



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
ELETROANALÍTICAS DE SILSESQUIOXANOS E
DENDRÍMEROS MODIFICADOS SUPORTADOS NA
SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL**

SUELINO GABRIEL JUNIOR

Orientador: Prof^º Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

ILHA SOLTEIRA
OUTUBRO/2010



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES
ELETROANALÍTICAS DE SILSESQUIOXANOS E
DENDRÍMEROS MODIFICADOS SUPOSTADOS NA
SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL**

SUELINO GABRIEL JUNIOR

Orientador: Prof^o Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Câmpus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte do requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

ILHA SOLTEIRA
OUTUBRO/2010

FICHA CATALOGRÁFICA

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

G118p	Gabriel Junior, Suelino. Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel / Suelino Gabriel Junior. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010 117 f. : il. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010 Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo 1. Materiais nanoestruturados. 2. Sílica gel. 3. Voltametria cíclica.
-------	--



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel

AUTOR: SUELINO GABRIEL JÚNIOR

ORIENTADOR: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

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

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

Prof. Dr. ANDRÉ LUIZ DOS SANTOS
Curso de Química / Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Data da realização: 01 de outubro de 2010.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre esteve ao meu lado me dando sabedoria e proteção durante a realização deste trabalho e, também, aos meus queridos e amados: Suelino (pai), Síndia, Júlia, Lúcia, Sílvia e Cá. Vocês, sem dúvida nenhuma, foram e continuam sendo as pessoas mais importantes e especiais na minha vida.

Aos meus queridos amigos e parceiros de laboratório Ângelo, Andréa, Layciane, Letícia, Marcelo, Renata e Giovana que puderam conviver comigo durante esse tempo de trabalho, me apoiando principalmente nas horas mais difíceis.

Ao Professor Dr. Devaney R. do Carmo pela orientação, dedicação, paciência, amizade e pelos ensinamentos a mim transmitidos durante o mestrado.

Aos Professores Dr. Newton L. D. Filho e Dr^a Urquiza O. Bicalho pela colaboração e amizade.

Aos meus colegas, amigos e funcionários do DFQ Marcelo, Letícia, Willian, Acelino, Júlio, Vanessa, Poliani, Ricardo, Niléia, Milena, Sérgio, Pirica, Beavis, Solange, Mary, Cléia, Cícero, Vivian

Ao Grupo de Profissionais de Partilha (GPP): Leandro, Sílvia, Maria Clara, Pirica, Ricardo Santim, Marcos, Fabrícia, Renan, Taís, Ângelo, Daniel, Laci, Gra, Rogério, pela troca de experiências tanto espirituais como profissionais. Muito obrigado pelas orações, partilha, ensinamentos e acima de tudo pela amizade que construí com cada um de vocês.

A Capes e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP - pela bolsa e auxílios concedidos.

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e as aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel. A primeira etapa consistiu em ancorar o silsesquioxano ($[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) e o dendrímero Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DAB-Am-16) na superfície da 3-cloropropil sílica gel. Os materiais obtidos, SAC e SD, respectivamente, foram caracterizados pelas técnicas de Infravermelho (FTIR), RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A segunda etapa foi interagir o SAC e o SD com íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} e posterior complexação com substâncias eletroativas, tais como: ferricianeto de potássio e nitroprussiato de sódio formando, dessa forma, os complexos binucleares: CuHCFSAC, NiHCFSAC, CuNPSAC, CuHCFSD, NiHCFSD e CuNPSD que foram caracterizados por Infravermelho (FTIR) e voltametria cíclica (VC). Os espectros na região do Infravermelho dos materiais supracitados exibiram frequências próximas ou iguais a 2090 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ característico do hexacianoferrato e nitroprussiato formados na superfície da SAC e SD. Utilizou-se estes materiais na construção do eletrodo de pasta de grafite os quais foram testados na oxidação eletrocatalítica de substâncias biologicamente importantes tais como a dipirona sódica e nitrito de sódio após um rigoroso estudo sobre o comportamento voltamétrico. O eletrodo de pasta de grafite contendo o CuHCFSAC exibiu dois pares redox com potenciais médios (E_m) de: $(E_m)_1 = 0,29\text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,72\text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) ambos atribuídos aos processos redox $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$ e $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$, respectivamente, valores estes bem próximos para o CuHCFSD. Os eletrodos de NiHCFSAC e NiHCFSD exibiram, cada um, dois pares redox com potenciais médios (E_m): $(E_m)_1 = 0,29\text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,51\text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) ambos atribuídos aos processos redox $\text{Ni}^{(\text{I})}/\text{Ni}^{(\text{II})}$ e $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$, respectivamente. O eletrodo de pasta de grafite contendo o NiHCFSAC foi sensível à concentração de dipirona sódica, apresentando um limite de detecção (LD) de $9,17 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperométrica (SA) de $15,78\text{ mA/mol L}^{-1}$ em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ sendo que para o eletrodo de pasta de grafite contendo o NiHCFSD os valores foram: LD= $4,79 \times 10^{-4}$ e SA= $11,10\text{ mA/mol L}^{-1}$ em uma faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ para o sistema NiHCFSD. O eletrodo de CuNPSAC exibiu dois pares redox com potenciais médios (E_m) de: $(E_m)_1 = 0,30\text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,79\text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) ambos atribuídos aos processos redox $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$ e $\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectivamente. Valores próximos de (E_m) também foram encontrados para o CuNPSD. Para estes dois sistemas, verificou-se uma sensibilidade à concentração de nitrito de sódio com LD= $3,52 \times 10^{-4}$ e SA= $17,02\text{ mA/mol L}^{-1}$ em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, para o CuNPSAC e LD= $6,36 \times 10^{-4}$, SA= $22,03\text{ mA/mol L}^{-1}$ em uma faixa de concentração de $3,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ para o sistema CuNPSD. Os eletrodos estudados apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica e uma excelente reprodutibilidade.

Palavras chave: octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano. Dendrímero DAB-Am-16. 3-cloropropil sílica gel. Eletrodos quimicamente modificados. Voltametria cíclica.

