

RESSALVA

Atendendo solicitação da
autora, o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 29/01/2019.

ANA PAULA R. NAKAMURA

“Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com
2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para
aplicações adsorptivas e voltamétricas.”

Ilha Solteira – SP

Janeiro/2018

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para aplicações adsorptivas e voltamétricas.”

Ana Paula R. Nakamura

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Coorientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

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

Área de conhecimento: Química dos Materiais

Ilha Solteira – SP

Janeiro/2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

N163s Nakamura, Ana Paula Rizzato.
Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para aplicações adsorptivas e voltamétricas / Ana Paula Rizzato Nakamura. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2018

Orientador: Newton Luiz Dias Filho
Co-orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Adsorção. 2. Voltametria cíclica. 3. Sílica.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e caracterização de sílica gel funcionalizada com 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol para aplicações adsorptivas e voltamétricos

AUTORA: ANA PAULA RIZZATO NAKAMURA

ORIENTADOR: NEWTON LUIZ DIAS FILHO

COORDENADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: CIÊNCIA E ENGENHARIA 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



Dra. DANIELA SILVESTRINI FERNANDES
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Ilha Solteira, 29 de janeiro de 2018

Ao meu marido, amigo e eterno namorado Cristiano Massaru, por participar de todos os momentos importantes, pelo apoio, amor, confiança e dedicação. O amor e a confiança em Deus que nos uniu é maior que qualquer coisa que possa vir tentar tirar a certeza que temos em nosso coração. Te amo!

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre ao meu lado me dando forças para superar as dificuldades. Pois sem Ele nada disso seria possível.

A minha família e amigos pelo apoio, amor, incentivo e confiança.

Aos meus orientadores Dr. Newton Luiz Dias Filho, Dr. Devaney Ribeiro do Carmo, pela oportunidade, respeito, determinação, dedicação e paciência, meus sinceros agradecimentos.

Aos meus amigos de laboratório Isaac, Rafael, Eduardo e Thais; kely, Priscila, Mariana, Maiara, Vitor, Tamires, Bianca, Johnattan e Daniela, meu muito obrigada pela amizade, ajuda, descontração e apoio.

A todos os professores e funcionários do DFQ da UNESP e FEF que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, em especial a professora M.^a Maria Aparecida Laurindo Polizelle, por acreditar no meu potencial, pelo conhecimento, atenção e amizade;

A CNPq pelo apoio financeiro.

“ Seja bendito o nome de Deus para todo o sempre, porque Dele é a sabedoria e a força; Ele muda os tempos e as horas; Ele remove os reis e estabelece os reis; Ele dá sabedoria aos inteligentes. Ele revela o profundo e conhece o que está em trevas; e com Ele mora a luz. ”

(Daniel 2:20-22)

RESUMO

No presente trabalho, a 3-cloropropil sílica gel (SG) foi preparada e organofuncionalizada com dois grupos funcionais, 2-aminotiazol (SATZ) e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (SATT). Com o objetivo de produzir novos materiais através da modificação química da superfície da sílica gel, com aplicabilidade na remoção de íons metálicos em meio etanólico, tendo a possibilidade de serem aplicados na remoção de metais pesados em combustível etanol e aguardente. Esses novos materiais também podem ser trabalhados como novos eletrodos quimicamente modificados na detecção de nitrito encontrado na urina e em águas naturais. Esses materiais foram caracterizados por técnicas de espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente foram realizados estudos de adsorção de íons metálicos (Cu^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2}) para o SATZ e SATT em solvente etanólico (99%). Para testar a capacidade de adsorção de íons metálicos, determinou-se a cinática de adsorção para todos íons Cu^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} (40 minutos), determinou-se a capacidade de adsorção (N_f) através de isothermas com diferentes concentrações molares dos íons metálicos. Ambos os adsorventes tiveram uma capacidade máxima de adsorção maior para os íons Zn^{2+} do que para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , de acordo com a seguinte ordem: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Em uma segunda etapa do trabalho após a adsorção dos íons cúpricos (Cu^{2+}) pelo SATT, reagiu-se o SATT com hexacianoferrato (III) de potássio, formando-se assim o complexo CuSATTH. O eletrodo de pasta de grafite quimicamente modificado com CuSATTH foi sensível às concentrações de Nitrito (NO_2^-) e testado na detecção eletrocatalítica de Nitrito (NO_2^-). Observou-se duas regiões lineares para a faixa de concentração estudada ($3,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), sendo que a primeira região apresentou uma resposta no intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0,994$) apresentando um limite de detecção (LD) de $9,38 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperométrica de $0,78 \text{ A/mol L}^{-1}$. A segunda região apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0,999$) apresentando um limite de detecção (LD) de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com sensibilidade amperométrica $0,26 \text{ A/mol L}^{-1}$.

Palavras-Chave: 2-aminotiazol. 5-amino-1,3,4-tiadizol-2-tiol. Cinética de Adsorção. Isoterma de Adsorção. Voltametria Cíclica. Eletrocatalise.

ABSTRACT

In the present work, 3-chloropropyl silica gel (SG) was prepared and organofunctionalized with two functional groups, 2-aminothiazole (SATZ) and 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (SATT). With the objective of producing new materials through the chemical modification of the silica gel surface, with applicability in the removal of metallic ions in ethanolic medium, having the possibility of being applied in the removal of heavy metals in fuel ethanol and brandy. These new materials can also be worked as new chemically modified electrodes in the detection of nitrite found in urine and in natural waters. These materials were characterized by Infrared Region Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. Subsequently, adsorption studies of metal ions (Cu^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2}) were performed for SATZ and SATT in ethanolic solvent (99%). The adsorption kinetics were determined for all metal ions Cu^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} (40 minutes), the adsorption capacity (Nf) was determined through isotherms with different molar concentrations of the metal ions. Both adsorbents had a maximum adsorption capacity it was higher for Zn^{2+} ions than for Cd^{2+} and Cu^{2+} ions, according to the following order: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. In a second step of the work after the copper ions (Cu^{2+}) adsorption by SATT, the SATT was reacted with potassium hexacyanoferrate (III), thus forming the CuSATTH complex. The graphite paste electrode chemically modified with CuSATTH was sensitive to Nitrite (NO_2^-) concentrations and tested in the Nitrite (NO_2^-) electrocatalytic detection. Two linear regions were observed for the concentration range studied (3.0×10^{-6} to 1.0×10^{-3} mol L⁻¹). The first region presented a response in the concentration range of 3.0×10^{-6} to 9.0×10^{-5} mol L⁻¹ ($r = 0.994$) presenting a detection limit (DL) of 9.38×10^{-6} mol L⁻¹ and amperometric sensitivity of 0.78 A / mol L⁻¹. The second region presented a linear response in the concentration range of 2.0×10^{-4} to 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ ($r = 0.999$) showing a detection limit (DL) of 2.0×10^{-5} mol L⁻¹ with amperometric sensitivity 0.26 A / mol L⁻¹.

Keywords: 2-aminothiazole. 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol. Adsorption Kinetics. Adsorption Isotherms. Cyclic Voltammetry. Electrocatalysis.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da sílica e os grupos presentes.	22
Figura 2: Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1 nm ² da sílica gel.	23
Figura 3: Desidratação da superfície da sílica, na formação do grupo siloxano.	24
Figura 4: Remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.	25
Figura 5: Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: monodentado, bidentado e tridentado.	26
Figura 6: Estrutura química do 2-aminotiazol.	27
Figura 7: Estrutura química do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.	28
Figura 8: Tipos de isotermas de adsorção.	32
Figura 9: Quatro etapas da adsorção.	34
Figura 10: Representação do sistema utilizado na funcionalização da sílica gel através da rota heterogênea.	43
Figura 11: Representação esquemática da metodologia para os testes de adsorção. Especificando o procedimento esquemático de estudo das concentrações.	48
Figura 12: Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.	51
Figura 13: Voltamograma cíclico reversível.	53
Figura 14: Voltamograma cíclico para um sistema irreversível.	54
Figura 15: Voltamograma cíclico de um sistema (-) reversível e um sistema (--) quasi-reversível.	56
Figura 16: Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com SATZ e CuSATTH.	58
Figura 17: Representação da organofuncionalização da sílica gel e posterior modificação química com grupos do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-tiol e 2-aminotiazol sobre a superfície da sílica gel por processo heterogêneo.	61
Figura 18: Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a)SPCI, (b)SATZ e (c)SATT.	62
Figura 19: Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido da SPCI.	64

Figura 20: Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SATZ.....	65
Figura 21: Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do SATT.....	67
Figura 22: Estrutura das espécies (I)Q ⁴ , (II)Q ³ e (III)Q ²	68
Figura 23: Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido: SG (a), SATZ (b) e SATT (c).	69
Figura 24: Microscopia da SP com aumento de 5 00X(A) e 5 00KX (B).	71
Figura 25: Microscopia do SATZ com aumento de : (A) 1 00KX; (B) 5 00KX. .	72
Figura 26: Microscopia do SATT com aumento de (A) 1 00KX; (B) 5 00KX. ...	73
Figura 27: Efeito da quantidade de massa de adsorvente em etanol para a SATZ (t = 2h; T = 25°C).	75
Figura 28: Efeito da quantidade de massa de adsorvente em etanol para SG-5-ATT (t = 2h T = 25°C).	76
Figura 29: Efeito do tempo de contato em etanol para SATZ nas seguintes concentrações 5,03 mmol L ⁻¹ de Cu ²⁺ (A); 4,55 mmol L ⁻¹ de Cd ²⁺ (B) e; 5,80 mmol L ⁻¹ de Zn ²⁺ (C) à 25°C.....	77
Figura 30: Efeito do tempo de contato em etanol para SATT nas seguintes concentrações 4,26 mmol L ⁻¹ de Cu ²⁺ (A); 4,58 mmol L ⁻¹ de Cd ²⁺ (B) e; 5,04 mmol L ⁻¹ de Zn ²⁺ (C) à 25°C.	78
Figura 31: Isotermas de adsorção de íons metálicos do material SATZ em meio etanólico à temperatura ambiente (25°C).	79
Figura 32: Isotermas de adsorção de íons metálicos do material SATT em meio etanólico a 25 °C.	80
Figura 33: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuSATTH (80 % m/m; v = 20 mV s ⁻¹ ; NH ₄ NO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹).	92
Figura 34: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuSATTH em diferentes concentrações hidrogeniônicas – pH 2,0 a 7,0 (80% m/m, v = 20 mV s ⁻¹ , 1,0 mol L ⁻¹).	93
Figura 35: Intensidade da corrente anódica (I _{pa}) em função do pH.....	94
Figura 36: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuSATTH em diferentes velocidade de varredura – 10 a 100 mV s ⁻¹ (80% m/m, v = 20 mV s ⁻¹ , pH 7, 1,0 mol L ⁻¹).	95
Figura 37: Dependência da intensidade de corrente do pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	96

