando sua solução aquosa se encontra em contato com o ar ⁽¹³⁵⁾.

Figura 15- Fórmula estrutural do ácido ascórbico (H_2AA).



Fonte: Fiorucci, Soares e Cavalheiro (2003).

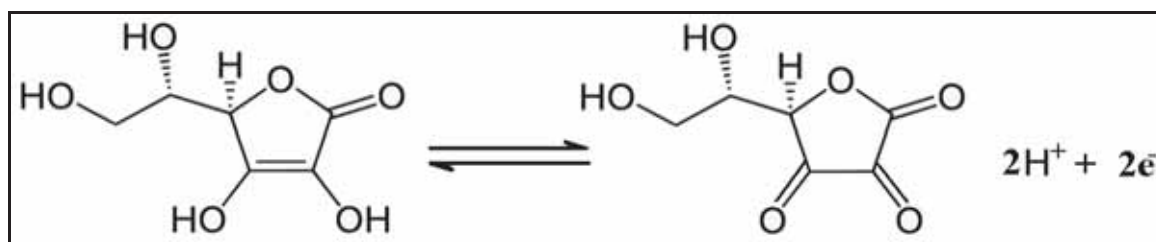
O ácido ascórbico é uma vitamina solúvel em água e está presente em sistemas biológicos, frutas, sucos, refrigerantes, formulações farmacêuticas, multivitamínicos, entre outros. Devido à sua ação antioxidante, é também amplamente utilizado como conservante natural e para estabilização da cor e do aroma em produtos alimentícios e farmacêuticos ^(137, 138).

A vitamina C também é utilizada na hidroxilação de várias reações bioquímicas, podendo ser um cofator para a síntese de vários aminoácidos, proteínas, carboidratos, lípidios e até mesmo algumas catecolaminas (como por exemplo a serotonina). Portanto, devido às importantes características desta vitamina e aos recentes avanços nas indústrias farmacêuticas, é de fundamental importância o desenvolvimento de um método seletivo, simples, com alta sensibilidade e preciso para a determinação de H_2AA ⁽¹³⁷⁻¹³⁹⁾. Muitos métodos para a determinação de H_2AA 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⁽¹³⁷⁾.

Dentre os métodos estudados encontra-se o método eletroquímico, que devido à sua seletividade e sensibilidade tem ganhado atenção considerável⁽¹³⁹⁾. A resposta voltamétrica do eletrodo modificado é baseada na oxidação do ácido ascórbico (H_2AA) em ácido dehidroascórbico (AA), conforme ilustra a Figura 16⁽¹³⁶⁾.

Figura 16- Oxidação do ácido ascórbico ao ácido dehidroascórbico.



Fonte: Fiorucci; Soares; Cavalheiro (2003).

2 OBJETIVOS

- **Objetivo Geral:**

Preparar e caracterizar por diferentes técnicas espectroscópicas e químicas, tais como Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN-sólido), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Termogravimetria (TGA), o octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano e funcionalizá-lo com os ligantes 4,5-difenil-2-imidazoltiol (DIT); 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol (APhTT) e o Dendrímero PAMAM G.0.

- **Objetivo Específico:**

Promover a reação dos materiais formados com íons cúpricos e subsequentemente reagi-los com hexacianoferrato de potássio e caracterizá-los.

Estudar o comportamento eletroquímico dos compósitos obtidos, empregando eletrodo de pasta de grafite.

Testar os compósitos preparados na detecção e determinação via eletrooxidação catalítica, de algumas substâncias de interesse biológico, médico e ambiental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

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

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

3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Preparação do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS)

Preparou-se o octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) conforme procedimento descrito na literatura⁽¹⁴⁰⁾.

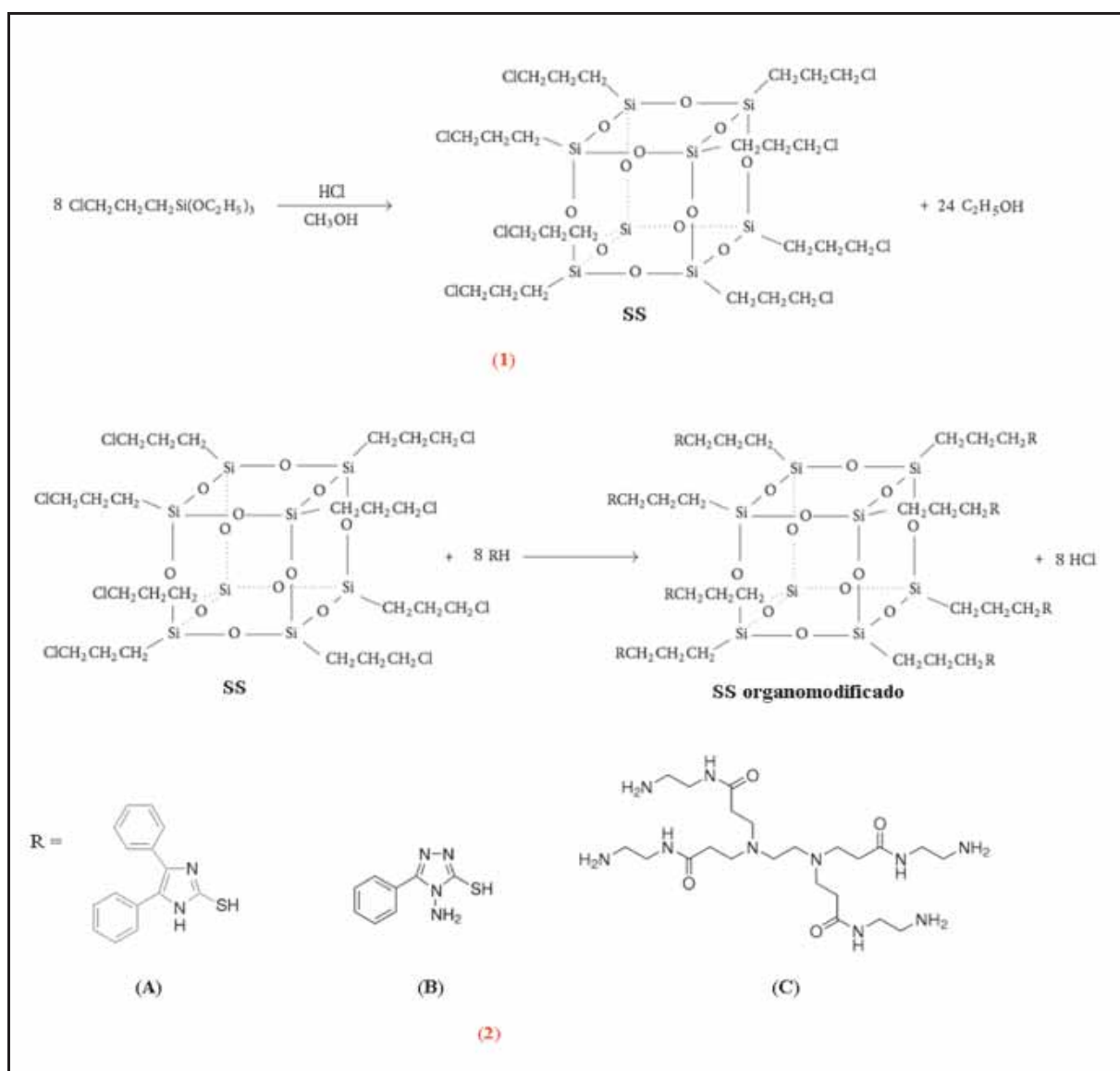
Em um balão reacional de 1000 mL foram adicionados 800 mL de metanol, 27,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 43,0 mL de 3-cloropropiltriethoxissilano. O sistema foi mantido à temperatura ambiente e em repouso durante 6 semanas. A fase sólida, o octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano, foi separada por filtração em funil de placa sinterizada e lavada com metanol e posteriormente foi seca em estufa a 100 °C. O material obtido foi denominado de SS.

3.2.2 Organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano

Para a organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano foi utilizado um sistema composto por um balão de 3 bocas de 500 mL, manta térmica, uma coluna de destilação, termômetro e um agitador mecânico. Adicionou-se $9,7 \times 10^{-3}$ mol do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) em 200 mL de dimetilformamida (DMF) contendo $8,7 \times 10^{-2}$ mol do ligante. Essa suspensão foi mantida sob agitação constante e atmosfera inerte de nitrogênio a 150 °C ficando sob refluxo durante 48 horas, em seguida, o sólido foi separado em um funil de placa sinterizada, empacotado e lavado em um sistema extrator Soxhlet com DMF para eliminar o excesso do ligante que não reagiu. Após a lavagem, secou-

se o material em uma estufa a vácuo a 100 °C por 4 horas. Os materiais obtidos, por questão de brevidade, foram denominados aqui por SDIT, SA, SP quando se empregam os ligantes 4,5-difenil-2-imidazoltiol; 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e o dendrímero PAMAM G.0, respectivamente. A Figura 17 ilustra uma representação esquemática da preparação e organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano.

Figura 17- Representação esquemática **(1)** da preparação do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) e **(2)** da organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano com os agentes modificadores: **(A)** 4,5-difenil-2-imidazoltiol; **(B)** 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e **(C)** dendrímero PAMAM G.0.



Fonte: Marciniak et al. (2008).

3.2.3 Formação dos complexos MHSDIT, MHSA e MHSP

Os complexos binucleares foram preparados seguindo duas etapas: em uma primeira etapa adicionou-se 1,0 g de cada composto (SDIT, SA e SP) em 25 mL de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons de Cu^{2+} . A mistura foi então agitada por 1 hora e mantida à temperatura ambiente, depois a fase sólida foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. O material resultante desta primeira etapa foi descrito como CuSDIT, CuSA, CuSP (Cu = íons cúpricos). Em uma segunda etapa, cada material foi adicionado a uma solução aquosa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo hexacianoferrato (III) de potássio, e a mistura foi mantida sob agitação magnética em temperatura ambiente por 40 minutos, em seguida, o sólido foi cuidadosamente filtrado, lavado com água deionizada e seco à 70°C. O material preparado foi colocado em um dessecador e estocado ao abrigo da luz. O material obtido nesta segunda etapa, por questão de brevidade, foi descrito como CuHSDIT, CuHSA e CuHSP.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1 Espectroscopia de 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 dos níveis excitados. Os espectros de ultravioleta frequentemente mostram estrutura fina correspondente às várias transições possíveis⁽¹⁴¹⁾.

Todas as amostras foram analisadas empregando-se espectrofotometria de fibra ótica Guided Wave, modelo 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200 a 1000 nm) e de germânio (800 a 2500 nm).

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho são provocados pelos diferentes modos de vibrações e de rotação de uma molécula. E para que esses modos vibracionais e rotacionais apareçam no espectro do infravermelho deve haver absorção de energia da

radiação incidente ocorrida pela modificação do momento dipolo durante essas vibrações ⁽¹⁴²⁾.

Os modos de vibração das ligações são divididos em dois tipos: vibrações de estiramento (ν_s) que consistem em alongamentos periódicos da ligação ao longo do eixo de ligação e vibrações de deformação (δ_s) que são deslocamentos ocorridos em ângulo reto com o eixo da ligação. Para a identificação de um composto puro compara-se o espectro da substância desconhecida com os espectros de um número limitado de substâncias possíveis sugeridas por outras propriedades ⁽¹⁴³⁾.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). As pastilhas utilizadas na análise foram feitas a partir da mistura de aproximadamente 150 mg de Brometo de Potássio seco (KBr, cristalino, grau espectroscópico da Synth) e amostra suficiente para compor 1,0 % (m/m) da mistura, que foi macerada exaustivamente em um gral com pistilo até se obter a homogeneidade. Para a obtenção dos espectros de 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 cm^{-1} .

3.3.3 Ressonância magnética nuclear do estado sólido (RMN-sólido)

A ressonância magnética nuclear trata-se da interação do material com a radiação eletromagnética. A interação de um spin nuclear com um campo magnético $\vec{B}_0$ resulta em $2I + 1$ níveis de energia com espaçamento iguais de unidade h . Entretanto, várias interações podem desdobrar uma transição em vários picos ou deslocar a frequência da transição ⁽¹⁴⁴⁾.

A investigação da molécula e macromoléculas no estado sólido requer boa resolução spectral, devido a complexidade de suas estruturas moleculares ou por causa da pequena diferença entre unidades isoméricas. Os deslocamentos químicos no espectro de RMN são muito sensíveis às interações intermoleculares, à estrutura e conformação da molécula, às mudanças de conformação, à troca química e os tempos de relaxação são sensíveis à dinâmica molecular. Portanto, a Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido é uma espectroscopia muito útil ao estudo de polímeros ⁽¹⁴⁴⁾.

A ressonância magnética nuclear foi utilizada para caracterização dos materiais. Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si e ^{13}C foram obtidos em um espectrofotômetro Avance III 400 MHz WB-Bruker. Os experimentos foram realizados com um tempo de contato de 1,5 ms.; $\text{pw } 90 = 2,9 \text{ us}$; o tempo de relaxação foi de 15 s e de rotação de 9 KHz utilizando um rotor de zircônia.

3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios-X incide em um 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 ⁽¹⁴⁵⁾.

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 α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e utilizando porta amostras de vidro. 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°.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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 televisão). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra ⁽¹⁴⁵⁾. 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.

3.3.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica analítica utilizada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite identificar e conhecer a composição do material em estudo. Os espectros foram obtidos utilizando um equipamento acoplado no microscópio eletrônico de varredura, da marca Carl Zeiss, modelo EVO LS15 com quatro cristais alinhados, com o qual é possível detectar o

carbono.

3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada através do microscópio da marca Philips – CM 200, equipado com peça polar que permite a obtenção de imagens de alta resolução. A operação ocorre através de aceleração dos elétrons em 200 kV.

3.3.8 Análises termogravimétricas (TGA)

Análise termogravimétrica é o termo utilizado para definir uma propriedade física de uma substância quando a mesma é medida em função da temperatura sob uma atmosfera específica^(146, 147).

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas utilizando os equipamentos SDT 2960 e SDT Q600, ambos da TA Instruments. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando amostras com aproximadamente 4 mg colocadas em cadinhos de alumina e submetidas a um programa controlado de temperatura sob atmosfera de ar e nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹, com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. As análises das amostras foram realizadas no intervalo da temperatura ambiente até 1000°C.

3.3.9 Estudo eletroquímico

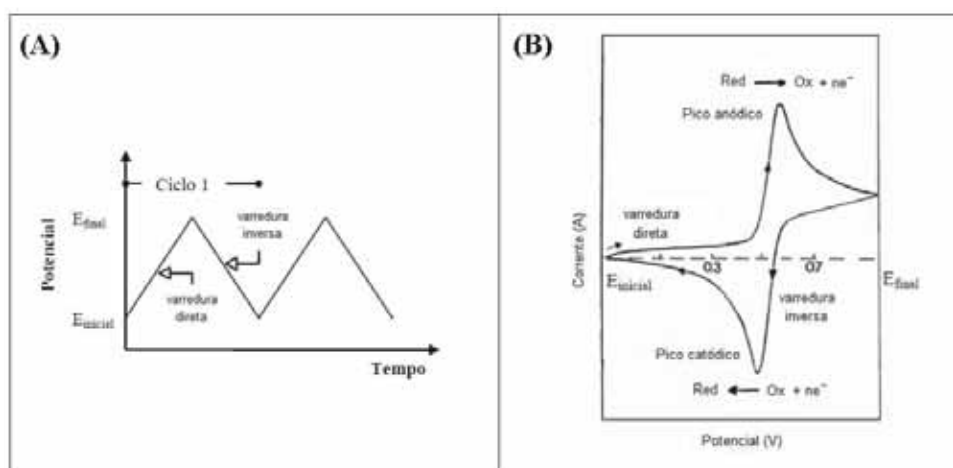
3.3.9.1 Voltametria Cíclica (VC)

A Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica comumente utilizada para adquirir informações qualitativas em processos eletroquímicos⁽¹⁴⁸⁾. Dentre as técnicas voltamétricas, a VC é a mais utilizada, pois possui importantes características, tais como: fornece rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos⁽¹⁴⁹⁾.

Esta técnica consiste basicamente na aplicação de potencial com uma variação linear no tempo na forma de uma onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações de

oxidação e redução de espécies presentes na superfície do eletrodo ou de espécies eletroativas na solução⁽¹⁴⁸⁾. Conforme ilustrado na Figura 18 (A), aplica-se linearmente o potencial inicial (E_{inicial}) (varredura direta), a uma velocidade constante em função do tempo, até se alcançar um potencial final (E_{final}) desejado, quando alcançado o E_{final} , a direção de varredura é invertida em direção ao E_{inicial} , e o ciclo é repetido quantas vezes forem necessárias. Como mostra a Figura 18 (B), a resposta a tal perturbação é obtida por um gráfico de corrente (I) vs potencial (E), denominado voltamograma cíclico.

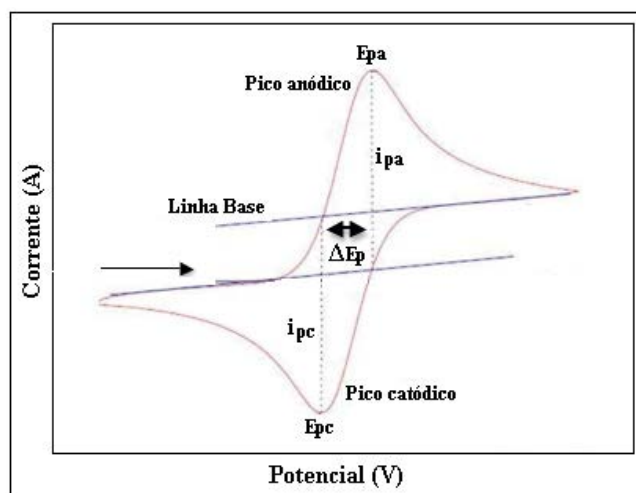
Figura 18- (A) Variação de potencial na forma de uma onda triangular. (B) Voltamograma obtido por voltametria cíclica, onde: Ox = espécie oxidada, Red = espécie reduzida e ne^- = número de elétrons envolvidos.



Fonte: Quadrelli e Basset (2010).

A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular alguns parâmetros eletroquímicos, tais como: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (I_{pa}), corrente de pico catódico (I_{pc}), os potenciais médios de pico anódico e pico catódico ($E^{0'}$) e a diferença entre o potencial de anódico e de pico catódico (ΔE_p)^(148, 150). As medidas destes parâmetros estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19- Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.



Fonte: Wang (2006).

Conforme ilustra a Figura 19, a corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. Através da média aritmética dos potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), pode-se calcular os potenciais médios ($E^{\theta'}$), conforme mostra a Equação 1⁽¹⁴⁸⁾:

$$E^{\theta'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{Eq. 1})$$

A diferença entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos (ΔE_p), também pode ser calculada, conforme descrito pela Equação 2⁽¹⁴⁸⁾:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad (\text{Eq. 2})$$

O tipo de voltamograma gerado é dependente do tipo de mecanismo eletroquímico (redução/oxidação) que o composto em estudo sofrerá na superfície do eletrodo. Portanto, a partir dos principais parâmetros eletroquímicos obtidos de um voltamograma cíclico pode-se obter informações relacionadas à reversibilidade do sistema em estudo, bem como a elucidação de mecanismos de reações eletroquímicas, identificação de espécies presentes em solução (bem como de intermediários) e análise semiquantitativa das velocidades de

reação⁽¹⁴⁹⁾.

A seguir são descritos brevemente as características relacionadas à reversibilidade dos sistemas eletroquímicos.

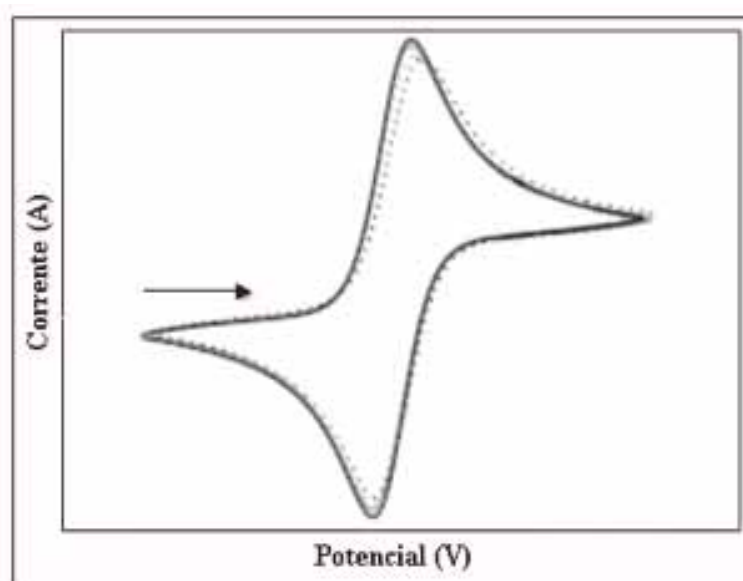
3.3.9.2 Reversibilidade dos sistemas estudados por voltametria cíclica

Os sistemas estudados por voltametria cíclica podem ser classificados em três tipos: reversíveis, irreversíveis ou *quasi*-reversíveis. Os fatores que determinam os tipos de reações que podem ocorrer no eletrodos estão relacionados a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre analito e eletrodo^(148, 149).

3.3.9.2.1 Sistemas reversíveis

Em um sistema reversível, a velocidade da reação de transferência de carga é elevada (constante de velocidade $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) e o processo é controlado apenas pela transferência de massa, ou seja, essa reação ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo^(148, 149). Nesse tipo de sistema, as varreduras na direção catódica e anódica originam o mesmo número de picos, conforme ilustra a Figura 20.

Figura 20- Voltamograma cíclico reversível.



Fonte: Wang (2006).

Os principais critérios de reversibilidade que devem ser observados para sistemas considerados reversíveis são:

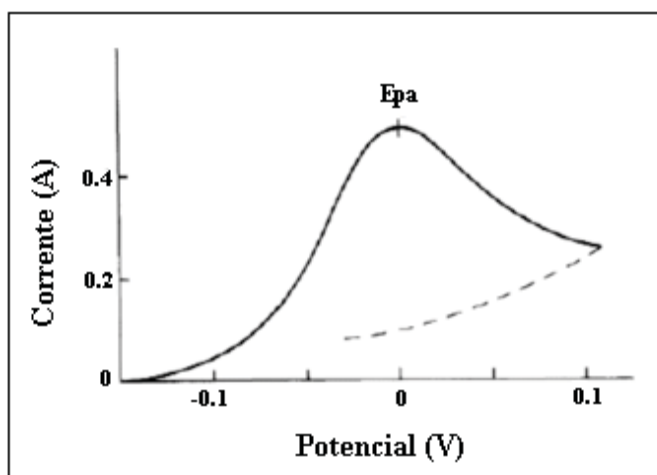
- A corrente de pico (I_p) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, ou seja, I_p vs $v^{1/2}$ ^(149, 151-153);
- A razão da corrente de pico anódico e catódico (I_{pa} / I_{pc}) deve ser igual ou próxima à unidade e independente da velocidade de varredura, ou seja, $I_{pa} / I_{pc} \cong 1$ ^(149, 151, 154, 155);
- O módulo das correntes de pico anódico e catódico devem ser iguais, independente da velocidade de varredura, ou seja, $|I_{pa}| = |I_{pc}|$ ^(149, 151, 152);
- A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (ΔE_p) deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura. Sendo que, o valor mais comumente adotado nos trabalhos científicos para ΔE_p em um sistema reversível corresponde a 59 mV/n, onde n é o número de elétrons envolvidos ⁽¹⁵⁶⁾.

3.3.9.2.2 Sistemas irreversíveis

Os sistemas irreversíveis são caracterizados por apresentarem uma velocidade lenta de transferência de carga ($k_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$), portanto as concentrações das espécies oxidada e reduzida não são mais função do potencial, e consequentemente não possuindo um comportamento nernstiano ^(148, 149).

Para este tipo de sistema costuma-se observar apenas um pico, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21- Voltamograma Cíclico para um sistema irreversível.



Fonte: Brett e Brett (1996).

Para que o sistema seja considerado irreversível, alguns critérios devem ser considerados, tais como:

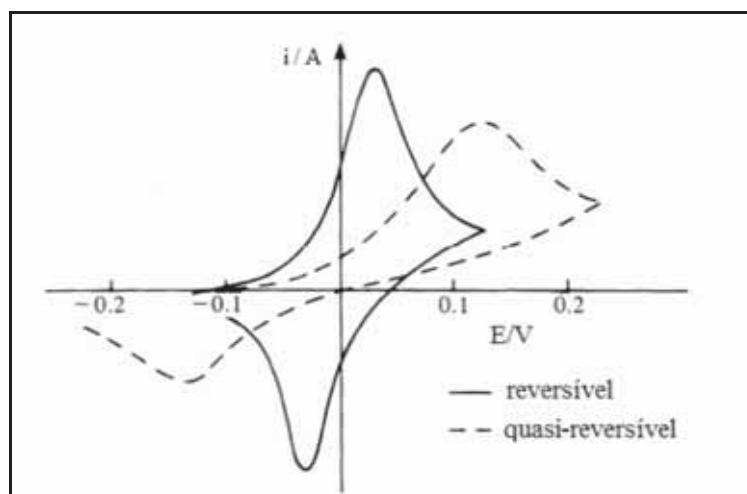
- A ausência de pico catódico durante a varredura no sentido inverso⁽¹⁵⁷⁾;
- Relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura^(151,158);
- O potencial de pico (E_p) varia com a velocidade de varredura⁽¹⁵⁸⁾;
- Deverá existir uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo da velocidade, ou seja, E_p vs $\log v$ ^(149, 152).

3.3.9.2.3 Sistemas *quasi-reversíveis*

Em um sistema *quasi-reversível*, a corrente é controlada pela transferência de massa e também pela transferência de carga, portanto, a equação de Nernst é aproximadamente satisfeita^(148, 149). Para os sistemas reversíveis a velocidade da reação de transferência de carga é baixa, já para os sistemas irreversíveis ela é alta, portanto, os sistemas *quasi-reversíveis* ocorrem em uma velocidade da reação de transferência de carga intermediária^(149, 151).

A principal característica de um sistema *quasi-reversível*, pode ser observada com uma crescente separação entre E_{pa} e E_{pc} à medida que se aumenta a velocidade de varredura. A Figura 22 ilustra, um voltamograma cíclico *quasi-reversível* comparado com um sistema reversível⁽¹⁵⁹⁾.

Figura 22- Voltamogramas cíclicos de um sistema (—) reversível e um sistema *quasi-reversível* (- -).



Fonte: Wang (2006).

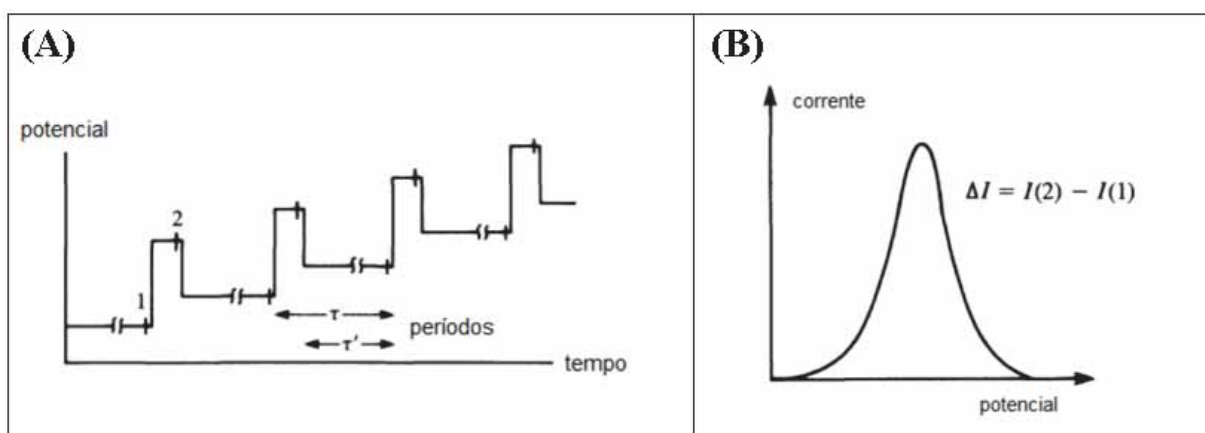
Alguns parâmetros devem ser considerados, para que o sistema seja considerado *quasi-reversível*, tais como:

- Deslocamento para potenciais mais negativos do potencial de pico catódico (E_{pc}) à medida que aumenta a velocidade^(149, 151);
- A razão da corrente de pico anódico e catódico (I_{pa} / I_{pc}) deve ser igual ou próxima à unidade e independente da velocidade de varredura, ou seja, $I_{pa} / I_{pc} \cong 1$ ^(149, 151, 154);
- A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (ΔE_p) deve ser maior que 59 mV/n, onde n é o número de elétrons envolvidos⁽¹⁵⁶⁾.

3.3.9.3 Voltametria de pulso diferencial (VPD)

Na VPD são aplicados ao eletrodo de trabalho pulsos de potencial com amplitude fixa sobrepostos a uma rampa de potencial crescente. Conforme ilustrado na Figura 23 (A), a corrente é medida em dois pontos consecutivos a cada pulso, sendo um ponto imediatamente antes da aplicação do pulso e outro próximo ao fim deste. A primeira corrente (contribuição da corrente capacitiva) é subtraída da segunda corrente (contribuição da corrente faradaica), e a diferença destas correntes é plotada em função ao potencial aplicado, obtendo-se desta forma, um voltamograma de pulso diferencial na forma de uma curva gaussiana (Figura 23 (B))⁽¹⁶⁰⁾.

Figura 23- (A) Representação da aplicação de potencial em função do tempo em VPD e (B) Voltamograma resultante do pulso diferencial.



Fonte: Pacheco et al. (2013).

A altura do pico obtido está relacionada com a concentração do analito e dependente da amplitude do pulso aplicado. O potencial de pico (E_p) dependerá do material em estudo e do meio (pH, temperatura, etc.). A principal vantagem da Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) é a possibilidade de se obter limite de detecção, da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ⁽¹⁶⁰⁾.

3.3.9.4 Cronoamperometria (CA)

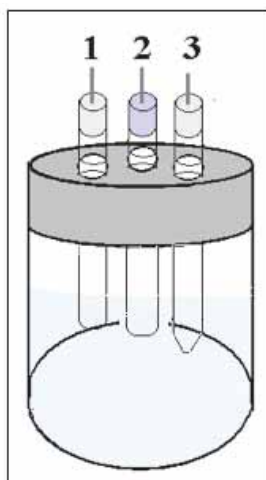
A cronoamperometria é um método eletroanalítico nos quais a magnitude de um sinal elétrico é medida em função do tempo. Os parâmetros elétricos medidos podem ser de dois tipos: corrente (cronoamperometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de potencial; ou pode ser o potencial (cronopotenciometria), no qual o processo por sua vez é iniciado por um fluxo de corrente.

A cronoamperometria a potencial constante é a classe das medidas eletroanalíticas nas quais a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo, a um potencial fixo no qual ocorre a reação redox do substrato de interesse. Em sistemas em que a espécie eletroativa encontra-se adsorvida na superfície do eletrodo, como no caso dos eletrodos quimicamente modificados, quando aplicado um potencial fixo, ocorre a redução ou oxidação total do mediador, a corrente estabiliza eletroquimicamente a espécie (analito) a qual se deseja determinar, observando-se uma variação de corrente devido ao processo catalítico. Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do analito, tal eletrodo modificado pode ser utilizado como sensor amperométrico ⁽¹⁴⁹⁾.

3.3.9.5 Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CuHDIT, CuHSA e CuHSP

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um potenciostato AUTOLAB PGSTAT da Metrohm Pensalab. Conforme ilustra a Figura 24, foi utilizado um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite, em eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat.})}$) e um eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo) de platina. A pasta modificada foi preparada pela mistura de grafite/modificador (CuHDIT; CuHSA; CuHSP) em diferentes proporções (10, 20, 30, 40 e 50% (m/m)) e óleo mineral (Nujol) como aglutinante. Realizou-se um estudo preliminar para a escolha da melhor proporção da pasta de grafite.

Figura 24- Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: **(1)** eletrodo auxiliar; **(2)** eletrodo de trabalho e **(3)** eletrodo de referência.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.3.9.6 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte utilizando a técnica de voltametria cíclica

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito empregou-se o sistema eletroquímico descrito no item 3.3.9.5. Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions de metais alcalinos, tais como: K^+ , Na^+ , e Cl^- , NO_3^- , respectivamente. 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 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 variou-se a concentração do eletrólito de $1,0 \times 10^{-1}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3.9.7 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura utilizando a técnica de voltametria cíclica

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico do CuHDIT, CuHSA e CuHSP, foram preparadas soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito escolhido em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0). Os pHs das soluções foram

ajustados com ácido e base correspondentes ao sal utilizado como eletrólito de suporte empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0.

Após o estudo da influência hidrogeniônica, realizou-se estudos de variação da velocidade de varredura ($10\text{-}1000\text{ mV s}^{-1}$ – variando de sistema para sistema) para determinar se o processo redox é adsorptivo e/ou difusional.

3.3.9.8 Estudo de eletrooxidação catalítica

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 de trabalho. O processo de oxidação ou redução de um substrato que tem uma cinética lenta de transferência de elétrons na superfície do eletrodo é mediado por um sistema que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, levando à redução do sobrepotencial de ativação^(105, 107).

Em um processo redox onde há eletrooxidação 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 ambientais e biológicos.

A curva analítica permite a obtenção de informações sobre o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade amperométrica (S) do método. O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade do analito que pode ser detectada em uma amostra⁽¹⁵¹⁾, e pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

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

O limite de quantificação é definido com a menor concentração de analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis sob as condições experimentais adotadas. O limite de quantificação (LQ) pode ser expresso pela Equação 4:

$$LQ = \frac{SD \times 10}{S} \quad (\text{Eq. 4})$$

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 amperométrica) é a inclinação da curva analítica⁽¹⁵⁶⁾. Como aplicação dos eletrodos modificados, deseja-se determinar eletrocataliticamente espécies de interesse ambiental, biológico, alimentício e farmacológico, tais como: L-Glutationa, L-Dopamina, Dipirona, Cafeína, Glicose, Ácido Cítrico, Azoteto, Sulfito, Nitrito, entre outras substâncias.

3.3.9.9 Estudo de interferentes

Um estudo de interferentes foi realizado para avaliar o efeito de alguns compostos na resposta voltamétrica do CuHSP, pois são utilizados em associação em algumas amostras farmacêuticas ou presentes em flúidos biológicos.

Investigou-se através da Técnica de Voltametria Cíclica, o efeito de eventuais interferentes (Dopamina, Ácido Úrico, Sacarose e D-Glicose) no sistema CuHSP para determinação de H₂AA. Para isso, foram preparadas soluções contendo uma quantidade fixa de ácido ascórbico ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e concentrações variadas dos interferentes.

Todos os estudos foram realizados utilizando um volume de 25,0 mL do eletrólito de suporte KCl (1,0 mol L⁻¹ e pH 7,0). Realizou-se testes com concentrações variadas dos interferentes, a saber:

- **L-Dopamina e Ácido Úrico:**

Para esta mistura de interferentes, realizou-se estudos com três concentrações distintas, $5,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ sendo que, a primeira concentração testada foi uma concentração maior, consecutivamente utilizou-se uma concentração igual e por fim, uma concentração menor da mistura dos interferentes (Dopamina e Ácido úrico) em relação ao padrão fixado (ácido ascórbico).