ABSTRACT

This work describes the preparation, characterization and electroanalytical properties of modified silsesquioxanes and dendrimers supported onto the silica gel surface. The first step was to anchor the silsesquioxane $[(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3)_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ and dendrimer Hexadecaamino Poly(propylene)imine (DAB-Am-16) onto the 3-chloropropyl silica gel surface. The materials obtained, SAC and SD, respectively, were characterized by infrared (FTIR), ^{29}Si NMR and ^{13}C solid state and Energy Dispersive X-ray (EDX). The second step was interact the SAC and SD with Cu^{2+} and Ni^{2+} ions and subsequent complexation with electroactive substances, such as: ferricyanide of potassium and sodium nitroprusside forming binuclear complexes: CuHCFSAC, NiHCFSAC, CuNPSAC, CuHCFSD, NiHCFSD and CuNPSD which were characterized by Infrared (FTIR) and cyclic voltammetry (CV). The spectra in the infrared region of the above materials exhibited frequencies near or equal to 2090 cm^{-1} assigned to stretching $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ characteristic of nitroprusside and hexacyanoferrate formed onto the SD and SAC surface. We used these materials in the construction of carbon paste electrode which were tested in the electrocatalytic oxidation of biologically important substances such as sodium dipyrone and sodium nitrite after a rigorous study about voltammetric behavior. The graphite paste electrode containing CuHCFSAC exhibited two redox couples with midpoint potentials (E_m) of: $(E_m)_1 = 0.29\text{ V}$ and $(E_m)_2 = 0.72\text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) both assigned to the redox processes $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$ and $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$, respectively, values very near to the CuHCFSD. The electrodes of NiHCFSAC and NiHCFSD each exhibited two redox couples with midpoint potentials (E_m): $(E_m)_1 = 0.29\text{ V}$ and $(E_m)_2 = 0.51\text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) both assigned to the redox processes $\text{Ni}^{(\text{I})}/\text{Ni}^{(\text{II})}$ and $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_6]^{3-}$, respectively. The graphite paste electrode containing NiHCFSAC was sensitive to the sodium dipyrone concentration with a detection limit (DL) of $9.17 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ and amperometric sensitivity (AS) of $15.78\text{ mA / mol L}^{-1}$ at a concentration range of 1.0×10^{-4} to $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ being that for the graphite paste electrode containing NiHCFSD the values were: DL = 4.79×10^{-4} and SA = $11.10\text{ mA/mol L}^{-1}$ at a concentration range of 3.0×10^{-4} to $6.0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ for the NiHCFSD system. The electrode of CuNPSAC exhibits two redox couples with midpoint potentials (E_m) of: $(E_m)_1 = 0.30\text{ V}$ and $(E_m)_2 = 0.79\text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$) both assigned to redox processes $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$ and $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_5\text{NO}$ respectively. Values near to (E_m) were also found for CuNPSD. For these two systems, there was verified a sensitivity to the sodium nitrite concentration with DL = 3.52×10^{-4} and SA = $17.02\text{ mA/mol L}^{-1}$ at a concentration range of 1.0×10^{-5} to $6.0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ for the CuNPSAC and DL = 6.36×10^{-4} , SA = $22.03\text{ mA / mol L}^{-1}$ at a concentration range of 3.0×10^{-4} to $6.0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ for the CuNPSD system. The electrodes studied showed a good electrochemical stability and excellent reproducibility.

Keywords: octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane. DAB-Am-16 dendrimer. 3-chloropropyl silica gel. Chemically modified electrodes. Cyclic voltammetry

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estruturas mais comuns de silsesquioxanos ($\text{RSiO}_{1,5}$) _n	18
FIGURA 2: Estruturas de silsesquioxanos: A- incompletamente condensados e B- completamente condensados	19
FIGURA 3: Condensação hidrolítica para a formação de um silsesquioxano R= alquila, vinila, H, -C ₆ H ₅ , -CH ₂ -C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₄ -CH ₃ , C ₆ H ₄ -; -CH ₂ Y (Y= Cl, I, OH, NO ₂ , Oac, etc...)	20
FIGURA 4: Números de publicações realizadas entre os anos de 2000-2009 envolvendo dendrímeros	21
FIGURA 5: Esquema representativo das duas rotas de síntese comumente empregadas na preparação de dendrímeros. A: síntese divergente; B: síntese convergente	23
FIGURA 6: Principais potencialidades apresentadas pela molécula dendrítica	24
FIGURA 7: Representação esquemática da sílica gel e seus respectivos grupos Si-OH encontrados nas extremidades	25
FIGURA 8: Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico X ⁺ . (O X ⁺ representado na figura pode ser K ⁺ , Na ⁺ , Li ⁺ , NH ₄ ⁺ dependendo do eletrólito de suporte utilizado.	26
FIGURA 9: Representação esquemática da estrutura molecular do íon nitroprussiato	27
FIGURA 10: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica com o dendrímero (DAB-Am-16)	36
FIGURA 11: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica com o octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano.....	37
FIGURA 12: Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros. Epa= potencial anódico, Epc potencial catódico, Ipa= corrente anódica e Ipc= corrente catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.....	40
FIGURA 13: Unidades (Q) encontradas em átomos de silício em silicatos (MARANGONI, 2005).....	44
FIGURA 14: Espectro vibracional na região do infravermelho do AC	46
FIGURA 15: Espectro vibracional na região do infravermelho do SAC.....	47

FIGURA 16: Espectro na região do Infravermelho: A) 3-cloropropil sílica gel (SG); B) dendrímero ancorado na superfície da sílica (SD). (PAIM, 2007)	48
FIGURA 17: Espectro vibracional na região de Infravermelho: A) SG; B) SD. (PAIM, 2007)	49
FIGURA 18: Espectro na região do Infravermelho. A) CuSAC e CuHCFSAC; B) NiSAC e NiHCFSAC; C) CuSAC e CuNPSAC	50
FIGURA 19: Espectro na região do Infravermelho. A) CuSD e CuHCFSD; B) NiSD e NiHCFSD; C) CuSD e CuNPSD.....	51
FIGURA 20: Espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido para SG. (PAIM, 2007)...	53
FIGURA 21: Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si para o SAC (PAIM, 2007).	54
FIGURA 22: Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C para o SAC (PAIM, 2007).	55
FIGURA 23: Espectro de RMN do ^{13}C no estado sólido para SG (PAIM, 2007).....	56
FIGURA 24: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para o SD (PAIM, 2007)....	57
FIGURA 25: Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para o SD (PAIM, 2007)....	57
FIGURA 26: Energia dispersiva de Raios-X: A) SD e B) CuHCFSD	58
FIGURA 27: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).	59
FIGURA 28: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).	60
FIGURA 29: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuHCFSAC: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$)	61
FIGURA 30: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuHCFSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	62
FIGURA 31: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHCFSAC a diferentes concentrações ($0,001$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	65
FIGURA 32: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHCFSD a diferentes concentrações ($0,001$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	65
FIGURA 33: Potencial médio (E_m) ₂ da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC em função da concentração de KCl ($1,0 \times 10^{-2}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	66
FIGURA 34: Potencial médio do pico II (E_m) ₂ da pasta de grafite modificada com CuHCFSD em função da concentração de KCl ($1,0 \times 10^{-2}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	66
FIGURA 35: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC a diferentes valores de pH (2-8); ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$)	67