Figura 38: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de pasta de grafite: (a) sem Nitrito; (b) com CuSATTH sem Nitrito; (c) na presença de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Nitrito e; (d) com CuSATTH na presença de $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Nitrito.....	97
Figura 39: Voltamograma cíclico obtidos para na faixa de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ eletrodo de pasta de grafite modificada com CuSATTH na presença de Nitrito; (80 % m/m; NH_4NO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	98
Figura 40: Curvas análicas das correntes de pico anódicos em função da concentração de Nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuSATTH (80% m/m, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, NH_4NO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH7).	100

Lista de Tabela

Tabela 1: Características físicas do Silício	20
Tabela 2: Características das adsorções física e química.	31
Tabela 3: Indicadores de íons metálicos.	47
Tabela 4: Equações para determinação dos gráficos, apresentando os coeficientes lineares e angulares dos parâmetros dos modelos de isoterma. .	49
Tabela 5: Equações dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo- segunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula.....	50
Tabela 6: Atribuições de bandas no espectro vibracional. ⁽⁷⁴⁾	63
Tabela 7: Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre SATZ, em meio etanólico, com 100 mg de adsorvente a 25°C.	80
Tabela 8: Máxima capacidade de adsorção dos cloretos metálicos sobre SATT, em meio etanólico, em 100 mg de adsorvente a 25°C.....	81
Tabela 9: Comparação da capacidade de adsorção do SATZ e SATT em meio etanólico com diferentes adsorventes.	81
Tabela 10: Parâmetros dos modelos cinéticos pseudoprimeira-ordem e pseudosegunda-ordem em meio etanólico para SATZ.	84
Tabela 11: Parâmetros cinéticos de Elovich e Difusão Intrapartícula em meio etanólico para SATZ.....	84
Tabela 12: Parâmetros dos modelos cinéticos pseudoprimeira-ordem e pseudosegunda ordem em meio etanólico para SATT.	85
Tabela 13: Parâmetros dos modelos cinéticos de Elovich e Difusão Intrapartícula em meio etanólico para SATT.	86
Tabela 14: Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para os cloretos de Cu, Cd e Zn em meio etanólico para SATZ.....	87
Tabela 15: Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos cloretos de Cu, Cd e Zn em meio etanólico para SATT.....	88
Tabela 16: Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.	89
Tabela 17: Parâmetros analíticos para determinação de Nitrito para vários eletrodos e diferentes técnicas eletroquímicas.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF	Dimetilformamida
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X
E°	Potencial Médio
Epa	Potencial do Pico Anódico
Epc	Potencial do Pico Catódico
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
H₂AA	Ácido Ascórbico
NO₂	Nitrito
I	Corrente
Ipa	Corrente do Pico Anódico
Ipc	Potencial do Pico Catódico
LD	Limite de Detecção
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Sensibilidade
v	Velocidade de Varredura
VC	Voltametria Cíclica
Δep	Diferença entre os picos anódico e catódico
Fe	Ferro
Cu	Cobre
Cd	Cádmio
Zn	Zinco
SPr	3-[cloropropil]-sílica gel
ATZ	2-aminotiazol
ATT	5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol

SATZ	[3-(2-aminotiazol)propil]-sílica gel
SATT	[3(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol)propil]-sílica gel
CuSATTH	Hexacianoferrato do metal ligado ao 3(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol)propil]-sílica gel (Cu)
SPCI	3-cloropropil-sílica gel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 SILÍCIO	20
1.2.SÍLICA GEL.....	21
1.2.1. Mecanismo de reativação e organofuncionalização da sílica gel. ...	22
1.3. 2- AMINOTIAZOL.....	26
1.4 - 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.....	27
1.5 METAIS.....	28
1.5.1 Cádmio	29
1.5.2 Cobre	29
1.5.3 Zinco	29
1.6 ADSORÇÃO.....	30
1.6.1 Isotermas de Adsorção	31
1.6.2 Cinética de adsorção	33
1.6.2.1 Determinação da lei da velocidade	34
1.6.2.2 Pseudoprimeira-ordem	35
1.6.2.3 Pseudosegunda-ordem.....	35
1.6.2.4 Modelo de Elovich.....	35
1.6.2.5 Difusão intrapartícula	35
1.7. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS)	36
1.8. ELETROCATÁLISE	37
1.9. MEDIADORES REDOX	38
1.9.1. Hexacianoferrato (III)	38
2 OBJETIVO.....	40
2.1 OBJETIVO GERAL	40
2.1.1 Objetivos específicos	40
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	42

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1.1 Síntese do 3-[Cloropropil]-sílica gel (SPrCl)	42
3.1.2 Síntese de 3-[(2-aminotiazol)propil]-sílica gel (SATZ).....	43
3.1.3 Síntese de 3-[(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol)propil]-sílica gel (SATT)	44
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	44
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transforma de Fourier (FTIR)	44
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	44
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura	45
3.3 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO.....	45
3.3.1 Efeitos da dose de adsorvente	45
3.3.2 Estudos do tempo de equilíbrio	46
3.3.3 Estudos de concentrações.....	46
3.3.4 Aplicações dos modelos de isotermas.....	49
3.3.5 Aplicação dos modelos cinéticos	50
3.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	51
3.4.1 Reversibilidade dos sistemas estudados por voltametria cíclica.	52
3.4.2 Sistemas reversíveis.....	52
3.4.3 Sistemas irreversíveis.....	54
3.4.4 Sistemas quase-reversíveis.....	55
3.5 REAÇÃO DE SATZ COM HEXAXIANOFERRATO(III) DE POTÁSSIO. .	56
3.6. REAÇÃO DE SATT COM Cu^{2+} E POSTERIORMENTE HEXAXIANOFERRATO(III) DE POTÁSSIO.	56
3.7 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DA PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SATZH E CUSATTH.....	57
3.7.1 Estudo dos eletrólitos de suporte.....	58
3.7.2 Estudo de concentração e do pH do eletrólito	58

3.7.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura	59
3.7.4. Estudo de eletrocatalise.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS ORGANOFUNCIONALIZADOS.	61
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	62
4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido (RMN).64	
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4.2. ADSORÇÃO.....	74
4.2.1 EFEITO DA DOSE DE ADSORVENTE	74
4.2.2 Estudo do tempo de equilíbrio	77
4.2.3 Estudo de concentração	78
4.2.4 Aplicação dos modelos cinéticos	83
4.2.5 Aplicação dos modelos de isotermas.....	87
4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	91
4.3.1 Comportamento voltamétrico do CuSATTH.....	91
4.3.2 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas.	92
4.3.3 Influência da velocidade de varredura	94
4.3.4 Eletrooxidação catalítica de Nitrito utilizando voltametria cíclica.	96
5 CONCLUSÃO.....	102
6. REFERÊNCIAS.....	104

1. INTRODUÇÃO.

1.1 SILÍCIO

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Os silicatos correspondem a 60% de todo o silício presente na Terra. Estes compostos apresentam uma grande importância geológica, sendo encontrados na forma de argilas, ágatas, quartzo, ametistas, opalas, entre outros ^(1 e 2). O silício tem características físicas de um metal e características químicas de um não-metal, sendo classificado como um metaloide. ⁽²⁾

Tabela 1: Características físicas do Silício

Nome:	Silex ou Silicis (“Pedra Dura”)
Cor:	Cinza (brilho metálico) ou um pó escuro quando amorfo.
Ponto de Fusão:	1420 °C
Ponto de Ebulição:	2600°C
Densidade:	2,2g.cm ⁻³ ou 2,9g.cm ⁻³ (dependendo do seu estado alotrópico)

Fonte: (2)

Sua descoberta teve origem em 1824, pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius, devido ao aquecimento do tetrafluoreto de silício com potássio⁽³⁾. O silício presente na Terra é encontrado na forma de minerais dos grupos dos silicatos, aluminossilicatos (argilas) ou sílica⁽⁴⁾.

O dióxido de silício, SiO₂, ou simplesmente conhecido como sílica, é muito abundante na forma de areia e de quartzo. O SiO₂, pode formar uma estrutura tridimensional infinita, com elevado ponto de fusão⁽⁵⁾.