- **Ácido Úrico:**

Para este interferente realizou-se estudos com duas diferentes concentrações, sendo a primeira igual à concentração do padrão fixado (ácido ascórbico) - $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e a segunda com uma concentração do interferente 5 vezes maior, ou seja, $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

- **Ácido Úrico, Sacarose e D-Glicose:**

Nos estudos utilizando a mistura dos interferentes Ácido Úrico, Sacarose e D-Glicose aplicou-se duas concentrações diferentes, sendo $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

3.3.9.10 Aplicação em amostras reais

3.3.9.10.1 Método de adição de padrão

O método da adição de padrão é utilizado com o objetivo de minimizar o problema de efeito de matriz. Uma vez que as medidas com os padrões são feitas em condições muito próximas das condições da amostra, o efeito de matriz é significativamente minimizado, isto significa que as interferências que afetam as medidas da corrente referente ao analito presente na amostra afetarão de maneira igual as medidas das correntes referentes ao analito mais as alíquotas da solução padrão sucessivamente adicionadas sobre a amostra ^(161, 162).

As curvas de adição de padrão foram realizadas utilizando as seguintes condições: na célula eletroquímica contendo 20 mL do eletrólito escolhido no item 3.3.9.6., foram adicionados 50 µL da amostra (Cebion gotas – 200 mg/mL, Redoxon gotas – 200mg/mL e Medquímica – 200 mg/mL). Em seguida, foram realizadas três adições de 100 µL de solução padrão de ácido ascórbico 0,1 mol L⁻¹. A técnica utilizada foi de voltametria cíclica (VC).

3.3.9.10.2 Método cromatográfico

O método cromatográfico foi utilizado para validação do método de adição de padrão para detecção de Vitamina C em diferentes fármacos.

Através do auxílio técnico do Pós-doutorando William Deodato Isique, foi elaborado um método cromatográfico de quantificação do H₂AA.

As formulações farmacêuticas utilizadas, foram as mesmos aplicados no método adição de padrão. As extrações em fase sólida foram efetuadas de acordo com o método proposto por Mitic, et al. ⁽¹⁶³⁾.

O gradiente de eluição foi efetuado de acordo com o método proposto por Chatzimichalakis e colaboradores ⁽¹⁶⁴⁾, em um cromatógrafo Shimadzu. A coluna cromatográfica LC Column Zorbax ODS C18 (150 mm x 4,6 mm ID, partículas de 5,0 mm) foi utilizada para a análise e quantificação do ácido ascórbico presente nos fármacos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESES DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS

4.1.1 Preparação do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) e posterior funcionalização com 4,5-difenil-2-imidazotiol; 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e dendrímero PAMAM G.0

Na preparação do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano, o 3-cloropropiltrietoxissilano reage com metanol e ácido clorídrico (HCl) para formar um sólido branco denominado octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS). Na subsequente organofuncionalização com os ligantes (4,5-difenil-2-imidazotiol; 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e dendrímero PAMAM G.0) conforme ilustra a Figura 17, os oito átomos de cloro (Cl) presente na estrutura do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano são muito reativos e podem facilmente ser deslocados sob forma de íon cloreto por bases mais fortes, e representa um centro susceptível ao ataque nucleofílico⁽¹⁶⁵⁾. A escolha dos ligantes triazóis e os demais deve-se ao fato dos mesmos possuírem -NH e -NH₂ propícios para a organofuncionalização, como também grupos -SH que são excelentes sítios ativos para íons metálicos. Desta forma a ligação dos grupos 4,5-difenil-2-imidazotiol, 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol e do dendrímero PAMAM G.0 com a matriz também deve ocorrer através do átomo de nitrogênio da posição 1, que é a posição mais susceptível para a formação da ligação C-N. Os materiais resultantes se apresentaram como um sólido amarelo claro para os dois primeiros ligantes e um sólido de coloração branca para o terceiro ligante, e foram descritos por SDIT, SA e SP, respectivamente.

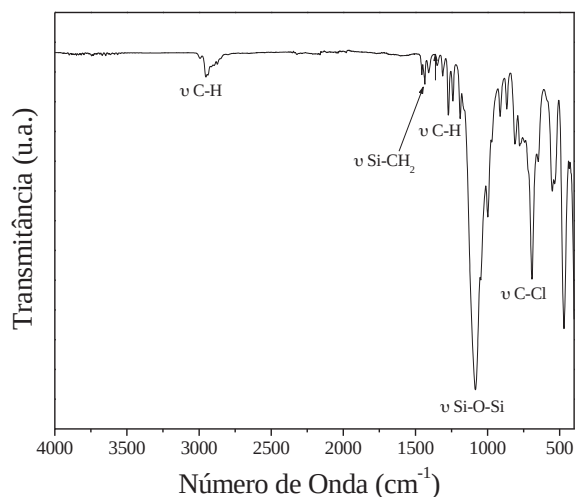
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO OCTA-(3-CLOROPROPIL)OCTASILSESQUIOXANO

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O espectro vibracional do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS), conforme ilustra a Figura 25, apresentou uma banda de absorção em aproximadamente 1082 cm⁻¹ que é uma banda típica deste composto, pois se refere ao estiramento Si-O-Si_(nSi-O-Si) que

corresponde a estrutura em forma de gaiola do SS. Foram observadas outras bandas de absorção em torno de 685 cm^{-1} que foi atribuída à deformação da ligação $\text{C-Cl}_{(\delta\text{C-Cl})}$ e outra por volta de 2950 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação $\text{C-H}_{(\delta\text{C-H})}$ ^(166, 167).

Figura 25- Espectros vibracionais na região do infravermelho do SS.

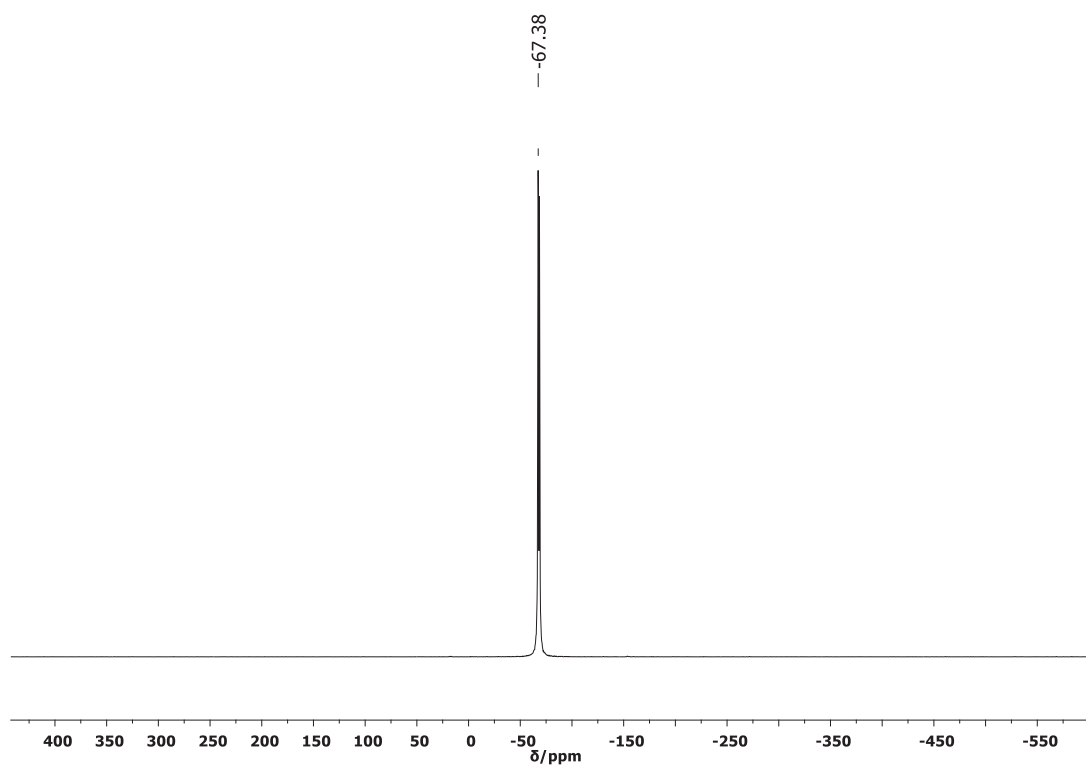


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.2 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN)

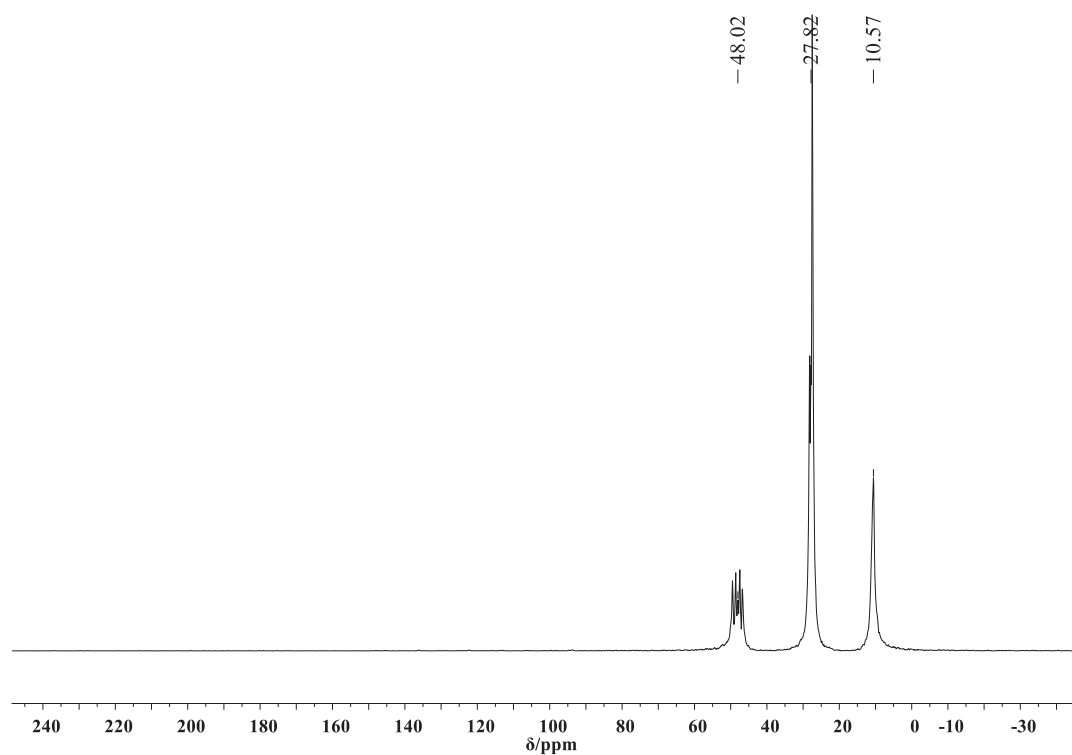
Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C RMN do $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (SS) estão representados pelas Figuras 26 e 27, respectivamente. O espectro de ^{29}Si RMN do $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ apresentou 1 pico em $-67,38\text{ ppm}$ atribuído ao Si-O-Si. No espectro RMN ^{13}C , conforme ilustrado pela Figura 28 foram observados três picos de ressonância atribuídos aos três carbonos do grupos propila (α -10,57 , β -27,82 e γ -48,02 ppm). Estes resultados estão em concordância com aqueles verificados na literatura⁽¹⁴⁰⁾ confirmando deste modo o êxito na preparação do precursor, portanto o produto está apto para reações subseqüentes.

Figura 26- Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para SS.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 27- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SS.

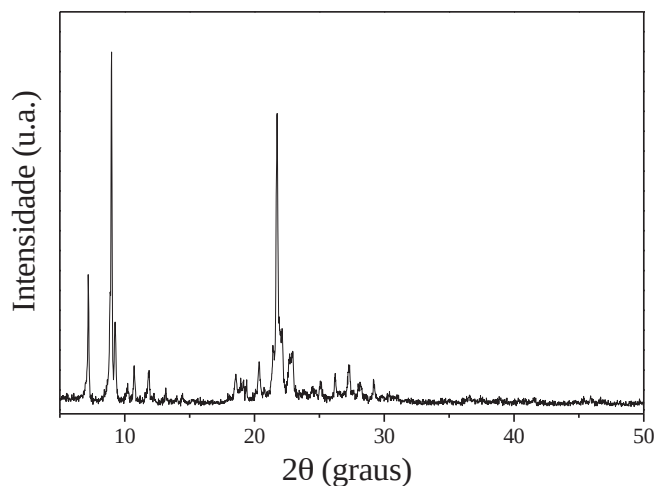


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.3 Estudos de difração de raios-X (DRX)

O difratograma ilustrado na Figura 28 corresponde ao SS. De acordo com o difratograma obtido, observou-se uma cristalinidade, bastante comum para os octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxanos cúbicos ⁽¹⁴⁰⁾. O SS apresentou picos característicos em $2\theta = 7,36; 9,19; 10,43; 10,93; 12; 13,33; 14,22; 19,12; 19,54; 20,55; 21,95; 22,95; 24,04; 26,48; 26,74; 27,5; 28,4; 29,4; 30,5$.

Figura 28- Difratogramas de raios-X do SS.

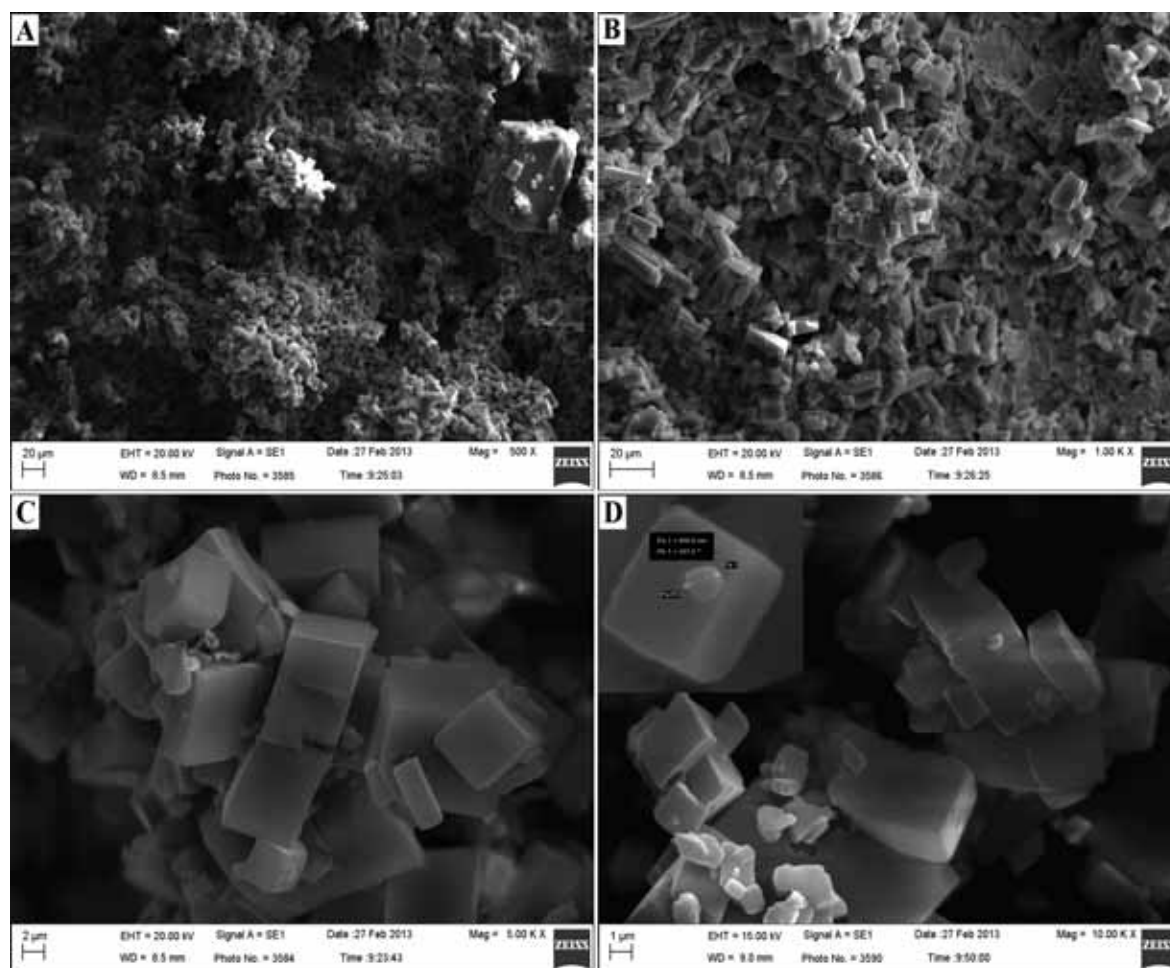


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 29 (A), (B), (C) e (D) ilustram a microscopia eletrônica de varredura do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) com um aumento de 500; 1.000; 5.000 e 10.000X, respectivamente. Através das micrografias foi possível notar a presença de formas estruturais cúbicas com tamanhos micrométricos.

Figura 29- Micrografias do SS com aumento de: **(A)** 500X; **(B)** 1.000X, **(C)** 5.000X e **(D)** 10.000X.



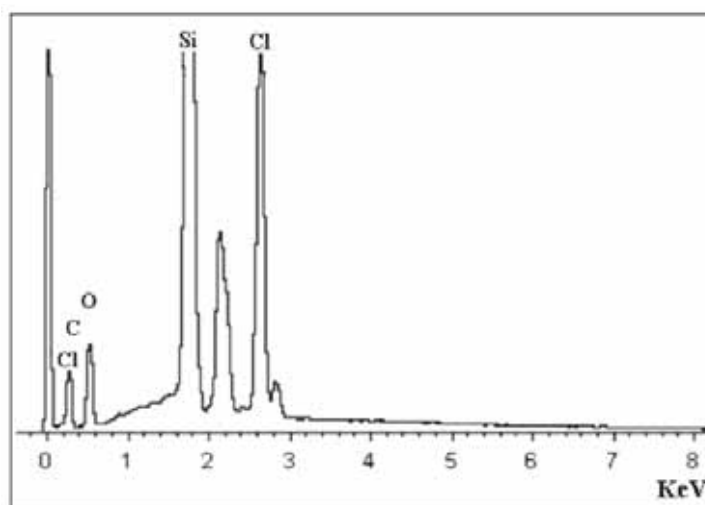
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Realizou-se análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) da amostra de SS ilustrado pela Figura 30.

Observou-se no espectro EDX para o SS a presença dos elementos de Si, O, C e Cl, presentes no octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano cúbico.

Figura 30- Espectro EDX do SS.

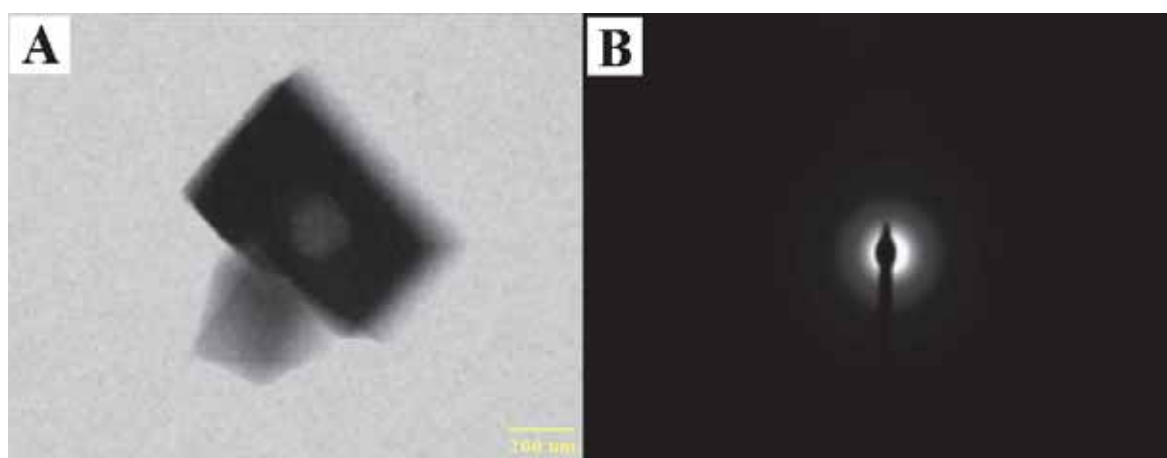


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 31 ilustra a MET do SS, estando em concordância com os dados de MEV, foi possível observar partículas poliédricas cúbicas (A) com dimensões nanométricas para o SS. A MET para o SS revelou além a presença de estruturas poliédricas perfeitamente definidas com dimensões nanométricas, baixa cristalinidade com padrão de difração de raios-X com uma halo central amorfo muito difuso, conforme ilustra a (Figura 31 (B)).

Figura 31- Fotomicrografias (TEM) e respectivos padrão de difração de Raios-X de SS (A e B).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas indicam a estabilidade térmica dos materiais frente a um aquecimento com taxa contínua e programado de temperatura⁽¹⁶⁸⁾.

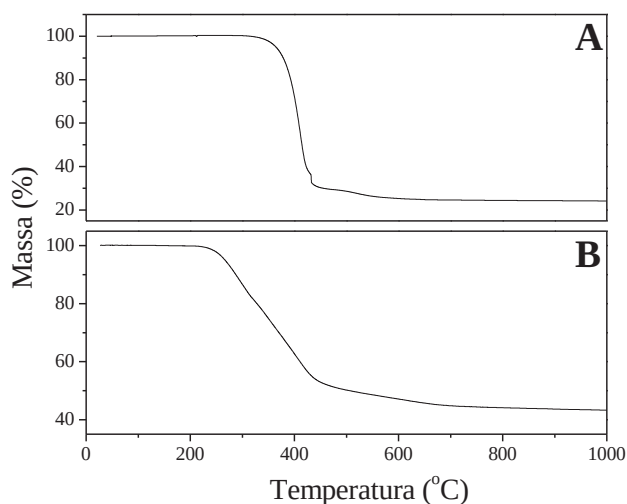
Os termogramas do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) em atmosfera de nitrogênio e ar estão ilustrados na Figura 32 (A) e (B), respectivamente.

Em atmosfera de nitrogênio foi possível observar que o SS apresentou 2 estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio ocorreu de 350 a 450 °C e a perda de massa foi de 68% atribuída a oxidação da matéria orgânica⁽¹⁶⁹⁾. Observou-se que o material apresentou certa estabilidade até 350 °C e o segundo estágio de perda de massa ocorreu de 450 a 650°C (7%) atribuída a decomposição de grupos residuais de SiCH_2 ⁽¹⁷⁰⁾ presentes na amostra. O resíduo foi de 25%, sendo o mesmo atribuído à carbonáceos.

As curvas termogravimétricas em atmosfera de ar do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) está ilustrada através da Figura 32 (B). O termograma do SS apresentou um estágio de perda de massa de 220 a 700 °C (57%) atribuída a degradação da parte orgânica presente na amostra. O resíduo foi de 43% atribuído ao óxido de silício.

Foi possível comparar as análises termogravimétricas realizadas nas duas atmosferas (N_2 e ar), concluindo-se que o SS quando em atmosfera de nitrogênio apresenta um processo de degradação mais rápida em relação à atmosfera de ar.

Figura 32- Termograma do **(A)** SS em atmosfera de N_2 e **(B)** SS em atmosfera de ar.



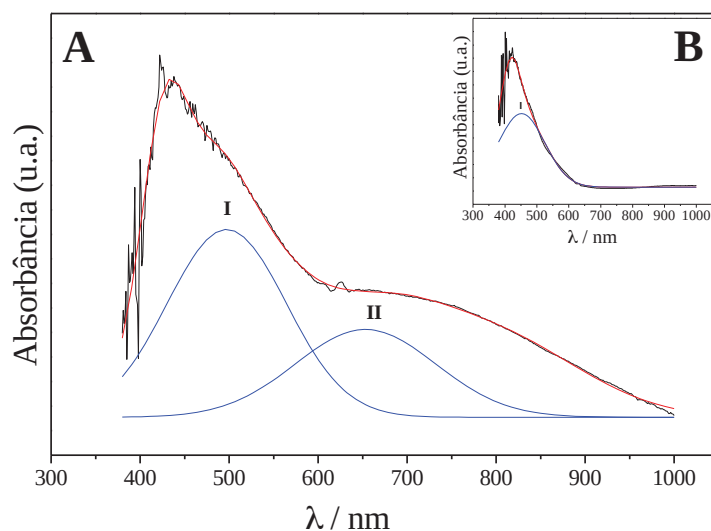
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DO OCTA-(3-CLOROPROPIL)OCTASILSESQUIOXANO ORGANOFUNCIONALIZADO COM 4-AMINO-5-FENIL-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL (APHTT)

4.3.1 Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis)

Os espectros de reflectância difusa no UV-Visível dos materiais octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com 4-amino-5-fenil-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (SA) e SA modificado com cobre e hexacianoferrato (III) de potássio (CuHSA), estão ilustrados na Figura 33 (A) e (B), respectivamente. O espectro do SA (inserido) apresentou uma banda de absorção na com $\lambda_{\text{máx.}}$ 463 nm, atribuída à transição do tipo d-d (ligante – silsesquioxano). Uma deconvolução do espectro do CuHSA, indicou a presença de duas bandas com $\lambda_{\text{máx.}}$ 510 e 685 nm, atribuídas à transição do tipo d-d e transferência de carga (Figura 33 (A)) metal para metal (MMCT)⁽¹⁷¹⁾, o que torna evidente à formação dos nanocompósitos híbridos com complexos de valência mista.

Figura 33- Espectro UV/Vis: **(A)** CuHSA e **(B)** SA.



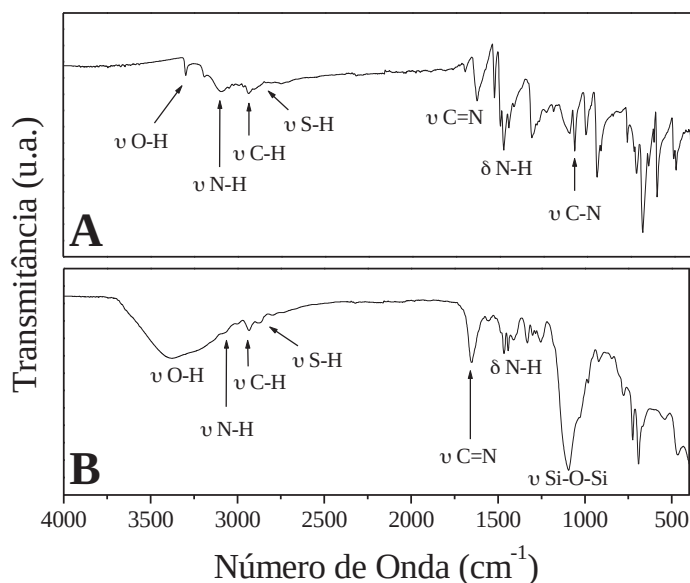
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 34 (A) e (B) ilustram os espectros vibracionais na região do infravermelho do 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APhTT) e do SS organofuncionalizado com APhTT (SA), respectivamente.

No espectro apresentado pelo SA foi possível observar bandas de absorção características dos materiais precursores (SS e APhTT). Conforme supracitado (item 4.2.1.) a banda próxima de 1082 cm^{-1} é referente ao estiramento Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) correspondente à estrutura em forma de gaiola do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano mostrando que a estrutura cúbica desta matriz também foi mantida. Outras bandas foram observadas na região de 2900 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial das ligações C-H ($\delta_{\text{C-H}}$), presentes em ambos os precursores. A banda em 3079 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de N-H ($\delta_{\text{N-H}}$) e em torno de 2870 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de S-H ($\delta_{\text{S-H}}$)^(166, 172). As bandas entre 500 e 1600 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações do anel do APhTT. Observou-se também a diminuição da banda em torno de 689 cm^{-1} relacionada às vibrações C-Cl do SS, evidenciando assim a sua funcionalização e sugerindo que nem todos os grupos periféricos reagiram com o ligante 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol.

Figura 34- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** APhTT e **(B)** SA.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do composto CuHSA (FTIR)

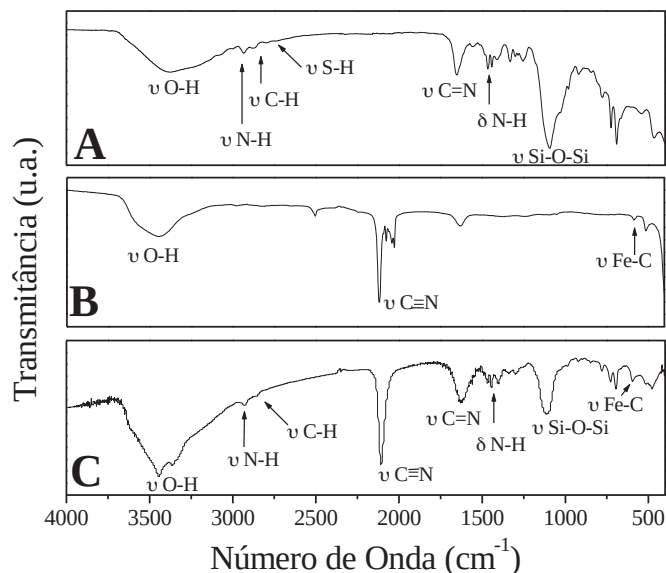
Os espectros na região do infravermelho para o material SA, hexacianoferrato (III) de potássio e CuHSA, estão ilustrados pela Figura 35 (A), (B) e (C), respectivamente.

O espectro exibido pelo Hexacianoferrato (III) de Potássio (B) apresenta vibrações importantes em ~ 2112 e 2030 cm^{-1} , que são referentes às vibrações da ligação $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ ⁽¹⁷³⁾.

Observou-se que os espectros (A) e (C) apresentam bandas na região em 2930 cm^{-1} que podem ser atribuídas à deformação axial das ligações $\text{C-H}_{(\delta\text{C-H})}$. As bandas em aproximadamente 1110 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$, correspondente à estrutura do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano. A vibração da ligação $\text{S-H}_{(\delta\text{S-H})}$ estão em ~ 2870 e 2930 cm^{-1} .

Uma importante vibração, pode ser observada no espectro (C), é referente às vibrações de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ ⁽¹⁷³⁾ que ocorre próximo de 2100 cm^{-1} , característico do estiramento do hexacianoferrato (III) de potássio⁽¹⁷³⁾, sendo que no compósito CuHSA (C) o estiramento $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ está deslocado cerca de 64 cm^{-1} para frequências maiores (alta energia) em relação ao hexacianoferrato (III) de potássio (B), sendo este um indicativo da formação do complexo de intervalência onde o CN^- está ligado aos centros metálicos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(CN)-Cu}^{\text{II}}$ ⁽¹⁷³⁾. Adicionalmente, foi possível observar uma vibração em 594 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{Fe-C}_{(\nu\text{Fe-C})}$ ⁽¹⁷⁴⁾.

Figura 35- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** SA, **(B)** Hexacianoferrato (III) de Potássio e **(C)** CuHSA.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

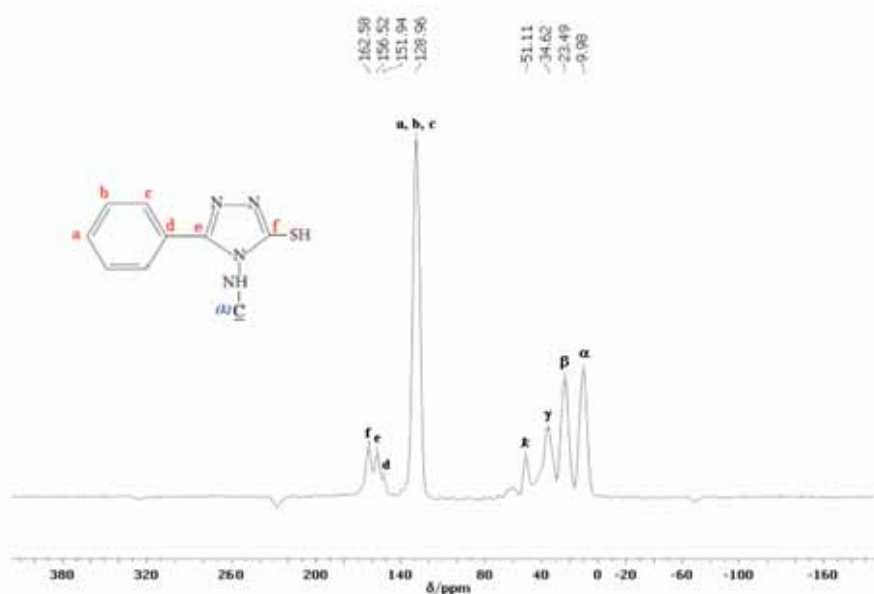
4.3.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN-sólido)

A Figura 36 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para o SA. Observou-se nitidamente oito picos de ressonância, que estão discriminados na estrutura da molécula do ligante, inserido na Figura 36. Os deslocamentos químicos observados em 9,98; 23,49 e 34,62 ppm foram atribuídos ao carbono α ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{Si}$), β ($-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) e γ ($-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) do grupo propila do SS, respectivamente. O deslocamento em 51,11 ppm (k ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$)) foi atribuído ao carbono $\text{N}-\text{NH}-\underline{\text{CH}}_2-$ (anel) do ligante. A existência do pico em 34,62 ppm (γ) é uma forte evidência de que nem todos os carbonos terminais dos grupos periféricos do SS foram efetivamente funcionalizados.

Os deslocamentos químicos observados em 128,96 e 151,94 ppm foram atribuídos aos carbonos do grupo fenílico (**a**, **b**, **c**, **d**) cujo deslocamento químico está bem próximo. Os deslocamentos em 156,52 e 162,58 ppm foram atribuídos aos carbonos **e** e **f**, respectivamente (veja estrutura inserida na Figura 36). Estas atribuições foram definidas a partir do RMN ^{13}C do ligante do estado sólido conforme ilustra a Figura 37 com a sua estrutura e deslocamentos químicos.

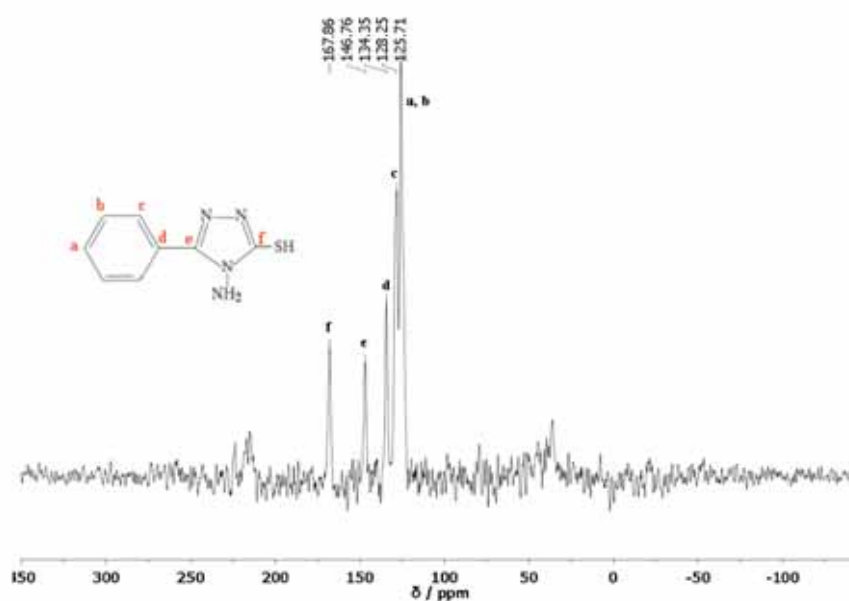
A Figura 37 ilustra o RMN ^{13}C no estado sólido do ligante APhTT, as mudanças observadas são fortes evidências de que a funcionalização ocorreu através do grupo (NH_2) no anel triazólico (N-NH-CH_2 -), haja visto de que o deslocamento químico é profundamente dependente do seu ambiente eletrônico⁽¹⁷⁵⁻¹⁷⁷⁾.