FIGURA 36: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC a diferentes valores de pH (2-8).....	68
FIGURA 37: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuHCFSD	68
FIGURA 38: Voltamograma cíclico do CuHCFSAC a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s ⁻¹ ; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0	69
FIGURA 39: Voltamograma cíclico do CuHCFSD a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mVs ⁻¹ ; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7.	70
FIGURA 40: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) CuHCFSAC, B) CuHCFSD	70
FIGURA 41: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSAC (v= 20 mV s ⁻¹ , KCl 1,0 mol L ⁻¹).	72
FIGURA 42: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSD (v= 20 mV s ⁻¹ , KCl 1,0 mol L ⁻¹).	72
FIGURA 43: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com NiHCFSAC: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH ₄ Cl (1,0 mol L ⁻¹ ; v= 20 mv s ⁻¹).....	74
FIGURA 44: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com NiHCFSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH ₄ Cl (1,0 mol L ⁻¹ ; v= 20 mv s ⁻¹)	75
FIGURA 45: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o NiHCFSAC a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L ⁻¹) KCl, (v= 20 mV s ⁻¹).....	77
FIGURA 46: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o NiHCFSD a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L ⁻¹) KCl, (v= 20 mV s ⁻¹).	77
FIGURA 47: Potencial médio (Em) ₂ da pasta de grafite modificada com A) NiHCFSAC e B) NiHCFSD em função da concentração de KCl (0,1 a 2,0)mol L ⁻¹ ...	78
FIGURA 48: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSAC a diferentes valores de pH (2-8); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ , V= 20 mV s ⁻¹). Figura inserida: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com NiHCFSAC a diferentes valores de pH (2-8)	79
FIGURA 49: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o NiHCFSD. Figura inserida: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com CuHCFSD a diferentes valores de pH (2-8)	80
FIGURA 50: Voltamograma cíclico do NiHCFSAC a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s ⁻¹ ; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0	81

FIGURA 51: Voltamograma cíclico do NiHCFSAC a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mVs ⁻¹ ; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0.....	81
FIGURA 52: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) NiHCFSAC, B) NiHCFSAC.....	82
FIGURA 53: Voltamograma cíclico para dipirona 1,0 ×10 ⁻³ mol L ⁻¹ utilizando um eletrodo de pasta de grafite. (v = 20 mV s ⁻¹ ; KCl 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0)	83
FIGURA 54: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite com adição de 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de dipirona; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC; d) pasta de grafite modificada com NiHCFSAC com adição de 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de dipirona (KCl 1 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹).	83
FIGURA 55: voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC na presença diferentes concentrações de dipirona (1,0×10 ⁻⁴ a 2,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0; v = 20 mV s ⁻¹)	84
FIGURA 56: Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHCFSAC para a determinação de Dipirona.	85
FIGURA 57: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC (KCl 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0; v = 20 mV s ⁻¹).	85
FIGURA 58: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de dipirona; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC; d) pasta de grafite modificada com NiHCFSAC na presença de 1,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹ de dipirona (KCl 1 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹).	86
FIGURA 59: voltamogramas lineares obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC na presença diferentes concentrações de dipirona (3,0×10 ⁻⁴ a 6,0×10 ⁻³ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0; v = 20 mV s ⁻¹)	87
FIGURA 60: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC (KCl 1,0 mol L ⁻¹ , pH 7,0; v = 20 mV s ⁻¹).	87
FIGURA 61: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuNPSAC (v= 20 mV s ⁻¹ , KCl 1,0 mol L ⁻¹).	88
Figura 62: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuNPSAC (v= 20 mV s ⁻¹ , KCl 1,0 mol L ⁻¹).	89

FIGURA 63: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuNPSAC: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	90
FIGURA 64: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuNPSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$)	90
FIGURA 65: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuNPSD a diferentes concentrações ($0,001 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) KCl, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	93
FIGURA 66: Potencial médio $(E_m)_1$ da pasta de grafite modificada com A) CuNPSAC e B) CuNPSD em função da concentração de KCl.....	94
FIGURA 67: Potencial médio $(E_m)_2$ da pasta de grafite modificada com A) CuNPSAC e B) CuNPSD em função da concentração de KCl.....	94
FIGURA 68: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuNPSAC.....	95
FIGURA 69: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuNPSD.....	95
FIGURA 70: Dependência da intensidade de corrente do pico I da pasta de grafite modificada a diferentes valores de pH (2-8): em A) CuNPSAC; B) CuNPSD	96
FIGURA 71: Voltamograma cíclico do CuNPSAC a diferentes velocidades de varredura: $10-100 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0	97
FIGURA 72: Voltamograma cíclico do CuNPSD a diferentes velocidades de varredura: $10-100 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0	97
FIGURA 73: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) CuNPSAC, B) CuNPSD.....	98
FIGURA 74: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC; d) pasta de grafite modificada com CuNPSAC na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	99
FIGURA 75: voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC na presença diferentes concentrações de nitrito ($1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	100
FIGURA 76: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	101

FIGURA 77: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC; d) pasta de grafite modificada com CuNPSAC na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito (KCl 1 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	102
FIGURA 78: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC na presença diferentes concentrações de nitrito ($1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	102
FIGURA 79: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de nitrito empregando o elétrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSD (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	103