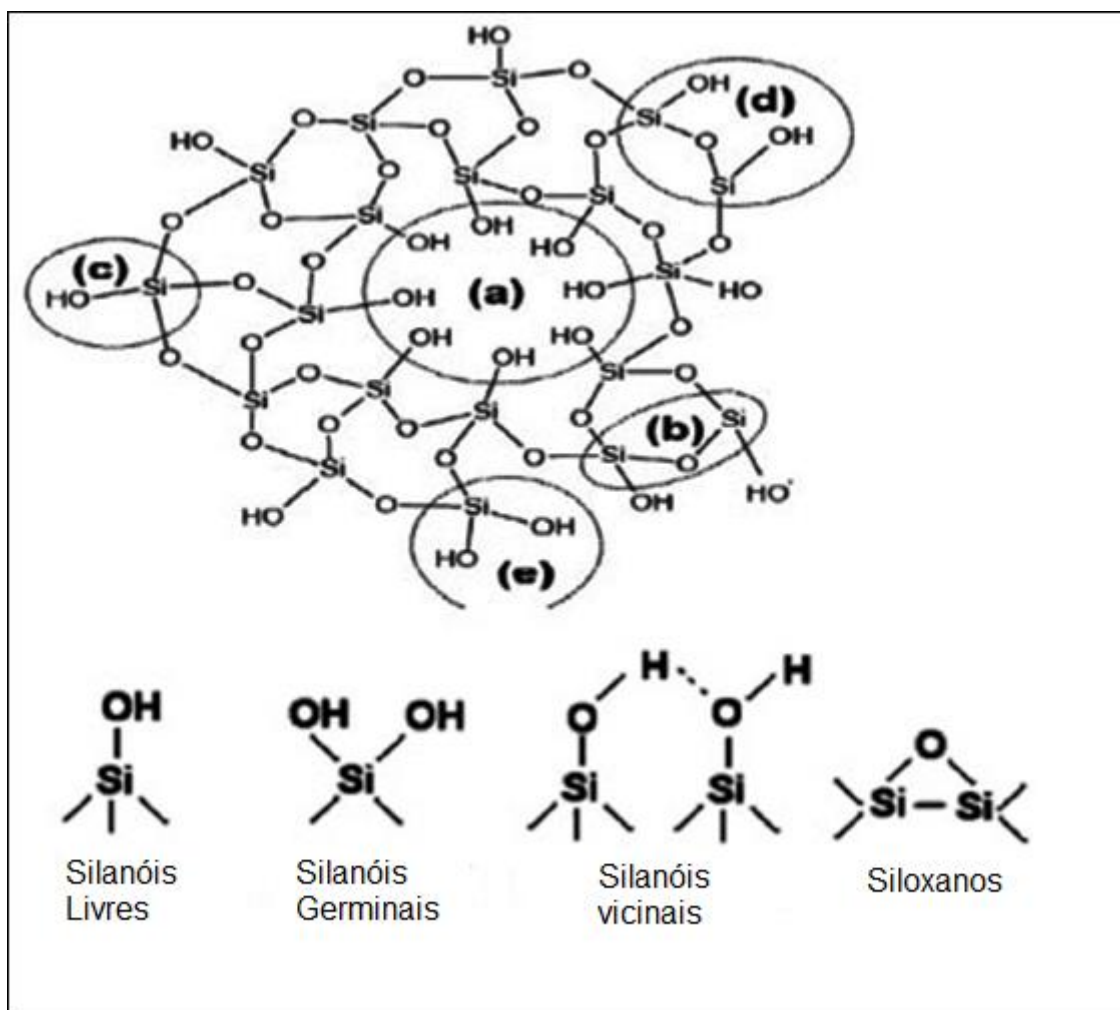
1.2.SÍLICA GEL.

A sílica gel é considerada um polímero amorfo, no qual pode ser obtida a partir de uma substância sintética devido a reação do silicato de sódio (Na_2SiO_3) e do ácido sulfúrico (H_2SO_4). Por ser resistente e altamente poroso é capaz de ser submetida à alta temperatura e pressão, sem alterar sua estrutura tetraédrica de SiO_4 , podendo ser reutilizada.⁽⁶⁻⁸⁾

A matriz da sílica gel é caracterizada pela área superficial específica, pela distribuição do tamanho dos poros e do tamanho das partículas. A área superficial específica da sílica gel, a uma dada temperatura, é fundamental para expressar a concentração de espécies reativas da superfície em mmol g^{-1} . Na distribuição do tamanho de poros proporciona um conhecimento significativo na disponibilidade dos silanóis superficiais, abordando também as características de adsorção da sílica. O tamanho das partículas nos dá informações sobre a área de superfície, sua porosidade e vice-versa.⁽⁹⁾

A superfície da sílica gel é formada por grupos siloxanos ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) e grupos silanois ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$). Os silanóis são considerados ácidos de Brønsted sendo capaz de interagir com espécies básicas ou ricas em elétrons. Os silanóis podem ser divididos em: silanois isolados (ou silanois livres), onde o átomo de Si está ligado a um único grupo OH; silanois vicinais (ou silanois em ponte), ocorrem quando dois grupos OH ligam-se em diferentes átomos de Si, em que estão suficientemente perto para formar ligação de hidrogênio entre as hidroxilas; e os silanois geminais, que consistem de dois grupos OH ligados a um único átomo de Si, na qual as hidroxilas estão muito longe entre si, evitando a formação de ligação de hidrogênio ^(10 e 11). A Figura 1 ilustra uma possível representação da estrutura da sílica conforme os grupos OH são distribuídos em sua superfície, na forma livre – OH formando os poros na partícula de sílica (a), grupo siloxano $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ (b), grupo silanol livre $\equiv \text{SiOH}$ (c), silanóis associados ou vicinais $= \text{Si}(\text{OH})_2$ (d) e silanóis germinais por meio de ligação de hidrogênio (e).⁽¹²⁾

Figura 1: Estrutura da sílica e os grupos presentes.



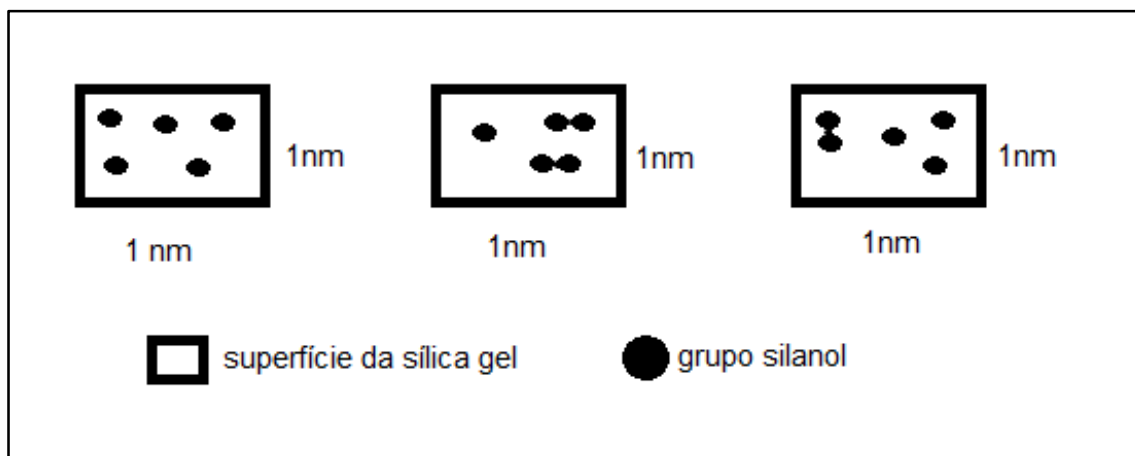
Fonte: (6).

Quase todas as sílicas amorfas apresentam os grupos silanóis em sua estrutura, não só na superfície, mas em toda partícula podem ser determinados os silanóis internos, os quais são inacessíveis a água. Entretanto, não há distinção clara entre o silanóis internos e os de superfície.⁽⁵⁻⁶⁾

1.2.1. Mecanismo de reativação e organofuncionalização da sílica gel.

A sílica gel possui grupos siloxanos e grupos silanóis em sua superfície. Os grupos siloxanos são aparentemente estáveis, enquanto os grupos silanóis são responsáveis pela reatividade da sílica. Pode se observar na Figura 2 formas aleatórias dos grupos silanóis dispostos na superfície da sílica.

Figura 2: Distribuição de grupos silanóis na superfície de 1 nm² da sílica gel.



Fonte:(14)

A disponibilidade desses grupos influenciam na irregularidade da densidade eletrônica, uma vez que os grupos silanóis representam ácidos de Brønsted-Lowry, sendo os responsáveis pela modificação da superfície da sílica.^(13 e 14)

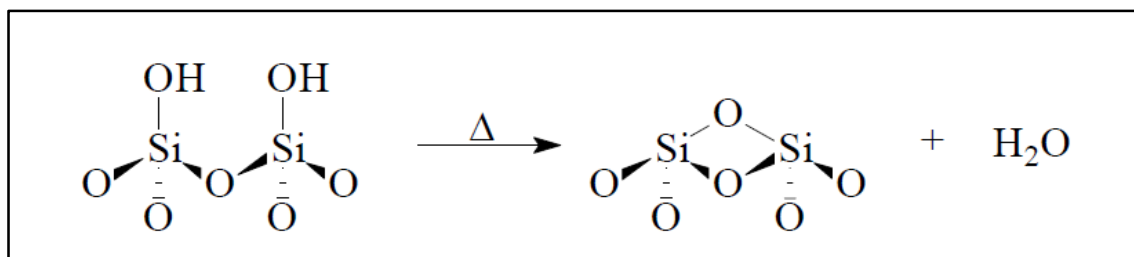
As reações ácido-base de Brønsted-Lowry envolvem a transferência de prótons em que os ácidos são substâncias que têm a tendência de doar (ou perder) prótons e as bases são substâncias que têm a tendência de receber (ou remover) prótons.⁽¹⁵⁾

Para o presente trabalho é importante saber as definições de ácido-base de Brønsted-Lowry e ácido-base de Lewis, pois muitas das reações em química orgânica são do tipo ácido-base ou envolvem em alguma etapa, uma reação ácido-base; deste modo permite-nos compreender os processos de quebra e formação de ligação que ocorrem à medida que as moléculas de sílica reagem.⁽¹⁶⁾

Nesse contexto, para que ocorra ativação da superfície da sílica gel a ser aplicada na adsorção, é preciso que as moléculas sejam retiradas da água que foram fisissorvidas. A ligação $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ tem alta estabilidade decorrente da forte ligação covalente com a retrodoação do par de elétrons livre do oxigênio para orbitais d vazios do átomo de silício, essa deslocalização acarreta uma diminuição na basicidade de Lewis do átomo de oxigênio, dificultando a interação com espécies doadoras de elétrons como, por exemplo, compostos contendo hidrogênio, que tem forte caráter na formação de ligações de hidrogênio.⁽¹⁷⁾

A formação de espécies siloxanos, decorrente da condensação dos silanóis, a superfície passa a não apresentar propriedades reativas e, por conseguinte, uma eventual reação da superfície com um alcóxido não seria efetivada devido à ausência de grupos Si-OH. Além disso, a superfície contendo grupos siloxano passa a ter características menos hidrofílicas^(14 e 18). A Figura 3 representa o processo de desidratação da superfície da sílica resultando na formação do grupo siloxano.