Figura 36- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SA.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

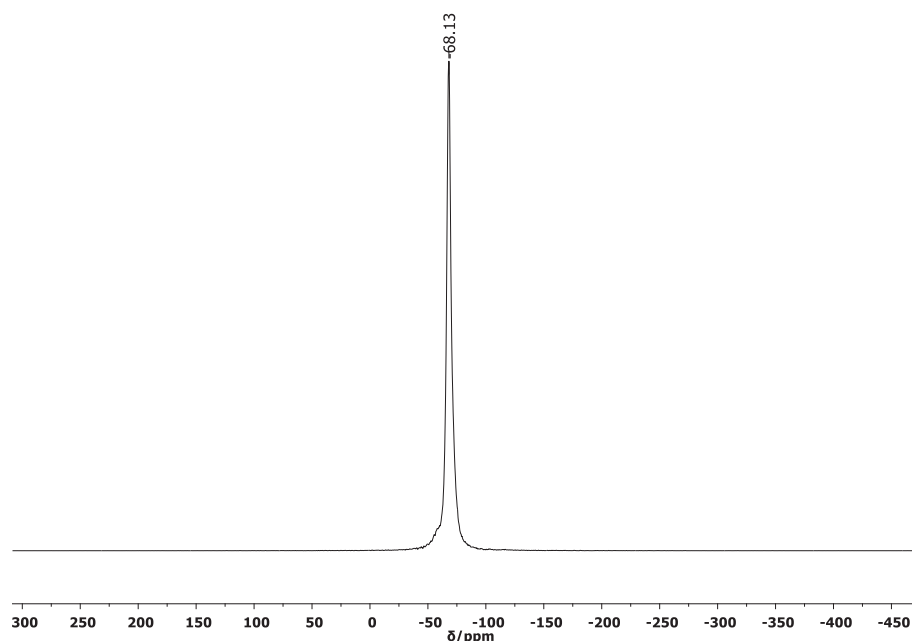
Figura 37- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do APhTT.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido do SA ilustrado pela Figura 38 apresenta apenas uma ressonância em -68,13 ppm correspondente ao silício (Si-O-Si)^(178, 140), que embora deslocado 1,65 ppm em relação ao precursor SS (Figura 26), sugere que o ligante (APhTT) não altera drasticamente a estrutura original do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano após a funcionalização.

Figura 38- Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do APhTT.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.5 Estudos de difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 39 (A), (B) e (C) correspondem ao APhTT, SA e CuHSA, respectivamente. Em concordância com os compostos análogos encontrados na literatura (JCPDS card N. 45-1675)⁽¹⁷⁹⁾, o APhTT (A), cristalino, teve como características 2θ = 8,96; 12,80; 14,60; 16,63; 17,95; 20,83; 22,51; 24,07; 25,75; 26,23; 27,31; 28,51; 29,58; 30,06; 31,62; 34,86; 36,54; 37,26; 38,94; 40,50; 41,82; 43,26; 44,10; 46,26; 47,46.

Observou-se que após a organofuncionalização o SA (B) não apresentou a cristalinidade de seus precursores (Figura 28 e Figura 39 (A)), pois em seu difratograma foram observados apenas dois picos, um em torno de $11,49^\circ$ e outro em $20,81^\circ$, este comportamento é típico dos compostos análogos⁽¹⁶⁶⁾, e indicou uma substancial perda de

cristalinidade possivelmente devido a uma rede polimérica formada⁽¹⁶⁶⁾.

Através do difratograma do nanocompósito CuHSA, ilustrado na Figura 39 (C), foi possível confirmar que os picos de difração obtidos ($2\theta = 27,69; 32,11; 46,20$) podem ser indexados à estrutura $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ que estão em boa concordância com os valores da literatura (JCPDS card N. 86-0513)⁽¹⁸⁰⁾. Os picos bem definidos indicam que o nanocompósito CuHSA é semicristalino, ou seja, os domínios cristalinos são decorrente do hexacianoferrato de cobre e a região amorfa é devido ao SA (Fig. 39 (B)) o que está de acordo com o encontrado na literatura para compostos análogos⁽¹⁸¹⁾.

Os tamanhos dos diâmetros médios das partículas cristalinas foram estimadas a partir da largura a meia altura dos picos de difração utilizando Equação de Debye-Scherrer (Equação 5)⁽¹⁸²⁾.

$$d_{hkl} = (k \lambda) / (\beta_{hkl} \cos\theta) \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: d = diâmetro da partícula

k = constante (0,9 para partículas esféricas)

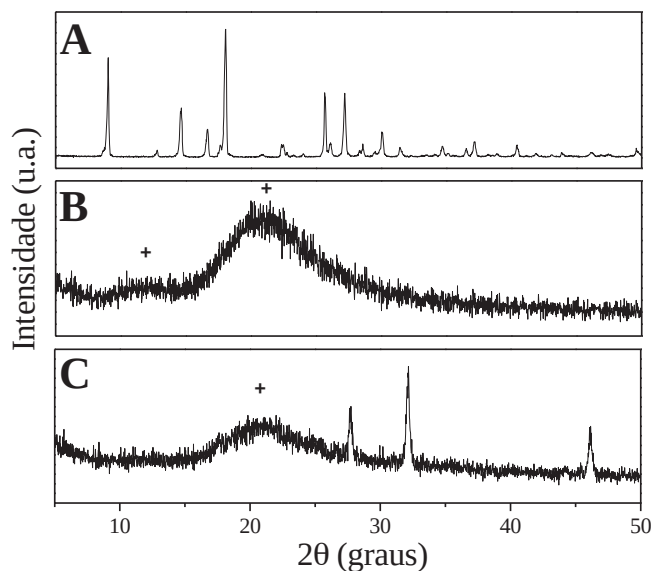
λ = comprimento de onda do raio-X em Angstrom (Å)

β = largura a meia altura (em rad)

θ = ângulo de Bragg do pico com maior intensidade

O tamanho estimado dos diâmetros médios das partículas cristalinas do CuHSA foi de 36 nm.

Figura 39- Difratomogramas de raios-X do **(A)** APhTT, **(B)** SA e **(C)** CuHSA.

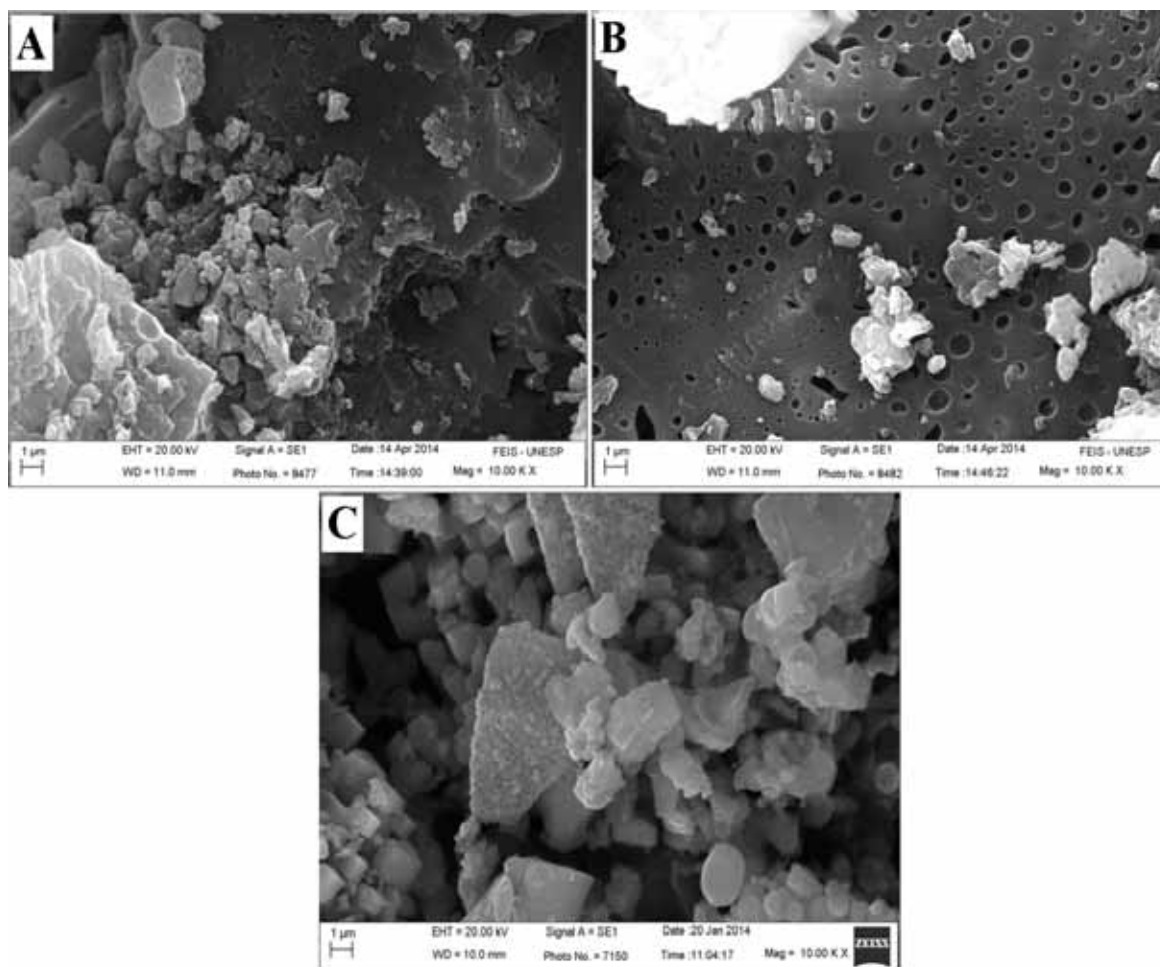


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 40 (A), (B) e (C) ilustra a microscopia eletrônica de varredura do APhTT, do SA e do CuHSA com um aumento de 10.000X, respectivamente. Através da microscopia eletrônica de varredura do 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APhTT), observou-se a presença de micropartículas dispersas com tamanhos de 11 μm . A micrografia do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano (SS) após a sua funcionalização com grupos 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (SA), apresentou um aglomerado de partículas e também cavidades esféricas, diferentemente dos “cubos” observados no SS (Item 4.2.4.). Observou-se através da microscopia do nanocompósito (C) a ausência das cavidades e o aparecimento de aglomerados com tamanhos micrométricos. Desta forma, está patente que as sucessivas reações alteram sobremaneira a topologia do precursor.

Figura 40- Micrografias com aumento de 10.000X do: **(A)** APhTT, **(B)** SA e **(C)** CuHSA.



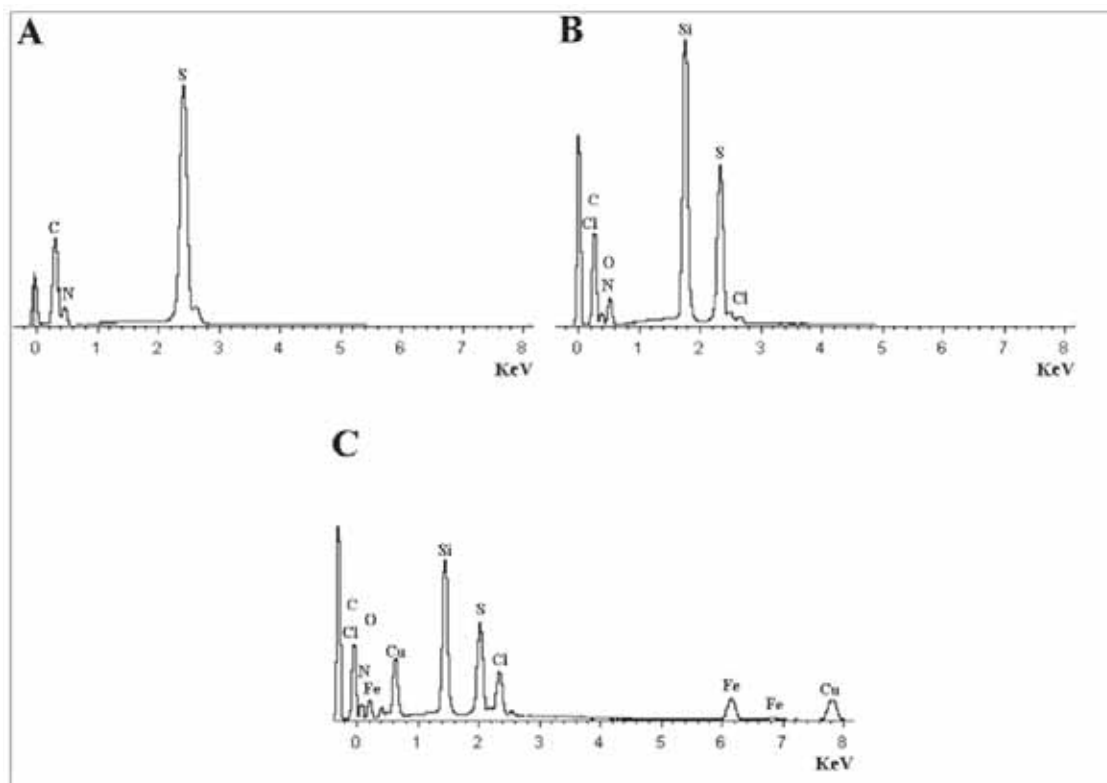
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.7 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Na Figura 41 (A), (B) e (C), apresenta-se as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) dos materiais APhTT, SA e CuHSA, respectivamente.

No espectro EDX para o 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APhTT) (Figura 41 (A)) observou-se a presença dos elementos C, N, O e S, características do material ultra puro. Para o material organofuncionalizado (SA) (B) observou-se uma pequena presença de Cl, uma alta concentração de S, o que torna evidente que nem todos os grupos periféricos foram funcionalizados, o que está em concordância com o que foi observado por RMN ^{13}C conforme discutido anteriormente.

Figura 41- Espectro EDX: **(A)** APhTT, **(B)** SA e **(C)** CuHSA.

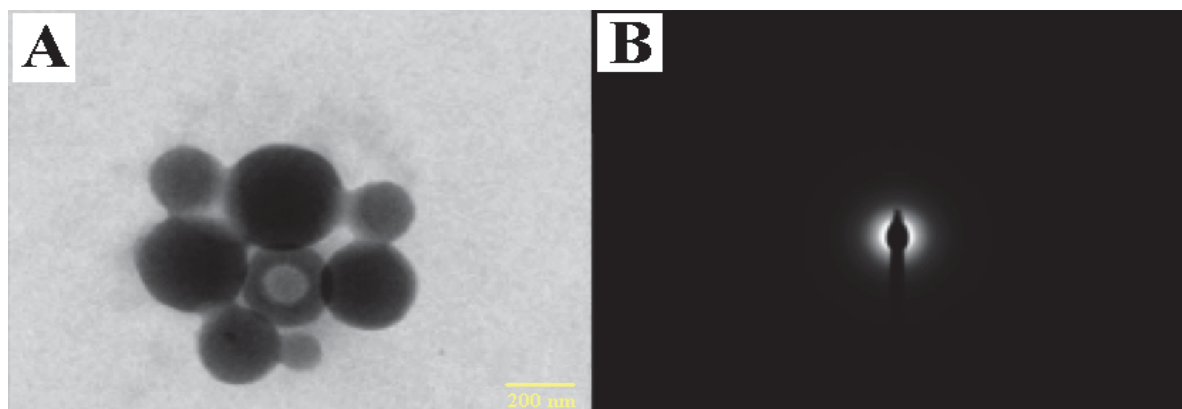


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 42 ilustra a microscopia eletrônica de transmissão do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com APhTT (SA). Em concordância com os dados de MEV, observou-se a existência de partículas esféricas (A) com dimensões nanométricas para o material preparado (SA). A MET para o SS (Figura 31) revelou além a presença de estruturas poliédricas cúbicas perfeitamente definidas com dimensões nanométricas, baixa cristalinidade com padrão de difração de raios-X com uma halo central amorfo muito difuso. Após a organofuncionalização, a topologia foi modificada drasticamente e o halo central se apresentou ainda mais amorfo (B). Este fato está em concordância com os resultados de DRX apresentados para o SS e o SA.

Figura 42- Fotomicrografias (TEM) e respectivos padrão de difração de Raios-X de SA (A e B).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.9 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas em atmosfera de nitrogênio do 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-triazol-3-tiol (APhTT) e do material octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado (SA) estão ilustrados através da Figura 43 (A) e (B), respectivamente. No termograma do APhTT foi possível observar 2 estágios de perda de massa, o primeiro de 100 a 300 °C (47%), sendo que 5% é atribuída à perda de água e 42% atribuído a degradação da matéria orgânica da amostra (grupos fenílicos e triazólicos), o outro estágio ocorreu de 300 a 700 °C (50%) também atribuído à degradação da matéria orgânica da amostra (grupos fenílicos e triazólicos), o resíduo foi de 3%, sendo atribuído à carbonáceos. O termograma do SA, também apresentou dois estágios de perda de massa, sendo um de 100 a 420 °C (36%), sendo 3% relacionado a perda de água adsorvido fisicamente e o segundo evento foi observado de 420 a 800 °C (25%) ambos também atribuídos a degradação da matéria orgânica (grupos fenílicos e triazólicos) presente na amostra, o resíduo foi de 39%, sendo atribuído à carbonáceos.

Adicionalmente, foi possível comparar as análises térmicas do SS (Item 4.2.7.) e do SA em atmosfera de nitrogênio, concluindo que o SS é mais estável termicamente do que o SA, ou seja, o processo de degradação do SS inicia-se à 350 °C, já o SA à 100 °C (inicia-se com perda de 5% de água), porém o SA possui um processo de degradação mais lento que o seu precursor (SS).

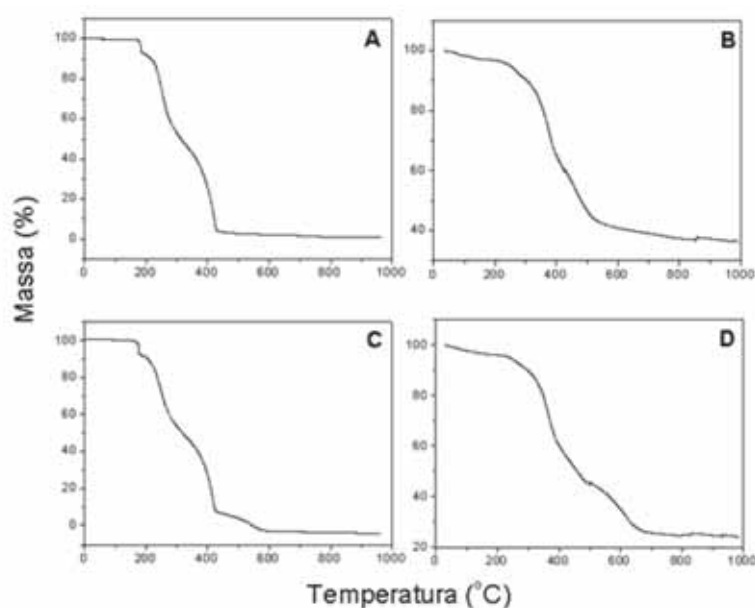
As curvas termogravimétricas em atmosfera de ar do 4-amino-5-(fenil)-4*H*-1,2,4-

triazol-3-tiol (APhTT) e do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano funcionalizado (SA), são ilustradas através da Figura 43 (C e D), respectivamente.

A Figura 43 (C) ilustra a análise termogravimétrica do APhTT, por esta figura, observa-se 3 estágios de perda de massa, o primeiro de 100 a 255 °C (29%), sendo 5% perda de água fisicamente adsorvido. O segundo estágio de 255 a 420 °C (62%) e o terceiro de 420 a 700°C (9%) todos eles referentes à oxidação da parte orgânica da amostra (grupos fenílicos e triazólicos), não houve sobra de resíduo, pois todo o material sofreu degradação. No termograma do SA, ilustrado pela Figura 43 (D), observou-se dois estágios de perda de massa, ambos atribuídos a degradação e oxidação da matéria orgânica (grupos fenílicos e triazólicos) presente na amostra, sendo que o primeiro estágio ocorreu de 100 a 500 °C (51%), sendo que 3% foi atribuído a perda de água fisicamente adsorvido e observou-se que o segundo estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 500 a 800 °C (20%). O resíduo foi de 29%, sendo atribuído à óxido de silício.

Foi possível comparar as análises termogravimétricas realizadas nos dois meios (N₂ e ar), concluindo-se que os materiais (SS, APhTT e SA) quando em atmosfera de ar apresentam um processo de degradação mais lento em relação à atmosfera de nitrogênio. Observou-se também que em temperaturas acima de 800 °C para todas as amostras, não ocorreram mais perda de massa tanto em atmosfera de nitrogênio como em atmosfera de ar.

Figura 43- Termograma do **(A)** APhTT em atmosfera de N₂, **(B)** SA em atmosfera de N₂, **(C)** APhTT em atmosfera de ar e **(D)** SA em atmosfera de ar.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

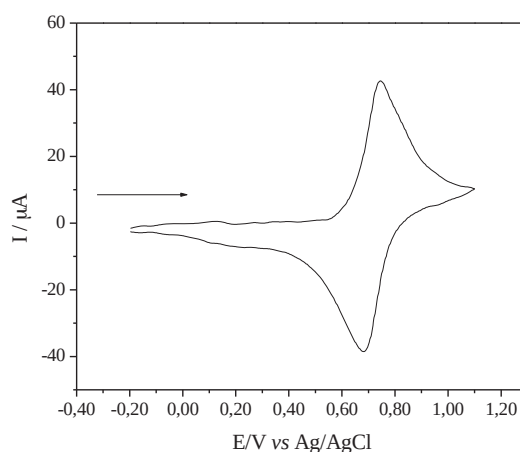
4.3.10 Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com CuHSA

4.3.10.1 Voltametria cíclica (VC)

No intuito de investigar as propriedades eletroquímica do CuHSA, realizou-se um minucioso estudo sobre o comportamento voltamétrico dos materiais preparados.

As Figura 44 ilustra o voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSA. O voltamograma do CuHSA exibiu apenas um par redox, $E^{\theta'} = 0,71 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$), atribuído ao processo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 44- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSA (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{KCl}; 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

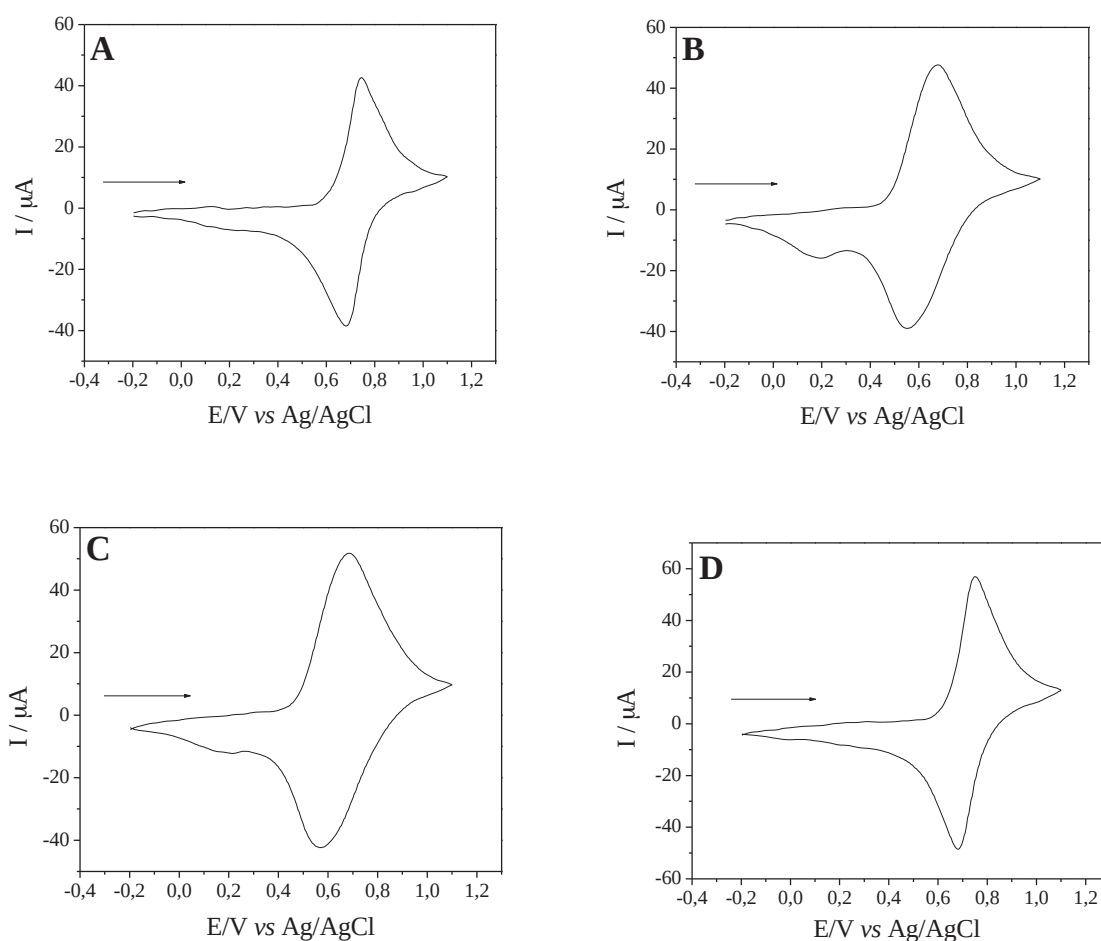
4.3.10.2 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Os hexacianoferratos de metais de transição apresentam uma estrutura com rede tridimensional cúbica, onde pode ocorrer a entrada e a saída de íons de metais alcalinos, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , do retículo cristalino^(170, 183, 184). Esses íons podem difundir através da estrutura cristalina dos hexacianoferratos para manter o equilíbrio de cargas na estrutura.

Com o intuito de se estudar a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico do CuHSA, os seguintes eletrólitos de suporte foram testados: KCl, NaCl, KNO₃ e NaNO₃ (1,0 mol L⁻¹ e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Observa-se através da Tabela 1, que a natureza dos cátions e dos ânions afetou os potenciais médios (E^{θ}) do par redox e as intensidades de corrente. Adicionalmente, estes estudos indicam que houve a formação de um retículo cristalino para o sistema CuHSA. A relação I_{pa}/I_{pc} e ΔE_p (V) variaram de $\sim 1,00$ a 1,26 e $\sim 0,06$ a 0,12, respectivamente, para os diferentes eletrólitos de suporte testados, o que sugere que o processo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ seja *quasi-reversível*. A Figura 45, ilustra os voltamogramas da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes eletrólitos.

Figura 45. Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, **(B)** NaCl, **(C)** NaNO₃ e **(D)** KNO₃ (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 1,0 mol L⁻¹).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Tabela 1 ilustra os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em presença de diferentes eletrólitos de suporte.

Tabela 1- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (V)	E ^{0'} (V)	Diâmetro do Cátion Hidratado (nm)*
KCl	38,1	38,1	1,00	0,74	0,68	0,06	0,71	0,24
NaCl	44,2	35,0	1,26	0,68	0,56	0,12	0,61	0,36
NaNO ₃	47,2	38,3	1,23	0,68	0,57	0,11	0,62	0,36
KNO ₃	50,2	45,6	1,10	0,75	0,68	0,07	0,71	0,24

Fonte: Engel e Grabner (1985).

Observou-se que o desempenho voltamétrico do CuHSA não é igual para todos os eletrólitos testados, principalmente quando se emprega o NaCl e o NaNO₃ onde pode-se verificar mais um processo redox (processo de permeação), embora pouco pronunciado.

O processo de oxidação e redução dos compostos modificados na superfície do CuHSA se dá, inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito de suporte com a superfície do eletrodo contendo o material. Sabe-se que os compostos análogos azul da prússia exibem estruturas que apresentam cavidades zeolíticas. Como o cátion K⁺ possui raio de hidratação menor (Tabela 1), este pode entrar e sair da cavidade com maior facilidade que o íon Na⁺, isto porque o raio hidratado do íon Na⁺ é maior que a cavidade zeolítica, estimada em 0,32 nm, dificultando portanto, a difusão para dentro da cavidade zeolítica, não apresentando boa resposta eletroquímica⁽¹⁸⁵⁾.

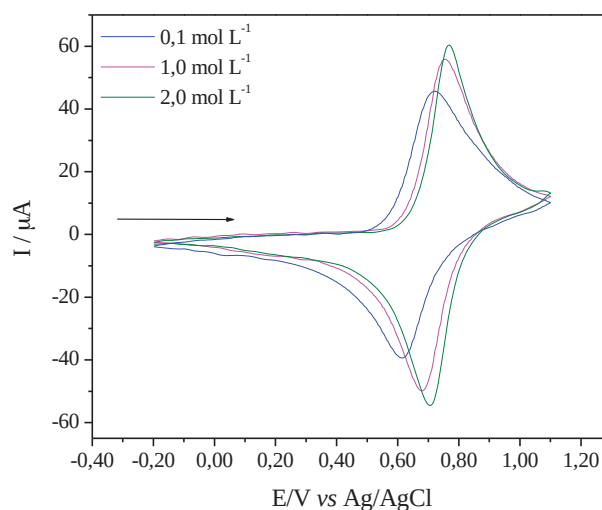
Para os estudos voltamétricos posteriores, utilizou-se o KCl como eletrólito de suporte, pois o mesmo, apresentou uma melhor performance e parâmetros voltamétricos.

4.3.10.3 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 46 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes concentrações de KCl (0,1 a 2,0 mol L⁻¹), observou-se um deslocamento do potencial médio (E^{0'}) para regiões mais positivas conforme o aumento da

concentração do eletrólito e este deslocamento do $E^{0'}$ está diretamente relacionado a mudança na atividade do íon K^+ no processo redox.

Figura 46- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

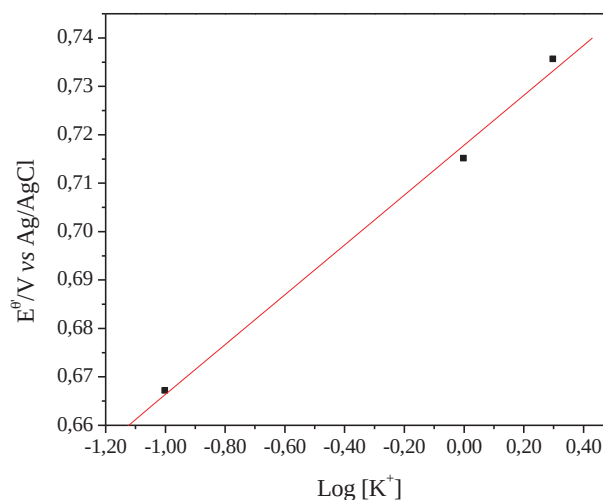


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 47 ilustra o gráfico do potencial médio vs o logaritmo (log) da concentração do eletrólito K^+ . A inclinação da reta foi de 51,5 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente, indicando um processo nernstiano, com transferência de um elétron.

A dependência do potencial médio ($E^{0'}$) com o logaritmo da concentração do eletrólito pode ser explicada pelo equilíbrio de carga entre os cátions e CuHSA.

Figura 47- Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSA em função do log da concentração de KCl (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



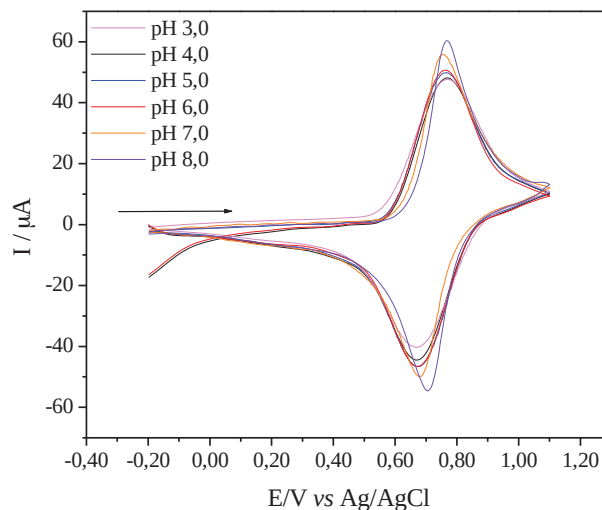
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

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

4.3.10.4 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 3,0 a 8,0) realizado para o sistema envolvendo o CuHSA, está ilustrado através da Figura 48, onde a partir dos voltamogramas verificou-se que em concentrações hidrogeniônicas menores (aumento de pH) ocorre um ligeiro aumento na intensidade da corrente e um pequeno deslocamento de E_{pa} e E_{pc} para potenciais mais negativos e mais positivos, respectivamente. O $E^{\theta'}$ manteve-se constante em 0,71 V, aproximadamente.

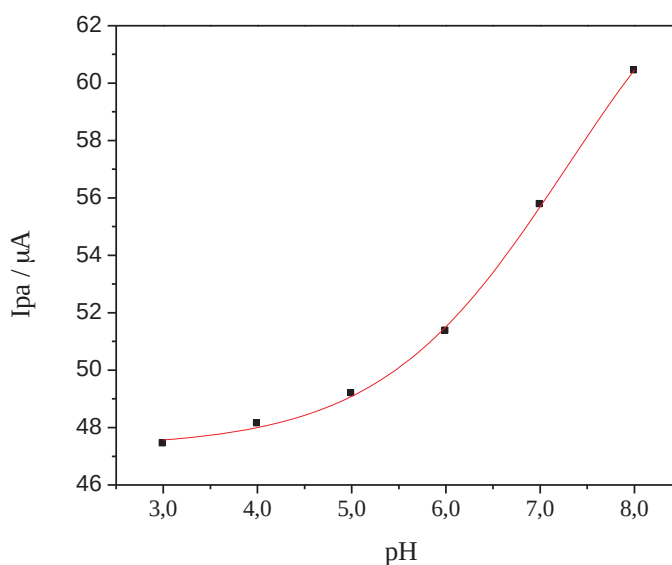
Figura 48- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes concentrações hidrogênicas - pH 3,0 a 8, 0 (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 49 à critério de exemplo, ilustra o gráfico da intensidade de corrente anódica (I_{pa}) em função do pH (3,0 a 8,0). Observou-se que para pH entre 3,0 e 5,0 a corrente anódica é praticamente constante, porém para $\text{pH} \geq 6,0$ houve um aumento na intensidade de corrente de $\sim 10,4 \mu\text{A}$.

Figura 49- Intensidade da corrente anódica (I_{pa}) em função do pH.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

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

4.3.10.5 Influência das velocidades de varredura

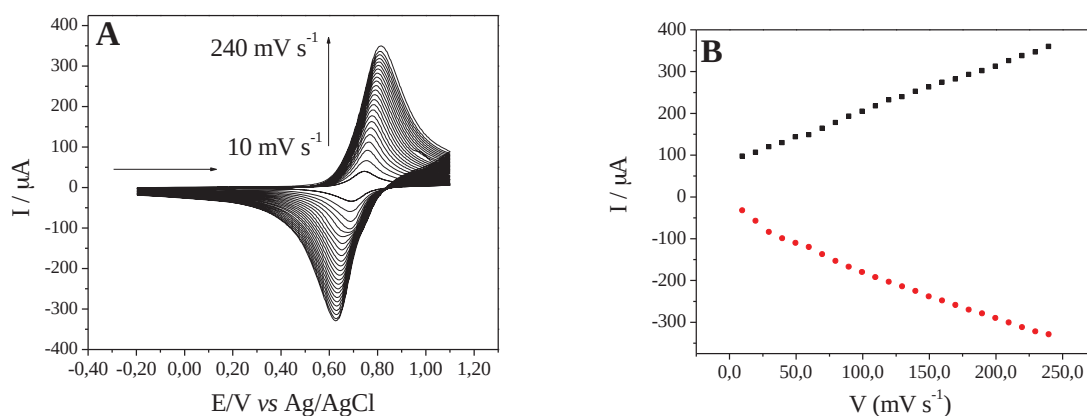
A Figura 50 (A) ilustra o comportamento voltamétrico do sistema CuHSA em diferentes velocidades de varredura (10 a 240 mV s^{-1}). Observou-se que à medida que se aumenta a velocidade de varredura do sistema, ocorre consequentemente, um aumento na intensidade de corrente e o potencial médio ($E^{\theta'}$) manteve-se constante em $0,71 \text{ V}$.