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Deslocamento químico de ^{29}Si em diferentes ambientes (MARANGONI, 2005)	45
TABELA 2: Principais frequências na região do infravermelho (cm^{-1}), para o CuHCFSAC, NiHCFSAC, CuNPSAC, CuHCFSD, NiHCFSD e CuNPSD	52
TABELA 3: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHCFSAC e CuHCFSD ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl	60
TABELA 4: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuHCFSAC ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl	63
TABELA 5: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuHCFSD ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl.	64
TABELA 6: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSAC e NiHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)	73
TABELA 7: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de NiHCFSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)	76
TABELA 8: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de NiHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)	76
TABELA 9: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuNPSAC e CuNPSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 7,0).	89
TABELA 10: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuNPSAC. ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 7,0)	91
TABELA 11: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuNPSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 7,0)	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EQM – Eletrodo Quimicamente Modificado
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho
EDX – Energia Dispersiva de Raios-X
VC – Voltametria Cíclica
SG – Sílica Gel
POSS – poliedrooligosilsesquioxano
AC – octa (3-aminopropil)octasilsesquioxano
PAMAM – poli(amido)amina
PPI – poli(propileno)imina
DAB-Am-16 – dendrímero Hexadecaamino poli(propileno)imina
SD – dendrímero DAB-AM-16 funcionalizado SG
SAC – AC funcionalizado com SG
CuSD – cobre adsorvido na SD
CuSAC – cobre adsorvido na SAC
NiSD – níquel adsorvido na SD
NiSAC – níquel adsorvido na SAC
CuHCFSD – hexacianoferrato de cobre adsorvido na SD
CuHCF SAC – hexacianoferrato de cobre adsorvido na SAC
NiHCFSD - – hexacianoferrato de níquel adsorvido na SD
NiHCF SAC - – hexacianoferrato de níquel adsorvido na SAC
CuNPSD – nitroprussiato de cobre adsorvido na SD
CuNPSAC – nitroprussiato de cobre adsorvido na SAC
Em – potencial médio
Epa – potencial do pico anódico
Epc – potencial do pico catódico
 ΔE_p – diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico
I - corrente
Ipa – corrente anódica
Ipc – corrente catódica
 $V^{1/2}$ – raiz quadrada da velocidade de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Silsesquioxanos	17
1.2	Dendrímeros.....	20
1.3	Aspectos gerais da sílica gel	24
1.4	Substâncias mediadoras de elétrons	25
1.4.1	Íon hexacianoferrato	25
1.4.2	Íon nitroprussiato	27
1.5	Substâncias de interesses biológicos	28
1.5.1	Dipirona sódica.....	28
1.5.2	Nitrito de sódio.....	29
1.6	Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM).....	29
2	OBJETIVOS.....	31
2.1	Preparação e funcionalização do octa(3-aminopropil)octa- silsesquioxano $[H_2N(CH_2)_3]_8Si_8O_{12}]$ e do dendrímero DAB-Am-16 na superfície da 3-cloropropil sílica gel	31
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	33
3.1	Reagentes e soluções.....	33
3.2	Síntese dos materiais nanoestruturados	33
3.2.1	Síntese do $([H_2N(CH_2)_3]_8Si_8O_{12})$ (AC).....	33
3.1.2	Preparação da 3-cloropropil sílica gel	34
3.1.3	Reação da 3-cloropropil sílica gel (SG) com dendrímero DAB-Am-16	35
3.1.4	Reação da SG com octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano $[H_2N(CH_2)_3]_8Si_8O_{12}$ (AC).....	36
3.2	Formação dos Complexos Binucleares com as Sílicas Modificadas ...	37
3.2.1	Método químico	37
3.3	Métodos de caracterização.....	39
3.3.1	Métodos eletroquímicos e eletroanalíticos	39
3.3.2	Métodos Espectroscópicos.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1.	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	46
4.1.1	Espectros de FTIR para o AC e SAC	46
4.1.2	Espectros de FTIR para a SG e SD	48
4.1.3	Espectros de FTIR dos compostos CuHCFSAC, NiHCFSAC e CuNPSAC.....	49
4.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido	52
4.2.1	RMN no estado sólido do SAC.....	52
4.2.2	RMN no estado sólido para o SD	55
4.3	Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	58
4.4	Estudos eletroquímicos	58
4.4.1	Caracterização voltamétrica do CuHCFSAC e CuHCFSD.....	58
4.4.3	Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions.....	61

4.4.4	<i>Influência das concentrações dos cátions para o CuHCFSAC e o CuHCFSAD</i>	64
4.4.5	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônica para o CuHCFSAC e o CuHCFSAD</i>	67
4.4.2	<i>Influência das velocidades de varredura para o CuHCFSAC e CuHCFSAD</i>	69
4.4.2	<i>Caracterização eletroquímica do NiHCFSAC e NiHCFSAD</i>	71
4.4.3	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	73
4.4.4	<i>Influência das concentrações dos cátions para o NiHCFSAC e o NiHCFSAD</i>	76
4.4.5	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o NiHCFSAC e o NiHCFSAD</i>	78
4.4.2	<i>Influência das velocidades de varredura para o NiHCFSAC e NiHCFSAD</i>	80
4.4.3	<i>Comportamento eletroquímico e curva analítica para a dipirona utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSAC</i>	82
4.4.4	<i>Comportamento eletroquímico e curva analítica do NiHCFSAD em presença de Dipirona</i>	86
4.4.2	<i>Caracterização eletroquímica do CuNPSAC e CuNPSAD</i>	88
4.4.3	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	89
4.4.4	<i>Influência das concentrações dos cátions para o CuNPSAC e o CuNPSAD</i>	92
4.4.5	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o CuNPSAC e o CuNPSAD</i>	94
4.4.2	<i>Influência das velocidades de varredura para o CuNPSAC e CuNPSAD</i>	96
4.4.3	<i>Oxidação eletrocatalítica do nitrito em CuNPSAC</i>	98
4.3.4	<i>Oxidação eletrocatalítica do nitrito em CuNPSAD</i>	101
5	CONCLUSÕES	104

1. INTRODUÇÃO

O grande avanço da nanotecnologia como uma área de pesquisa, vem gerando grandes expectativas na área de ciência dos materiais, tendo em vista uma gama de novas propriedades físicas e químicas além das potencialidades tecnológicas apresentadas pelos materiais nanoestruturados. Dentre esses materiais encontram-se presentes, neste trabalho, os silsesquioxanos e os dendrímeros que são fisicamente potencializados (AINALEM, CAMPBELL, NYLANDER, 2010; CORDES, LICKISS, RATABOUL, 2010) quando suportados na superfície da sílica gel devido a sua estabilidade térmica, mecânica e resistência a solventes orgânicos. A presença de grupos silanóis (Si-OH), dimensões de área e poros variados, possibilita a obtenção de sílicas quimicamente modificadas com os mais variados grupos organo ou inorgano funcionais.

Esses materiais nanoestruturados, por possuírem propriedades químicas e físicas específicas, conferem uma vasta aplicação em diversos campos da ciência. Por possuírem uma grande quantidade de grupos reativos em suas extremidades são capazes de interagir com diferentes compostos gerando, desta forma, diferentes compostos com enormes potencialidades analíticas que podem ser empregados nas determinações e oxidações eletrocatalíticas de algumas substâncias de interesses ambientais e biológicos. Para uma melhor compreensão deste trabalho serão apresentadas, primeiramente, as principais características destes materiais e posteriormente algumas de suas aplicações na área da eletroanalítica quando reagidos com compostos eletroativos.