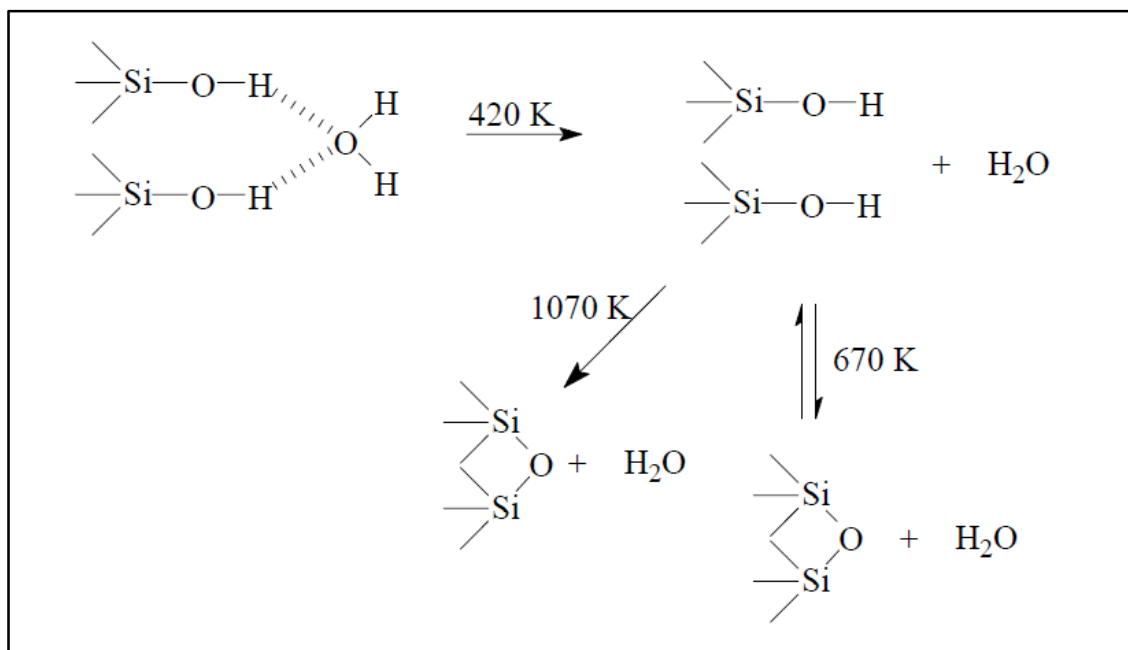
Figura 3: Desidratação da superfície da sílica, na formação do grupo siloxano.



Fonte: (17)

Desta forma, é necessário estabelecer valores de temperatura para a eliminação da água residual na superfície e a condensação dos silanóis a siloxanos. Propõem-se que o aquecimento da sílica a 420 K, por um período de 8 horas, é capaz de retirar camadas de moléculas de água, caracterizando uma superfície anidra ou também chamada ativada. Com o aumento da temperatura para 670 K, favorece a desidroxilação do óxido, formando ligações de grupos siloxanos. Nessa temperatura há um “equilíbrio” entre as espécies hidroxiladas e desidroxiladas, de acordo com a Figura 4.⁽¹⁸⁾

Figura 4: Remoção de água da superfície da sílica por aquecimento contínuo.

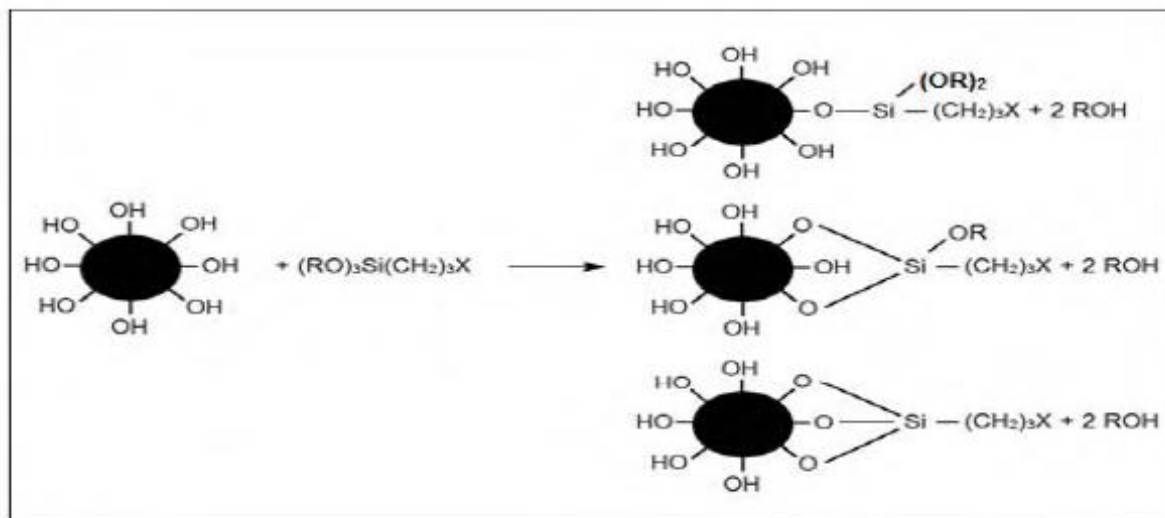


Fonte: (19)

A reação da sililação possibilita o entendimento da reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel e na organofuncionalização do mesmo, onde um alcoxissilano passa a se ligar na superfície.

A organofuncionalização é a modificação da superfície por meio de ligações químicas com grupos organofuncionais, onde a sílica gel ativada, denominada de suporte, reage com o grupo organofuncional, denominado de agente modificador. A Figura 5 apresenta três modos de ancoramento das moléculas organossilanos, agente modificador, na superfície do suporte da sílica.

Figura 5: Diferentes formas de ancoramento dos organossilanos na superfície de um suporte contendo grupos silanóis: monodentado, bidentado e tridentado.

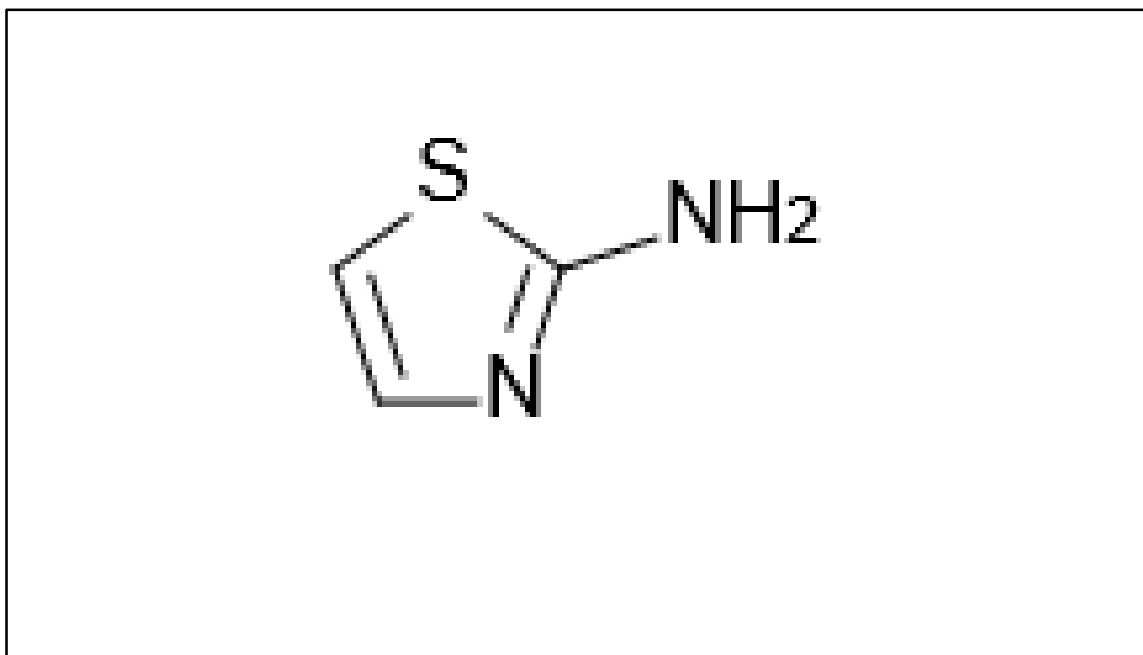


Fonte: (20)

1.3. 2- AMINOTIAZOL

É uma amina heterocíclica com um núcleo tiazol. Também pode ser considerado como uma isotiourea cíclica. Possui um odor semelhante ao piridina e é solúvel em água, alcoois e éter dietílico. É normalmente usado como um material de partida para a síntese de diversos compostos, incluindo drogas que contem enxofre, biocidas, fungicidas, corantes e catalisadores químicos.⁽²⁰⁾

Figura 6: Estrutura química do 2-aminotiazol.

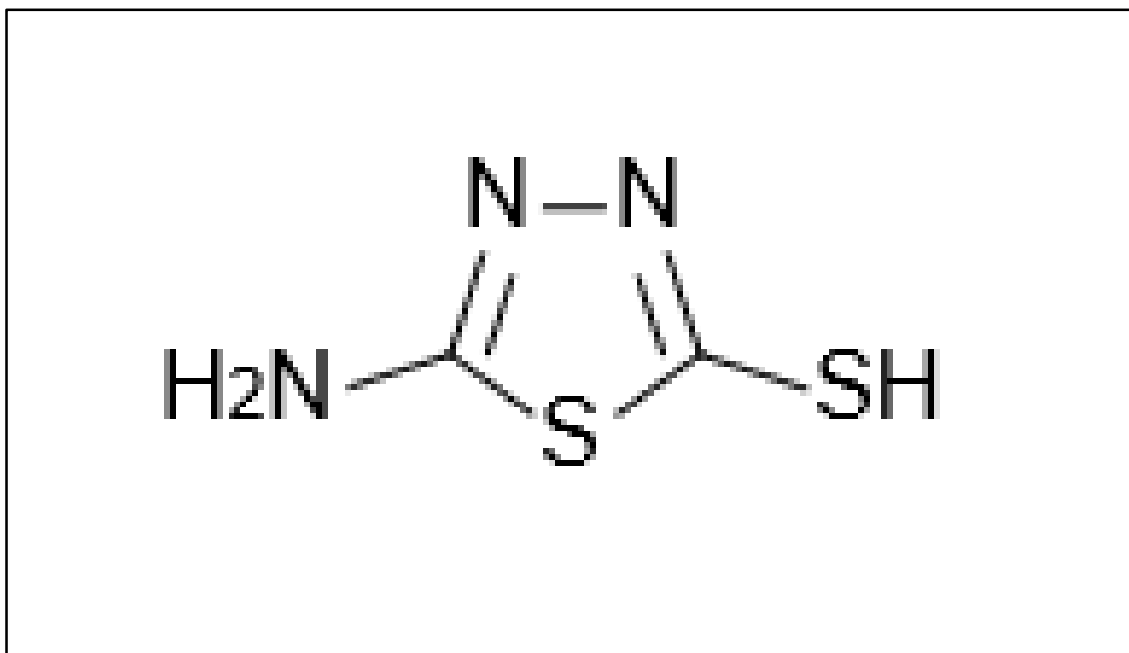


Fonte: Elaboração da própria autora.