Foi possível observar, que o aumento da velocidade proporciona um pequeno aumento na resistência, fazendo com que ocorra um aumento no ΔE_p , em velocidades de varredura maiores.

A dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a velocidade de varredura conforme ilustrado pela Figura 50 (B) sugere um processo adsorptivo⁽⁹⁷⁾.

Figura 50- (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSA em diferentes velocidades de varredura – 10 a 240 mV s^{-1} ($20\% \text{ m/m}$, KCl , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).

(B) Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da velocidade de varredura.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Com intuito de analisar o comportamento da superfície objetivando o cálculo da constante de transferência eletrônica heterogênea (k_s) por voltametria cíclica, aplicou-se a

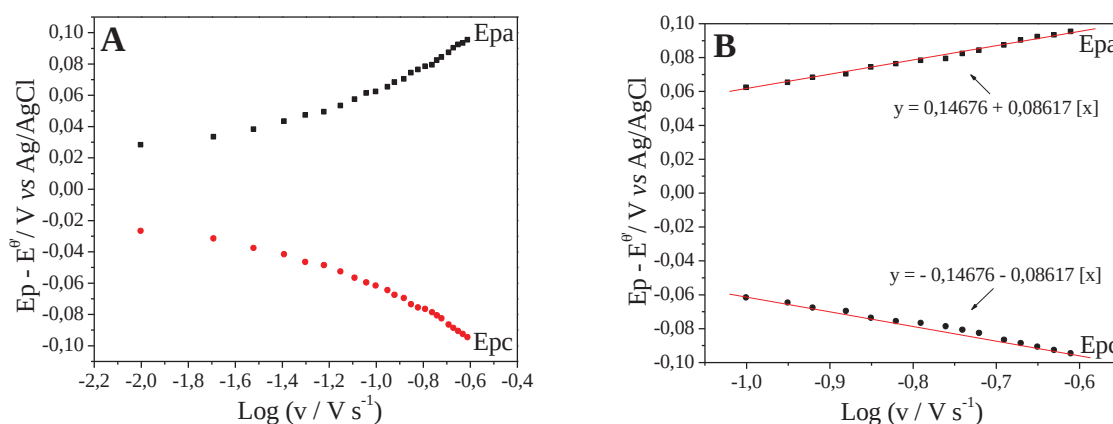
Equação de Laviron (Equação 6). A constante k_s representa um conjunto das características interfaciais, nesse caso, o produto dos aspectos físicos-químicos de uma interface eletrodo/solução (eletrólito) que contribuem para a cinética de transferência de elétrons em uma determinada interface⁽⁹⁷⁾.

A partir das equações derivadas de Laviron, foi possível determinar o coeficiente de transferência de elétrons (α) – por mensurar a variação dos potenciais de picos anódico e catódico vs. o log da velocidade de varredura (v), bem como a constante de transferência de carga (k_s) – para a transferência de elétrons entre o eletrodo e a camada superficial. De acordo com a Equação de Laviron, $E_p - E^{\theta'}$ vs. $\log v$ produz duas retas com inclinação $2,3RT/(1-\alpha)nF$ para pico anódico e $-2,3RT/\alpha nF$ para pico catódico^(186, 187).

$$\text{Log } k_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \frac{\alpha nF(1-\alpha)}{2,3RT} \frac{\Delta E_p}{2,3RT} \quad (\text{Eq. 6})$$

Na Figura 51 são mostrados os gráficos de Laviron, observa-se que a diferença entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e o potencial formal ($E_p - E^{\theta'}$) é dependente da velocidade de varredura de potencial. A Equação de Laviron pode ser aplicada para altas e baixas velocidades de varredura, $\Delta E_p > 200$ n/mV e $\Delta E_p < 200$ n/mV, respectivamente⁽¹⁸⁷⁾.

Figura 51- (A) Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\text{Log } v$. **(B)** Equação da Reta do Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\text{Log } v$.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Em sistemas ideais o coeficiente de transferência de elétrons (α) é 0,5; porém devido à margem de erro, ele pode ser considerado $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ ⁽¹⁸⁷⁾. Admitindo-se que seja um elétron envolvido no processo redox e que α seja igual 0,31 para o pico anódico. O valor calculado para o k_s foi de $0,65 \text{ cm s}^{-1}$, próximo do reportado na literatura ^(189, 190).

4.3.10.6 Eletrooxidação catalítica da L-Dopamina

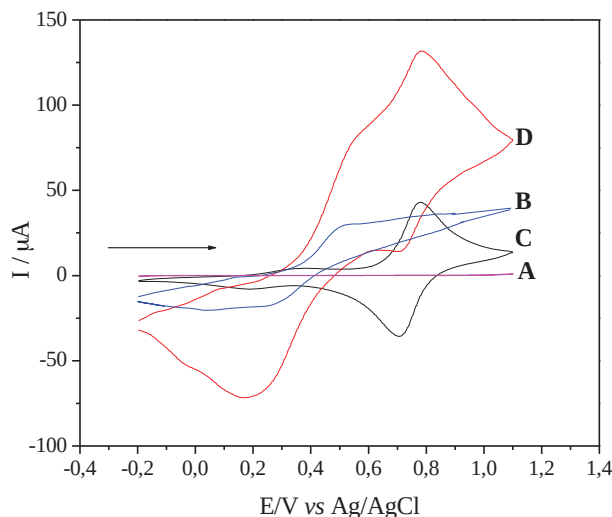
Empregando o eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSA na eletrooxidação de substâncias de interesse, apenas o neurotransmissor L-Dopamina apresentou uma resposta favorável à sua detecção. Os testes de eletrooxidação catalítica foi realizado utilizando várias substâncias de interesse biológico, médico e ambiental, tais como: ácido úrico, L-dopamina, piridoxina, hidrazina, sulfito, ácido ascórbico, entre outros.

A L-Dopamina foi detectada comparativamente empregando três técnicas eletroquímicas, a saber: voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria, nas condições previamente otimizadas.

4.3.10.6.1 Eletrooxidação catalítica da L-Dopamina utilizando voltametria cíclica

A eletrooxidação da L-dopamina no eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA, utilizando a técnica eletroquímica de voltametria cíclica, está ilustrado através da Figura 52, onde foi possível observar que o eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de L-dopamina (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre -0,2 a 1,1 V, porém, na presença do neurotransmissor (B), foi possível observar o processo redox da L-dopamina com $E^{0'} = 0,39 \text{ V}$. O eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA, na ausência de L-dopamina (C), apresentou um par redox com $E^{0'} = 0,71 \text{ V}$, no entanto, na presença de L-dopamina (D), observou-se um incremento na intensidade de corrente de pico anódico do processo redox do CuHSA, seguida de uma ligeira diminuição na intensidade de corrente de pico catódico do mesmo. O aumento da intensidade de corrente do pico anódico ocorreu antes do pico anódico da L-dopamina.

Figura 52- Voltamogramas cíclicos de: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de L-dopamina, **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L-dopamina, **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA na ausência de L-dopamina e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA na presença de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L-dopamina.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A intensidade da corrente anódica aumenta devido a oxidação eletrocatalítica da L-dopamina. O Cu^{II} produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente a L-dopamina, enquanto que o Cu^{II} é reduzido a Cu^{I} , que será novamente oxidado eletroquimicamente a Cu^{II} ⁽¹⁹¹⁾. As etapas eletroquímica (EE) e química (EQ) do sistema, estão representadas pelas equações 7 e 8, respectivamente ^(192, 193).



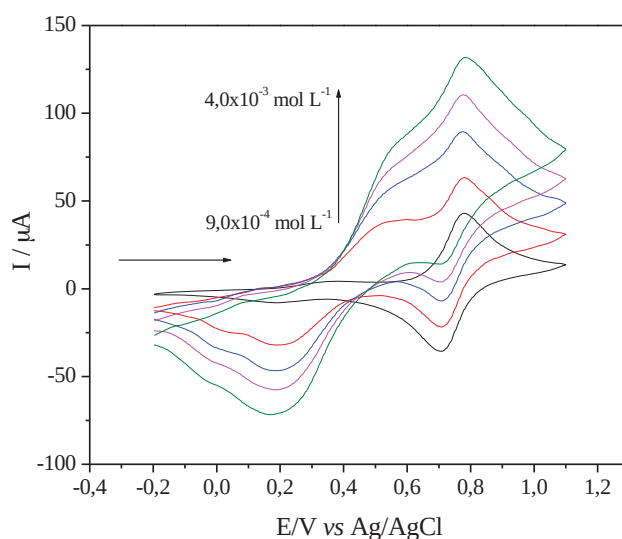
Onde: DA = L-dopamina

DAQ = Produto da oxidação da L-dopamina (Dopaminaquinona)

A Figura 53 ilustra o comportamento voltamétrico do sistema CuHSA após adições de diferentes concentrações de L-dopamina. A curva analítica, mostrando a intensidade de

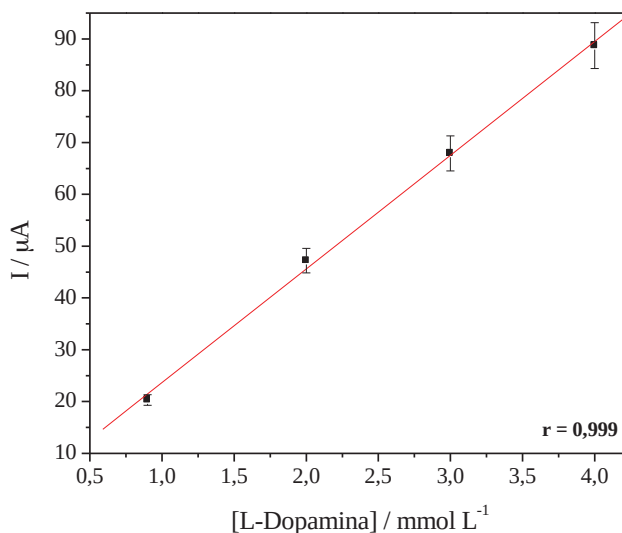
corrente anódica em função da concentração de L-dopamina para o CuHSA está ilustrada na Figura 54. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $9,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, apresentando uma equação correspondente $Y(A) = -1,69 \times 10^{-6} + 0,022 [L\text{-dopamina}]$ e um coeficiente de correlação $r=0,999$. O limite de detecção obtido para este sistema foi de $2,08 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de 0,022 A/mol L⁻¹.

Figura 53- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA na presença de diferentes concentrações de L-dopamina - $9,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (20% m/m, $v = 20$ mV s⁻¹, KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 54- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-dopamina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSA (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

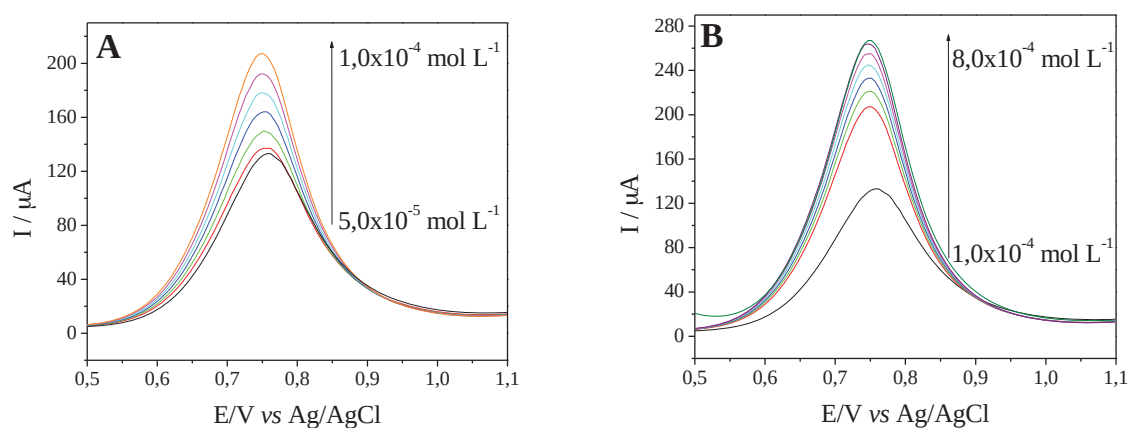
4.3.10.6.2 Eletrooxidação catalítica da L-Dopamina utilizando voltametria de pulso diferencial

A Figura 55 (A) e (B) ilustra o comportamento da voltametria de pulso diferencial do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA após adições de diferentes alíquotas de L-dopamina.

Através da VPD foi possível evidenciar duas regiões lineares para a faixa de concentração estudada os quais estão ilustradas pela Figura 55 (A) e (B). As curvas analíticas, mostrando a corrente anódica em função da concentração de L-dopamina para VPD do sistema CuHSA das duas faixas de concentrações, podem ser observadas através da Figura 56 (A) e (B), respectivamente. A primeira região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(A) = 6,51 \times 10^{-5} + 1,386 [\text{L-dopamina}]$ e um coeficiente de correlação $r=0,999$. O limite de detecção foi de $1,70 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 4\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $1,385 \text{ A/mol L}^{-1}$. A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y (\mu\text{A}) = 6,22 \times 10^{-5} + 0,9906 [\text{L-dopamina}]$ e um coeficiente de correlação $r=0,998$. O limite

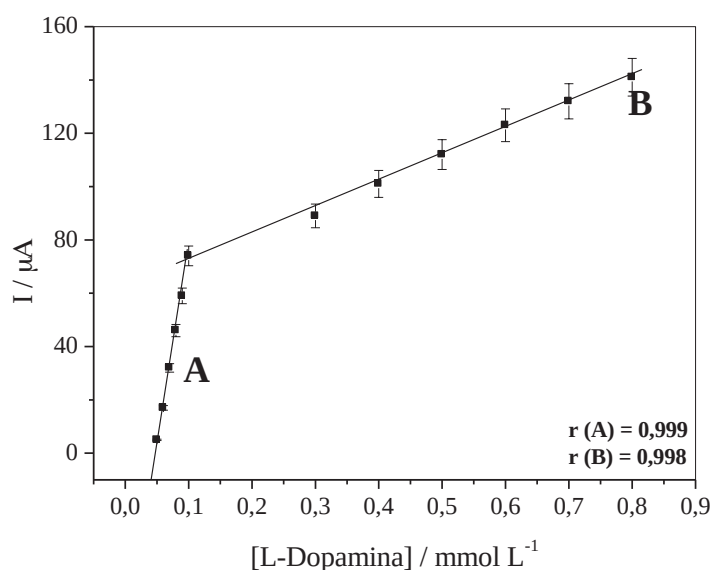
de detecção foi de $5,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,990 \text{ A/mol L}^{-1}$.

Figura 55- Voltamogramas de Pulso Diferencial do eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSA em diferentes faixas de concentrações de L-dopamina (20% m/m, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, Amplitude (W) de 50 mV). **(A)** $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **(B)** $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 56. Curva analítica determinada para o CuHSA para determinação de L-dopamina em duas escalas de concentração: **(A)** $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, **(B)** $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

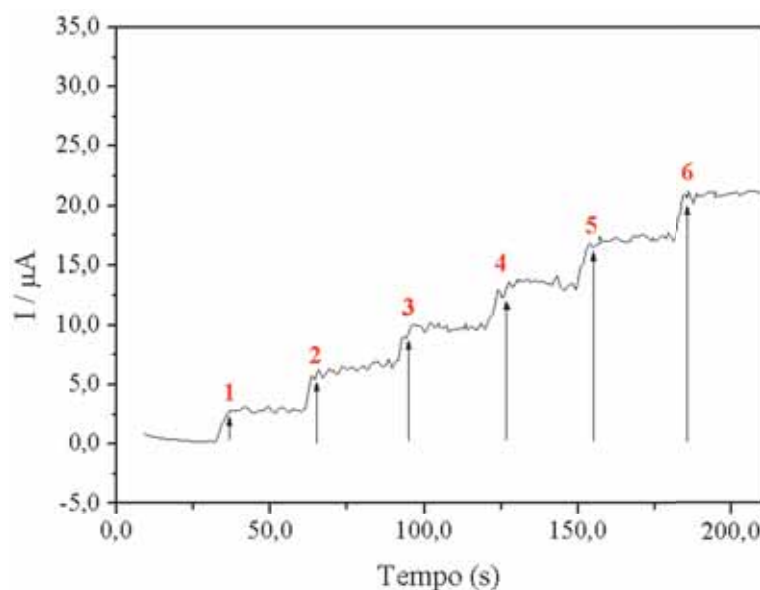
4.3.10.6.3 Eletrooxidação catalítica da L-Dopamina utilizando cronoamperometria

Nos testes empregando a cronoamperometria (CA), foi necessário a realização de uma série de testes em diferentes potenciais para definir o melhor potencial constante a ser aplicado nestes estudos.

Adicionou-se 6 alíquotas (5 μL) de L-dopamina ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) à célula eletroquímica sob forte e constante agitação. Esta técnica foi escolhida no intuito de avaliar o efeito da difusão do fármaco até a superfície do eletrodo, onde ocorrem as reações eletródicas.

Interessantemente houve uma melhora na faixa de concentração estudada quando comparada as outras técnicas (VC e VPD), como também melhora nos parâmetros da curva de calibração obtida, conforme ilustra o cronoamperograma obtido (Figura 57).

Figura 57- Cronoamperonograma do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA após a adição de 6 alíquotas de 5 μL de L-Dopamina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (potencial constante de $0,71 \text{ V}$ e intervalo de tempo de 30s (KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0)).

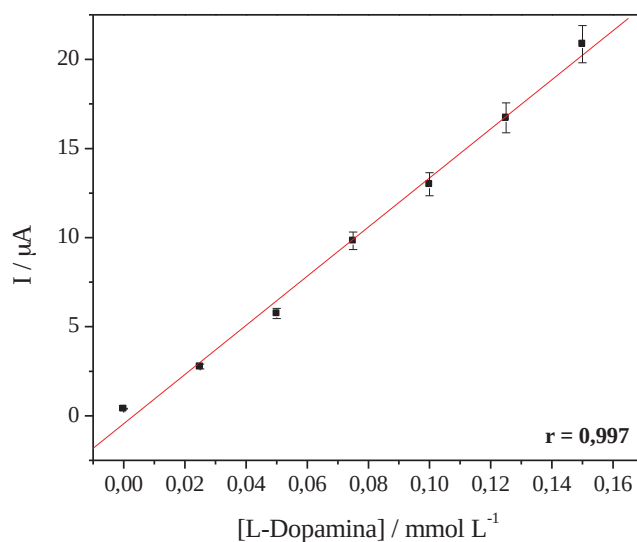


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A curva de calibração, mostrando a corrente anódica em função da concentração de L-dopamina para o cronoamperograma do sistema CuHSA está ilustrado através da Figura 58. O cronoamperograma apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y \text{ (A)} = 6,18 \times 10^{-7} + 0,1366 [\text{L-dopamina}]$ e um coeficiente de correlação $r=0,997$. O limite de detecção foi de $1,30 \times 10^{-5} \text{ mol}$

L^{-1} com desvio padrão relativo de $\pm 4\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,136 \text{ A/mol L}^{-1}$.

Figura 58- Curva de calibração determinada para o eletrodo de pasta contendo CuHSA.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.10.7 Parâmetros das curvas de calibração para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de L-dopamina

A Tabela 2 lista os principais parâmetros obtidos das curvas de calibração obtidos do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para a detecção de L-Dopamina, utilizando Voltametria Cíclica (VC), Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Cronoamperometria (CA).

Tabela 2- Parâmetros das curvas de calibração do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSA para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de L-dopamina.

Técnica Eletroquímica *	Escala de Concentração mol L ⁻¹	Limite de Detecção (LD) mol L ⁻¹	Limite de Quantificação (LQ) mol L ⁻¹	Sensibilidade Amperométrica (S) A/mol L ⁻¹
VC	$9,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-3}$	$2,08 \times 10^{-4}$	$6,93 \times 10^{-4}$	0,022
VPD (1)	$5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-6}$	$5,66 \times 10^{-4}$	1,386
VPD (2)	$1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$1,75 \times 10^{-4}$	0,990
CA	$2,5 \times 10^{-5}$ a $1,5 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$4,26 \times 10^{-5}$	0,136

* VC: Voltametria Cíclica; VPD: Voltametria de Pulso Diferencial e CA: Cronoamperometria.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os parâmetros eletroanalíticos das curvas de calibração do eletrodo quimicamente modificado com CuHSA foram extremamente satisfatórios comparando-os a outros sensores para L-dopamina encontrados na literatura, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros analíticos para determinação de L-dopamina para vários eletrodos.

Técnica Eletroquímica	Tipo de Eletrodo	Faixa Linear (mol L ⁻¹)	Limite de Detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Pasta de Grafite	$1,2 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-5}$	(194)
VC	Impresso	$9,9 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-5}$	(195)
VPD	Pasta de Grafite	$2,6 \times 10^{-4} - 1,2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-5}$	(196)
VC	Pasta de Grafite	$2,0 \times 10^{-6} - 5,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-6}$	(197)

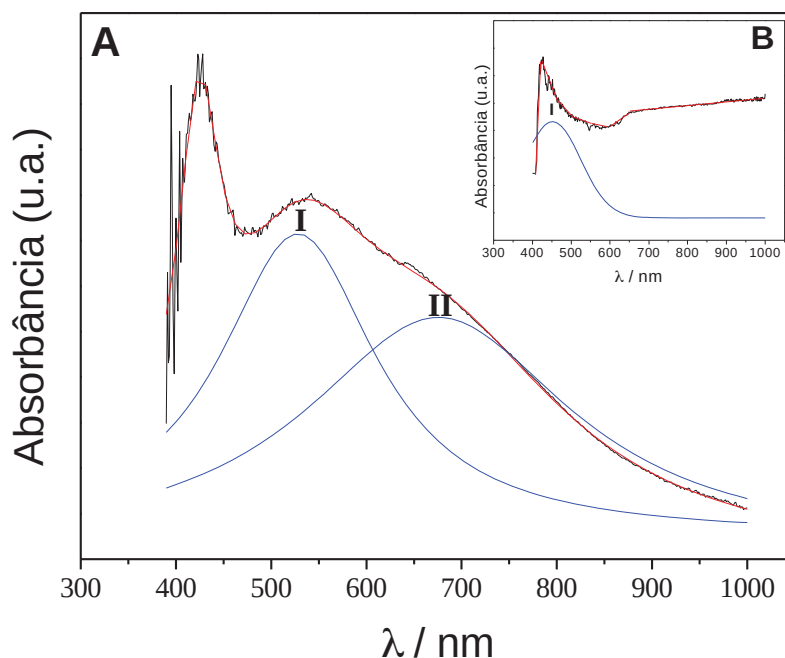
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DO OCTA-(3-CLOROPROPIL)OCTASILSESQUIOXANO ORGANOFUNCIONALIZADO COM DENDRÍMERO PAMAM G.0 (DP)

4.4.1 Espectroscopia de reflectância difusa (UV-Vis)

Os espectros de reflectância difusa no UV-Visível dos materiais SP e CuHSP, estão ilustrados na Figura 59 (A) e (B), respectivamente. O espectro do SP (Figura 59 (B)) apresentou apenas uma banda de absorção com $\lambda_{\text{máx.}}$ 469 nm, atribuída à transição do tipo d-d (ligante – silsesquioxano). A deconvolução do espectro do CuHSP (Figura 59 (A)), indicou a presença de duas bandas nas regiões de $\lambda_{\text{máx.}}$ 502 e 644 nm, atribuídas à duas transições: transição do tipo d-d e transferência de carga metal para metal (MMCT)⁽¹⁷¹⁾, respectivamente. Evidenciando desta forma, a formação dos nanocompósitos híbridos com o complexo metálico formado a partir da interação de Cu^{2+} com os íons de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Figura 59- Espectro UV/Vis: **(A)** CuHSP e **(B)** SP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

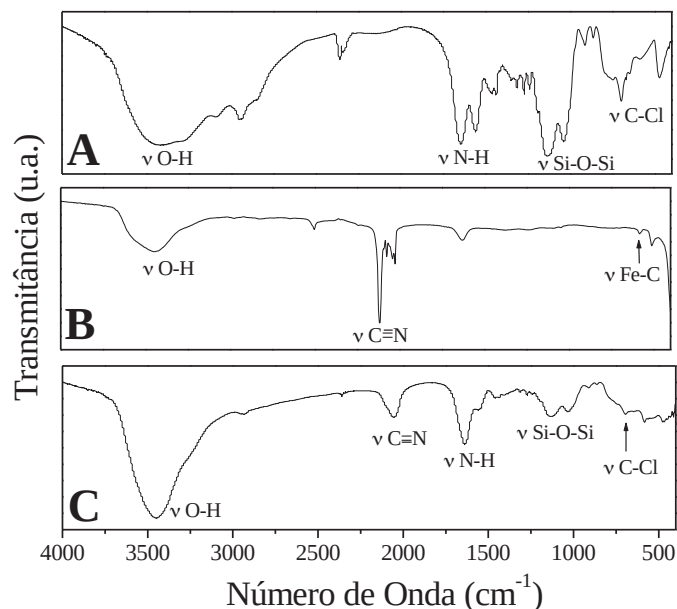
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho do SP, do Hexacianoferrato (III) de Potássio e CuHSP, estão ilustrados pela Figura 60 (A), (B) e (C), respectivamente.

As Figuras 60 (A) e (B) ilustram os espectros vibracionais do SS funcionalizado com o dendrímero PAMAM G.0 (SP) e após as reações subsequentes com cloreto de cobre e hexacianoferrato de potássio, respectivamente.

No espectro apresentado pelo SP foi possível observar bandas de absorção características dos materiais precursores. Conforme descrito no item 4.2.1., a banda próxima de 1082 cm^{-1} é referente ao estiramento $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$ correspondente à estrutura em forma de gaiola do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano mostrando que a estrutura cúbica desta matriz também foi mantida. Outras bandas foram observadas na região de 2900 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial das ligações $\text{C-H}_{(\delta\text{C-H})}$, presentes em ambos os precursores. Observou-se também em 2956 cm^{-1} o estiramento de grupos alifáticos, porém a maior evidência de sucesso da síntese está na presença do estiramento $\text{CO}_{(\nu\text{CO})}$ em 1645 cm^{-1} e do estiramento $\text{NH}_{(\nu\text{NH})}$ em 1553 cm^{-1} . Observou-se também a diminuição da banda em torno de 689 cm^{-1} relacionada às vibrações C-Cl do SS, evidenciando assim a sua funcionalização e sugerindo que nem todos os grupos periféricos reagiram com o dendrímero. Após a reação do SP com íons cúpicos e subsequentemente com íons ferricianeto, uma importante vibração, pode ser observada no espectro (D), é referente às vibrações do tipo $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}^{(173)}$ que ocorre próximo de 2100 cm^{-1} , característico do estiramento do hexacianoferrato (III) de potássio⁽¹⁷³⁾ (Figura 60 (B)), sendo que no nanocompósito (CuHSP – (C)) o $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ que está deslocado cerca de 62 cm^{-1} para frequências menores (baixa energia) em relação ao hexacianoferrato (III) de potássio (B), sendo este um indicativo da formação do complexo de intervalência onde o CN^- está ligado aos centros metálicos $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-(CN)-Cu}^{\text{II}}$ ⁽¹⁶⁰⁾. Adicionalmente, foi possível observar uma vibração em 594 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{Fe-C}_{(\nu\text{Fe-C})}^{(174)}$.

Figura 60- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** SP, **(B)** Hexacinoferato (III) de Potássio e **(C)** CuHSP.



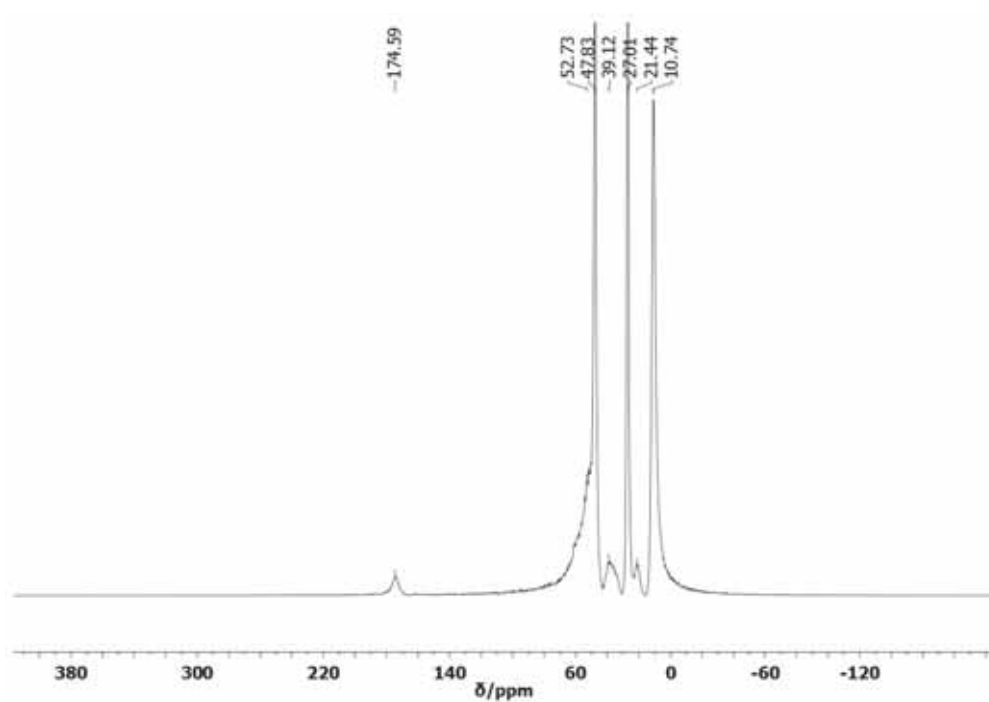
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN-sólido)

As Figuras 61 e 62, ilustram os espectros de ^{13}C e ^{29}Si RMN do SP, respectivamente. Através do espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SP, observou-se 7 picos, embora era de se esperar 8 picos de ressonância porém algumas ressonâncias do dendrímero PAMAM coincidem com as do SS (Figura 27). As ressonâncias em 10,74; 20,74 e 27,74 ppm correspondem aos átomos de carbono ($\text{C}\text{H}_2\text{Si}$); ($\text{C}\text{C}\text{H}_2\text{C}$); ($\text{N}\text{C}\text{H}_2$) no composto e os outros picos de ressonância em 52,73, 47,83, 37,71 e 174,94 ppm foram atribuídos CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; e C na cadeia dendrimerica⁽¹⁹⁸⁾.

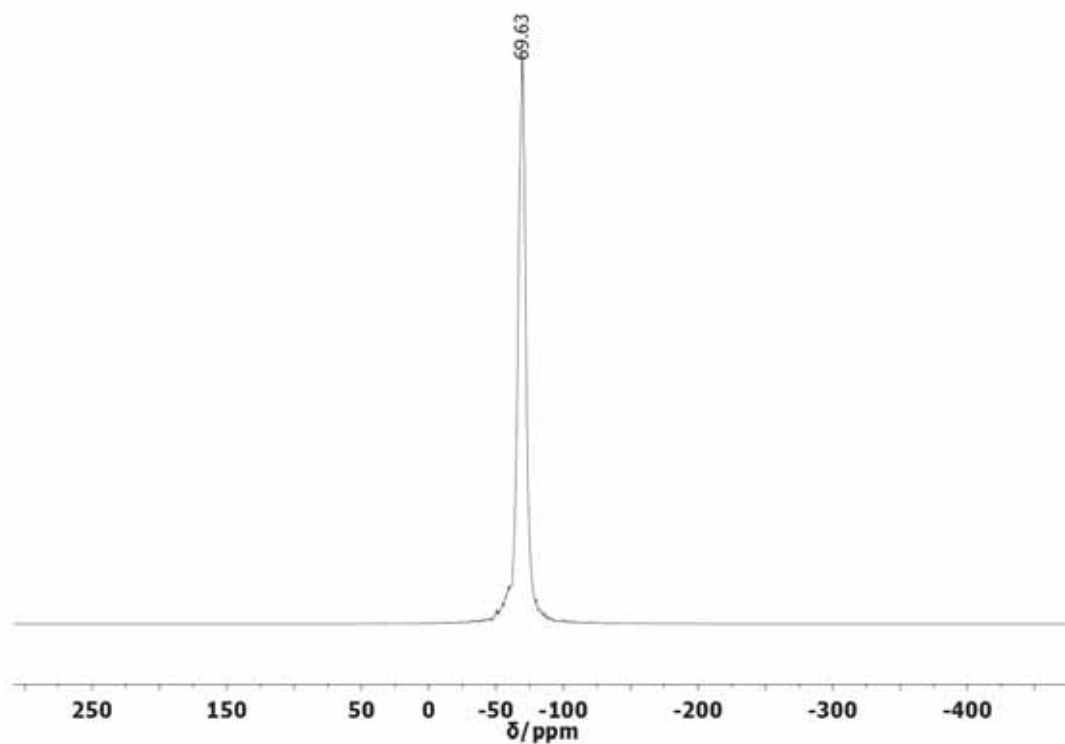
O espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido do SP ilustrado pela Figura 62, apresenta apenas uma ressonância em -69,63 ppm correspondente ao silício (Si-O-Si)^(140, 178), que embora deslocado 1,08 ppm, sugere que o dendrímero PAMAM G.0 não altera drasticamente a estrutura original do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano após a organofuncionalização.

Figura 61- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 62- Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do SP.

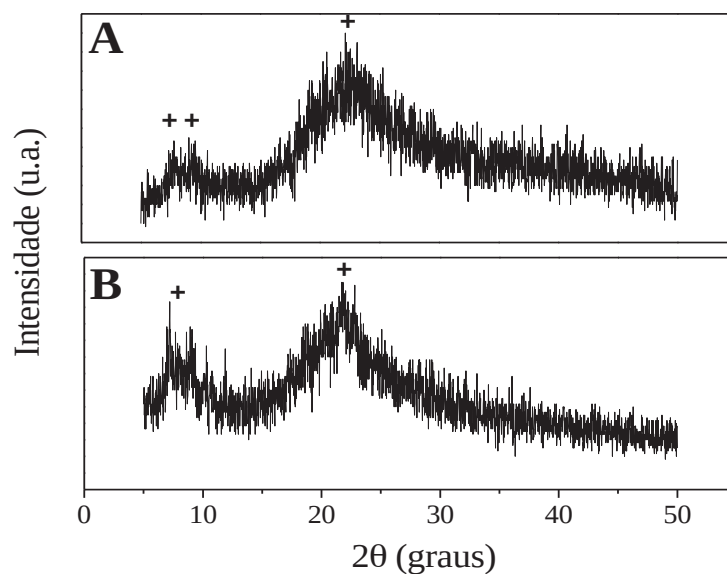


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.4 Estudos de difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos materiais SP e CuHSP, estão ilustrados pela Figura 63 (A) e (B), respectivamente. Em seu difratograma foi possível observar três bandas amorfas em torno de $22,47^\circ$; $9,08^\circ$ e $7,41^\circ$. Através do difratograma do CuHSP (B), foi possível confirmar que os picos de difração obtidos ($2\theta = 21,83$ e $8,30$) podem ser indexados ao composto $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, tornando patente a formação do complexo à base de hexacianoferrato de cobre. Desta forma, concluiu-se que após a organofuncionalização do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano com dendrímero PAMAM G.0, o material obtido (SP) não apresentou a mesma cristalinidade que seu precursor SS (Figura 28). A perda da cristalinidade destes compostos, podem ser atribuídas possivelmente à formação de uma rede polimérica.