1.1 Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos são estruturas basicamente formadas por ligações Si-O-Si, de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ onde o grupo radical R pode ser um halogênio, -OH, -OR (alcóxido), ou OAc (acetóxido). A expressão “sesqui”, proveniente da

palavra silsesquioxano, provém do latim “*semis*” que significa “um e meio”, portanto, essa denominação é utilizada para definir os compostos com fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$. Vários são os grupos que podem estar ligados aos silsesquioxanos, dentre os mais encontrados podemos citar: alcila, arila, arileno, fenila, vinila, além do hidrogênio (BANEY et al. 1995). O “n” representado na fórmula empírica pode ser 4, 6, 8, 10 ($n \geq 4$) sendo dessa forma denominados por poliedrooligosilsesquioxanos (POSS) (VORONKOV, LAVRENTYET, 1982) e se n for um número indefinido ele pode ser denominado por polisilsesquioxanos.

Vários tipos de estruturas podem ser encontradas nos silsesquioxanos dentre as principais incluem-se: aleatórias, escada, gaiola aberta e gaiola fechada (MARANGONI et al., 2005) conforme representados pela Figura 1. Algumas estruturas também encontradas nos silsesquioxanos são equivalentes a uma esfera, por este motivo, estes também são conhecidos por esferosillanos (PROVATAS, MATISONS, 1997).

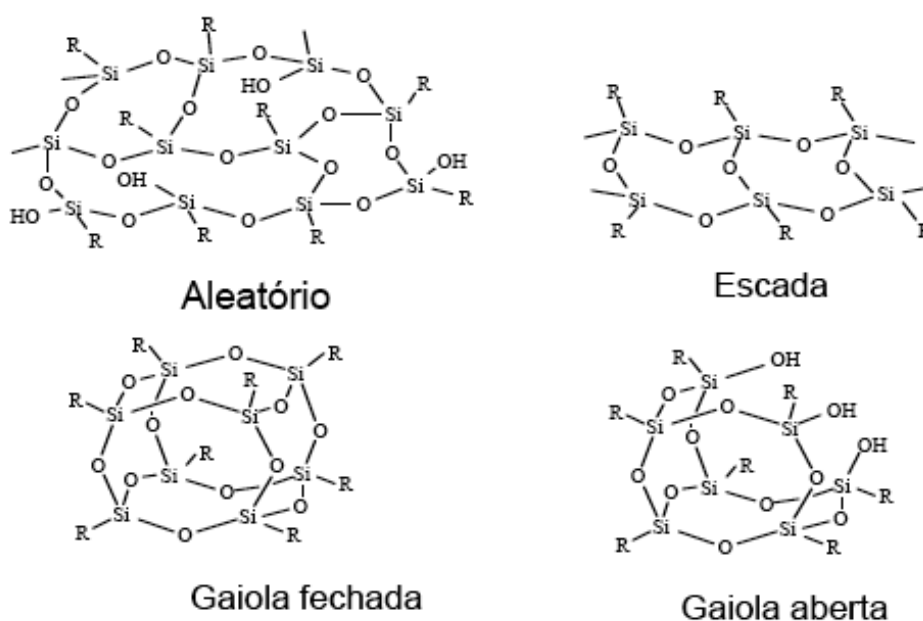


Figura 1: Estruturas mais comuns de silsesquioxanos $(\text{RSiO}_{1,5})_n$

Os silsesquioxanos podem ser subdivididos em dois grupos (LI et al 2005): os incompletamente condensados, que são caracterizados por apresentarem algumas ligações Si-O-Si rompidas, podendo assim ocorrer a formação de ligações Si-OH conforme apresentado na Figura 2A. O outro grupo, os completamente condensados, refere-se às estruturas que possuem uma estrutura poliédrica regular,

com suas ligações Si-O-Si completamente ligadas umas às outras conforme ilustra a Figura 2B.

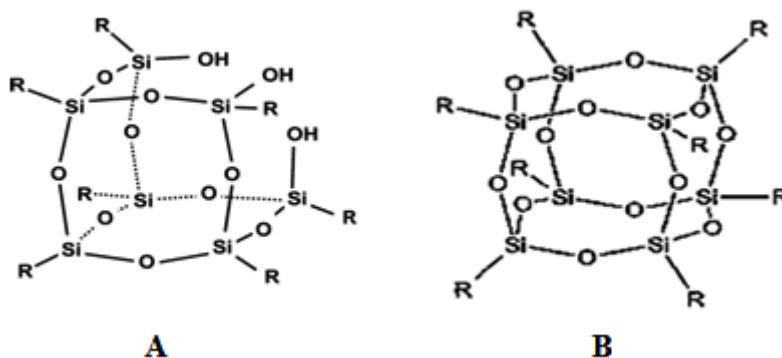


Figura 2: Estruturas de silsesquioxanos: A- incompletamente condensados e B- completamente condensados

Geralmente, o método de escolha para a síntese de silsequioxanos incompletamente condensados envolve a condensação hidrolítica do monômero RSiCl_3 , porém os métodos de síntese utilizados, em sua grande maioria, são contínuos, morosos e de baixo rendimento (WADA et al., 2009).

Desde o início da sua comercialização no final da década de 40, houve um crescente aumento quanto ao número de publicações e patentes envolvendo estes materiais (BANEY et al., 1995). O grande interesse pelos silsesquioxanos deve-se aos grupos orgânicos volumosos e ramificados presentes nas suas extremidades além das suas habilidades em mimetizar a reatividade dos grupos silanóis na superfície da sílica (PROVATAS, MATISONS, 1997).

Polisilsesquioxanos são geralmente sintetizados por condensação hidrolítica do monômero RSiX_3 onde R é um grupo orgânico e X pode ser um halogênio, -OH, -OR (alcóxido), ou OAc (acetóxido). Os grupos X hidrolisam e condensam para formar a estrutura Si-O-Si (CORDES, 2010). A Figura 3 ilustra a formação de um silsesquioxano constituído por ligações cruzadas.

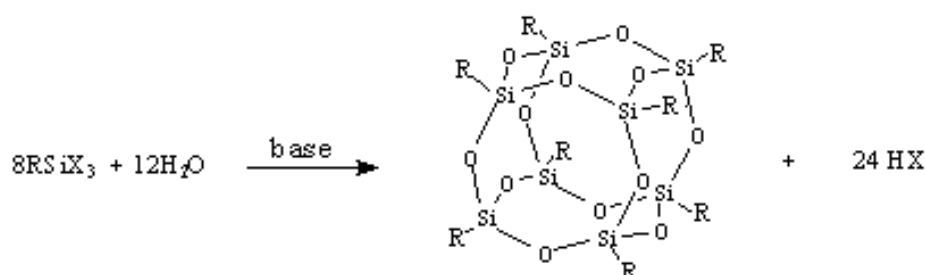


Figura 3: Condensação hidrolítica para a formação de um silsesquioxano R= alquila, vinila, H, -C₆H₅, -CH₂-C₆H₅, -C₆H₄-CH₃, C₆H₄-; -CH₂Y (Y= Cl, I, OH, NO₂, Oac, etc...)