1.4 - 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol

É uma molécula heterocíclica de fórmula molecular $C_2H_3N_3S_2$, a qual apresenta em sua estrutura grupos amina e tiol, ligados nas posições 5 e 2, respectivamente. É solúvel em água, álcoois e éter; geralmente utilizados na síntese de drogas anticonvulsivos entre outros.⁽²¹⁾

Figura 7: Estrutura química do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.



Fonte: Elaboração da própria autora.

1.5 METAIS

Os metais de transição, constituem alguns elementos denominados como “metais pesados” por causarem efeitos tóxicos ao organismo humano, embora esse termo “metais pesados” não tenha sido definido pela IUPAC, ou outro órgão competente, são elementos formados pelo preenchimento dos orbitais d, constituindo assim os elementos do bloco d da Tabela Periódica. Diferente dos elementos do bloco s e p, em que os elétrons vão sendo adicionados ao nível eletrônico mais externo do átomo e os elétrons dos elementos de bloco d vão sendo adicionados no penúltimo nível. Também têm como característica, em relação aos outros metais, de possuírem uma ampla gama de estados de oxidação, formam uma grande quantidade de compostos de coordenação e de compostos organometálicos.^(22 e 23)

Os metais de transição são capazes de existir em diversos estados de oxidação, variando de uma em uma unidade, como por exemplo $\text{Fe}([\text{Ar}]3d^64s^2)$ a $\text{Fe}^{2+}([\text{Ar}]3d^6)$ a $\text{Fe}^{3+}([\text{Ar}]3d^5)$. Estes estados de oxidação podem ser relacionados devido às suas estruturas eletrônicas.⁽²²⁾

A característica de formarem complexos com grupos capazes de doarem elétrons é devido ao fato de serem íons pequenos de carga elevada e orbitais

vazios de baixa energia; os mesmos só podem ser classificados como compostos “organometálicos” se tiver no mínimo uma ligação metal-carbono (M-C).⁽²²⁾

1.5.1 Cádmio

O cádmio (Cd) é um dos elementos da família 2B do grupo 12 da Tabela Periódica de massa atômica 112,4 u, apresenta estado de oxidação 2^+ e densidade $8,65 \text{ g cm}^{-3}$. Pode ser encontrado na natureza em pequenas quantidades na forma de sulfeto (CdS) e associado a outros minérios, como exemplo a esfarelita (ZnS)⁽²⁴⁾. O metal cádmio têm várias aplicabilidades, podendo ser usado como uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a resistência à corrosão atmosférica; na fabricação de pilhas; em trabalhos de soldadura, condutores elétricos entre outros ⁽²⁵⁾.

1.5.2 Cobre

O cobre (Cu), metal mais comumente encontrado sobre a crosta Terrestre, presente nas rochas e solos, com massa atômica 63,54 u da família 1B do grupo 11 da Tabela Periódica.

O excesso de cobre no organismo causa disfunções comportamentais, leucemia, vários tipos de doenças hepáticas, entre outros ⁽²⁴⁾.

Por ser muito utilizado nas indústrias e em produtos domésticos, encontra-se em lixos domésticos e nos esgotos em geral, o metal também está presente em chorumes proveniente de aterros sanitários e nos esgotos lançados no mar e nos estuários (ambiente aquático de transição entre um rio e o mar) ^(25 e 26).

1.5.3 Zinco

O Zinco (Zn) é um dos elementos essenciais para a vida, age como nutriente para as plantas e nos seres humanos trabalha no bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, entre outros. Mais de 300 enzimas no corpo humano necessita de zinco para o seu correto metabolismo.

O excesso de zinco no organismo pode prejudicar na eficácia de antibióticos e de outros medicamentos. Pode também causar sintomas como dores de cabeça, vômito diarreia e um sabor metálico na boca ⁽²⁵⁾.

Resistente à corrosão possui massa atômica 65,38 u de densidade 7,14 g cm⁻³ à 25°C ⁽²⁶⁾.

1.6 ADSORÇÃO

No geral, substâncias sólidas e líquidas apresentam uma maior interação entre si por apresentarem menor espaçamento entre as moléculas e conseqüentemente haverá uma elevada densidade. Nos gases também existe este tipo de interação, porém com menos frequência devido o espaçamento das moléculas serem maiores ⁽²⁸⁾.

A adsorção é uma das formas existentes de interação entre as moléculas, tendo como característica o acúmulo na interface entre gases-líquidos, gases-sólidos e líquidos-sólidos ⁽²⁹⁾.

Pode-se determinar que a adsorção é um processo de superfície, onde moléculas interagem apenas na parte superficial de uma determinada substância. Existe também o processo de absorção, no qual a substância absorvida é embebida pela substância absorvente, o maior exemplo disso é a esponja que tem como característica, adsorver a água. Embora, às vezes, a distinção de adsorção e absorção não seja muito clara, utiliza-se o termo sorção, significando que ambos adsorção e absorção ocorreram simultaneamente ⁽²⁹⁾.

A adsorção classifica-se em duas categorias conhecidas como: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção). A Tabela 2 apresenta as características da adsorção física e química.

Tabela 2: Características das adsorções física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Calor de adsorção aproximadamente menor que 40 KJ mol ⁻¹ .	Calor de adsorção maior que aproximadamente 80 KJ mol ⁻¹ .
Apresenta melhor adsorção à temperaturas abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	A adsorção é capaz de ocorrer em altas temperaturas.
A quantidade adsorvida aumenta com o aumento da pressão do adsorvato	A quantidade adsorvida diminui com o aumento de pressão do adsorvato.
A quantidade adsorvida é mais uma função do adsorvato do que do adsorvente.	A quantidade adsorvida é uma característica do adsorvente e do adsorvato.
Não há energia de ativação apreciável envolvida no processo de adsorção	O processo de adsorção pode envolver energia de ativação.
Ocorre adsorção de multicamadas.	Ocorre adsorção de monocamadas

Fonte: (30).

A adsorção física ocorre por forças de Van der Waals, ligações secundárias, em que apresentam interações de longo alcance, de rápida adsorção e reversível ⁽³⁰⁾.

Por outro lado, a adsorção química é irreversível, pois a interação ocorre através de ligações químicas, ligações primárias, de natureza iônico, covalente e/ou metálica ⁽³⁰⁾.

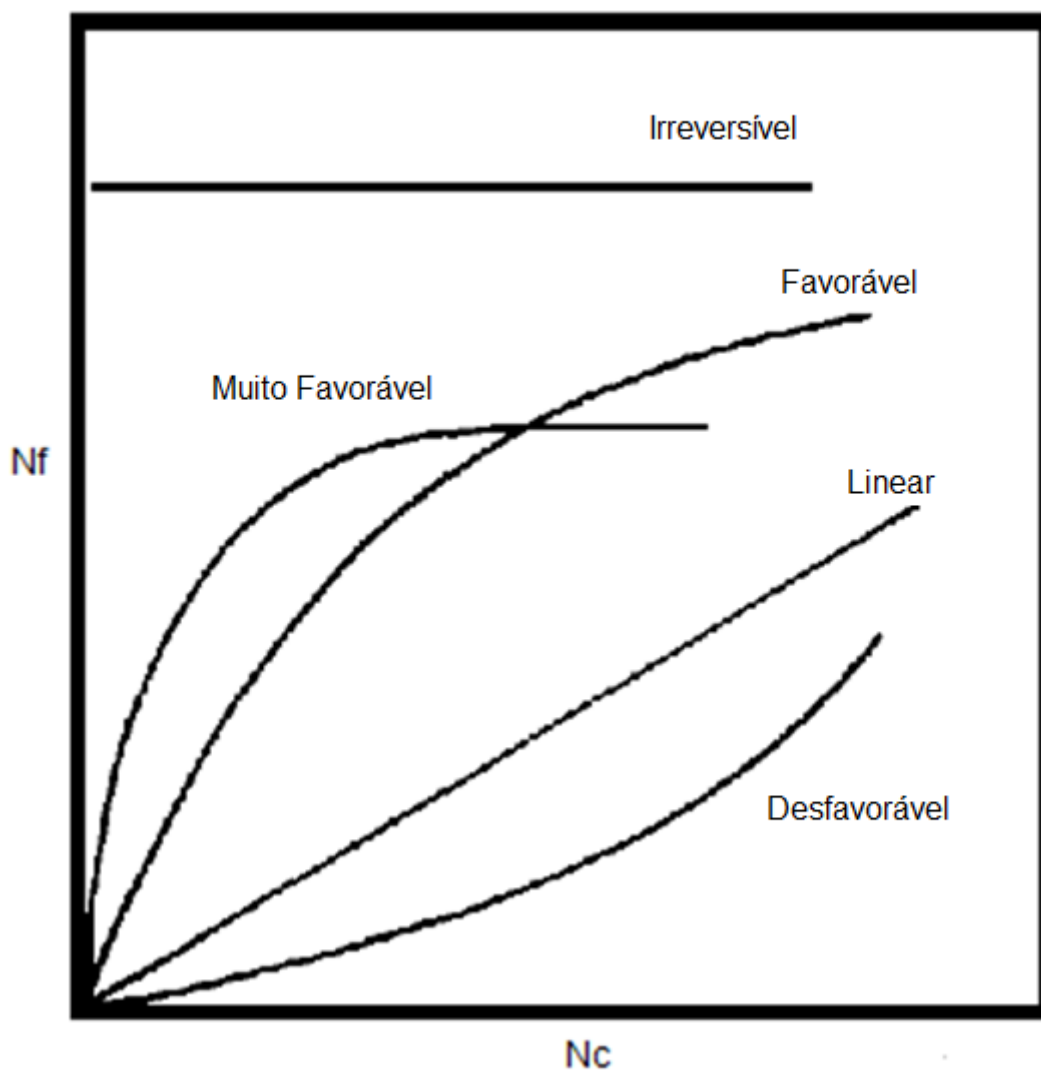
1.6.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são basicamente curvas que indicam a interação entre soluto (adsorvato) e adsorvente (sílica gel modificada) até o ponto de equilíbrio, fornecendo uma estimativa de quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. Deste modo, vários modelos de isotermas têm sido ajustados e relatados na literatura para verificar a eficácia dos adsorventes. Para o presente trabalho serão discutidos os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R) ⁽³¹⁾.