Figura 63- Difratogramas de raios-X do (A) SP e (B) CuHSP.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

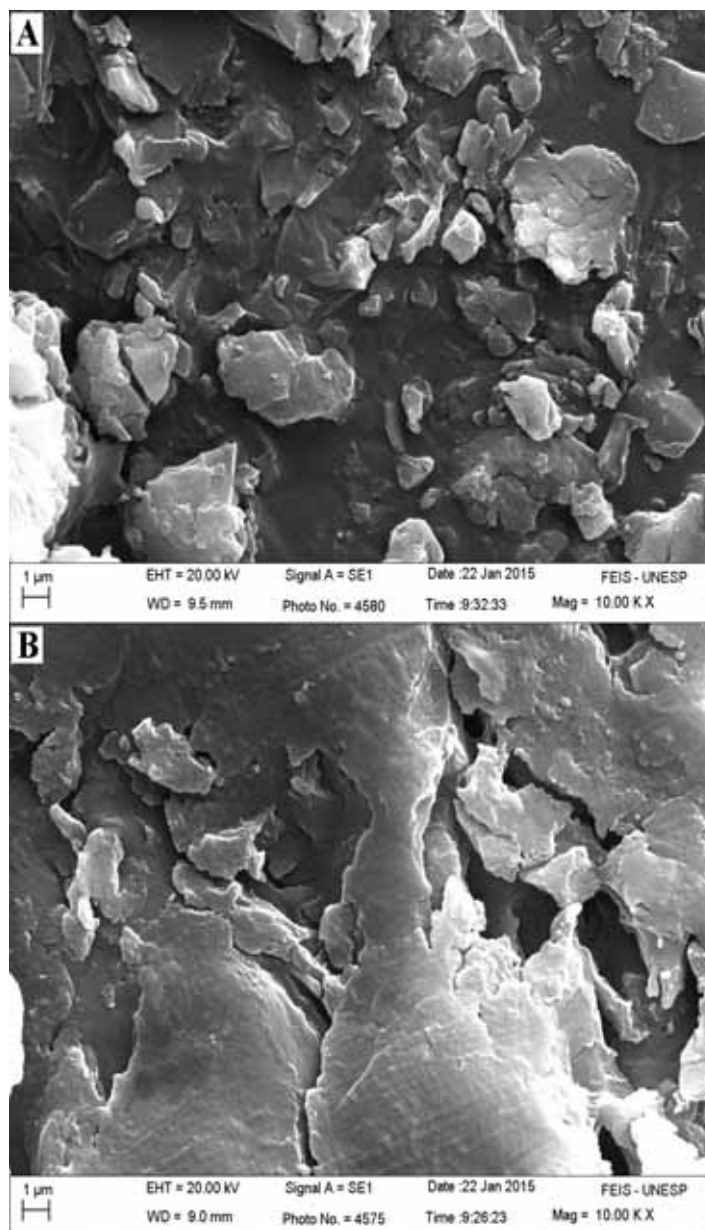
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura dos materiais SP e CuHSP estão ilustradas na Figura 64 (A) e (B), respectivamente. As microscopias foram obtidas com um aumento de 10.000X e através delas foi possível observar a após a organofuncionalização do octa-(3-

cloropropil)octasilsesquioxano com o dendrímero PAMAM G.0 (A) o material obtido (SP) não possui a mesma morfologia que seu precursor (Figura 29), após a organofuncionalização foi possível notar um aglomerados de partículas micrométricas.

Através da Figura 64 (B), verifica-se uma ligeira mudança em relação à (A), apresentando uma dispersão, sugerindo que a complexação do SP com hexacianoferrato (III) de cobre altera drasticamente a topografia do composto formado (CuHSP).

Figura 64- Micrografias com aumento de 10.000X do: **(A)** SP e **(B)** CuHSP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

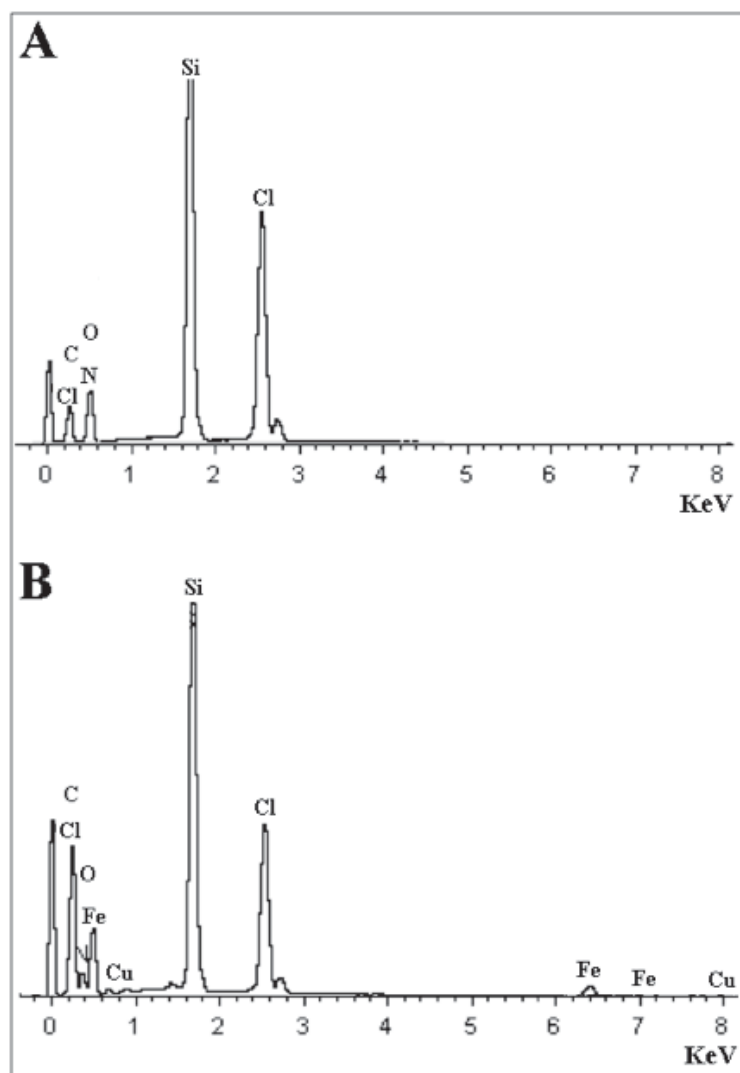
4.4.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A Figura 65 (A) e (B) ilustra o espectro de energia dispersiva de raios-X do SP e CuHSP, respectivamente.

Através do espectro do SP (Figura 65 (A)) observou-se a presença dos precursores (SS e PAMAM G.0) apresentando os elementos Si, N, C, O e baixa concentração de Cl, sugerindo que nem todos os grupos periféricos do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano foram funcionalizados.

Observou-se no espectro (B) todos os elementos presentes nos espectros do SS e SP, além de Cu e Fe, comprovando desta forma, a formação do material CuHSP.

Figura 65- Espectro EDX: **(A)** SP e **(B)** CuHSP.

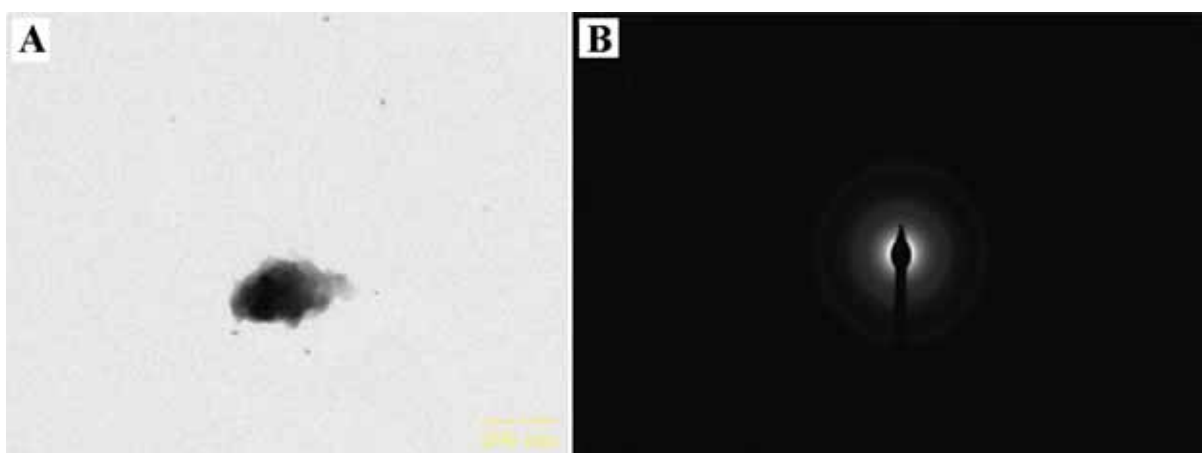


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 66 ilustra o resultado de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o SP (A) e (B). Conforme a imagem da MET para o SP não foram observados estruturas poliédricas cúbicas perfeitamente definidas, conforme anteriormente observado para SS - item 4.2.6. O material obtido (SP) apresentou dimensões nanométricas (~ 200 nm) e baixa cristalinidade com padrão de difração de raios-x com uma halo central amorfo muito difuso (B). Estes dados estão consistentes não somente com a MEV, como também com as análises de difração de raios-X obtidas para o precursor SS e o SP.

Figura 66- Fotomicrografias (TEM) e respectivo padrão de difração de raios-X do SP.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.8 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio e de ar do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com dendrímero PAMAM (SP), são ilustradas através da Figura 67 (A e B), respectivamente.

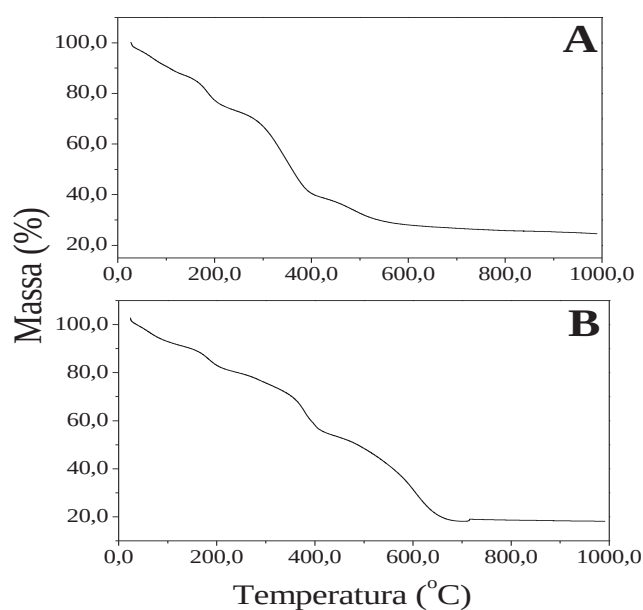
A Figura 67 (A) ilustra o termograma em atmosfera de nitrogênio do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com o dendrímero PAMAM G.0 (SP). No termograma apresentado pelo SP foi possível observar três estágios de perda de massa, o primeiro de 25 a 200 °C (18%), sendo que 3% é atribuída à perda de água adsorvido fisicamente, o segundo estágio ocorreu de 200 a 400 °C (42%) e o terceiro ocorreu de 400 a 550 °C (10%) sendo todos atribuídos a degradação da matéria orgânica presente no material, o resíduo foi de 30%, sendo atribuído à carbonáceos.

Uma comparação entre as análises térmicas do SS (Item 4.2.7.) e do SP em atmosfera de nitrogênio foi realizada, concluindo que o SS é mais estável termicamente do que o SA, ou seja, o processo de degradação do SS inicia-se à 350 °C, já o SA à 25 °C (inicia-se com perda de 3% de água), porém o SP possui um processo de degradação mais lento que o seu precursor (SS).

Em atmosfera de ar, o termograma do SP, ilustrado pela Figura 67 (B), observou-se três estágios de perda de massa, atribuídos a degradação e oxidação da matéria orgânica presente na amostra, sendo que o primeiro estágio ocorreu de 25 a 200 °C (16%), sendo que 5% foi atribuído a perda de água fisicamente adsorvido, o Segundo estágio ocorreu de 200 a 400 °C (21% de degradação) e observou-se que o terceiro estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 400 a 680 °C (43%). O resíduo foi de 20%, sendo atribuído à óxido de silício.

Foi possível comparar as análises termogravimétricas realizadas nos dois meios (N₂ e ar), concluindo-se que para ambos materiais (SS e SP) quando em atmosfera de ar apresenta um processo de degradação mais lento em relação a atmosfera de nitrogênio. Observou-se também que em temperaturas acima de 600 °C para todas as amostras, não ocorreram mais perda de massa tanto em atmosfera de nitrogênio como em atmosfera de ar.

Figura 67- Termograma do **(A)** SP em atmosfera de N₂ e **(B)** SP em atmosfera de ar.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.9 Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com CuHSP

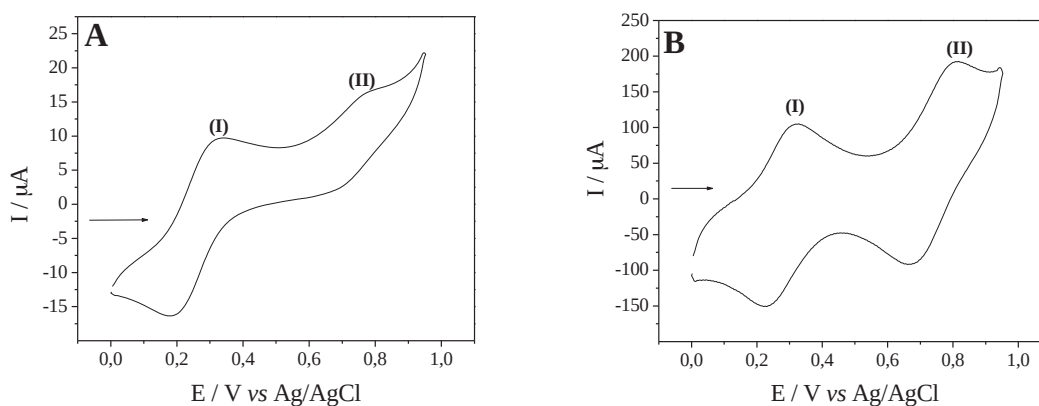
4.4.9.1 Voltametria cíclica (VC)

Inicialmente, realizou-se um minucioso estudo eletroquímico do CuHSP, com o intuito de investigar seu comportamento voltamétrico.

O voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSP (Figura 68) exibiu dois pares redox com potenciais médio ($E^{\theta'}$) de 0,25 e 0,73 V atribuídos aos par redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, respectivamente (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl 1,0 mol L^{-1}) (A). Para velocidade de varredura de 600 mV s^{-1} (Figura 68 (B)), o voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSP, exibiu dois pares redox mais bem definidos com $E^{\theta'} = 0,27$ e 0,74 V atribuídos aos par redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, respectivamente (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, KCl 1,0 mol L^{-1}).

Uma importante observação é que em altas velocidades de varreduras ($\nu > 50 \text{ mV s}^{-1}$) a performance voltamétrica do segundo par redox (II) é perfeitamente nítida e diferente daquela observada em (20 mV s^{-1}). Sugerindo que o processo de transferência de carga no complexo seja mais rápido a partir de 50 mV s^{-1} . A critério de comparação dos comportamentos voltamétricos do CuHSP o mesmo foi estudado nas duas velocidades de varredura, ou seja, 20 e 600 mV s^{-1} .

Figura 68- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHSP em duas velocidades de varreduras: (A) $\nu=20 \text{ mV s}^{-1}$ e (B) $\nu= 600 \text{ mV s}^{-1}$ (20% m/m, KCl 1,0 mol L^{-1}).



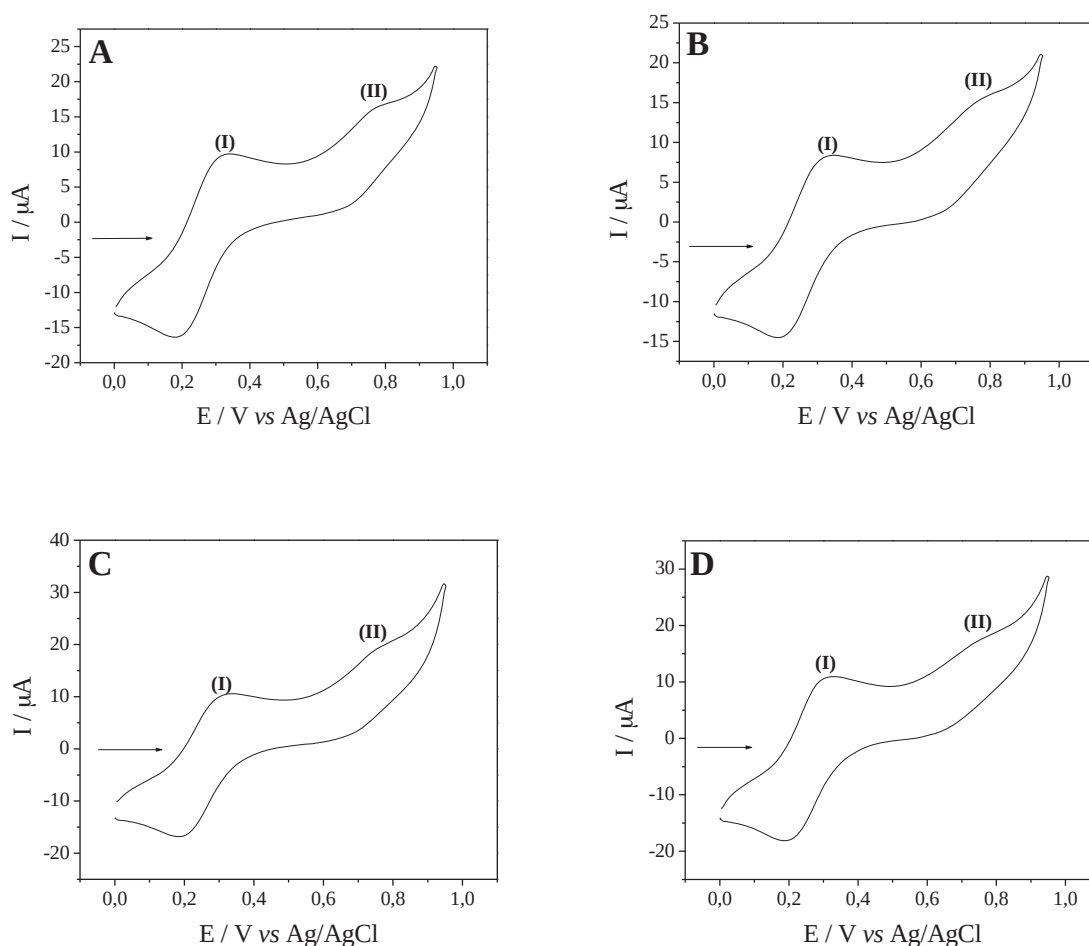
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.9.2 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Os hexacianoferratos de metais de transição apresentam uma estrutura com rede tridimensional cúbica, formando um retículo cristalino^(170, 183, 184) onde pode ocorrer a entrada e saída de íons no retículo, quando em contato com soluções de sais de metais alcalinos, tais como Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Diferentes eletrólitos de suporte (KCl , NaCl , KNO_3 e NaNO_3) foram testados, com o objetivo de se estudar a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos no comportamento voltamétrico do CuHSP.

Observou-se que nas duas velocidades de varredura empregadas ($\nu = 20$ e 600 mV s^{-1}) a natureza dos cátions e ânions não afetou os potenciais médios ($E^{\theta'}$) dos dois pares redox. Com exceção do NaNO_3 a relação I_{pa}/I_{pc} e ΔE_p do par redox I e II variaram relativamente quando comparados aos outros eletrólitos de suporte. Conforme listam as Tabelas 4 e 5, os parâmetros eletroquímicos apresentados sugerem que os processos $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ no complexo binuclear, seja *quasi-reversível*. As Figuras 69 e 70 ilustram os voltamogramas da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte testados e nas velocidades de varredura $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, respectivamente.

Figura 69- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, **(B)** NaCl, **(C)** KNO₃ e **(D)** NaNO₃ (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



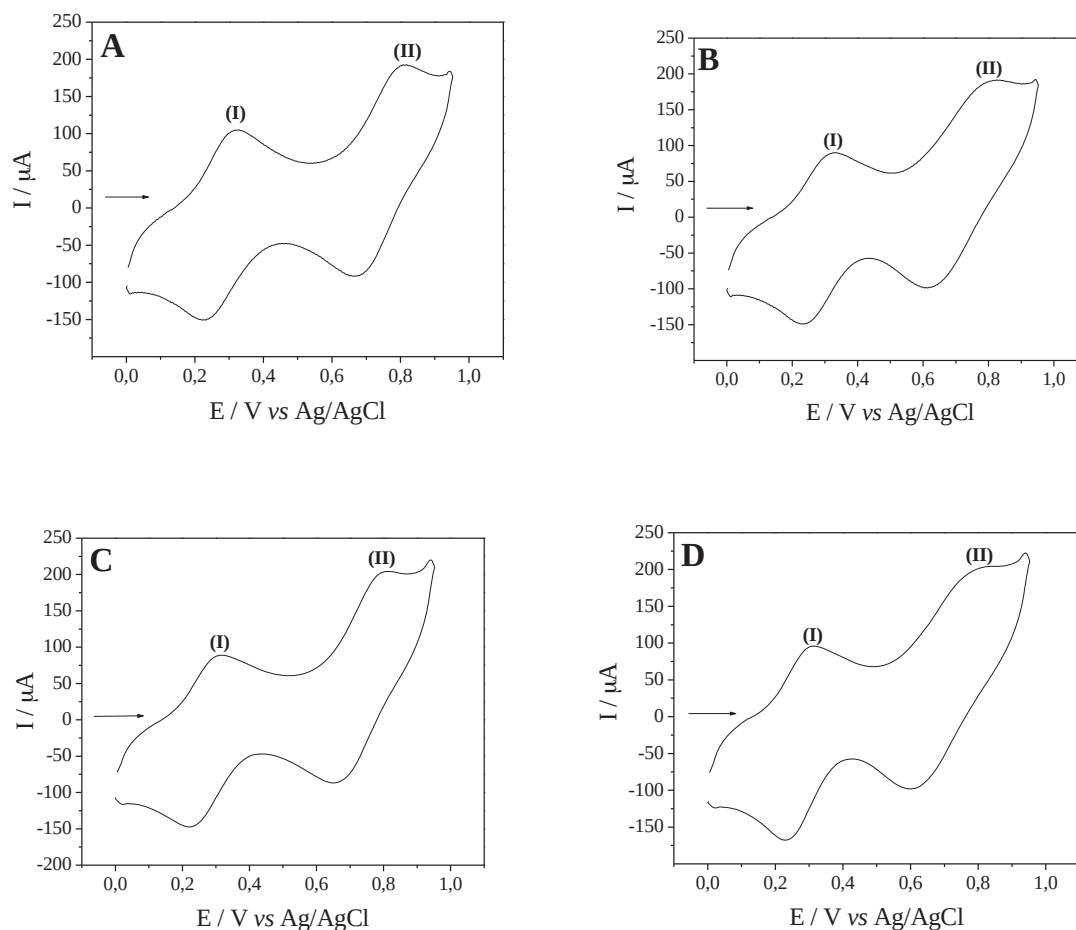
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	$ I_{pa}/I_{pc} _{(I)}$	$\Delta E_{p(I)} \text{ (V)}$	$E^{0'}_{(I)} \text{ (V)}$	$ I_{pa}/I_{pc} _{(II)}$	$\Delta E_{p(II)} \text{ (V)}$	$E^{0'}_{(II)} \text{ (V)}$	Diâmetro do Cátion Hidratado (nm)*
KCl	1,00	0,11	0,25	0,32	0,71	0,73	0,24
NaCl	1,19	0,12	0,26	0,28	0,06	0,71	0,36
KNO ₃	1,02	0,09	0,25	0,68	0,05	0,72	0,24
NaNO ₃	1,15	0,09	0,26	0,30	0,05	0,71	0,36

Fonte: *(185).

Figura 70- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte: **(A)** KCl, **(B)** NaCl, **(C)** KNO₃ e **(D)** NaNO₃ (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 5. Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes eletrólitos de suporte (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	$ I_{pa}/I_{pc} _{(I)}$	$\Delta E_{p(I)} \text{ (V)}$	$E^{0'}_{(I)} \text{ (V)}$	$ I_{pa}/I_{pc} _{(II)}$	$\Delta E_{p(II)} \text{ (V)}$	$E^{0'}_{(II)} \text{ (V)}$	Diâmetro do Cátion Hidratado (nm)*
KCl	1,10	0,09	0,27	1,21	0,13	0,74	0,24
NaCl	0,97	0,08	0,28	1,10	0,17	0,71	0,36
KNO ₃	0,89	0,08	0,26	1,38	0,17	0,69	0,24
NaNO ₃	0,40	0,06	0,27	1,08	0,17	0,69	0,36

Fonte: *(185).

Em concordância com o descrito na literatura^(170, 183, 184), e conforme anteriormente discutido o processo redox para este sistema também é dependente do tamanho do raio hidratado dos cátions de metais alcalinos. Para os estudos posteriores, o KCl foi escolhido como eletrólito de suporte por apresentar desempenho voltamétrico e parâmetros eletroquímicos bem próximos da reversibilidade.

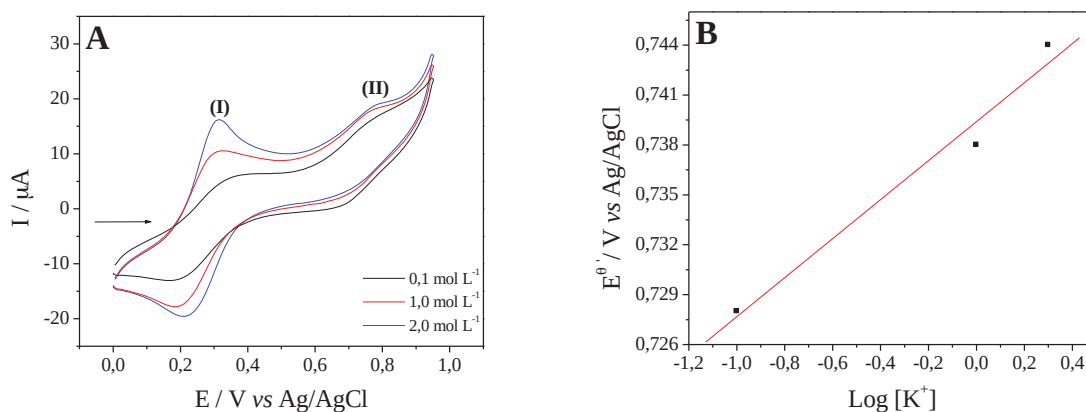
4.4.9.3 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

As Figuras 71 (A) e 72 (A) ilustram os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações (0,1 a 2,0 mol L⁻¹) de KCl nas velocidades de varredura $v = 20 \text{ m V s}^{-1}$ e $v = 600 \text{ m V s}^{-1}$, respectivamente.

Observou-se para as duas velocidades, que o desempenho se torna diferente e ocorre um aumento na intensidade de corrente anódica 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 K⁺, do par redox II, apresentou uma relação linear, conforme ilustrado nas Figuras 71 (B) e 72 (B), ficando patente que o processo redox é altamente dependente da concentração de K⁺.

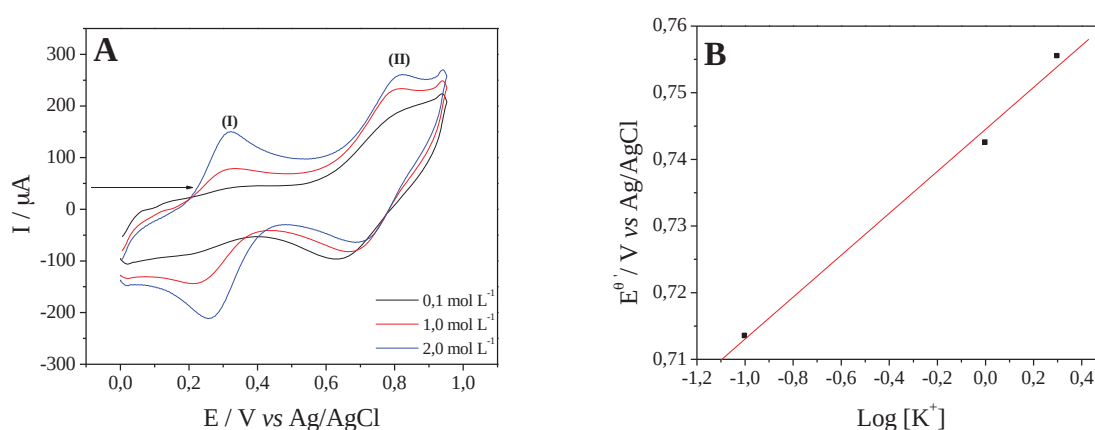
Através deste estudo observou-se que para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, a inclinação da reta é de 31,5 mV por década de concentração de íons potássio para as duas velocidades de varredura, indicando que o comportamento exibido pelo eletrodo se aproxima a um processo quase nernstiano com transferência de dois elétrons⁽⁹⁷⁾. O primeiro processo redox, em ambas velocidades foram muito mal definidos quando no uso de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de eletrólito de suporte.

Figura 71- (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (B) Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSP em função do log da concentração de KCl do processo redox II (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 72- (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações de KCl (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$). (B) Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com CuHSP em função do log da concentração de KCl do processo redox II (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

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 desempenho voltamétrico e por

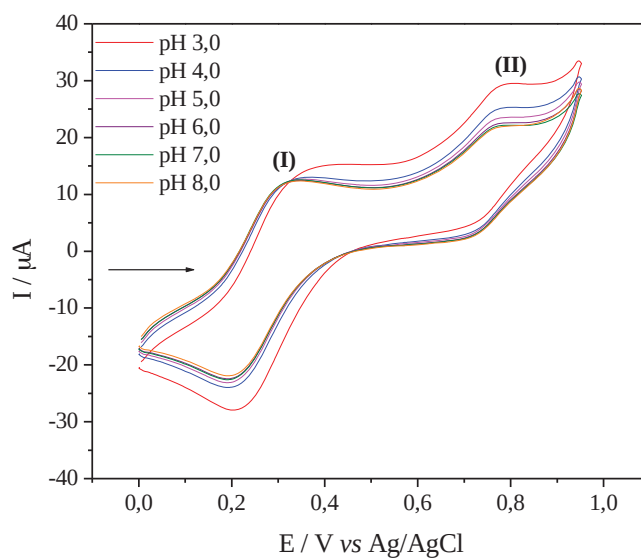
apresentar parâmetros eletroquímicos melhores para os dois pares redox.

4.4.9.4 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

As Figuras 73 e 74 ilustram o estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 3,0 a 8,0) realizado para o sistema CuHSP nas duas velocidades de varredura $\nu = 20 \text{ m V s}^{-1}$ e 600 m V s^{-1} , respectivamente.

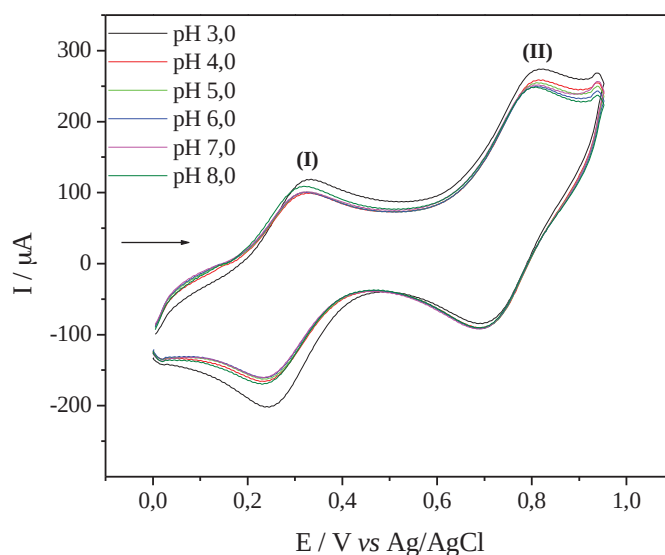
Verificou-se que com o aumento do pH não só a intensidade de corrente anódica como também o $E^{\theta'}$ praticamente não alteraram nos dois processos redox e nas duas velocidades de varredura.

Figura 73. Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações hidrogênicas - pH 3,0 a 8,0 (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 74- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes concentrações hidrogênionicas - pH 3,0 a 8,0 (20% m/m, $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



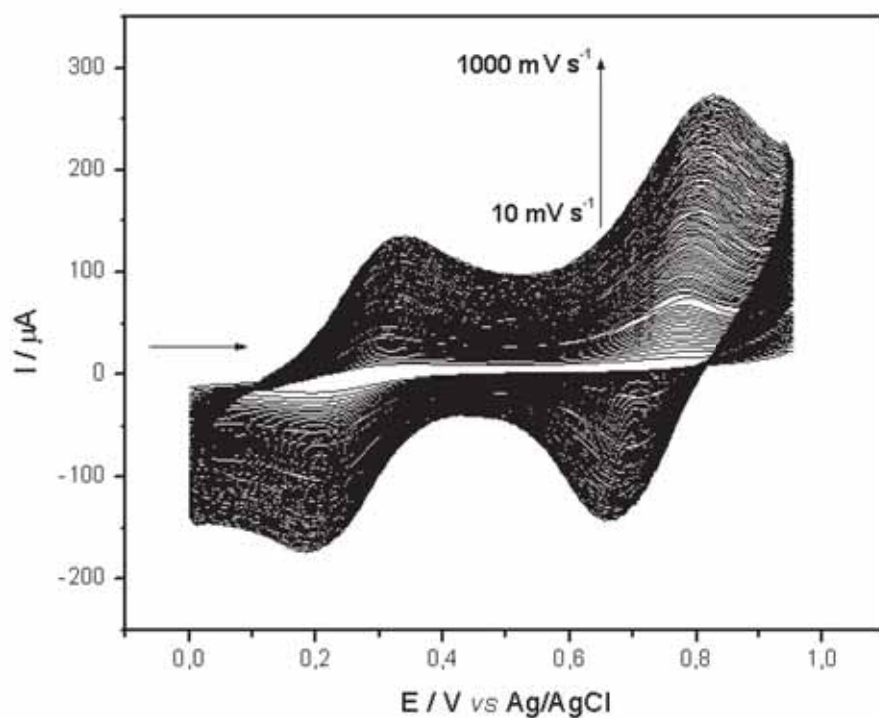
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Desta forma, o valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 7,0 visto que existe a possibilidade de se realizar estudos posteriores para a detecção de fármacos em meio biológico.