Estudos recentes têm demonstrado que os silsesquioxanos, quando funcionalizados, podem aumentar a capacidade de interação de compostos orgânicos com seu respectivo substrato (BASSINDALE et al., 2008), melhorar a resistência térmica e mecânica de materiais sem afetar as suas características (TAKALA et al., 2008; SURYANI et al., 2009), além de aumentar a capacidade adsortiva de íons metálicos em solução (DIAS FILHO, COSTA, SCHULTZ, 2008).

Devido às similaridades estruturais e as propriedades eletrônicas exibidas pelos grupos silanóis dos silsesquioxanos, inúmeras podem ser as aplicações destes compostos quando utilizados como precursores na formação de materiais híbridos orgânicos e inorgânicos (CARMO et al., 2008, 2010; IWAMURAA et al., 2009), tornando-se ainda mais amplas quando utilizados em catálises (WADA et al, 2009), Aditivos (BOURBIGOT et al, 2009) (WEIDNER et al, 1991); como polímeros (CARMO, 2004; SOH, YAP, SELLINGER, 2007;), cristais líquidos (MEHL, GOODBY, 1996), filmes eletroativos (LUCHO, PISSETTI, GUSHIKEM, 2004), como precursores de dendrímeros (CARMO et al, 2007), matriz de vidro e cerâmica (FOCSA et al, 2006).

1.2 Dendrímeros

O significado da palavra dendrímeros (VOTLE et al, 2000) provém do grego “dendron” (árvore) e meros (unidades) e, portanto, se refere a aparência arbórea

característica destes compostos. Dendrímeros são macromoléculas monodispersas de dimensões nanométricas, altamente ramificadas e esféricas, preparadas por metodologias de síntese iterativa. Existe uma grande variedade de dendrímeros sintetizados e descritos em muitas revisões e artigos (CAMINADE, LAURENT, MAJORAL, 2005; EL-DEEB, 2010; ENDO et al, 2009; FROEHLING, 2001; GLAZIER et al, 2002; LIU et al, 2008; NEWKOME, MOOREFIELD, VOGTLE 2010; TOMALIA et al, 1990; WANG et al, 2010; ZENG; ZIMMERMAN, 1997;) em todos os campos do conhecimento. Tomália et al (1990) e Newkome; Moorefield; Vogtle (1996), na década de 80, foram os pioneiros a desenvolver metodologias de sínteses de dendrímeros. Uma pesquisa realizada no banco de dados da Web of science do ISI, utilizando em “tópicos” a expressão “dendrimers” a partir de janeiro de 2000 até dezembro de 2009, mostra um aumento no número de publicações envolvendo esses materiais nanoestruturados, conforme ilustra a Figura 4.

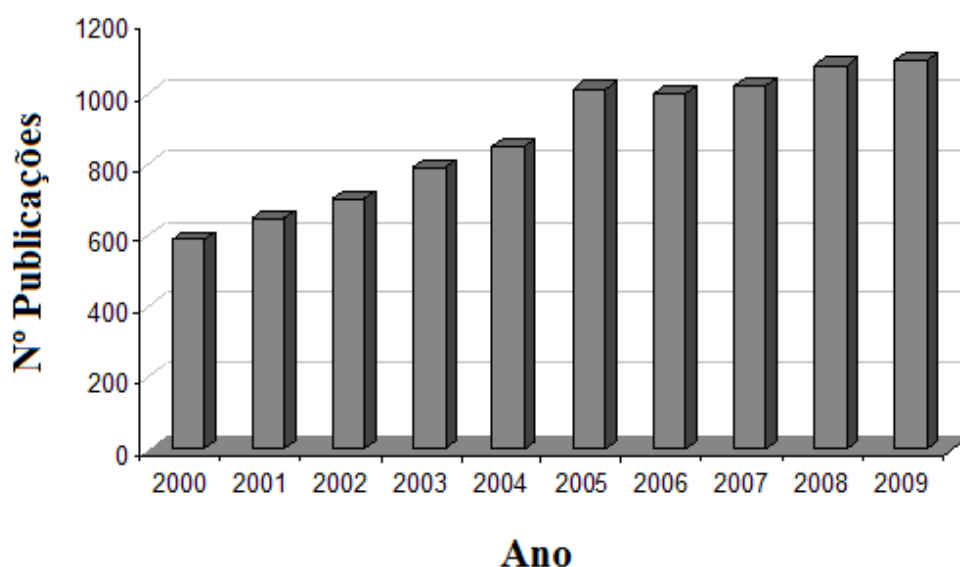


Figura 4: Números de publicações realizadas entre os anos de 2000-2009 envolvendo dendrímeros

Hoje há um contínuo esforço para melhorar a eficiência e a diminuição do custo de síntese destas macromoléculas. Estes materiais pertencem a uma classe de novos polímeros com estruturas que divergem muito dos tradicionais polímeros lineares e são construídos a partir dos monômeros designados por AB_n (NEWKOME, MOOREFIELD, VOGTLE, 1996).

Uma vez que eles são originados a partir de monômeros AB_n (onde $n \geq 2$ e normalmente igual a 2 e 3) são altamente ramificados e apresentam três características estruturais distintas: um núcleo, múltiplos grupos periféricos e unidades ramificadas que se conectam uma as outras. Os grupos periféricos e as unidades ramificadas são ambos denominados de dendrons ou “wedges”.

Existem duas rotas de síntese de dendrímeros: a divergente e a convergente, representadas pelas Figuras 5A e 5B, respectivamente. No método divergente as unidades ramificadas são atachadas uma por uma, partindo do centro até a extremidade multiplicando-se, dessa forma, o número de grupos periféricos na estrutura dendrítica. O método convergente segue caminho oposto, o esqueleto é construído passo a passo, iniciando a partir dos grupos finais em direção ao centro e, finalmente conectado com o núcleo da molécula para dar o dendrímero completo. Normalmente, na síntese de dendrímeros empregando a rota convergente, o grupo A do monômero AB_n , deve ser protegido ou requer ativação para evitar a reação prematura com o grupo B (BOSMAN, JANSSEN, MEIJER, 1999).

Correntemente a rota divergente, é capaz de produzir quilogramas de dendrímeros de alta geração (HELMS, MEIJER, 2006), e hoje apenas duas classes de dendrímeros, a saber: Poli(amido)amina (PAMAM) e Poli(propileno)imina (PPI) são fornecidos comercialmente.