As isotermas são determinadas a partir da quantidade de substâncias adsorvidas por quantidade de adsorvato (N_f) na superfície do material em função da concentração de adsorvato (N_c) à 25 °C ⁽³²⁾.

A Figura 8 mostra as formas de isotermas mais comuns de serem encontradas.

Figura: 8 Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte : (32)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não demonstrando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis por extraírem quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis em virtude da baixa capacidade de remoção em

baixas concentrações. Isotermas desfavoráveis são raras, mas significativamente relevantes para entender o processo de regeneração, isto é, a transferência da massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável ⁽³³⁾

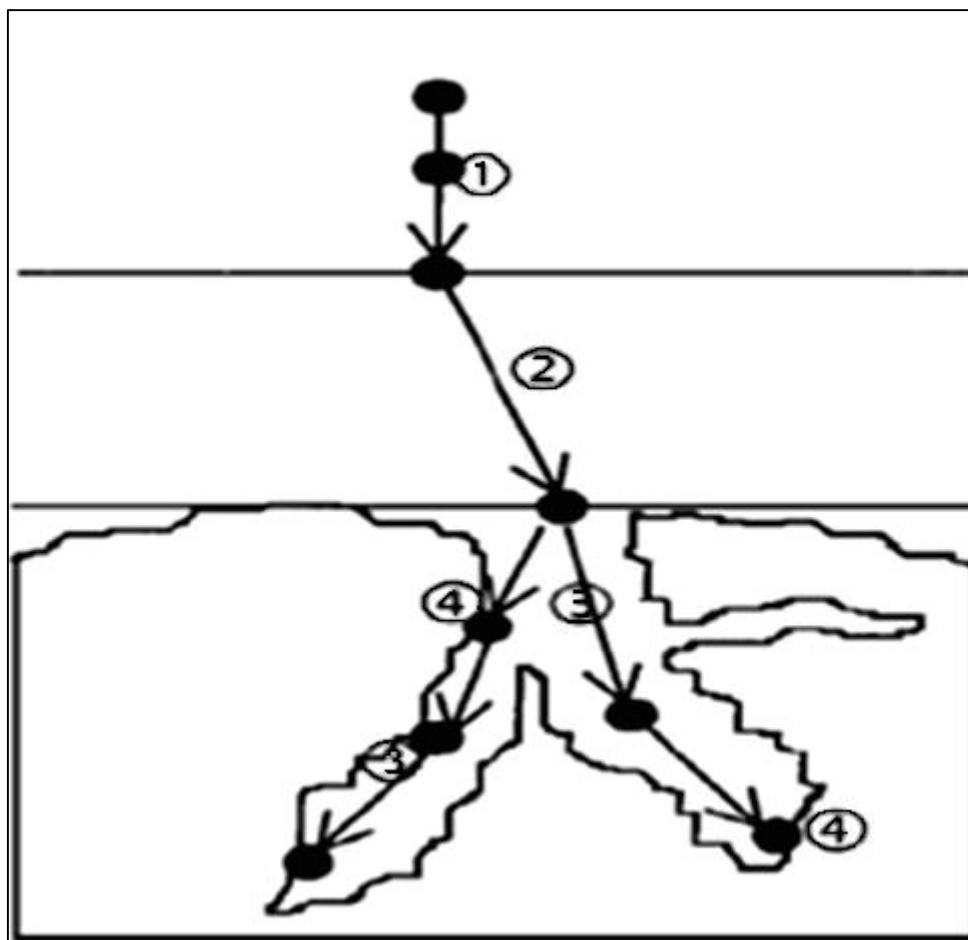
1.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção tem como princípio básico descrever a velocidade com que as moléculas ou íons do adsorvato são adsorvidas na superfície do adsorvente. ⁽³³⁻³⁴⁾

A velocidade com que as moléculas ou íons são adsorvidas depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, massa molar, solubilidade, afinidade e etc), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros e etc) e da solução (pH, temperatura e concentração). A Figura 9 ilustra as quatro etapas do mecanismo de adsorção de um adsorvente em sólidos porosos:

1. Interação entre as moléculas ou íons do adsorvato e a superfície externa do adsorvente;
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão das moléculas (ou íons) do adsorvato nos poros;
4. Adsorção das moléculas (ou íons) do adsorvato nos sítios disponíveis na superfície interna.

Figura 9: Quatro etapas da adsorção.



Fonte:35.

1.6.2.1 Determinação da lei da velocidade

A lei da velocidade é determinada pelo método de isolamento. Neste método considera-se um dos reagentes, sendo de maior concentração, como uma constante durante todo processo reacional. Por exemplo, se a concentração do reagente B for muito grande (ou seja grande excesso de B no sistema reacional) sabe-se que a lei da velocidade é $v = K_R[A][B]$, e assim podemos aproximar $[B]$ por $[B]_0$, concentração inicial de B , escrevendo da seguinte forma:

$$v = K'_R[A] \quad K'_R = K_R[B]_0 \quad (1)$$

Quando admitimos que a concentração de B é uma constante, força-se a verdadeira lei de velocidade a ter a forma de uma lei de velocidade de primeira

ordem e é denominada de pseudoprimeira-ordem. Portanto, é possível determinar a lei de velocidade isolando os demais reagentes e fazendo com que suas concentrações também estejam em grande excesso, podendo determinar a ordem da reação global. ⁽³⁵⁾

1.6.2.2 Pseudoprimeira-ordem

O modelo pseudoprimeira-ordem aplica-se na interação entre o metal e o adsorvente em que não compartilham ou trocam elétrons entre eles, mas pelas quantidades de sítios livres do adsorvente, caracterizando assim um processo de fisissorção. ^(36 e 37)

1.6.2.3 Pseudosegunda-ordem

O modelo cinético de pseudosegunda-ordem, ao contrário do modelo de pseudoprimeira-ordem, assume o mecanismo de interação do metal com o adsorvente dependendo diretamente das interações físico-químicas entre os adsorventes-adsorvatos, portanto, apresenta um processo de quimissorção. ⁽³⁹⁾

1.6.2.4 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich tem sido empregado para descrever o mecanismo de quimissorção, portanto é um processo irreversível, o qual não ocorrerá a dessorção do material; ele também pode ser empregado para a simulação da cinética de adsorção em líquidos. ⁽³⁸⁾

1.6.2.5 Difusão intrapartícula

A difusão intrapartícula descreve o transporte de adsorvato através dos poros do adsorvente podendo ocorrer de duas formas, por difusão externa, correspondendo ao transporte do adsorvato através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente e por difusão interna, correspondendo ao

transporte do adsorvato através dos poros das partículas no interior ao longo da superfície do adsorvente.^(38 e 39)

Para os estudos cinético, podem ser utilizados os modelos Pseudoprimeira-ordem, Pseudosegunda-ordem, Elovich e Difusão intrapartícula, os quais foram melhor empregados pela literatura por obter bons resultados de cinética de adsorção de íons metálicos.⁽³⁶⁻³⁹⁾

1.7. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS)

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi utilizado na eletroquímica por volta de 1975 por Murray e colaboradores com a finalidade de determinar eletrodos com espécies quimicamente ativas e que foram deliberadamente imobilizadas na superfície desses dispositivos, com o objetivo principal de predeterminar e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução ⁽⁴⁰⁾.

Nas ultimas décadas, vêm aumentando os estudos com eletrodos quimicamente modificados, devido a uma ampla aplicação em estudos eletroanalíticos, versatilidade de modificações e modificadores eletroquímicos.

A modificação da superfície dos eletrodos de modo a impor e controlar sua atividade e/ou seletividade, possibilitando o desenvolvimento de novos eletrodos para várias finalidades e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transparência de elétrons em moléculas de interesse⁽⁴⁰⁻⁴²⁾.

As técnicas analíticas mais utilizadas nas aplicações de EQMs são a voltametria e/ou amperometria, mas também na literatura aplica-se a análise de EQMs como eletrodos de íons seletivos. Além disso, também têm sido empregadas em estudos básicos de permeação de membranas, síntese inorgânicas e fotoeletroquímica⁽⁴¹⁻⁴³⁾.

Algumas das vantagens da utilização desses materiais são a alta seletividade, sensibilidade e estabilidade, possibilitando a aplicação de análises em vários tipos de amostras como por exemplo ambientais, clínicas e industriais. Também vêm sendo muito empregados com o propósito de diminuir o sobrepotencial de um sistema redox, com o objetivo de minimizar os problemas de interferentes e estabilidade dos sensores durante as análises.⁽⁴⁴⁾ Uma das

formas de se obter sensores com características citadas anteriormente, é a modificação de eletrodos sólidos.⁽⁴⁴⁾

Um dos pontos importantes no preparo de EQMs, é a escolha do material para o eletrodo base, cuja a superfície sofrerá a modificação. Este substrato deve conter características adequadas e apropriadas para o método de imobilização selecionado. Os materiais mais convencionais são: o ouro, platina, carbono vítreo, fibras de carbono e pasta de carbono. Entre os substratos menos usuais estão incluídos o carbono vítreo reticulado, fibras de carbono, material plástico condutor e vidros condutores⁽⁴⁵⁾.

Na formação do compósito, que é simplesmente misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo. Uma das formas de eliminar os interferentes, por meio físicos, é aderir na superfície do eletrodo uma membrana polimérica, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse, impedindo o acesso de interferentes.

1.8. ELETROCATÁLISE

Analiticamente a seletividade e/ou a sensibilidade devem aumentar com a utilização de um EQM, que pode ser obtido através dos fenômenos de pré-concentração, eletrocatalise e exclusão de interferentes⁽⁴²⁾.

Geralmente a obtenção de sensibilidade mais alta ocorre por pré-concentração da espécie de interesse ou por eletrocatalise e pode-se adicionar membranas poliméricas como recobrimento para bloquear o acesso de espécies interferentes à superfície do eletrodo, podendo obter ganhos adicionais⁽⁴²⁾.

A eletrocatalise, assim como todo processo catalítico, que tem como objetivo diminuir a energia de ativação, está relacionada em reações envolvendo transferência de elétrons⁽⁴³⁾.