4.4.9.5 Influência das velocidades de varredura

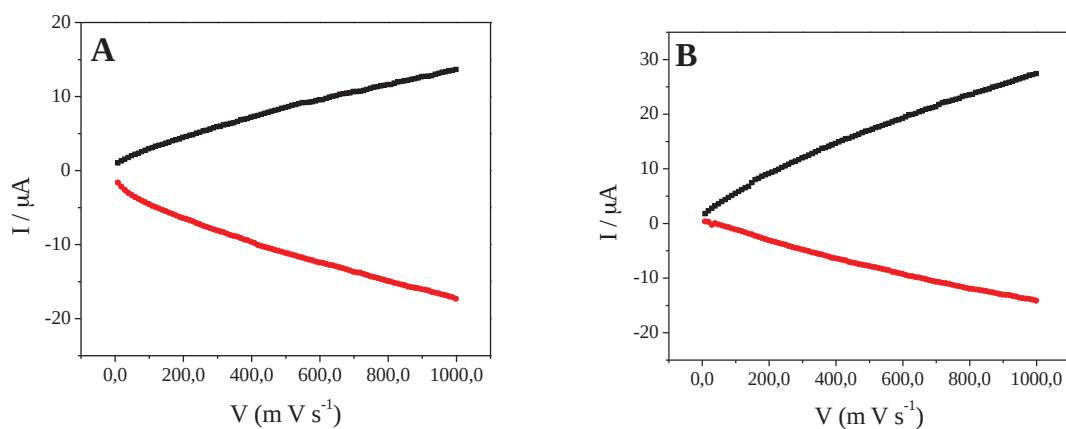
A Figura 75 ilustra os voltamogramas cíclicos do CuHSP em diferentes velocidades de varredura (10 a 1000 mV s^{-1}). Observou-se que com o aumento da velocidade de varredura do sistema, ocorre consequentemente, um aumento na intensidade de corrente anódica e catódica, e o ΔE_p tornam-se maiores em ambos processos. O potencial médio ($E^{0'}$) dos dois pares redox manteve-se constante em 0,27 e 0,75 V. Os gráficos apresentado nas Figuras 76 (A) e (B) ilustram a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico e catódico e a velocidade de varredura, caracterizando um processo adsorptivo⁽⁹⁷⁾ para os processos I e II, respectivamente.

Figura 75- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CuHSP em diferentes velocidades de varredura – 10 a 1000 mV s^{-1} (20% m/m, KCl, 1,0 mol L^{-1} , pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

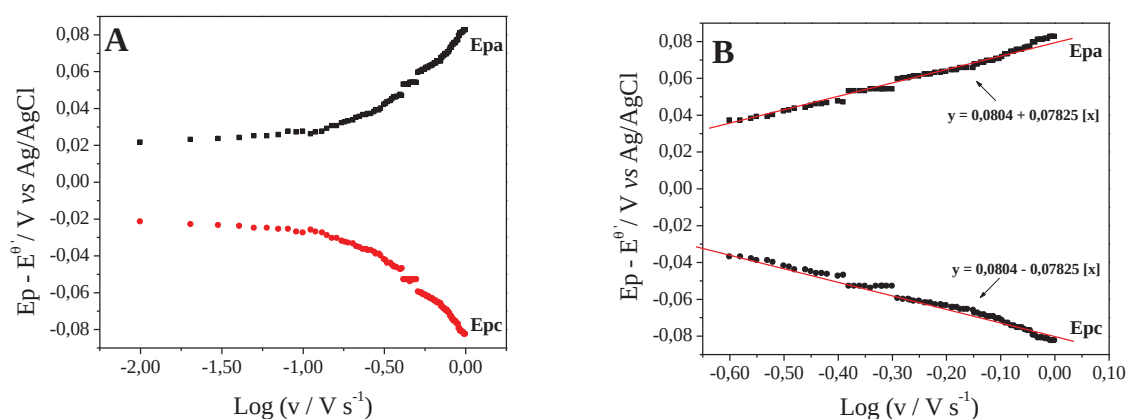
Figura 76- (A) Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da velocidade de varredura do processo redox I. **(B)** Dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico em função da velocidade de varredura do processo redox II.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 77 estão plotados gráficos de $E - E^{\theta'}$ vs $\log v$, observa-se que a partir de 60 mV s^{-1} há uma região linear (B) entre $E - E^{\theta'}$ vs $\log v$ onde a inclinação $2,3RT/(1-\alpha)nF$ para o pico anódico é $2,3RT/\alpha nF$ nos fornece o coeficiente de transferência (α) e mediante a equação de Laviron (Equação 6) é possível estimar a velocidade de transferência de elétrons (k_s).

Figura 77- (A) Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\log v$. **(B)** Equação da Reta do Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\log v$.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Admitindo-se que seja um elétron envolvido no processo redox ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) e empregando as equações supracitadas, pode-se determinar o α e k_s como sendo igual 0,245 para o pico anódico e $3,09 \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente. Comparando o k_s com o encontrado na literatura^(189, 190), o valor obtido é maior.

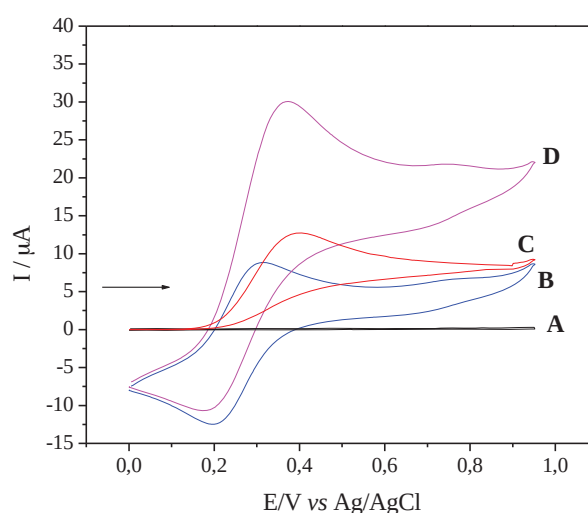
4.4.9.6 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico

Através de diferentes técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria) foi possível testar a eletrooxidação catalítica de algumas substâncias de interesse biológico e médico, utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP.

4.4.9.6.1 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando voltametria cíclica

A Figura 78, ilustra a eletrooxidação do H₂AA no eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, utilizando a velocidade de $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, onde foi possível observar que o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência do H₂AA (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre 0 a 0,9 V, porém, na presença do H₂AA (C) o eletrodo apresentou um pico de oxidação em 0,40 V. A intensidade de corrente anódica do potencial do pico em 0,32 V (Processo redox I) observado para o voltamograma do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, na ausência de H₂AA (B), aumenta substancialmente quando na presença de H₂AA (D). Este efeito eletrocatalítico refletiu fortemente nos dois processos redox observado para o CuHSP.

Figura 78- Voltamogramas cíclicos de: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, **(B)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico, **(C)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A intensidade da corrente anódica aumenta devido à oxidação eletrocatalítica do Ácido ascórbico. O Cu^{II} produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o ácido

ascórbico, enquanto que o Cu^{II} é reduzido a Cu^{I} , que será novamente oxidado eletroquimicamente a Cu^{II} ⁽¹⁹¹⁾. As etapas eletroquímica (EE) e química (EQ) do sistema, estão representadas pelas equações 9 e 10, respectivamente.

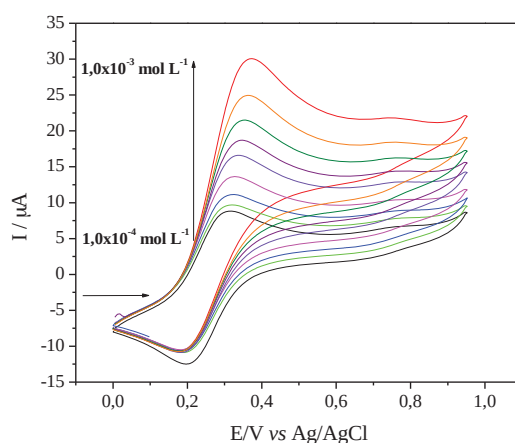


Onde: H_2AA = Ácido ascórbico

AA = Produto da oxidação do Ácido ascórbico (ácido dehidroascórbico)

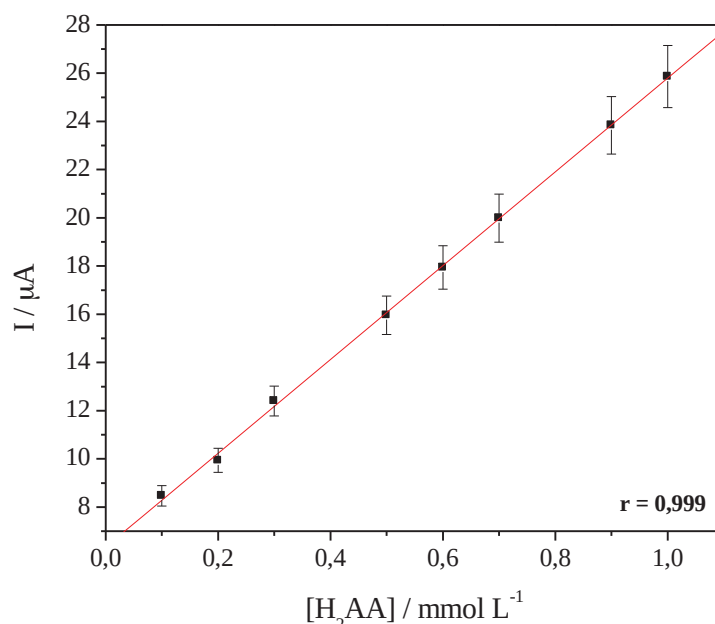
A Figura 79 ilustra o comportamento voltamétrico do CuHSP após adições de diferentes concentrações de H_2AA . A curva analítica, mostrando a corrente anódica em função da concentração de H_2AA para o CuHSP está ilustrada na Figura 80, em que o eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(A) = 6,344 \times 10^{-6} + 0,020 [\text{Ácido ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação $r^2 = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,74 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,020 \text{ A/ mol L}^{-1}$.

Figura 79- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $5,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (20% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

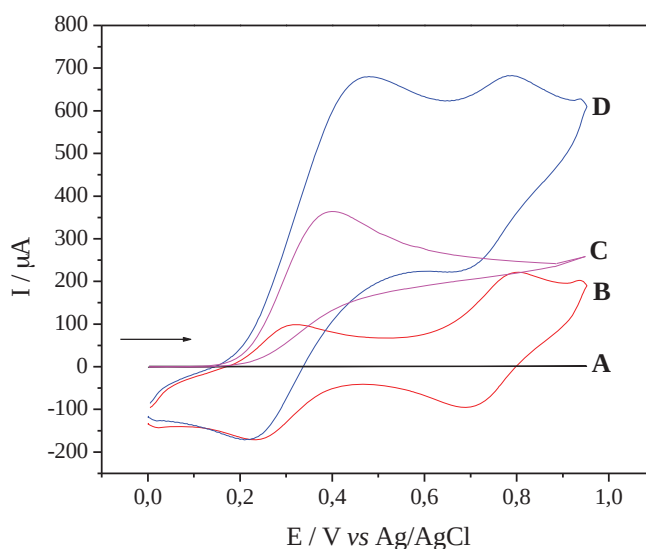
Figura 80- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP (20% m/m, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Adicionalmente, realizou-se estudo de eletrooxidação do H₂AA utilizando eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP empregando uma velocidade de varredura de $\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$, cujo voltamogramas estão ilustrados através da Figura 81. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado e na ausência do H₂AA (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre 0 a 0,9 V, porém, na presença do H₂AA (C) o eletrodo apresentou um pico de oxidação em 0,40 V. A intensidade de corrente anódica do potencial do pico em 0,32 V (Processo redox I) observado para o voltamograma do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, na ausência de H₂AA (B), aumenta substancialmente quando na presença de H₂AA (D). Comparativamente os resultados obtidos para $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, quando se emprega velocidade de 600 mV s^{-1} a eletrooxidação do H₂AA é muito mais pronunciado nos dois processos redox observados.

Figura 81- Voltamogramas cíclicos de: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, **(B)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico, **(C)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico (20% m/m, $v = 600 \text{ mV s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).

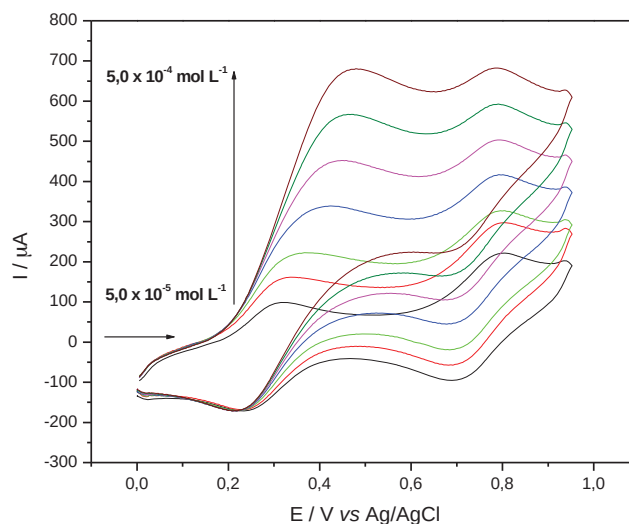


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A intensidade da corrente anódica aumenta devido à eletrooxidação catalítica do Ácido ascórbico.

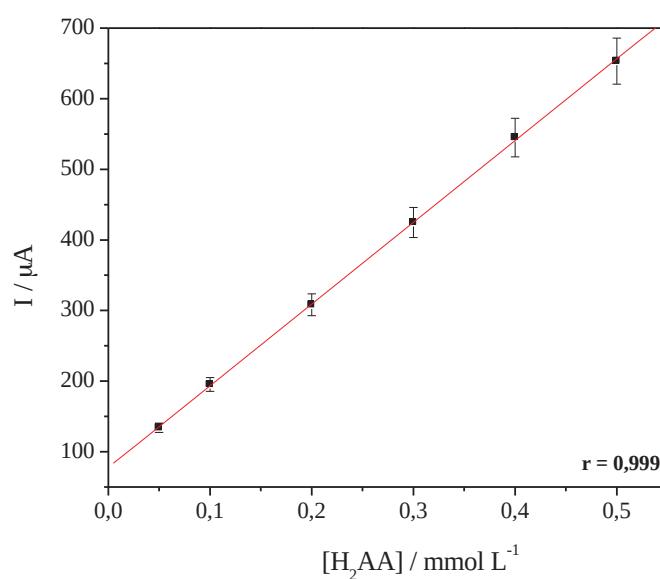
A Figura 82 ilustra o comportamento voltamétrico do CuHSP após adições de alíquotas de Ácido ascórbico. A curva analítica, mostrando a intensidade de corrente anódica em função da concentração de Ácido ascórbico para o eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSP está ilustrada na Figura 83. O eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(A) = 7,778 \times 10^{-5} + 1,157 [\text{Ácido ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação $r^2=0,999$. O limite de detecção foi de $7,86 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2 \%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $1,157 \text{ A/ mol L}^{-1}$.

Figura 82- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $5,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (20% m/m, $\nu = 600$ mV s⁻¹, KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 83- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de Ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP (20% m/m, $\nu = 600$ mV s⁻¹, KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0).

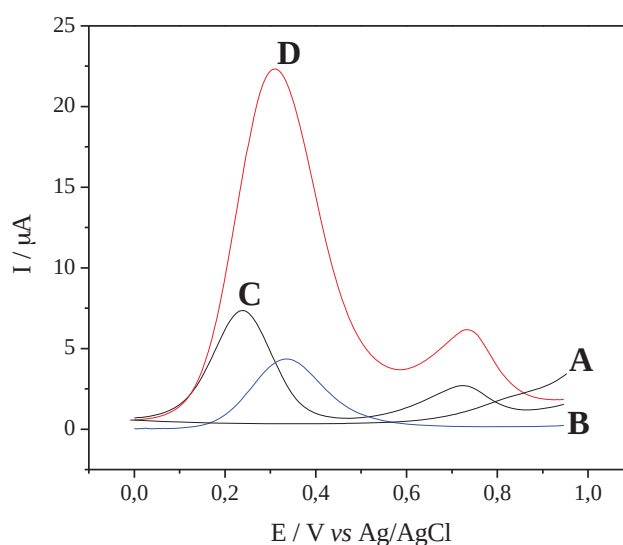


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.9.6.2 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial

A eletrooxidação do ácido ascórbico no eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, está ilustrada através da Figura 84, onde observa-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de ácido ascórbico (A) não apresentou qualquer pico de oxidação na escala de potencial entre 0 e 0,9 V, porém, na presença de Ácido ascórbico (B), foi possível observar o pico de oxidação do ácido ascórbico em um potencial de $\sim 0,35$ V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP, na ausência de ácido ascórbico (C), apresentou dois picos de oxidação com potenciais em aproximadamente 0,20 e 0,75 V, no entanto, em presença de ácido ascórbico (D), observou-se um aumento na intensidade de corrente dos dois picos de oxidação, sugerindo que a eletrooxidação estão ocorrendo também no processo II, conforme observado também na VC, porém com a VPD há um decréscimo de ~ 150 mV no potencial de oxidação do Ácido Ascórbico, enquanto que por voltametria cíclica este decréscimo é de ~ 100 mV. Desta forma o efeito catalítico é mais pronunciado quando se emprega a VPD.

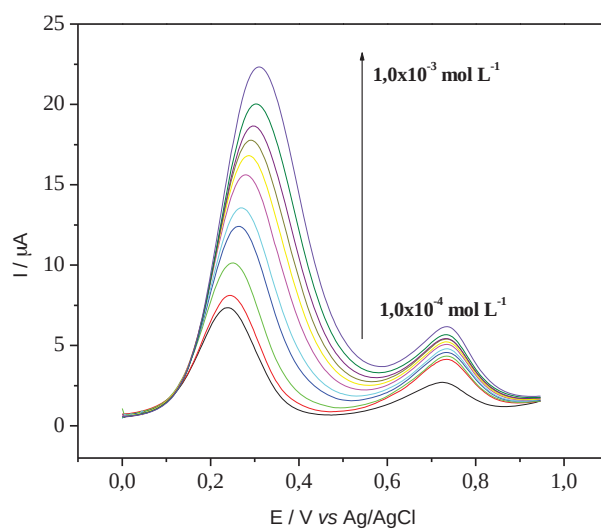
Figura 84- Voltamogramas de Pulso Diferencial de: **(A)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de Ácido ascórbico, **(B)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Ácido ascórbico, **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na ausência de Ácido ascórbico e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico (20% m/m, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, w 50 mV, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

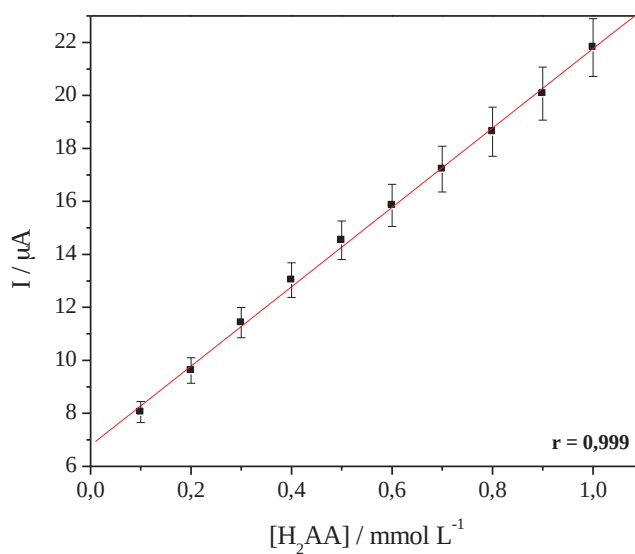
A Figura 85 ilustra o comportamento voltamétrico do sistema CuHSP após adições de diferentes alíquotas de ácido ascórbico. Através da VPD foi possível construir uma curva analítica (Figura 86), através do gráfico de intensidade corrente anódica em função da concentração de Ácido ascórbico. A curva analítica deste sistema (CuHSP) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, tendo uma equação correspondente de $Y(\mu\text{A}) = 6,792 + 14965,45 [\text{Ácido ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação de $r=0,999$. O limite de detecção para este sistema foi de $3,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 4\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,015 \text{ A/mol L}^{-1}$.

Figura 85- Voltamogramas de Pulso Diferencial obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP na presença de diferentes concentrações de Ácido ascórbico - $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (20% m/m, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, w 50 mV, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 86- Curva analítica determinada para o CuHSP para determinação de Ácido ascórbico nas concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (20% m/m, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, w 50 mV, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0).

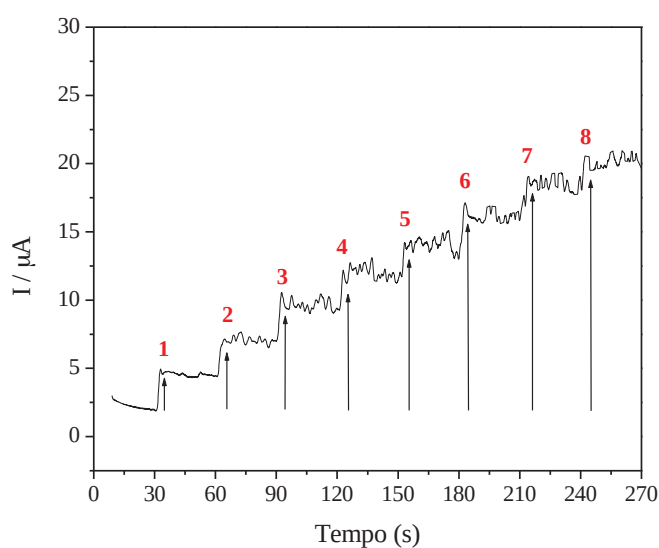


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.9.6.3 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizando cronoamperometria

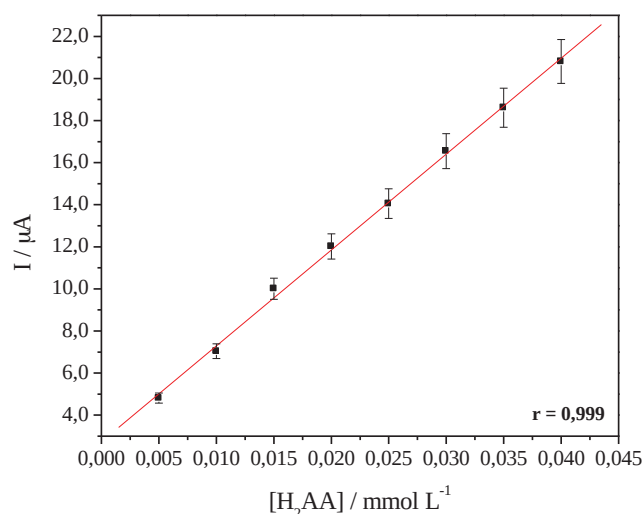
Nos testes empregando a cronoamperometria, após aplicar diferentes potenciais para definir o melhor potencial constante, que foi de 0,34 V, 8 alíquotas de 12 μL de ácido ascórbico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionadas a célula eletroquímica sob forte agitação. Esta técnica foi escolhida no intuito de avaliar o efeito da difusão do ácido ascórbico até a superfície do eletrodo onde ocorrem as reações eletródicas. A Figura 87 ilustra o cronoamperograma da pasta de grafite modificado com CuHSP após as adições das alíquotas supramencionadas.

Figura 87- Cronoamperonograma do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP após a adição de 8 alíquotas de 12 μL de Ácido ascórbico ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) (potencial constante de 0,71 V e intervalo de tempo de 30s (KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0)).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A curva de calibração do cronoamperograma do sistema CuHSP, está ilustrado através da Figura 88, mostrando a corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico. O Cronoamperograma apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, possuindo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 2,73 + 455921,42 [\text{ácido ascórbico}]$ e um coeficiente de correlação de $r=0,999$. O limite de detecção foi de $1,66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,455 \text{ A/ mol L}^{-1}$.

Figura 88- Curva de calibração determinada para o eletrodo de pasta contendo CuHSP.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.9.7 Parâmetros das curvas de calibração para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de ácido ascórbico

Através da Tabela 6, foi possível resumir os principais parâmetros eletroanalíticos das curvas de calibração do eletrodo quimicamente modificado com CuHSP para determinação de Ácido ascórbico utilizando diferentes técnicas eletroquímicas, tais como: Voltametria Cíclica (VC); Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Cronoamperometria (CA).

Tabela 6- Parâmetros das curvas de calibração do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP para as diferentes técnicas eletroquímicas empregadas para determinação de Ácido ascórbico.

Técnica Eletroquímica*	Escala de Concentração mol L ⁻¹	Limite de Detecção (LD) mol L ⁻¹	Limite de Quantificação (LQ) mol L ⁻¹	Sensibilidade Amperométrica (S) A/mol L ⁻¹
VC ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$)	$1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-5}$	$9,12 \times 10^{-5}$	0,019
VC ($\nu = 600 \text{ mV s}^{-1}$)	$5,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$	$7,86 \times 10^{-6}$	$2,62 \times 10^{-5}$	1,157
CA	$5,0 \times 10^{-6}$ a $4,0 \times 10^{-5}$	$1,66 \times 10^{-6}$	$5,54 \times 10^{-6}$	0,456
VPD	$1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-4}$	0,015

* VC: Voltametria Cíclica; CA: Cronoamperometria e VPD: Voltametria de Pulso Diferencial.

Os parâmetros eletroanalíticos das curvas de calibração do eletrodo quimicamente modificado com CuHSP foram extremamente satisfatórios comparando-os a outros sensores para ácido ascórbico encontrados na literatura, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros analíticos para determinação de ácido ascórbico para vários eletrodos.

Técnica Eletroquímica	Tipo de Eletrodo	Escala de Concentração (mol L ⁻¹)	Limite de Detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Platina	$3,1 \times 10^{-4} - 2,0 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-5}$	(199)
VC	Pasta de Grafite	$7,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-5}$	(199)
CA	Carbono Vítreo	$2,0 \times 10^{-5} - 2,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-5}$	(200)
VPD	Carbono Vítreo	$5,0 \times 10^{-6} - 1,6 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-6}$	(201)
VPD	Pasta de Grafite	$5,0 \times 10^{-6} - 1,2 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-6}$	(202)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.9.8 Estudo de interferentes

Um estudo de interferentes foi realizado para avaliar o efeito de alguns compostos na resposta voltamétrica do CuHSP. A seguir cada estudo realizado.

- **L-Dopamina e Ácido Úrico:**

Experimentos utilizando voltametria cíclica, foram feitos fixando a concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Ácido ascórbico (KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0) e adicionando uma solução mista de L-Dopamina e Ácido Úrico. Observou-se em três concentrações diferentes ($5,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) sendo que a intensidade de corrente aumenta e o pico anódico característico de CuHSP se desloca para potenciais maiores, quando comparado com o pico anódico da pasta de grafite modificada com CuHSP apenas em presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Ácido ascórbico.

- **Ácido Úrico:**

Foram feitos estudos fixando $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de Ácido ascórbico (KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0) na presença de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de uma solução de ácido úrico. Sendo que para este sistema, não observou-se nenhum tipo de interferência, ou seja, não houve qualquer variação na intensidade de corrente do pico anódico, bem como nenhum deslocamento de potencial quando em relação ao pico anódico da pasta de grafite modificada com CuHSP em presença

de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico, tornando patente que a interferência presente no teste anterior (L-dopamina e ácido úrico) era causada pela L-dopamina.

- **Ácido Úrico, Sacarose e D-Glucose:**

Estudos de interferentes com uma solução mista de ácido úrico, sacarose e D-glucose foram realizados fixando a concentração em $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico (KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) as concentrações dos interferentes adicionadas foram de $5,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Em nenhuma das duas concentrações testadas, foi possível observar interferência para este sistema, ou seja, não observou-se nenhuma variação na intensidade de corrente do pico anódico e nenhum deslocamento de potencial, comparando com o sistema CuHSP apenas em presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Ácido ascórbico.

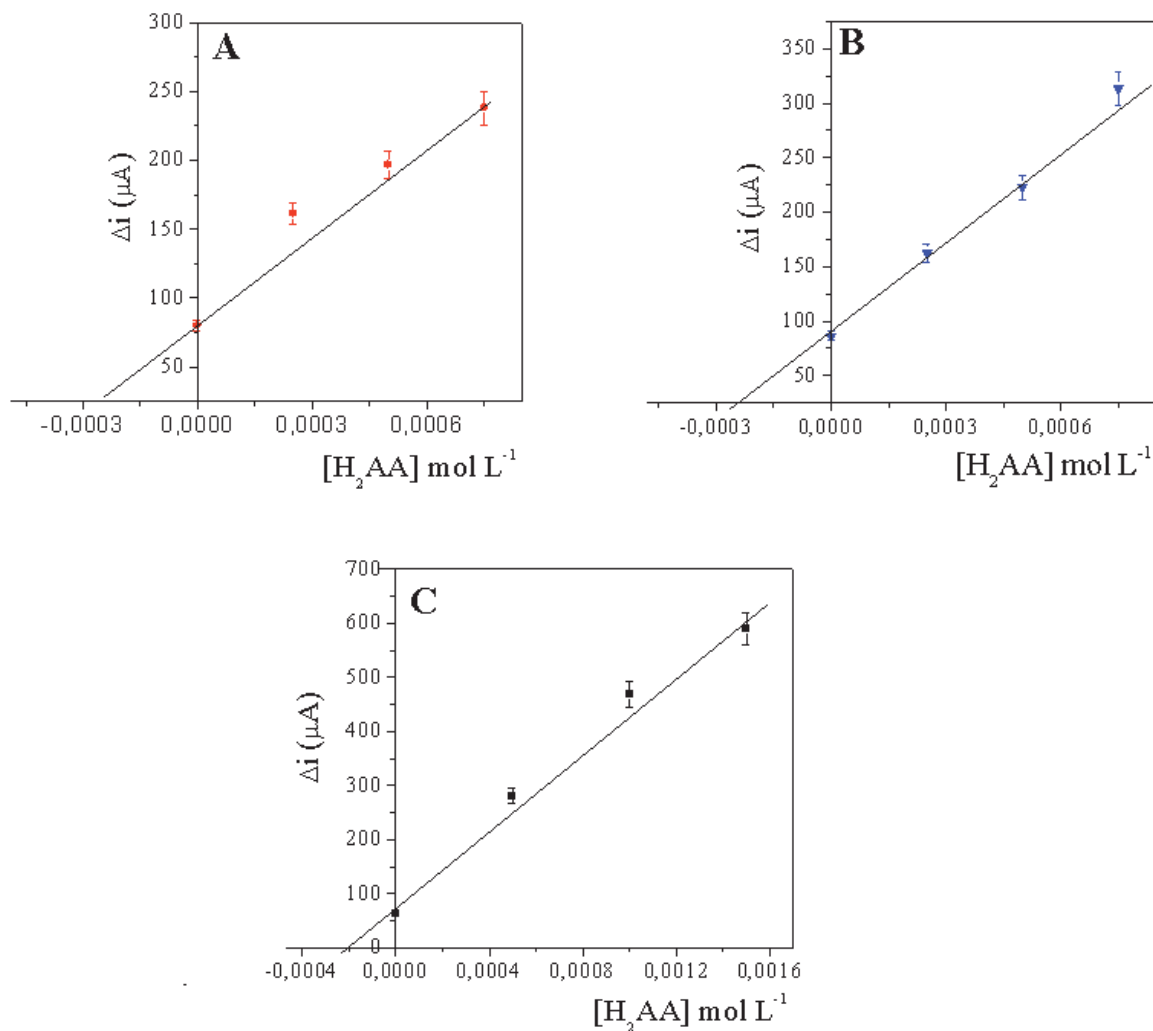
4.4.9.9 Aplicação em amostras reais

4.4.9.9.1 Método de adição padrão

Com o intuito de testar a potencialidade analítica do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP como um sensor eletroquímico para ácido ascórbico em amostras reais, a quantidade de Vitamina C (ácido ascórbico) em fármacos adquiridos em farmácias no município de Ilha Solteira, foi determinada pela utilização da técnica de VC.

A aplicação do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHSP foi testada na determinação de ácido ascórbico em três marcas de fármacos: Cebion, Redoxon e Medquímica. A Figura 89 (A), (B) e (C) apresenta a aplicação do método de adição de padrão na determinação de ácido ascórbico para os fármacos Cebion, Redoxon e Medquímica, respectivamente.

Figura 89- Aplicação do método de adição de padrão na determinação de ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0) **(A)** Cebion, **(B)** Redoxon e **(C)** Medquímica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para a determinação do ácido ascórbico nos fármacos, as amostras foram preparadas como indicado pelo método adição de padrão e os valores obtidos foram validados através da técnica de Cromatografia – HPLC. A Tabela 8 apresenta os resultados da determinação dos fármacos utilizando o método proposto (adição de padrão) e o método HPLC preconizado na literatura ⁽¹⁶⁴⁾.

Tabela 8- Determinação de ácido ascórbico em fármacos.*

Fármaco	Método Proposto (mg/mL)	Método HPLC (mg/mL)	Teor Declarado (mg/mL)
Cebion**	183,07 ± 0,03	179,1 ± 0,01	200
Redoxon***	192,81 ± 0,04	193,0 ± 0,03	200
Medquímica****	165,24 ± 0,03	171,2 ± 0,02	200

* Resultados descritos para determinação em triplicata (n=3).

** Solução oral, contendo: sorbitol, sacarose, metilparabeno, propilparabeno, aroma de caramelo, álcool etílico, hidróxido de sódio.

*** Solução oral, contendo: sacarina sódica di-hidratada, metilparabeno, propilparabeno, glicerol, hidróxido de sódio, caramelo concentrado, aroma de caramelo, essência de ameixa, essência de laranja doce, água purificada.

**** Solução oral, contendo: metilparabeno, propilparabeno, hidróxido de sódio, glicerol, sacarina sódica di-hidratada, edetato dissódico di-hidratado, metabissulfito de sódio, éster de macrogol 400, álcool etílico, essência de laranja, corante caramelo e água purificada.

Como aplicação direta do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP pode-se determinar ácido ascórbico em três formulações farmacêuticas diferentes. Quando comparada a outros métodos analíticos, a principal vantagem do eletrodo modificado com CuHSP, é que o mesmo é de fácil confecção e permite que sua superfície seja renovável. Esta característica é importante quando se quer executar efetivamente várias medidas em curto espaço de tempo; outra vantagem é a falta de necessidade de qualquer tratamento químico prévio.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização permitiram concluir que a síntese do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano foram realizadas com sucesso.

A organofuncionalização do SS com DIT, APhTT e DP também foram efetuadas com sucesso, conforme demonstraram os estudos de FTIR, RMN, DRX e EDX.

Não se obteve êxito na preparação dos compósitos híbridos a base de metais de transição e hexacianoferrato (III) de potássio com o SDIT. O fato se deve provavelmente a reação ocorrer via C=N-H e o H no S-H não pode ser deslocado com os metais testados (M= Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ e Pb²⁺).

Diferentemente do SDIT, foi possível realizar com sucesso a complexação com íons cúpricos e hexacianoferrato com os materiais SA e SP, conforme demonstrado por diferentes técnicas espectroscópicas.

O comportamento voltamétrico do CuHSA apresentou um par redox bem definido com $E^{0'} = 0,71$ V, atribuídos ao processo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (20% m/m; $v = 20$ mV s⁻¹; KCl; 1,0 mol L⁻¹). O eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSA permitiu a determinação eletrocatalítica de L-dopamina empregando três técnicas eletroquímicas: Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Cronoamperometria. A técnica de Voltametria Pulso Diferencial é a mais indicada para este sistema, pois através da VPD foi possível determinar L-dopamina em uma escala de concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e com um bom limite de detecção de $1,70 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, quando comparado com as outras técnicas eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Cronoamperometria).

O voltamograma do CuHSP exibiu dois pares redox bem definidos com, $E^{0'} = 0,27$ e $0,74$ V atribuídos aos par redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ respectivamente (20% m/m, $v = 600$ mV s⁻¹, KCl 1,0 mol L⁻¹). O eletrodo de pasta de grafite contendo CuHSP permitiu a determinação eletrocatalítica do Ácido ascórbico empregando as técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, pulso diferencial e cronoamperometria. Sendo que a técnica de cronoamperometria é a mais indicada neste sistema, pois foi possível determinar Ácido ascórbico em uma escala de concentração de $5,0 \times 10^{-6}$ a $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, apresentando um limite de detecção de $1,66 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e sensibilidade amperométrica de $0,456$ A/mol L⁻¹, quando comparado com outras técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial) esta técnica foi a que apresentou melhores parâmetros eletroanalíticos.