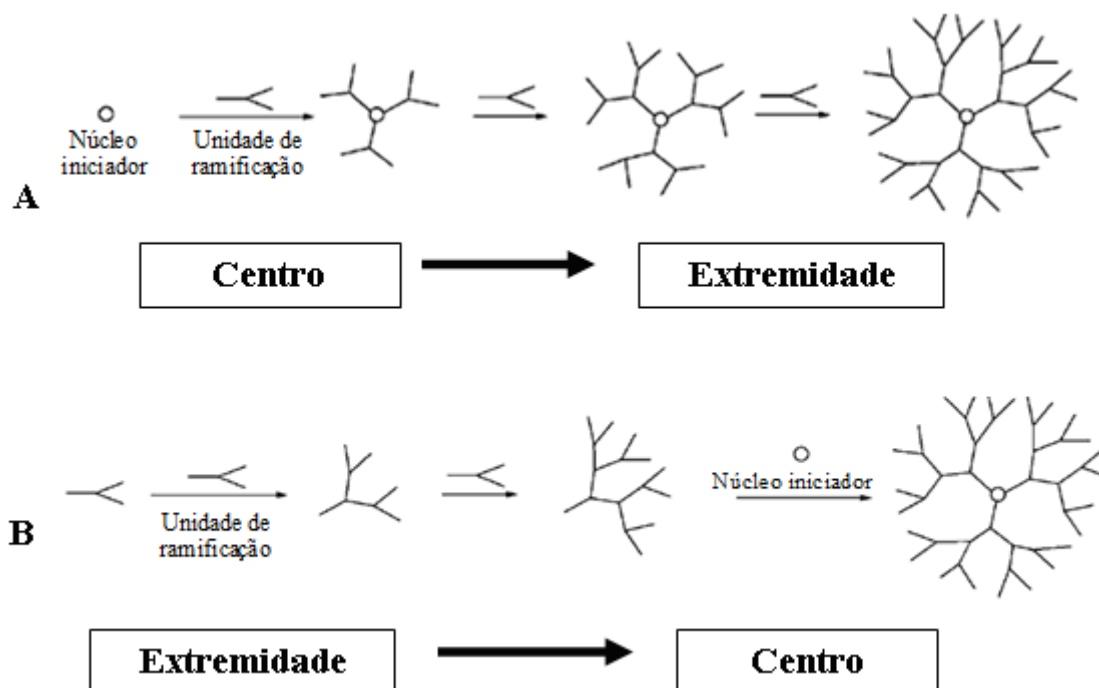


Figura 5: Esquema representativo das duas rotas de síntese comumente empregadas na preparação de dendrímeros. A: síntese divergente; B: síntese convergente

Desde o primeiro sucesso na síntese do dendrímeros simetricamente ramificados, esta classe de polímeros tem recebido bastante atenção, com possibilidade de diversas aplicações como micelas (GOMEZ-ESCUADERO et al, 2008; ZHOU et al, 2009) e no encapsulamento de substâncias (CHENG et al, 2009; CHENG, LI, XU, 2008; KANNAIYAN, IMAE, 2009; KLINE et al, 2009), como cristais líquidos (DIDEHBAN, NAMAZI, ENTEZAMI, 2009; DONNIO et al, 2007) em eletroanálise (BERCHMANS et al, 2008; BUSTOS et al, 2007; GONZÁLEZ-FUENTES et al, 2010), como sensores (GRABCHEV, DUMAS, CHOVELON, 2009; GRABCHEV, GUITTONNEAU, 2006), dispositivos eletroluminescentes (DING et al, 2008; YANG et al, 2009), catalisadores (LO, CHOW, 2009; MAIYALAGAN, 2009) e suporte para substratos biológicos (MECKEA et al, 2004; SVENSON; TOMALIA, 2005) entre outros (GITSOV, et al, 1993; GUILLONA, DESCHENAUXB, 2003). Destas aplicações as mais discutidas e motivos de um grande número de patentes são aquelas em que os dendrímeros são empregados como agentes de liberadores de drogas (KIM; ZIMMERMAN, 1998; PATRI; MAJOROS; BAKER, 2002; SVENSON, 2009). A rígida arquitetura esferoidal dessas moléculas leva a diversas propriedades tais como; baixa viscosidade, alta solubilidade e miscibilidade em solventes

orgânicos, alta reatividade nas cadeias terminais. A Figura 6 esquematiza as principais potencialidades dos dendrímeros como macromoléculas funcionais.

Recentemente, com o desenvolvimento dos estudos sobre dendrímeros, uma maior ênfase está sendo dada a pesquisas sobre as aplicações destas moléculas polifuncionais (SVENSON, 2009).

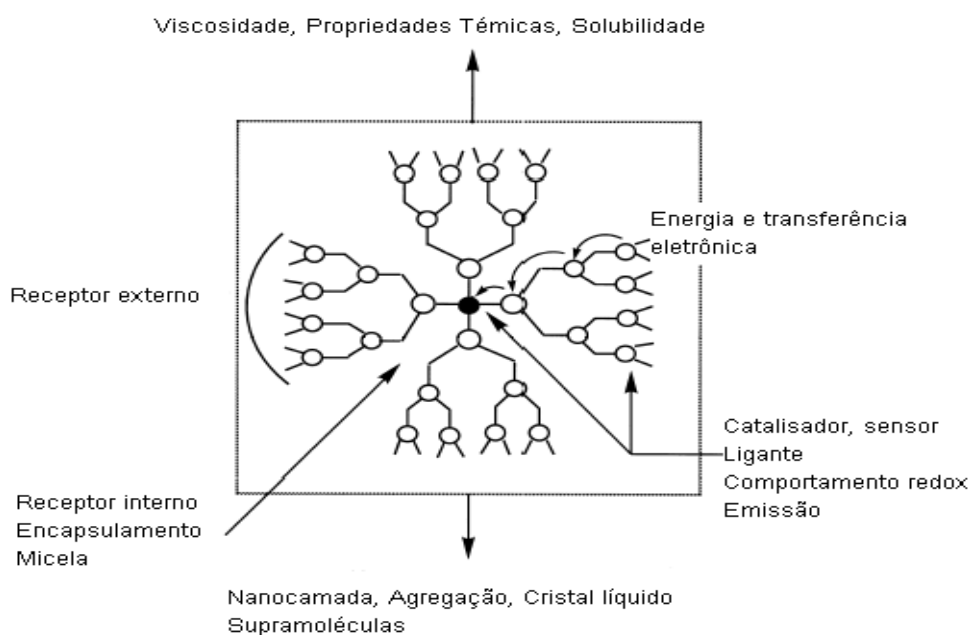


Figura 6: Principais potencialidades apresentadas pela molécula dendrítica

1.3 Aspectos gerais da sílica gel

A sílica gel, constituída praticamente por pontes de siloxanos (Si-O-Si), é um sólido duro, amorfo e insolúvel em água. Os átomos de silício, presentes em sua estrutura, se encontram no centro de um tetraedro de átomos de oxigênio que por sua vez são compartilhados por dois átomos de silício (ATKINS, JONES, 2006). Grupos silanóis também podem ser encontrados na superfície da sílica conforme ilustra a Figura 7, conferindo a este material uma alta capacidade quanto à sua modificação química, podendo ser utilizada na preparação de novos materiais resultando na obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades

específicas, relacionadas às espécies ligadas à sua superfície (PRADO et al, 2005; ZHANG et al, 2009).