O processo redox de amostras que apresentam uma cinética de transferência de elétrons lenta na direção da superfície do eletrodo, em que para trocar elétrons mais rapidamente precisa ser medido por um sistema redox com o eletrodo na ordem direta (processo EC – eletroquímico-químico) ou na ordem inversa (processo CE – químico-eletroquímico); deste modo diminuindo o sobrepotencial de ativação. Em que o sobrepotencial é o potencial necessário

para superar a barreira da energia de ativação de uma dada eletrólise e eletrodo e também manter a uma determinada velocidade.^(43 e 44)

O estudo de eletrocatalise permite que obtenhamos informações sobre o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ) e a sensibilidade amperométrica (S) do método, as quais podem ser calculadas de acordo com as equações 2 e 3.

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad (2)$$

$$LQ = \frac{SD \times 10}{S} \quad (3)$$

Onde SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas, onde S (sensibilidade amperométrica) é a inclinação da curva analítica. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método.⁽⁴⁴⁾

1.9. MEDIADORES REDOX

1.9.1. Hexacianoferrato (III) de Potássio.

O Ferrocianeto de Potássio ($K_3Fe(CN)_6$) ou Hexacianoferrato (III) de potássio, é um composto químico de coloração vermelho brilhante solúvel em água e sua solução apresenta coloração verde avermelhada fluorescente. Descoberto em 1704 por Diesbach e colaboradores durante a fabricação de tintas e pigmentos, posteriormente utilizado como corante em pinturas, decoração, tecidos entre outros⁽⁴⁶⁾.

O hexacianoferrato (III) de Potássio de materiais de transição é um material de valência mista, que apresenta em uma mesma unidade molecular íons em mais de um estado de oxidação. Portanto, é um excelente mediador de transferência de elétrons.

Os mediadores de transferência de elétrons ou mais comumente conhecido como mediadores redox, tem como característica potencializar as propriedades de transferência heterogênea de carga, quando utilizado em

elétrodos quimicamente modificados, proporcionando um menor sobrepotencial no processo eletroquímico⁽⁴⁷⁾.

5 CONCLUSÃO

As imobilizações realizadas através da rota de síntese heterogênea em solvente tolueno, com 3-aminopropiltrimetoxissilano e posteriormente com os materiais 2-aminotiazol e 5-amino-1,3,4-tiadiazol-tiol responderam-se aos resultados obtidos em estudos anteriores conforme apresentados na literatura. Esses resultados foram verificados pelas técnicas de caracterização empregadas, tais como: espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C . A espectroscopia na região do infravermelho das sílicas modificadas apresentou as bandas referentes às ligações C-H e C-Cl, indicando a incorporação de grupos funcionais na superfície da sílica. Na MEV pode-se observar uma considerável mudança na morfologia apresentada pela sílica gel após as funcionalizações. A RMN de ^{29}Si das sílicas modificadas exibiu a presença dos sinais Q^3 , Q^4 e também dos sinais T^2 e T^3 , que confirmam que os agentes imobilizados estão ligados covalentemente à superfície de óxidos inorgânicos, evidenciando que a funcionalização foi efetivada. A RMN de ^{13}C dos materiais organofuncionalizados apresentou os sinais dos carbonos das estruturas propostos.

No estudo de adsorção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , tanto a SATZ quanto o SATT apresentaram boas capacidades de adsorção em meio etanólico (99%). Com base nesse estudo, pode-se concluir que a adsorção foi melhor para os íons Zn^{2+} em ambos os materiais conforme segue: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$, podendo ser usados em amostras reais como álcool combustível e aguardente.

O material SATT, além de poder ser utilizado como um bom adsorvente de íons metálicos, também foi aplicado na preparação de compostos binucleares com compostos eletroativos no qual foram preparados eletrodos quimicamente modificados e aplicados na determinação eletrocatalítica de nitrito. Esses eletrodos de pasta de grafite modificado com o complexo binuclear CuSATTH apresentou uma boa estabilidade eletroquímica e uma eficiente reprodutibilidade, demonstrando sensibilidade para diferentes concentrações de Nitrito, sendo que em concentrações de $3,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0,994$) apresentou um limite de detecção (LD) de $9,38 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade

amperométrica de $0,78 \text{ A/mol L}^{-1}$, e para concentrações de $2,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($r = 0,999$) apresentou um limite de detecção (LD) de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com sensibilidade amperométrica $0,26 \text{ A/mol L}^{-1}$.

6. REFERÊNCIAS

1. Iler, R. K.; **The Chemistry of Sílica**, John Wiley & Sons, New York, 1979.
2. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. **Chemistry of The Elements**, 2^{ed.}, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
3. BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **ChemicalReviews**, Easton, v. 95, pp. 1409-1430, 1995.
4. PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J.; JANOWSKI, B.; PIELICHOWSKI, J. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Containing Nanohybrid Polymers. **Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers Advances in Polymer Science**, Berlin, v. 201, pp.225-296, 2006.
5. SIMERLY, T.; MILLIGAN, T.; MOHSENI, R.; VASILIEV, A. Immobilization of ethylene bis-indenyl ligands on functionalized silica gel. **Tetrahedron Letters**, New York, v. 53, pp.5297-5301, 2012.
6. CHIRON, N.; GUILLET, R.; DEYDIER, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. **Water Research**, New York, v. 37, pp. 3079-3086, 2003.
7. NUNES, C.D.; VALENTE, A.A.; PILLINGER, M.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I.S. Molecular Structure-Activity Relationships for the Oxidation of Organic Compounds Using Mesoporous Silica Catalysts Derivatized with Bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI) Complexes. **Chemistry a European Journal**, Weinheim, v. 9, pp. 4380-4390, 2003.
8. CARVALHO, N.B.; LIMA, A.S.; SOARES, C.M.F. Uso de sílica modificadas para imobilização de lipases. **Química Nova**, v.38, pp. 399-409, 2015.

9. ILLER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
10. PRADO, A. G. S.; FARIA E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, pp. 544-547, 2005.
11. MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers**. 1.ed. Hoboken. John Wiley & Sons, 2004.
12. DELLA, V. P.; HOTZA, D. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, pp. 1175-1179, 2006.
13. UNGER, K. K. **“Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography”**. 2.ed. Elsevier. New York, 1979.
14. AIROLDI, C.; FARIAS, R.F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, pp. 496-503, 2000.
15. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3.ed. São Paulo. Bookman, 2003.
16. SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. v.1. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
17. NAHHAL, I. M.; PARISH, R. V. Insoluble ligands and their applications: III. Polysiloxane diaminoethane derivatives. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.452, pp.19-22, 1993.

18. NAWROCKI, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.779, pp.29-71, 1997.
19. Iler, R.K. The chemistry of silica, John Wiley & Sons. New York, 1979.
20. GOOGLE- 2-aminothiazole: **Chemical, Properties, Uses, Production**, 2017[Internet]. Disponível em:<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5215834.htm>Acesso em: 30/11/2017.
21. GOOGLE- 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol: **Chemical, Properties, Uses, Production**, 2017[Internet]. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ProductList_en.aspx?kwd=5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol>: 30/11/2017.
22. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1996.
23. DUFFUS, J. H. Heavy metals: a meaningless term. **Pure and applied Chemistry**, London, v. 74, pp. 793-807, 2002.
24. GOOGLE-Metals Pesados: **Metais tóxicos e suas consequências para a saúde humana**, 2011[Internet] Disponível em:<<https://www.ecodebate.com.br/2011/08/01/metais-toxicos-e-suas-consequencias-para-a-saude-humana-artigo-de-frederico-lobo/>>:10/06/2016.
25. SEILER, H. G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook of toxicity of inorganic compounds**.1. ed. New York: Marcel Dekker, 1988.
26. ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

27. JACQUES, R. A.; BENRNARDI, R.; CAO VILA, M; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A.; VAGHETTI, J. C. P.; AIROLDI, C. Removal of Cu(II), Fe(III), and Cr(III) from aqueoussolution by aniline grafted silica Gel. **Separation Science and Technology**, New York, v. 42, pp. 591-609, 2007.
28. PRADO, A. G. S.; FARIA E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, pp. 544-547, 2005.
29. OLIVEIRA, L. F. C.; CASTRO, M. L. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 14, pp. 848-855, 2010.
30. BARROW, G.M. **Físico-Química**. 1.ed. Rio de Janeiro: Reverté, 1983.
31. DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SULAK, M. T.; KOBAY, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 148, pp. 480-487, 2009.
32. SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzido no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.
33. SCHIMMEL, D. **Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR, 2008.
34. SCHNEDER, E. L. **Adsorção de componentes fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79f. Dissertação (Mestrado) - Centro de

Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR, 2008.

35. ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 9.ed.v.2. Rio de Janeiro: LTC. 2012.
36. BENTAHAR, S.; DBIK, A.; KHOMERI, M.E.; MESSAOUDI, N. E.; LACHERAI, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, pp.5921-5932, 2017.
37. HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, London, v.34, pp.735-742, 2000.
38. QU, R.; SUN, C.; MA, F.; CUI, Z.; ZHANG, Y.; SUN, X.; JI, C.; WANG, C.; YIN, P. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from Etanol fuel on silica-gel functionalized with amino terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Fuel**, Houston, v.92, pp. 204-210, 2012.
39. SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; COUTINHO, E.B.; JUNIOR, J.B.S. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. **Chemical Engineering Science**, v.173, pp.179-186, 2017
40. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica**; Editora da Universidade de São Paulo; São Paulo, SP, 1998.
41. HOLZE, R.; HAMANN, C. H.; Electrosynthetic aspects of anodic reactions of anilines and indoles. **Tetrahedron**, v.47, pp. 737-746, 1991.
42. ATKINS, P.W. **Físico-Química**; vol. 1, 8ª ed. LTC Editora, 2008

43. PEREZ, J.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. **Electrochemistry. Acta**, v.44, pp. 1329-1339, 1998.
44. CARVALHO, S.E.Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co**. 2011, 91f. Dissertação (Mestrado)-Programa de pós graduação em Química, São Carlos, SP, 2011.
45. MALEKI, H.; COJOCARU, C.D.; BRETT, C.M.A.; JENKINS, G.M.; SELMAN, J.R. Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbono induced by heat-treatment nad doping with lithium ions. **Journal Electrochemistry Society**, New Jersey, v.145, pp.721, 1998.
46. 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, pp. 1665-1670, 2006.
47. 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, pp. 1527-1530, 2009.
48. SILVA, I.M.P. **Sílica gel quimicamente modificada com epicloridrina na presença ou ausência de solvente-Estudo termodinâmico da interação envolvendo o cobre**. 2012. 123f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2012.
49. CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8.ed. LTC Editora, 2012.