Desta forma, os compósitos CuHSA e CuHSP, inclui-se no rol dos materiais obtidos como um potencial candidato para a construção de sensores eletroquímico na determinação de L-Dopamina e Ácido Ascórbico, respectivamente.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Devido a potencialidade do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHSP, deve-se realizar testes de eletrooxidação catalítica para substâncias de interesse ambiental, tais como: sulfito, hidrazina, nitrito, entre outras. Deverá ser realizado, também, um estudo complementar de adição de padrão em frutas e sucos.

REFERÊNCIAS

- 1 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, n. 5, p. 707-728, 2010.
- 2 CORDES, D. B.; LICKISS, P. D.; RATABOUL, F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Deddington, v. 110, p. 2081-2173, 2010.
- 3 KUO, S. W.; CHANG, F. C. POSS related polymer nanocomposites and their applications: a review. **Progress in Polymer Science**, New York, v. 36, p. 1649-1696, 2011.
- 4 PESCARMONA, P. P.; MASCHMEYER, T. Oligomeric silsesquioxanes: synthesis, characterization and selected applications. **Australian Journal of Chemistry**, Clayton, v. 54, p. 583-596, 2001.
- 5 BUFF, H.; WOHLER, F. A. Ueber neue Verbindungen des Siliciums. **European Journal of Organic Chemistry**, Weinheim, v.104, n. 1, p. 94-109, 1857.
- 6 LADENBURG, A. Vorträge über die entwicklungsgeschichte der chemie in den letzten hundert Jahren. In: Ladenburg, Albert. **Zweite verbesserte und vermehrte auflage**. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, 1887. p. 379.
- 7 SCOTT, D. W. Thermal rearrgement of branched – chain methypolysiloxanes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 68, n. 3, p. 356-358, 1946.
- 8 VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V. L. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivates. **Topics in Current Chemistry**, Heidelberg, v. 102, p. 199-236, 1982.
- 9 PAN, G. Polyhedral Oligomeric silsesquooxane (POSS). In: MARK, J. E. **Physical properties of polymers: handbook**. 2 ed. New York: Springer, 2007.
- 10 PHILLIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMCZAK, S. J. Developments in nanoscience polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) – polymers. **Current Opinion in Solid State – Materials Science**, New York, v. 8, n. 1, p. 21-29, 2004.
- 11 United States. LICHTENHAN, J. D.; SCHWAB, J. J.; AN, Y.-Z.; REINERTH, W.; CARR, M. J.; FEHER, F. J.; TERROBA, R. Process for the formation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes. US2005/0239985, Oct. 27, 2005.
- 12 United State. LICHTENHAN, J. D.; SCHWAB, J. J.; AN, Y.-Z.; LIU, Q.; HADDAD, T. Process for the functionalization of polyhedral oligomeric silsesquioxanes. US2003/0055193A1, Mar. 20, 2003.

- 13 United States. LICHTENHAN, J. D.; SCHWAB, J. J.; AN, Y.-Z.; REINERTH, W. A. Surface modification with polyhedral oligomeric silsesquioxanes silanols. US2009/7638195B2, Dec. 29, 2009.
- 14 KANNAN, R. Y.; SALACINSKI, H. J.; BUTLER, P. E.; SEIFALIAN, A. M. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: the next generation material for biomedical applications. **Accounts of Chemical Research**, New York, v. 38, n. 11, p. 879-884, 2005.
- 15 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemistry Review**, Washington, v. 95, n. 5, p. 1409-1430, 1995.
- 16 ASUNCION, M. Z. **Novel synthesis, functionalization, and applications of octa-, deca, and dodecasilsesquioxanes**. 2009. 148 f. Tese (Doutorado) – The University of Michigan, Michigan, 2009.
- 17 CHENG, M.-M.; RUAN, G.-D.; FENG, Y.-Q. Hybrid organic-inorganic silica monolith with hydrophobic/strong cation-exchange functional groups as a sorbent for micro-solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, Wuhan, v. 1216, n. 45, p. 7739-7746, 2009.
- 18 HARRISON, P. G. Silicate cages: precursors to new materials. **Journal of Organometallic Chemistry**, Madrid, v. 542, n. 3, p. 141-183, 1997.
- 19 FEHER, F. J.; BUDZICHOWSKI, T. A. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry. **Polyhedron**, Grã Bretanha, v. 14, n. 22, p. 3239-3253, 1995.
- 20 BORISOV, Y. A.; PAPKOV, V. S.; SERGIENKO, N. V.; ZAVIN, B. G.; BUZIN, M. I. Si-C bond strength in cage-like methylsilsesquioxanes and methyl-bearing metalosilsesquioxanes estimated from DFT calculations. **Russian Chemical Bulletin, International Edition**, Moscow, v. 59, n. 5, p. 881-885, 2010.
- 21 FEHER, F. J.; TAJIMA, T. L. Synthesis of a Molybdenum-containing silsesquioxane which rapidly catalyzes the metathesis of olefins. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 116, p. 2145-2146, 1994.
- 22 LIU, J. C.; WILSON, S. R.; SHAPELY, J. R. A triosmium cluster-siloxane cage complex. Synthesis and structure of $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[(\mu\text{-O})\text{Si}_7\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_{11})_7]$. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 29, n. 26, p. 5138-5139, 1990.
- 23 MARCINIEC, B.; MACIEJEWSKI, H. Transition metal-siloxide complexes; synthesis, structure and application to catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, New York, v. 223, n. 1 p. 301-335, 2001.
- 24 JERMAN, I.; KOŽELJ, M.; OREL, B. The effect of polyedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface anergy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Ljubljana, v. 94, n.2, p. 232-245, 2010.

- 25 GONG, X.; SOCI, C.; YANG, C.; HEEGER, A. J.; XIAO, S. Enhanced electron injection in polymer light-emitting diodes: polyhedral oligomeric silsesquioxanes as dilute additives. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 39, n. 10, p. 2048-2052, 2006.
- 26 AYANDELE, E.; SARKAR, B.; ALEXANDRIDIS, P. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites. **Nanomaterials**, Basel, v. 2, n. 4, p. 445-475, 2012.
- 27 KANEKO, Y.; COUGHLIN, E. B.; GUNJI, T.; ITOH, M.; MATSUKAWA, K.; NAKA, K. Silsesquioxane: Recent advancement and novel applications. **International Journal of Polymer Science**, New York, v. 2012, p. 1-2, 2012.
- 28 LIU, H.-S.; JENG, S. C. Liquid crystal alignment by polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polyimide nanocomposites. **Optical Materials**, New York, v. 35, n. 7 p. 1418-1421, 2013.
- 29 GUO, Y.; MYLONAKIS, A.; ZHANG, Z.; LELKES, P. I.; LEVON, K.; LI, S.; FENG, Q.; WEI, Y. Oligoaniline-contained electroactive silsesquioxane precursor for synthesizing novel siliceous materials. **Macromolecules**, Washington, v. 40, n. 8, p. 2721-2729, 2007.
- 30 LAINE, R. M.; ROLL, M. F. Polyedral Phenylsilsesquioxanes. **Macromolecules**, Washington, v. 44, n. 5, p. 1073-1109, 2011.
- 31 MORI, H. Design and Synthesis of functional silsesquioxane-based hybrids hydrolytic condensation of bulky triethoxysilanes. **International Journal of Polymer Science**, New York, v. 2012, p. 1-17, 2012.
- 32 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.
- 33 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.
- 34 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.
- 35 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.
- 36 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 phosphoric acid). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 56, p. 450-457, 2011.

- 37 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.
- 38 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.
- 39 BASSINDALE, A. R.; CODINA-BARRIOS, A.; FRASCIONE, N.; TAYLOR, P. G. The use of silsesquioxane cages and phage display technology to probe silicone-protein interaction. **New Journal of Chemistry**, London, v. 32, p. 240-246, 2008.
- 40 RAJEC, P.; HANZEL, R. Sorption of cobalt on modified silica gel materials. **Czechoslovak Journal of Physics**, Dordrecht, v. 53, p. 525-531, 2003.
- 41 SINGHAL, N.; SHARMA, P. K.; DUDHE R.; KUMAR, N. Recent advancement of triazole derivates and their biological significance. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, Rajasthan, v. 3, n. 2, p. 126-133, 2011.
- 42 FREITAS, L. B.; RUELA, F. A.; FERREIRA, G. R.; ALVES, R. B.; FREITAS, R. P.; SANTOS, L. J. The “click” reaction in the synthesis of 1,2,3-triazoles: chemical aspects and applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 10, p. 1791-1804, 2011.
- 43 XIA, Y.; LI, W.; QU, F.; FAN, Z.; LIU, X.; BERRO, C.; RAUZY, E.; PENG, L. Synthesis of bitriazolyl nucleosides and unexpectedly different reactivity of azidotriazole nucleoside isomers in the Huisgen reaction. **Organic & Biomolecular Chemistry**, London, v. 5, p. 1695-1701, 2007.
- 44 MELO, J. O. F.; DONNICI, C. L.; AUGUSTI, R.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V.; FERREIRA, M. L. G.; CUNHA, A. C. 1,2,3-triazolic heterocycles: history, preparations, applications and pharmacological activities. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 569-579, 2006.
- 45 LI, X. H; ZHANG, R. Z.; ZHANG, X. Z. Theoretical Studies on a Series of 1,2,3-triazole derivatives as Potential High energy Density Compounds. **Structure Chemistry**, London, v. 22, n. 3, p. 577-587, 2011.
- 46 EICHER, T.; HAUPTMANN, S. **The chemistry of heterocycles: structure, reactions, synthesis and applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- 47 ZHOU, C. -H.; WANG, Y. Recent Researches in Triazole Compounds as Medicinal Drugs. **Current Medicinal Chemistry**, Beijing, v. 19, n. 2, p. 239-280, 2012.
- 48 BUHLEIER, E.; WEHNER B. W. AND VOGTLE F. Cascade - and nonskid-chain like synthesis of molecule cavity topologies. **Synthesis**, New York, v. 1978, n. 2, p. 155-158, 1978.
- 49 DYKES, G. M. Dendrimers: a review of their appeal and applications. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Malden, v. 76, p. 903-918, 2001.

- 50 SHCHARBIN, D.; SHCHARBINA, N.; BRYSEWSKA, M. Recent patents in dendrimers for nanomedicine: evolution 2014. **Recent Patents on Nanomedicine**, Beijing, v. 2, n. 1, p. 25-31, 2014.
- 51 DO CARMO, D. R.; GABRIEL JÚNIOR, S.; BICALHO, U. O.; PICON, C. A.; PAIM, L. L. Copper hexacyanoferrate formation on the modified silica surface with DAB-Am-16 dendrimer. **Macromolecular Symposia**, Weinheim, v. 299, p. 206-214, 2011.
- 52 GOMEZ-ESCUDEIRO, A.; AZAGARSAMY, M. A.; THEDDU, N.; VACHET, R. W.; THAYUMANAVAN, S. Selective peptide binding using facially amphiphilic dendrimers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 33, p. 11156-11163, 2008.
- 53 ZHOU, Z.; D'EMANUELE, A.; LENNON, K.; ATTWOOD, D. Synthesis and micellization of linear-dendritic copolymers and their solubilization ability for poorly water-soluble drugs. **Macromolecules**, Washington, v. 42, n. 20, p. 7936-7944, 2009.
- 54 CHENG, Y.; LI, Y.; WU, Q.; ZHANG, J.; XU, T. Generation-dependent encapsulation/electrostatic attachment of phenobarbital molecules by poly(amidoamine) dendrimers: evidence from 2D-NOESY investigations. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Paris, v. 44, n. 5, p. 2219-2223, 2009.
- 55 CHENG, Y.; LI, M.; XU, T. Potential of poly(amidoamine) dendrimers as drug carriers of camptothecin based on encapsulation studies Stevelmans. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Paris, v. 43, n. 8, p. 1791-1795, 2008.
- 56 KANNAIYAN, D.; IMAE, T. PH-dependent encapsulation of pyrene in PPI-core: PAMAM-shell dendrimers. **Langmuir**, Washington, v. 25, n. 9, p. 5282-5285, 2009.
- 57 KLINE, K. K.; MORGAN, E. J.; NORTON, L. K.; TUCKER, S. A. Encapsulation and quantification of multiple dye guests in unmodified poly(amidoamine) dendrimers as a function of generation. **Talanta**, Amsterdam, v. 78, n. 4-5, p. 1489-1491, 2009.
- 58 WANG, Y.; GUO, R.; CAO, X.; SHEN, M.; SHI, X. Encapsulation of 2-methoxyestradiol within multifunctional poly(amidoamine) dendrimers for targeted cancer therapy. **Biomaterials**, New York, v. 32, n. 12, p. 3322-3329, 2011.
- 59 JOLLY, A. M.; BONIZZONI, M. Intermolecular forces driving encapsulation of small molecules by PAMAM dendrimers in water. **Macromolecules**, Washington, v. 47, n. 18, p. 6281-6288, 2014.
- 60 DIDEHBAN, K.; NAMAZI, H.; ENTEZAMI, A. A. Triazine-based dendrimers as liquid crystals: synthesis and characterization. **Iranian Polymer Journal**, Iran, v. 18, n. 9, p. 731-741, 2009.
- 61 DONNIO, B.; BUATHONG, S.; BURY, I.; GUILLON, D. Liquid crystalline dendrimers. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 36, n. 9, p. 1495-1513, 2007.

- 62 GONZÁLEZ-FUENTES, M. A.; MANRÍQUEZ, J.; ANTAÑO-LÓPEZ, R.; GODÍNEZ, L. A. Electrochemically driven transfer of carboxyl-terminated PAMAM dendrimers at the water/dichloroethane interface. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 12, n.1, p. 137-139, 2010.
- 63 RASSIE, C.; WYK, J. V.; WILSON, L.; MAKELANE, H. R.; FELENI, U.; SIDWABA, U.; MAPOLIE, S.; BAKER, P.; IWUOHA, E. Microscopy and electroanalysis of a first generation copper-poly(propyleneimine) metallodendrimer system. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 10, p. 432-444, 2015.
- 64 GRABCHEV, I.; DUMAS, S.; CHOVELON, J. M. A. Polyamidoamine dendrimer as a selective colorimetric and ratiometric fluorescent sensor for Li^+ cations in alkali media. **Dyes and Pigments**, Huddersfield, v. 82, n. 3, p. 336-340, 2009.
- 65 GRABCHEV, I.; STANEVA, D.; BETCHEVA, R. Fluorescent dendrimers as sensors for biologically important metal cations. **Current Medicinal Chemistry**, Beijing, v. 19, n. 29, p. 4976-4983, 2012.
- 66 CAMINADE, A. M.; TURRIN, C.-O.; LAURENT, R.; OUALI, A.; DELAVAUX-NICOT, B. **Dendrimers: towards catalytic, material and biomedical uses**. West Sussex: A John Wiley & Sons , 2011.
- 67 ASTRUC, D.; BOISSELIER, E.; ORNELAS, C. Dendrimers designed for functions: from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine. **Chemical Review**, Deddington, v.110, p. 1857-1959, 2010.
- 68 DING, J.; LÜ, J.; CHENG, Y.; XIE, Z.; WANG, L.; JING, X.; WANG, F. Solution-processible red iridium dendrimers based on oligocarbazole host dendrons: synthesis, properties, and their applications in organic light-emitting diodes. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 18, n. 18, p. 2754-2762, 2008.
- 69 YANG, Z.; XU, B.; HE, J.; XUE, L.; GUO, Q.; XIA, H.; TIAN, W. Solution-processable and thermal-stable triphenylamine-based dendrimers with truxene cores as hole-transporting materials for organic light-emitting devices. **Organic Electronics**, Fukuoka, v. 10, n. 5, p. 954-959, 2009.
- 70 BORKOWSKI, T.; SUBIK, P.; TRZECIAK, A. M.; WOLOWIEC, S. Palladium(0) deposited on PAMAM dendrimers as a catalyst for C-C cross coupling reactions. **Molecules**, Basel, v. 16, p. 427-441, 2011.
- 71 LO, C.; CHOW, H. Structural effects on the catalytic, emulsifying, and recycling properties of chiral amphiphilic dendritic organocatalysts. **Journal of Organometallic Chemistry**, Columbia, v. 74, n. 15, p. 5181-5191, 2009.
- 72 ASTRUC, D. Palladium catalysis using dendrimers: molecular catalysts versus nanoparticles. **Tetrahedron: Asymmetry**, Oxford, v. 21, n. 9-10, p. 1041-1054, 2010.

- 73 YAZERSKI, V. A.; GEBBINK, R. J. M. K. Heterogenization of Homogeneous Catalysts on Dendrimers. **Catalysis by Metal Complexes**, New York, v. 33, p. 171-201, 2010.
- 74 MA, C.; PICCININ, S.; FABRIS, S. Interface structured and reactivity of water-oxidation Ru-polyoxometalate catalysts on functionalized graphene electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 16, n. 11, p. 5333-5341, 2014.
- 75 MECKE, A.; UPPULURI, S.; SASSANELLA, T. M.; LEE, D. K.; RAMAMOORTHY, A.; BAKER, J. R. JR.; ORR, B. G.; BANASZAK HOLL, M. M. Direct observation of lipid bilayer disruption by poly(amidoamine) dendrimers. **Chemistry and Physics of Lipids**, Ontario, v.132, n. 1, p. 3-14, 2004.
- 76 SVENSON, S.; TOMALIA, D. A. Dendrimers in biomedical applications: reflections on the field. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Utah, v. 57, n. 15, p. 2106-2129, 2005.
- 77 FELIPPOTTI, T. T.; DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; BICALHO, U. O.; PARADA, C. A.; GRILLO, R.; FRACETO, L. F.; COIMBRA, N. C. Effect of a nanostructured dendrimer-naloxonine complex on endogenous opioid peptides 1-receptor-mediated post-ictal antinociception. **Nanomedicine**, Philadelphia, v. 7, n. 6, p. 871-880, 2011.
- 78 PATEL, H. N.; PATEL, P. M. Dendrimer applications – a review. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, Gujarat, v. 4, n. 2, p. 454-463, 2013.
- 79 NORIEGA-LUNA, B.; GODÍNEZ, L. A.; RODRÍGUEZ, F. J.; RODRÍGUEZ, A.; ZALDÍVAR-LELO DE LARREA, G.; SOSA-FERREYRA, C. F.; MERCADO-CURIEL, R. F.; MANRÍQUEZ, J.; BUSTOS, E. Applications of dendrimers in drug delivery agents, diagnosis, therapy, and detection. **Journal of Nanomaterials**, New York, v. 2014, p. 1-19, 2014.
- 80 MAINGI, V.; KUMAR, M. V. S.; MAITI, P. K. PAMAM dendrimer-drug interactions: Effect of pH on the binding and release pattern. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 116, n. 14, p. 4370-4376, 2012.
- 81 PARK, M.-H.; AGASTI, S. S.; CRERAN, B.; KIM, C.; ROTELLO, V. M. Controlled and Sustained release of drugs from Dendrimer-Nanoparticle composite films. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 23, n. 25, p. 2839-2842, 2011.
- 82 ZHOU, Z.; MA, X.; MURPHY, C. J.; JIN, E.; SUN, Q.; SHEN, Y.; KIRK, E. A. V.; MURDOCH, W. J. Molecularly precise dendrimer-drug conjugates with tunable drug release for cancer therapy. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 53, n. 41, p. 10949-10955, 2014.
- 83 KURTOGLU, Y. E.; MISHRA, M. K.; KANNAN, S.; KANNAN, R. M. Drug release characteristics of PAMAM dendrimer-drug conjugates with different linkers. **International Journal of Pharmaceutics**, London, v. 384, n. 1-2, p. 189-194, 2010.
- 84 CAMINADE, A. M.; LAURENT, R.; MAJORAL, J. P. Characterization of dendrimers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Utah, v. 57, n. 15, p. 2130-2146, 2005.

- 85 FROEHLING, P. E. Dendrimers and dyes – a review. **Dyes and Pigments**, Huddersfield, v. 48, n. 3, p. 187-195, 2001.
- 86 TOMALIA, D. A.; NAYLOR, A. M.; GODDARD III, W. A. Starburst dendrimers: molecular – level control of size, shape, surface, chemistry, topology and flexibility from atoms to macrosopic matter. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 29, n. 2, p. 138-175, 1990.
- 87 EL-DEEB, I. M.; LEE, S. H. A new efficient convergent synthesis of conjugated aryl-containing dendrimers. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 31, n. 6, p. 1994-2001, 2010.
- 88 ENDO, K.; ITO, Y.; HIGASHIHARA, T.; UEDA, M. Synthesis of a novel water-soluble polyamide dendrimer based on a facile convergent method. **European Polymer Journal**, Ghent, v. 45, n. 7, p. 1994-2001, 2009.
- 89 BOAS, U.; CHRISTENSEN J. B.; HEEGAARD, P. M. H. Dendrimers: design, synthesis and chemical properties. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 16, p. 3785-3798, 2006.
- 90 BEDNARCZUK, V. O.; VERDAM, M. C. S.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. Tests *in vitro* and *in vivo* used in the toxicological screening of natural products. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 11, n. 2, p. 43-50, 2010.
- 91 ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo entre duas metodologias. **Materials Research**, São Carlos v. 14, n. 3, p. 317-320, 2003.
- 92 ZHANG, X.; JU, H.; WANG, J. **Electrochemical sensors, biosensors and their biomedical applications**. New York: Academic Press, 2008.
- 93 LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Electrochemical sensors : fundamentals and applications in microenvironments. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- 94 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
- 95 PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H.; SCHOENFISCH, M. H. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 82, n. 12, p. 4723-4741, 2010.
- 96 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, Araraquara, v. 27, p. 197-210, 2002.
- 97 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

- 98 CRESPILO, F. N.; CHICA, M. E.; FLORESCU, M.; NART, F. C.; OLIVEIRA JR., O. N.; BRETT, C. M. A. A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer dendrimer-gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 8, n. 10, p. 1665-1670, 2006.
- 99 XUEYING, W.; HAIFANG, G.; FAN, Y.; YIFENG, T. A glucose biosensor based on Prussian blue/chitosan hybrid film. **Biosensors & Bioelectronics**, Linköping, v. 24, n. 5, p. 1527-1530, 2009.
- 100 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.
- 101 ABBASPOUR, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation on l-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, p. 6643-6650, 2008.
- 102 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.
- 103 BUSER, H. J.; SCHWARZENBACH, D.; PETTER, W.; LUDI, A. Crystal-Structure of prussian blue- $\text{Fe}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{XH}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 16, n. 11, p. 2704-2710, 1977.
- 104 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.
- 105 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.
- 106 MOSES, P.R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 2, p. 1882-1888, 1975.
- 107 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.
- 108 SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: guide to experiments and applications**. New York: Springer, 2002.
- 109 MAUZEROLL, J.; BARD, A. J. Scanning electrochemical microscopy of menadione-glutathione conjugate export from yeast cells. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, Washington, v. 101, n. 21, p. 7862-7867, 2004.

- 110 KARIMI-MALEH, H.; KEYVANFARD, M.; ALIZAD, K.; KHOSRAVI, V.; ASNAASHARIISFAHANI, M. Electrocatalytic determination of glutathione using multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor and isoprenaline as a mediator. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 7, p. 6816-6830, 2012.
- 111 ROVER, L.; HOEHR, N.; VELLASCO, A. Sistema antioxidante envolvendo o ciclo metabólico da glutatona associado a métodos eletroanalíticos na avaliação do estresse oxidativo. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 112-119, 2001.
- 112 BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Biochemistry**. 5. ed. New York: W. H. Freeman, 2004.
- 113 CAMPBELL, M. K. **Bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Artmed, 2003.
- 114 OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 2003.
- 115 WILHELM, D. F.; TORRES, M. A.; MARCON, J. L.; FRAGA, C.; BOVERIS, A. Comparative antioxidant defences in vertebrates – emphasis on fish and mammals. **Trends in Comparative Biochemistry and Physiology**, Kerala, v. 7, p. 37-45, 2000.
- 116 HARFIELD, J. C.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R. C. Electrochemical determination of glutathione: a review. **Analyst**, London, v. 137, p. 2285-2296, 2012.
- 117 BECKMAN, K. B.; AMES, B. N. The free radical theory of aging matures. **Physiological Reviews**, Bethesda, v. 78, n. 2, p. 547-581, 1998.
- 118 MONOSTORI, P.; WITTMANN, G.; KARG, E.; TÚRI, S. Determination of glutathione and glutathione disulfide in biological samples: an in-depth review. **Journal of Chromatography B**, Groningen, v. 877, n. 28, p. 3331-3346, 2009.
- 119 LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Enzymatic determination of dopamine in pharmaceutical formulations using a flow injection analysis system with avocado (*Persea americana*) crude extract. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 1-10, 2003.
- 120 WIGHTMAN, R. M.; AMATORE, C.; ENGSTROM, R. C.; HALE, P. D.; KRISTENSEN, E. W.; KUBR, W. G.; MAY, L. J. Real-time characterization of dopamine overflow and uptake in the rat striatum. **Neuroscience**, Durham, v. 25, n. 2, p. 513-523, 1988.
- 121 GIMENES, D. T. **Desenvolvimento de metodologias analíticas usando FIA com detecção amperométrica: análise de dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- 122 TOLEDO, R. A. **Estudo Eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores**. 2006. 146 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

- 123 RAHIM, A.; BARROS, S. B. A.; ARENAS, L. T.; GUSHIKEM, Y. In situ immobilization of cobalto phthalocyanine on the mesoporous carbon ceramic SiO₂/C prepared by the sol-gel process. Evaluation as an electrochemical sensor for oxalic acid. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 56, n. 3, p. 1256-1261, 2011.
- 124 STADEN, V. J. F.; STADEN, V. R. I.; Flow-injection analysis systems with diferente detection devices and other related techniques for the in vitro and in vivo determination of dopamine as neurotransmitter. A review. **Talanta**, Amsterdam, v. 102, p. 34-43, 2012.
- 125 SHERVEDANI, R. K.; BAGHERZADEH, M.; MOZAFFARI, S. A. Determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid by using gold cysteamine self-assembled monolayers as a nanosensor. **Sensors and Actuators B – Chemical**, Warsaw, v. 115, n. 2, p. 614-621, 2006.
- 126 PARK, J. Y.; MYUNG, S. W.; KIM, I. S.; CHOI, D. K.; KWON, S. J.; YOON, S. H. Simultaneous measurement of serotonin, dopamine and their metabolites in mouse brain extracts by high-performance liquid chromatography with mass spectrometry following derivatization with ethyl chloroformate. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, Japão, v. 36, n. 2, p. 252-258, 2013.
- 127 ZHANG, L.; YAGNIK, G.; JIANG, D.; SHI, S.; CHANG, P.; ZHOU, F. Separation of intermediates of iron-catalyzed dopamine oxidation reactions using reversed-phase ion-pairing chromatography coupled in tandem with UV-visible and ESI-MS detections. **Journal of Chromatographia B**, Nebraska, v. 911, p. 55-58, 2012.
- 128 WAB Aidur, S. M.; ALOTHMAN, Z. A.; ALAM, S. M.; LEE, S. H. Flow injection-chemiluminescence determination of dopamine using potassium permanganate and formaldehyde. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 96, p. 221-225, 2012.
- 129 SHANKARAN, D. R.; UEHARA, N.; KATO, T. Sol-gel derived metal dispersed ceramic grafite composite electrode for amperometric determination of dopamine. **Analytica Chimica Acta**, New York, v. 478, n. 2, p. 321-327, 2003.
- 130 KEELEY, G. P.; MCEVOY, N.; NOLAN, H.; KUMAR, S.; REZVANI, E.; HOLZINGER, M.; COSNIER, S.; DUESBERG, G. S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol based on thin pyrolytic carbon films. **Analytical Methods**, London, v. 4, n. 7, p. 2048-2053, 2012.
- 131 PACHLA, L. A.; REYNOLDS, D. L.; KISSINGER, P. T. Analytical methods for determining ascorbic-acid in biological samples, food-products, and pharmaceuticals. **Journal – Association of Official Analytical Chemists**, Rockville, v. 68, n. 1, p. 1-12, 1985.
- 132 YOGESWARAN, U.; CHEN, S. M. Separation and concentration effect of f-MWCNTs on electrocatalytic responses of ascorbic acid, dopamine and uric acid at f-MWCNTs incorporated with poly (neutral red) composite films. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 52, p. 5985-5996, 2007.

- 133 RAGUPATHY, D.; GOPALAN, A. I.; LEE, K. P. Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid in the presence of dopamine at multi-walled carbon nanotube-silica network-gold nanoparticles based nanohybrid modified electrode. **Sensors and Actuators B - Chemical**, Warsaw, v. 143, n. 2, p. 696-703, 2010.
- 134 KUMAR, S. S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K. L. N.; YEGNARAMAN, V. Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 10, n. 11, p. 905-913, 2006.
- 135 KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química farmacêutica**. Ganabara Dois: Rio de Janeiro, 1988.
- 136 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, v. 17, p. 3-7, 2003.
- 137 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.
- 138 MALINAUSKAS, A.; GARJONYTÈ, R.; MAŽEIKIENÈ, R.; JUREVICIUTÈ, 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.
- 139 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.
- 140 MARCINIEC, B.; DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; KUBICKI, M. New, effective method of synthesis and structural characterization of octakis (3-chloropropyl) octasilsesquioxane. **Organometallics**, Washington, v. 27, n. 4, p. 793-794, 2008.
- 141 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
- 142 SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Livros Rio de Janeiro: Técnicos e Científicos, 2006. p. 136.
- 143 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.
- 144 BATHISTA, A. L. B. S. **Princípios básicos de ressonância magnética nuclear do estado sólido**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2005.

- 145 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 146 IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. A nomenclatura em análise térmica parte II. **Cerâmica**, São Paulo, v. 34, p. 163-164, 1988.
- 147 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 148 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- 149 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- 150 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 9, p. 702-706, 1983.
- 151 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980.
- 152 ANDRADE, L. S.; ROCHA, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Study of the effect of precursor salts on the electrocatalytic properties of Ti-SnO₂/Sb electrodes prepared by thermal decomposition. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- 153 MATSUMIYA, M.; TERAZONO, M.; TOKURAKU, K. Temperature dependence of kinetics and diffusion coefficients for ferrocene/ferricenium in ammonium-imide ionic liquids. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 51, n. 7, p. 1178-1183, 2006.
- 154 DICK, J. G.; NANDLER, S. **Monograph – Electrode Reaction, kinetics, determined by cyclic sweep triangular wave voltammetry: methrom ion analysis**. [S.l:s.n.], 1983.
- 155 PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Optimization of the carbon paste electrode preparation containing Riboflavin immobilized on an inorganic support. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 725-729, 2004.
- 156 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley, 1993.
- 157 TOLEDO, R. A.; MAZO, L. H.; SANTOS, M. C.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F.; CAVALHEIRO, E. T. G. Electrochemical and quantum-chemical studies of the oxidation of the antidepressant amitriptyline. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 456-461, 2005.
- 158 KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. quantitative description of electrochemical reversibility. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 85, n. 12, p. 1731-1741, 1981.
- 159 BALDWIN, R. P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R. K. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 61, n. 9, p. 820-823, 1984.

- 160 PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V.G.K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametria: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- 161 CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Chromatographic methods validation for analysis of small molecules in biological matrices. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 1021-1030, 2009.
- 162 RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 163 MITIC, S. S.; KOSTIC, D. A.; NASKOVICOKIC, D. C.; MITIC, M. N. Rapid and Reliable HPLC: method for the determination of vitamin C in pharmaceutical samples. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, Benin, v. 10, n. 1, p. 105-111, 2011.
- 164 CHATZIMICHALAKIS, P. F.; SAMANIDOU, V. F.; VERPOORTE, R.; PAPADOYANNIS, I. N. Development of a validated HPLC method for the determination of B-complex vitamins in pharmaceuticals and biological fluids after solid phase extraction. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v. 27, n. 14, p. 1181-1188, 2004.
- 165 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.
- 166 DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Preparation, characterization and application of a nanostructured composite: octakis(cyanopropyldimethylsiloxyl)octasilsesquioxane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3683-1689, 2007.
- 167 BARTH, A. The infrared absorption of amino acid side chains. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, Oxford, v. 74, n. 3-5, p. 141-173, 2000.
- 168 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. Aulnay-sous-Bois. New York: Wiley, 1999.
- 169 ZHANG, Z.; LIANG, G.; LU, T. Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane). **Journal of Applied Polymer Science**, New, York, v. 103, p. 2608-2614, 2007.
- 170 SOTO, M. B.; SCHOLZ, F. Cyclic voltammetry of immobilized microparticles with in situ calorimetry: Part II: Application of a thermistor electrode for in situ calorimetric studies of the electrochemistry of solid metal hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Alicante, v. 528, n. 1-2, p. 27-32, 2002.
- 171 REGUERA, E.; MARÍN, E.; CALDERÓN, A.; RODRÍGUEZ-HÉRNANDEZ, J. Photo-induced charge transfer in Prussian blue analogues as detected by photoacoustic spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 68, n. 1, p. 191-197, 2007.

- 172 COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A practical approach. in encyclopedia of analytical chemistry.** New York: John Wiley & Sons, 2000.
- 173 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds.** New York: John Wiley. p. 484, 1986.
- 174 NG, C. W.; DING, J.; SHI, Y.; GAN, L. M. Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Yokohama, v. 62, n. 4, p. 767-775, 2001.
- 175 COSKUN, A. The synthesis of 4-phenoxyphenylglyoxime and 4,4'-oxybis(phenylglyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). **Synthesis**, New York, v. 30, p. 461-46, 2006.
- 176 IBRAHEEM, H.; ADEL, H.; AHMED, A.; SALIH, N.; SALIMON, J.; GRAISA, A.; FARINA, Y.; YOUSIF, E. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some metal ions with 2-thioacetic-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole. **Journal of Al-Nahrain University**, Baghdad, v. 13, n. 1, p. 43-47, 2010.
- 177 YOUSIF, E.; ADEL, H.; FARINA, Y. Synthesis and characterization of some metal ions with 2-amino acetate benzothiazole. **Journal of Applied Sciences Research**, Pakistan, v. 6, n. 7, p. 879-882, 2010.
- 178 DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H.; MARCINIEC, B. Functionalisation of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) via nucleophilic substitution. **Synthesis**, New York, v. 12, p. 2019-2024, 2009.
- 179 GORELIK, M. V.; SHTEIMAN, V. YA.; ALIMOVA, R. A. Synthesis of anthra[9,1-cd]isothiazolium derivatives and their reactions with nucleophiles. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, Riga, v. 28, n. 2, p. 213-219, 1992.
- 180 BAIONI, A. P.; VIDOTTI, M.; FIORITO, P. A.; TORRESI, S. I. C. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: a versatile tool for biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Alicante, v. 622, n. 2, p. 219-224, 2008.
- 181 SHI, Y.; ZHOU, B.; PING, W.; WANG, K.; CAI, C. Templated fabrication, characterization and electrocatalysis of cobalt hexacyanoferrate nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Alicante, v. 611, n. 1-2, p. 1-9, 2007.
- 182 KLUNG, P.H.; ALEXANDER, E. L. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** 2. ed. New York: Wiley, 1954.
- 183 MALIKI, M. A.; KULESZA, P. J. Preparation and characterization of Ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. **Electroanalysis**, New York, v. 2, n. 2, p. 113-116, 1996.

- 184 NARAYANAN, S. S.; SCHOLZ, F. A. A Comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine. **Electroanalysis**, New York, v. 11, n. 7, p. 465-469, 1999.
- 185 ENGEL, D; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate-modified glassy carbono: a novel type of potassium-selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Frankfurt, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
- 186 OJANI, R.; RAOOF, J. B.; NOROUZI, B. Cu(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode; application for electrocatalytic detection of nitrite. **Electroanalysis**, New York, v. 20, n. 18, p. 1996-2002, 2008.
- 187 LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**; Alicante, v. 101, n. 1, p. 19-28, 1979.
- 188 POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Alicante, v. 583, n. 2, p. 307-317, 2005.
- 189 OJANI, R.; RAOOF, J.-B.; NOROUZI, B. Cu(II) hexacyanoferrate(iii) modified carbono paste electrode; application for electrocatalytic detection of nitrite. **Electroanalysis**, New York, v. 20, n. 18, p. 1996-2002, 2008.
- 190 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.
- 191 SOARES, L. A.; YINGZI, W.; SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. A cubic silsesquioxane modified with purpald[®]: preparation, characterization and a voltammetric application for determination of sulfite. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 8, p. 7565-7580, 2013.
- 192 CHEN, S. M.; PENG, K. T. The electrochemical properties of dopamine, epinephrine, norepinephrine, and their electrocatalytic reactions on cobalto(II) hexacyanoferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Alicante, v. 547, n. 2, p. 179-189, 2003.
- 193 MAITY, D. K.; MOHAN, H.; MITTAL, J. P. Redox reactions of dopamine transients in aqueous-solution - a pulse-radiolysis study. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, London, v. 4, p. 919-923, 1994.
- 194 TEIXEIRA, M. F. S.; BERGAMINI, M. F.; MARQUES, C. M. P.; BOCCHI, N. Voltammetric determination of L-Dopa using an electrode modified with trinuclear ruthenium ammine complex (Ru-red) supported on Y-type zeolite. **Talanta**, Amsterdam, v. 63, n. 4, p. 1083-1088, 2004.

- 195 BERGAMINI, M. F.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R.; ZANONI, M. V. B. A disposable electrochemical sensor for the rapid determination of levedopa. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Tbilisi, v. 39, n. 1-2, p. 54-59, 2005.
- 196 MELO, H. C.; SELEGHIM, A. P. D.; POLITO, W. L.; FATIBELLO-FILHO, O.; VIEIRA, I. C. Simultaneous differential pulse voltammetric determination of L-dopa and carbidopa in pharmaceuticals using a carbono paste electrode modified with lead dioxide immobilized in a polyester resin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 797-803, 2007.
- 197 YAGHOUBIAN, H.; KARIMI-MALEH, H.; KHALILZADEH, M. A.; KARIMI, F. Electrocatalytic oxidation of levodopa at a ferrocene modified carbon nanotube paste electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 4, p. 993-1003, 2009.
- 198 NAJLAH, M.; FREEMAN, S.; ATTWOOD, D.; D'EMANUELE, A. Synthesis, characterization and stability of dendrimer prodrugs. **International Journal of Pharmaceutics**, London, v. 308, n. 1-2, p. 175-182, 2006.
- 199 PISOSCHI, A. M.; POP, A.; NEGULESCU, G. P.; PISOSCHI, A. Determination of ascorbic acid contente of some fruit juices and wine by voltammetry performed at Pt and Carbon Paste Electrodes. **Molecules**, Basel, v. 16, n. 2, p. 1349-1365, 2011.
- 200 HE, P.; WANG, W.; DU, L.; DONG, F.; DENG, Y.; ZHANG, T. Zeolite, A functionalized with copper nanoparticles and graphene oxide for simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid. **Analytica Chimica Acta**, New York, v. 739, p. 25-30, 2012.
- 201 WANG, M.; XU, X.; GAO, J. Voltammetric studies of a novel bicopper complex modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid. **Journal of Applied Electrochemistry**, New York, v. 37, n. 6, p. 705-710, 2007.
- 202 CHETHANA, B. K.; NAIK, Y. A. Electrochemical oxidation and determination of ascorbic acid present in natural fruit juices using a methionine modified carbon paste electrode. **Analytical Methods**, London, v. 4, n. 11, p. 3754-3759, 2012.

APÊNDICE

A. Caracterizações do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano organofuncionalizado com 4,5-difenil-2-imidazoliol (DIT)

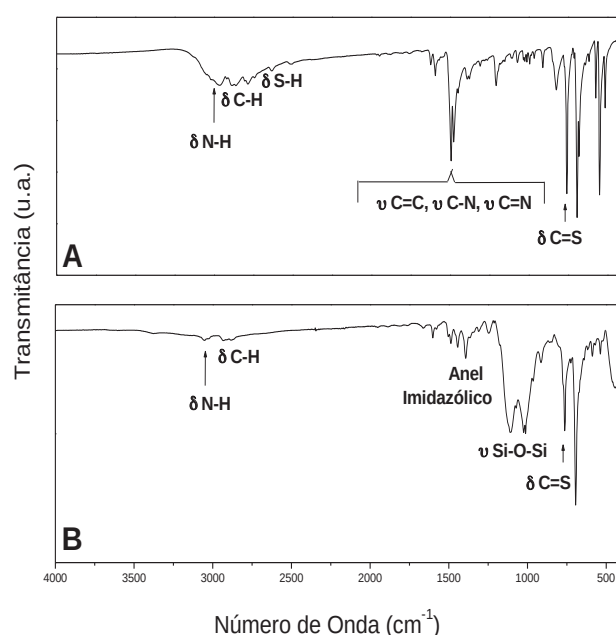
A.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 90 (A) e (B) ilustram os espectros vibracionais do 4,5-difenil-2-imidazoliol (DIT) e do material funcionalizado (SSDIT), respectivamente. No espectro apresentado pelo SSDIT foi possível observar bandas de absorção características dos materiais precursores. Conforme descrito no item 4.2.1., a banda próxima de 1058 cm^{-1} é referente ao estiramento $\text{Si-O-Si}_{(\nu\text{Si-O-Si})}$ correspondente à estrutura em forma de gaiola do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano mostrando que a estrutura cúbica desta matriz também foi mantida. Outras bandas foram observadas na região entre 2800 e 2900 cm^{-1} e foram atribuídas à deformação axial das ligações $\text{C-H}_{(\delta\text{C-H})}$, presentes em ambos os precursores. A banda em 2970 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de $\text{N-H}_{(\delta\text{N-H})}$ e outra em torno de 2600 cm^{-1} foi atribuída à deformação axial de $\text{S-H}_{(\delta\text{S-H})}$ ^(29,30). As bandas entre 1300 e 1530 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de deformação axial das ligações do anel imidazólico⁽²⁰⁾. Observou-se também a diminuição da banda em torno de 700 cm^{-1} relacionada às vibrações C-Cl do SS, evidenciando assim a sua funcionalização e sugerindo que nem todos os grupos periféricos reagiram com o ligante 4,5-difenil-2-imidazoliol, o que está em concordância com os estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (item 1.3. do apêndice) de ^{13}C RMN- estado sólido (Figura 92 - apêndice) e também da espectroscopia dispersiva de raios-X (Figura 95 - apêndice).

Adicionalmente a Figura 90 (A) e (B), encontra-se a banda referente ao estiramento do grupo $\text{C=S}_{(\nu\text{C=S})}$ em torno de 768 cm^{-1} ⁽³¹⁾. Os espectros dos compostos nos quais o grupo C=S está ligado a um átomo de nitrogênio (Figura 90 (A)) mostram uma banda de absorção na região habitual de deformação axial de $\text{C=S}_{(\delta\text{C=S})}$ e várias outras na região entre 1563 e 700 cm^{-1} que são atribuídas à interação entre a deformação axial do $\text{C=S}_{(\delta\text{C=S})}$ e à deformação axial do $\text{C-N}_{(\delta\text{C-N})}$ ⁽³²⁾, porém após a funcionalização a deformação axial $(\delta\text{S-H})$ desaparece e o $(\delta\text{C=S})$ diminui de intensidade e sofre um ligeiro deslocamento para região de menor frequência (Figura 90 (B)), sugerindo que a ligação da cadeia alifática do SS foi conduzida via ligação C=N-H . A existência de algumas absorções presentes no SS, obscurecem aquelas presentes no

ligante, prejudicando uma melhor atribuição das absorções encontradas no SSDIT. De acordo com a Figura 90 (B) não se observa a deformação axial S-H(δ_{S-H}) próximo a 2579 cm^{-1} ⁽³³⁾. A justificativa para tal fato é que o grupo cíclico $-N=C(SH)$ existe na forma tiol $-N=C(SH)$ e tionina $-NH-(C=S)$. Estas formas tautoméricas diferem na localização da dupla e do correspondente átomo de H; desta forma a ausência do pico S-H pode ser resultado da presença única de uma forma tautomérica (forma tionina).

Figura 90- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** DIT e **(B)** SDIT.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

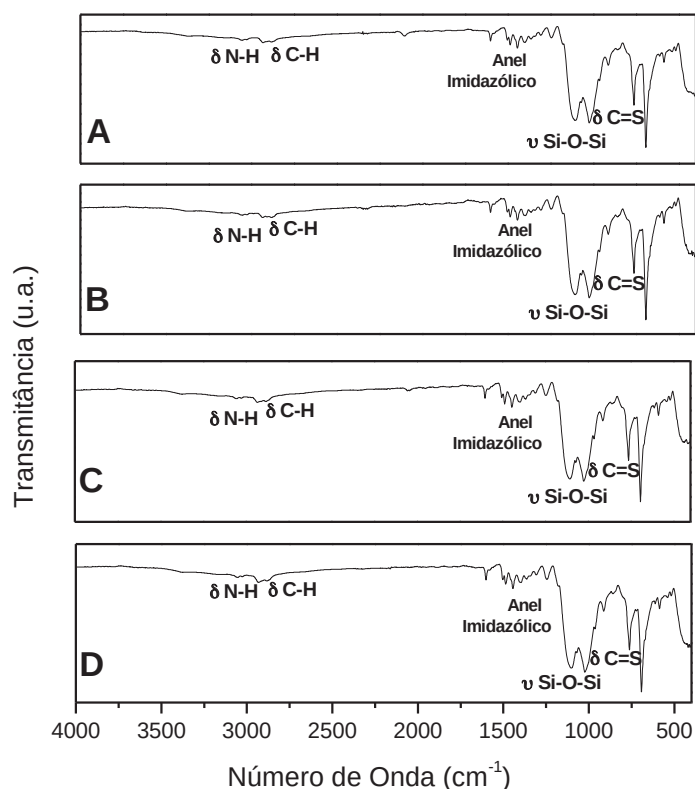
A.2. Espectroscopia na região do infravermelho dos compostos MHSDIT

Os espectros na região do infravermelho para os seguintes materiais sintetizados com os íons metálicos (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+}) descritos como AgHSDIT, CuHSDIT, HgHSDIT e o PbHSDIT, estão ilustrados pela Figura 91 (A), (B), (C) e (D), respectivamente. A principal observação é que os espectros não apresentam vibrações importantes (estiramento $\nu\text{C}\equiv\text{N}$) que são possíveis de ocorrerem em regiões de 2112 a 2008 cm^{-1} , características do Hexacianoferrato (III) de cobre e potássio, respectivamente^(34,35). Todos os espectros apresentaram vibrações típicas de seus precursores em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento Si-O-Si($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) correspondente à estrutura em forma de gaiola do SS e na região entre 1300 e

1530 cm^{-1} atribuídas à deformação axial das ligações do anel imidazólico.

Da mesma forma que o ligante livre, em 768 cm^{-1} observou-se o estiramento responsável pelo grupo $\text{C}=\text{S}_{(\text{vC}=\text{S})}$ presente na molécula de 4,5-difenil-2-imidazoltiol (Figura 4 (B)).

Figura 91- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** AgHSDIT, **(B)** CuHSDIT, **(C)** HgHSDIT e **(D)** PbHSDIT.



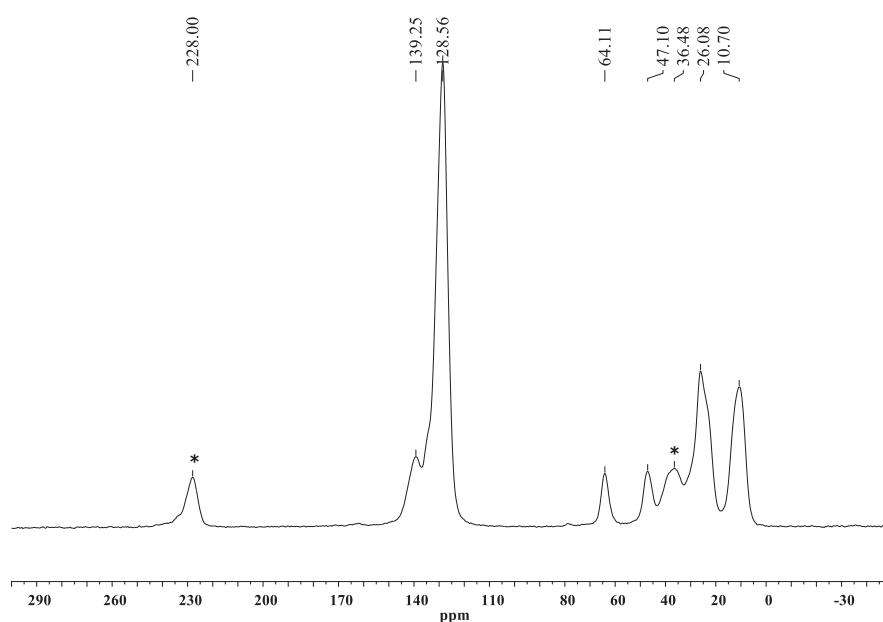
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.3. Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para os compostos preparados

A Figura 92 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SDIT. Foram observados oito picos. As ressonâncias em 10,70; 26,08 e 64,11 ppm correspondem aos átomos de carbono (CH_2Si); (CCH_2C); (NCH_2) no composto e o pico de ressonância em 47,10 ppm foi atribuído ao carbono γ do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano que não reagiu com o ligante, portanto está patente que nem todos os grupos periféricos do octa-(3-

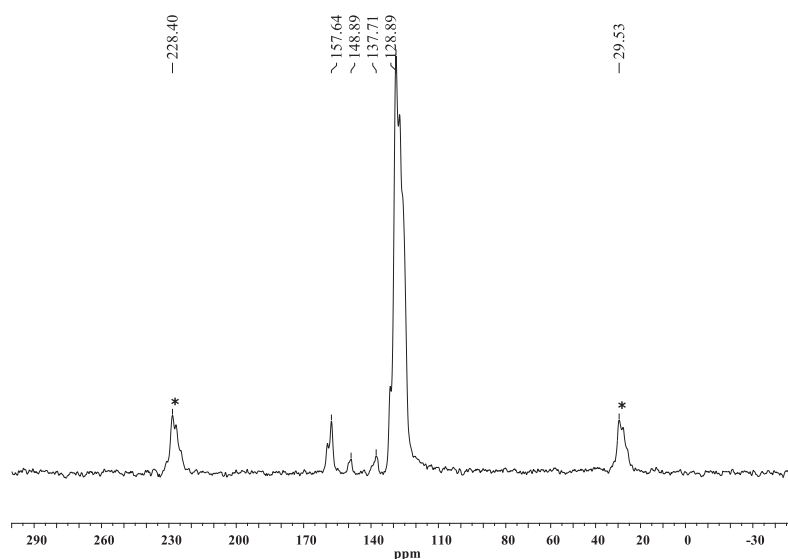
cloropropil)octasilsesquioxano foram quimicamente modificados. Observou-se uma ressonância em mais baixa frequência e de alta intensidade em 128,6 ppm que corresponde aos carbonos do anel benzênico (8 carbonos) e aos carbonos ligados ao anel benzênico (2 carbonos). Constatou-se também outro pico em 139,25 ppm que foi atribuído ao NCC do anel imidazólico. A ausência do pico de ressonância em 148,89 ppm (HNCS), no compósito, sugerindo que a ligação foi conduzida através do grupo NH presentes na molécula do ligante. Quando isso ocorre um novo pico aparece, conforme descrito acima (NCH_2). Estes valores estão próximos daqueles descritos na literatura^(31,40) para compostos análogos suportados em materiais a base de sílica. Para efeito comparativo e elucidatório a Figura 93 ilustra o RMN ^{13}C no estado sólido do DIT, onde observa exatamente os 4 picos de ressonância sendo que os carbonos com ressonâncias de 128,89 a 148,89 ppm foram atribuídas aos 8 carbonos do anel benzênico e 2 carbonos ligados aos anéis benzênicos). O pico em 157,64 foi atribuído ao carbono do HNCS.

Figura 92- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SDIT. Obs.: * correspondem as bandas laterais.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

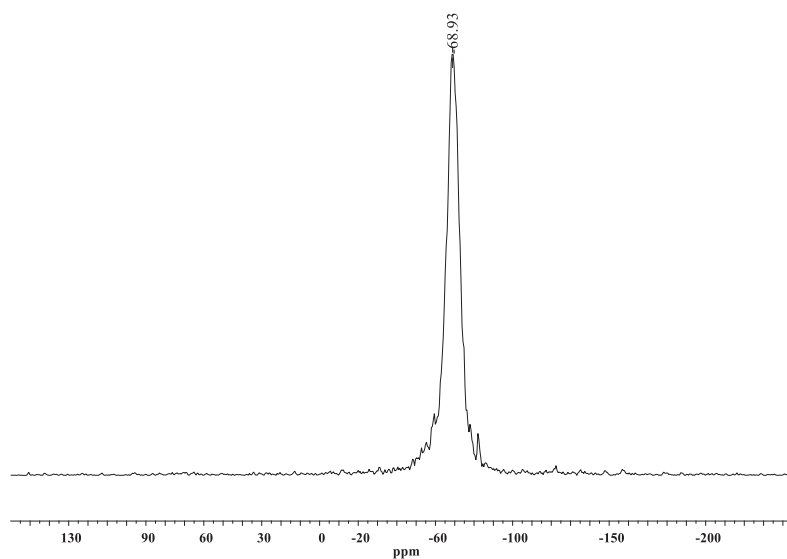
Figura 93- Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do DIT. Obs.: * correspondem as bandas laterais.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 94 ilustra o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido para o SDIT. Durante a funcionalização do octa(-3-cloropropil)octasilsesquioxano com DIT, novas ligações covalentes Si-O-Si são formadas e descritas por T_3 unidades estruturais, que correspondem a um pico intenso e largo em -68,93 ppm, o que confirma a estrutura cúbica contendo silício.

Figura 94- Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do SDIT.



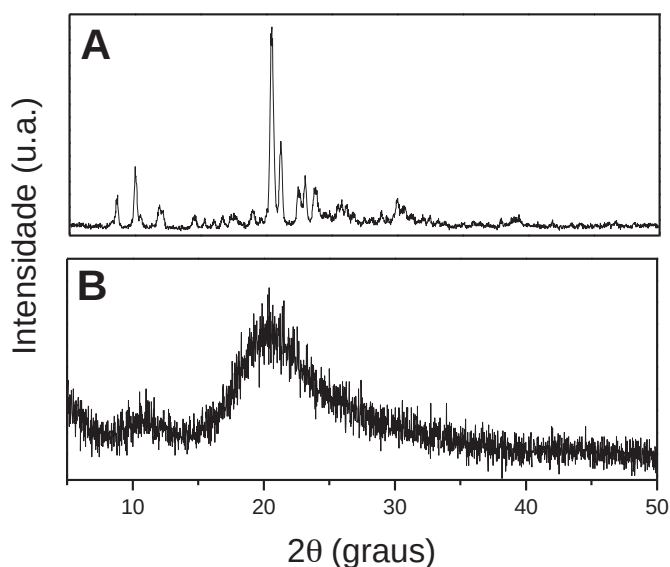
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.4. Estudos de Difração de Raios-X

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 95 (A) e (B) correspondem ao DIT e SDIT, respectivamente. De acordo com os difratogramas obtidos, observou-se uma cristalinidade para o DIT (A), e teve como características $2\theta = 8,53; 10,23; 12,01; 14,53; 15,25; 15,97; 16,81; 17,53; 19,09; 20,63; 22,83; 23,91; 25,83; 27,54; 28,03; 28,87; 30,43; 39,22$.

Observou-se que após a organofuncionalização o SDIT (B) não apresentou a cristalinidade de seus precursores (SS e DIT), pois em seu difratograma foram observados apenas dois picos, um em torno de $11,05^\circ$ e outro em $20,51^\circ$, este comportamento é típico dos compostos análogos⁽⁴¹⁾, e indicou uma substancial perda de cristalinidade possivelmente devido a uma rede polimérica formada⁽⁴¹⁾.

Figura 95- Difratogramas de raios-X do (A) DIT e (B) SDIT.



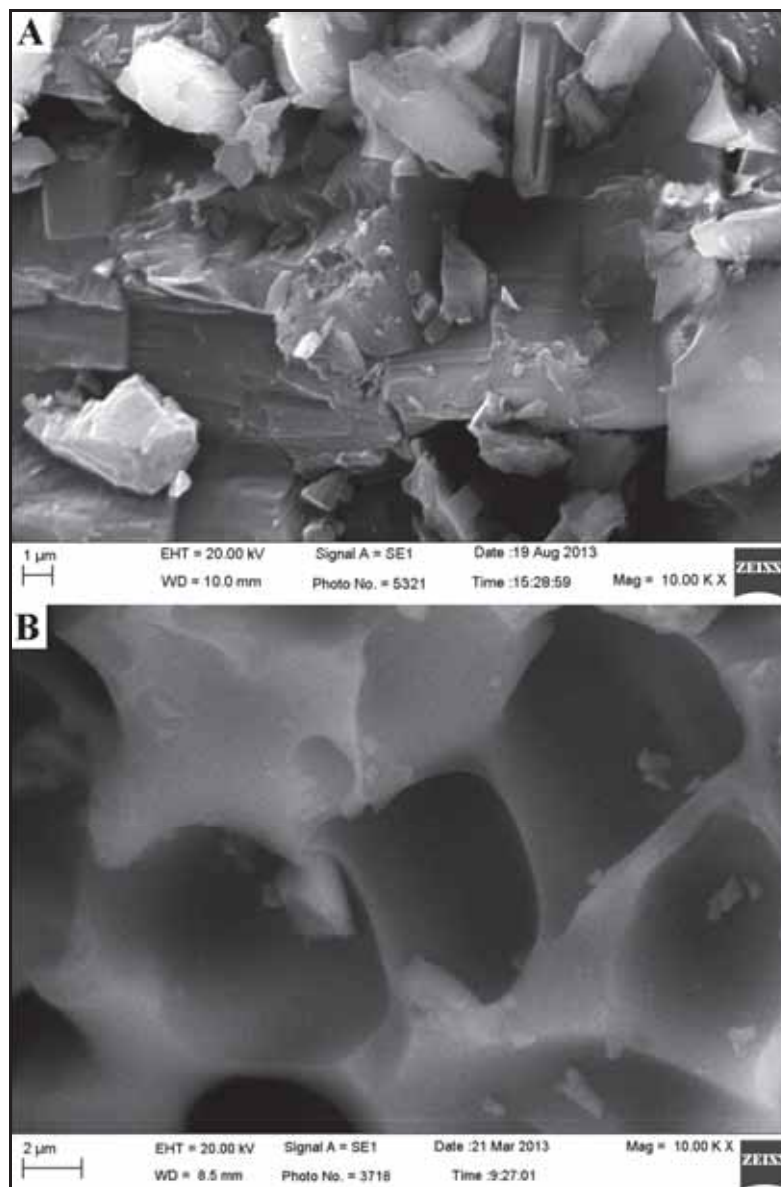
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 96 (A) e (B) ilustram a microscopia eletrônica de varredura do DIT e do SDIT com um aumento de 10.000X, respectivamente. Através da micrografia do DIT foi possível notar a presença de micropartículas dispersas com tamanho médio de 10 μm . A

Figura 96 (B) ilustra a micrografia do SS após a sua funcionalização com grupos 4-5-difenil-2-imidazotiol (SDIT), onde é possível verificar um aglomerado de partículas contendo cavidades de maneira ordenada.

Figura 96- Micrografias com aumento de 10.000X do: **(A)** DIT e **(B)** SDIT.



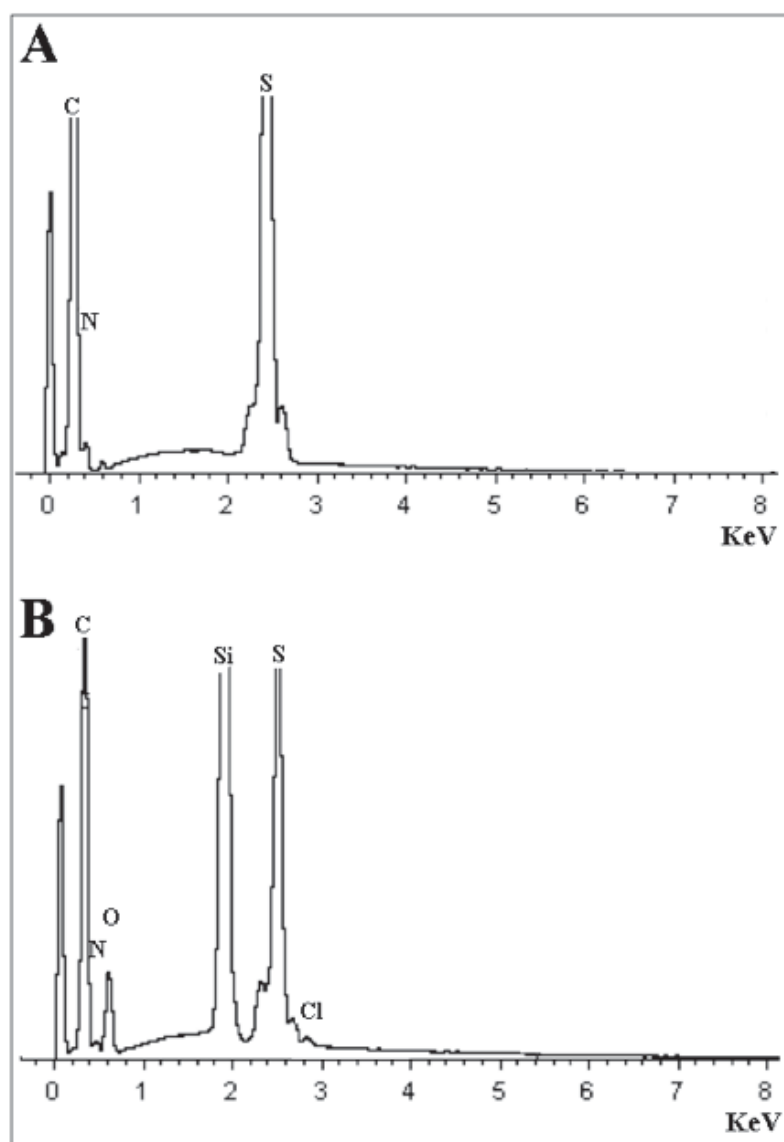
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Realizou-se análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) nas amostras DIT e SDIT, ilustrados pela Figura 97 (A) e (B), respectivamente.

No espectro EDX para o 4,5-difenil-2-imidazoltiol (DIT) (Figura 97 (A)) observou-se a presença dos elementos C, N e S. Para o material organofuncionalizado (SDIT) (Figura 97 (B)) observou-se uma pequena presença de Cl, uma alta concentração de S, o que torna evidente o sucesso na preparação do SDIT.

Figura 97- Espectro EDX: **(A)** DIT e **(B)** SSDIT.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.7. Análise termogravimétrica TGA

A Figura 98 (A) e (B) ilustram os termogramas em atmosfera de nitrogênio do 4,5-difenil-2-imidazotiol (DIT) e do material funcionalizado (SDIT), respectivamente. No termograma apresentado pelo DIT foi possível observar 2 estágios de perda de massa, o primeiro de 275 a 400°C (55%) atribuída a perda de matéria orgânica da amostra ocorrendo sua degradação e o outro estágio ocorreu de 400 a 700 °C (45%) que pode ser também atribuída a degradação da matéria orgânica da amostra, todo o material foi degradado. O termograma do SSDIT, também apresentou dois estágios de perda de massa, sendo um de 310 a 450°C (40%), e o segundo evento foi observado de 450 a 700°C (23%) ambos atribuídos a degradação da matéria orgânica presente na amostra, o resíduo foi de 37%, sendo atribuído à carbonáceos.

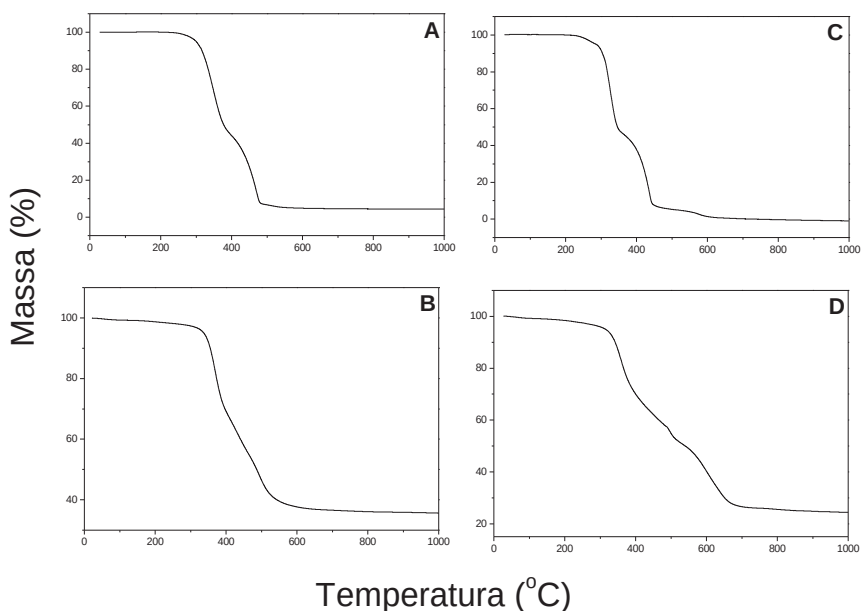
Observou-se que os materiais SS (item. 4.2.7.) e DIT em atmosfera de nitrogênio apresentaram certa estabilidade térmica até temperaturas em torno de 250°C.

As curvas termogravimétricas em atmosfera de ar do 4,5-difenil-2-imidazotiol (DIT) e do octa-(3-cloropropil)octasilsesquioxano funcionalizado (SDIT), são ilustradas através da Figura 98 (C) e (D), respectivamente.

A Figura 98 (C) ilustra a análise termogravimétrica do DIT, observou-se 2 estágios de perda de massa, o primeiro de 250 a 350°C (50%) e o segundo estágio de 350 a 700°C (50%) todos eles referentes a oxidação da parte orgânica da amostra, não houve sobra de resíduo, pois todo o material sofreu degradação. No termograma do SSDIT, ilustrado pela Figura 98 (D), observou-se dois estágios de perda de massa, ambos atribuídos a degradação e oxidação da matéria orgânica presente na amostra, sendo que o primeiro estágio ocorreu de 320 a 450°C (46%) e observou-se que o segundo estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 450 a 700°C (30%). O resíduo foi de 24%, sendo atribuído à óxido de silício.

Foi possível comparar as análises termogravimétricas realizadas em duas atmosferas diferentes, concluindo-se que os materiais (SS, DIT e SDIT) quando em atmosfera de ar apresenta um processo de degradação mais lento em relação a atmosfera de nitrogênio. Observou-se também que em temperaturas acima de 700°C para todas as amostras, não ocorreram mais perda de massa tanto em atmosfera de nitrogênio como em atmosfera de ar.

Figura 98- Termograma do **(A)** DIT em atmosfera de N₂, **(B)** SDIT em atmosfera de N₂, **(C)** DIT em atmosfera de ar e **(D)** SDIT em atmosfera de ar.

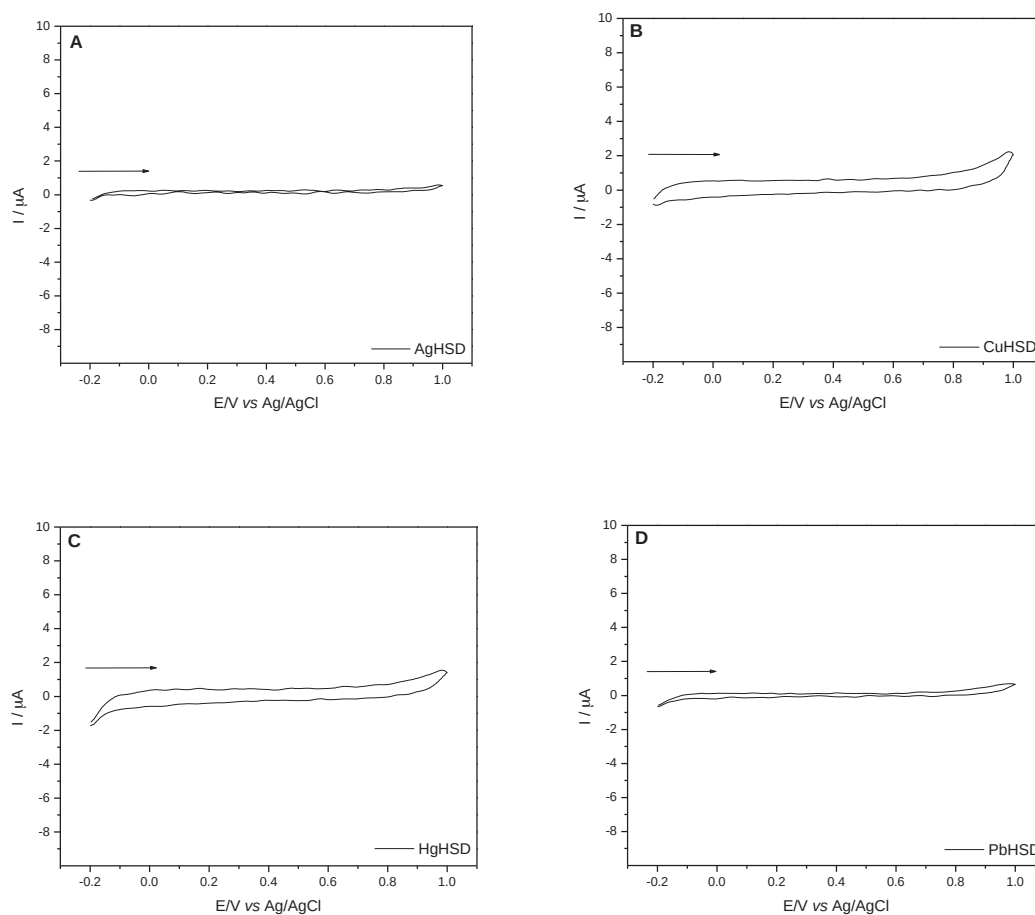


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A.8. Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com AgHSDIT, CuHSDIT, HgHSDIT e PbHSDIT.

No intuito de investigar a presença do complexo metálico formado com o SDIT, realizou-se um minucioso estudo sobre o comportamento voltamétrico dos materiais preparados. As Figura 99 (A), (B), (C) e (D) ilustra os voltamogramas cíclicos do AgHSDIT, CuHSDIT, HgHSDIT e PbHSDIT, respectivamente. Todos os voltamogramas não exibiram qualquer par redox. Vários eletrodos foram preparados contendo diferentes composições de grafite e modificador, porém não se observou qualquer sinal de eletroatividade.

Figura 99- Voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificada com: **(A)** AgHSDIT, **(B)** CuHSDIT, **(C)** HgHSDIT e **(D)** PbHSDIT ($\nu = 20 \text{ m V s}^{-1}$, KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Estes experimentos com diferentes metais utilizando a voltametria cíclica, foram imprescindíveis no intuito de provar que um dos prováveis sítios ativos do SS organofuncionalizado com DIT ($-\text{C}=\text{SiH}$) é ineficiente, ou não está disponível para a complexação, sugerindo que todos os sítios ativos para a complexação metálica $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ foram utilizados para a formação do SDIT.