50. LIM, Y.S.; KIM, J.H. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 13-dehydroxybaccatin III from *Taxus chinensis* isonto Sylopute. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v115, pp.261-268, 2017.
51. MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Vogel: Análise Química Qunatitativa. 6.ed. Rio de Janeiro, 2002.**
52. VIEIRA, E.G. **Síntese e caracterizacáo de híbridos inorgânico-orgânicos funcionalizados com tioureia e 2,2'-dipiridilamina: aplicação em adsorção de íons metálicos, pré-concentracáo e catalise.** 2013, 153f. Dissertação (Mestrado)-Programa pós graduação em ciência dos materiais, Universidade Estadual Paulista. ´´Júlio de Mesquita Filho´´ Ilha Solteira, SP, 2013.
53. WANG, J. **Analytical electrochemistry.** 2.ed. New York: John Wiley&Sons, 2006.
54. SOUZA, P.H.M. **Estudos eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas.** 2011. 119f. Dissertação (Mestrado)-programa de pós graduação em química, Belo Horizonte, 2011.
55. UCHIDA, Y.; KATELHON, E.; COMPTON, R.G. Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.801, pp. 381-387, 2017.
56. PALACIOS, M.J.J.; GILETE, M.L.E.; HIERRO, J.M.H.; HERIDIA, F.J.; HERNANZ, D. **Cyclic voltammetry to evaluate the antioxidant potential in winemaking by-products.** *Talanta*, v.165, pp.211-215, 2017.
57. BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações.** Oxford: Oxifor University Press, 1996.

58. KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Washington, v.60, pp.702-706, 1983.
59. BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980.
60. BALDWIN, R.P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R.K. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. **Journal of Chemical Education**, Washington, v.61, pp.820-823, 1984.
61. SOARES, L. A. **Propriedades analíticas e eletroanalíticas de um silsesquioxano nanoestruturado organofuncionalizado**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011.
62. SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, pp. 191-195, 1997.
63. MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, pp.1882-1888, 1975.
64. PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, pp. 1012-1021, 2002.
65. PRADO, A.G.S.; SALES, J.A.A.; CARVALHO, R.M.; RUBIM, J.C.; AIROLDI, C. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.333, pp.61-67, 2004.

66. Arakaki, L.N.H.; Airoidi, C. Relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v.22, pp.246-253, 1999.
67. ROLDAN, P.S.; ALCÂNTRA, I.L.; CASTRO, G.R.; ROCHA, J.C.; PADILHA, C.C.; PADILHA, P.M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.375, pp 574-577, 2003.
68. SILVERSTEIN, R. M.; WEBMASTER, F. X. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos". 6.ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.
69. ALBERT, K.; BAYER, E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.544, pp 345-370, 1991.
70. OLIVEIRA, F.J.V.E. **Organofuncionalização de sílica e filossilica a partir de agente sililante incorporados com tiouréia**. 2006. 126f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Química, Campinas, São Paulo, SP, 2006.
71. Google-Ferramentas científicas: **RaiosX, FTIV, RMN**, 2016.[Internet] Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br/PDF/topico4.pdf/>>. Acesso em: 11/10/2017.
72. SALES, J.A.A.; PETRUCCELLI, G.C.; OLIVEIRA, F.J.V.E.; AIROLDI, C. Some features associated with organosilane groups grafted by the sol-gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate. **Journal Colloid Interface Science**, v.297, pp 95-103, 2006
73. Google: **Síntese e caracterização de sílica gel organofuncionalizada com 4-amino-5-(4-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (APTT)**, 2014.[Internet]

Disponível em: <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/204-012.pdf/>>. Acesso em: 24/10/2017.

74. SÁ, A.C. **Potencialidade eletroanalíticas de complexos binucleares de nitropussiato de metais de transição suportado em 3-aminopropil sílica**.2010. 81f. Dissertação (Mestrado)-Programa de pós graduação em ciência dos materiais, Universidade de Ilha Solteira, São Paulo,2010.
75. GOOGLE: PEIXOTO, E.M.A. Química nova na escola, v14 (2001)
PEIXOTO, E. M. A. **Silício**. Química Nova na Escola, São Paulo, n. 14, 2001. [Internet] Disponível em:
<<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc14/v14a12.pdf>>. Acesso em: 03 out. 2015.
76. FILHO, E.C.S.; MONTEIRO, P.D.R.; SOUSA, K.S.; AIROLDI, C. J. Cation removal using cellulose chemically modified by a Schiff base procedure applying green principles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.340, pp.8-15, 2011.
77. ZHANG, Y.; QU, R.; SUN, C.; CHEN, H.; WANG, C.; JI, C.; YIN, P.; SUN, Y.; ZHANG, H.; NIU, Y.; HAZARD, J. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, pp.127-135, 2009.
78. QU, R.; NIU, Y.; LIU, J.; SUN, C.; ZHANG, H.; CHEN, C. J. Adsorption and desorption behaviors of Pd(II) on silica-gel functionalized with ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Polymer**, v.68, pp.1272-1280, 2008.
79. MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo

- dodecilsulfato de sódio. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 2039-2045, 2009.
80. MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, p. 1720-1726, 2009.
81. RENGARAJ, S.; SIVABALAN, R.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Adsorption kinetics of cresol on activated carbon from palm seed coat. **Indian Journal of Chemical Technology**, New Delhi, v. 7, pp. 127-131, 2000.
82. ROMANHOLI, L.K.S.; **Estudos das propriedades dos complexos de ácidos hialurônico com íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Gd^{3+}** . 2005. 68f. Dissertação (Mestrado)-Programa de pós Graduação em Engenharia, Universidade do Paraná, Curitiba, 2005.
83. MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 69, pp. 210-223, 2006.
84. SUN, X. F.; WANG, S. G.; LIU, X. W.; GONG, W. X.; BAO, N.; GAO, B. Y.; ZHANG, H. Y. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, New York, v. 99, pp. 3475-3483, 2008.
85. YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, pp. 168-175, 2011.

86. YIN, P.; WANG, C.; YANG, Y.; TIAN, Y.; YU, Z. Thermodynamics and kinetics of Au(III) adsorption on silica gel chemically modified by diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 56, pp. 450-457, 2011.
87. 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, pp. 3172-3178, 2011.
88. FILHO, N.L.D.; COSTA, R.M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D.S. Nonoparticles of octakis[3-(3-amino-1,2,4-triazole)propyl] octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, pp.250-259, 2007.
89. FILHO, N.L.D.; Study of Copper Complexes Adsorbed on a Silica Gel Surface Chemically Modified with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol. **Journal of colloid and interface Science**, v.206, pp.131-137,1998.
90. GAUDIO, A.C.; ZANDONADE, E. Proposição, validação e análise dos modelos que correlacionam estrutura química e atividade biológica. **Química Nova**, v. 24, pp.658-671, 2001.
91. AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. Maryland Heights, v. 276, pp. 47-52, 2004.
92. LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. **International Journal of Chemical Engineering**, v.1, pp.289-302, 2008.

93. SILVA, A.S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativos em pó produzido no Brasil.** 2005.115f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, DF, 2005.
94. DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de solução aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v.34, pp.1193-1199, 2011.
95. DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, pp. 211-219, 2009.
96. CARMO, D.R.; GUINESI, L.S.; DIAS, N.L.; STRADIOTTO, N.R. THERMOLYSIS OF OCTA (HIDRIDODIMETHYLSILOXYL)OCTASILSESQUIOXANE IN PYRIDINE MEDIA AND SUBSEQUENT TOLUIDINE BLUE O ADSORPTION. **APPLIED SURFACE SCIENCE**, v. 235, PP. 449-459, 2004.
97. SOARES, L.A.; SILVEIRA, T.F.S.; SILVESTRINI, D.R.; BICALHO, V.O.; CARMO, D.R. A NEW HYBRID POLYHEDRAL CUBIC SILSESQUIOXANE CHEMICALLY MODIFIED WITH 4-AMINO-5-(4-PYRIDYL)-4H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIOL (APTT) AND COPPER HEXACYANOFERRATE(III) FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF NITRITE. INTERNATIONAL. **JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v.22, PP. 4654-4669, 2013.
98. CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R. ELECTROCATALYSIS AND DETERMINATION OF ASCORBIC ACID THROUGH GRAPHITE PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH IRON NITROPRUSSIDE. **PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA**, v.22, PP. 71-79, 2004.

99. TERBOUCHE, A.; LAMECHE, S.; GUERNICHE, D.; LERARI, D.; BACHARI, K.; HAUCHARD, D. A NEW ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON CARBON PASTE ELECTRODE/Ru(III) COMPLEX FOR DETERMINATION OF NITRITE: ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE AND CYCLIC VOLTAMMETRY MEASUREMENTS. **MEASUREMENT**, v.92, PP. 524-533, 2016.

100. OURARI, A.; KETFI, B.; MALHA, S.I.R.; AMINE, A. ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF NITRITE AND BROMATE AND THEIR HIGHLY SENSITIVE DETERMINATION ON CARBON PASTE ELECTRODE MODIFIED WITH NEW COPPER SCHIFF BASE COMPLEX. **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v.797, PP. 31-36, 2017.

101. ZHANG, S.; LI, B.; SHENG, Q.; ZHENG, J. ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR SENSITIVE DETERMINATION OF NITRITE BASE ON THE CuS-MWCNT NANOCOMPOSITES. **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 769, PP. 118-123, 2016.

102. YANG, S.; ZENG, X.; LIU, X.; WEI, W.; LUO, S.; LIU, Y. ELECTROCATALYTIC REDUCTION AND SENSITIVE DETERMINATION OF NITRITE AT NANO-COPPER COATED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE. **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v.639, PP.181-186, 2010.

103. MEMART, E.; JOVANOVSKE, V.; HOČEVAR, S.B. SILVER PARTICLE-DECORATED CARBON PASTE ELECTRODE BASED ON IONIC LIQUID FOR IMPROVED DETERMINATION OF NITRITE. **ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS**, v.52, PP.45-48, 2015.

104. CARMO, D.R.; PAIM, L.L.; METZKER, G.; FILHO, N.L.D.; STRADIOTTO, N.R. A NOVEL NANOSTRUCTURED COMPOSITE FORMED BY INTERACTION OF COPPER OCTA(3-AMINOPROPYL)OCTASILSESQUIOXANE WITH AZIDE LIGANDS: PREPARATION. **MATERIALS RESEARCH BULLETIN**, v.45, PP. 1263-1270, 2010.