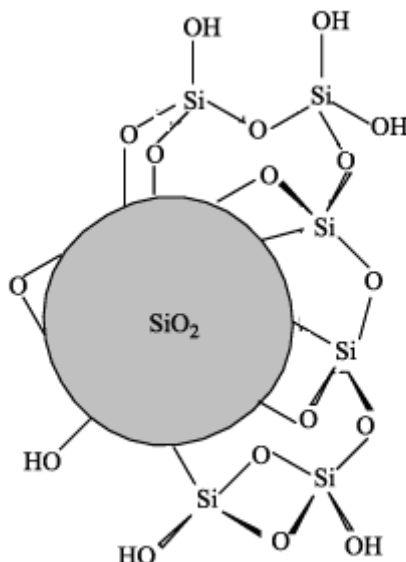


Figura 7: Representação esquemática da sílica gel e seus respectivos grupos Si-OH encontrados nas extremidades

Devido a característica de possuir uma macroestrutura formada covalentemente pelos tetraedros (ATKINS, JONES, 2006), a sílica gel funcionalizada se torna vantajosa quanto a seu uso como suporte (ALLEN, VAN WINGERDEN, GRUBBS, 2009; QUA et al, 2009; WANG, WU, HE, 2009) por apresentar boa estabilidade térmica e o fato de ser mecanicamente estável suportando altas pressões sem danificar sua estrutura. É disponível comercialmente em elevado grau de pureza, a custos relativamente baixos e com dimensões de áreas e de poros variados.

1.4 Substâncias mediadoras de elétrons

1.4.1 Íon hexacianoferrato

Existe um grande interesse nas propriedades redox do íon hexacianoferrato devido a capacidade de transferência de elétrons reversíveis desses compostos. A sua grande utilização na eletroquímica se dá pela capacidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, tornando-se um forte mediador nos processos redox em reações de eletrocatalises (MAKOWSKI et al, 2002).

Os sistemas eletroquímicos envolvendo o hexacianoferrato ligado a metais, segundo Makowski et al (2002) são caracterizados principalmente por processos redox bem definidos envolvidos por transferência de elétrons entre os sítios de Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nesses compostos, além disso, apresentam em sua estrutura cavidades do tipo zeolíticas (BAIONI et al, 2008) podendo ocorrer a difusão de íons metálicos como Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , dentre muitos outros provenientes do eletrólito de suporte utilizado, conforme ilustra a figura 8 (MARCOLINO Jr, 2007).

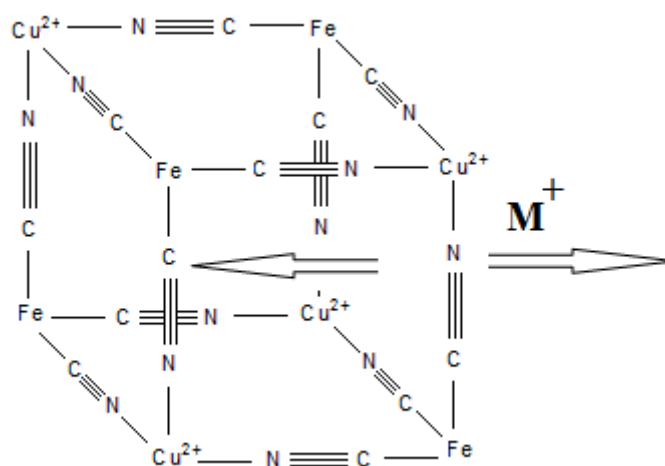


Figura 8: Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ . (O M^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).

Íons metálicos, tais como cobre (Cu^{2+}), quando ligados ao hexacianoferrato, exibem dois processos redox. As características apresentadas pelo hexacianoferrato de cobre também podem ser aplicadas quando este íon é ligado a outros íons metálicos como níquel (Ni^{2+}) que também apresenta processos redox bem definidos além de uma boa reprodutibilidade (TACCONI, RAJESHWAR, 2003).

1.4.2 Íon nitroprussiato

Compostos contendo o íon nitroprussiato (NP) tem sido, nos últimos anos, alvo de um grande número de trabalhos principalmente nas áreas da eletroquímica (PAIM, 2010; PEREIRA, 2008) e da eletroanalítica (CARMO et al, 2004, CARMO et al, 2005; POURNAGHI-AZAR, 2002) devido ao seu grande caráter eletrofílico e à sua capacidade de redutibilidade atribuída ao ligante NO^+ que é o principal responsável pelas reações dos íons NP fazendo com que estes compostos se tornem interessantes não somente do ponto de vista físico-químico através das propriedades de coordenação dos grupos nitrosil (CARAPUÇA, 1999), mas também, por possuir um importante papel biológico principalmente como fonte de óxido nítrico (PEREIRA, 2008).

A natureza termodinâmica e o comportamento cinético são fortemente atribuídos ao tipo do metal de transição e da natureza do ânion pentacianoferrato (POURNAGHI, 2005). No caso do íon nitroprussiato (Figura 9) por possuir em sua esfera pentacoordenada cinco grupos CN e um grupo NO ligados covalentemente a um íon central Fe, conferem a este íon uma alta estabilidade quando ligado aos íons de metais de transição.

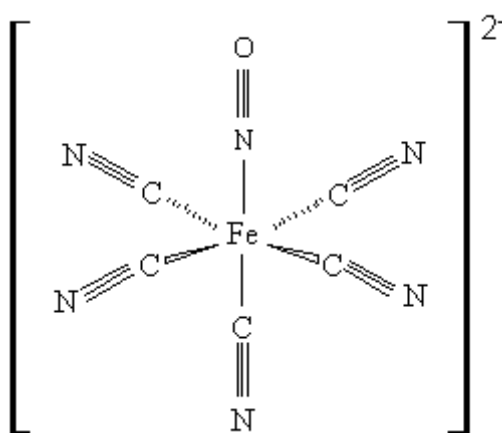


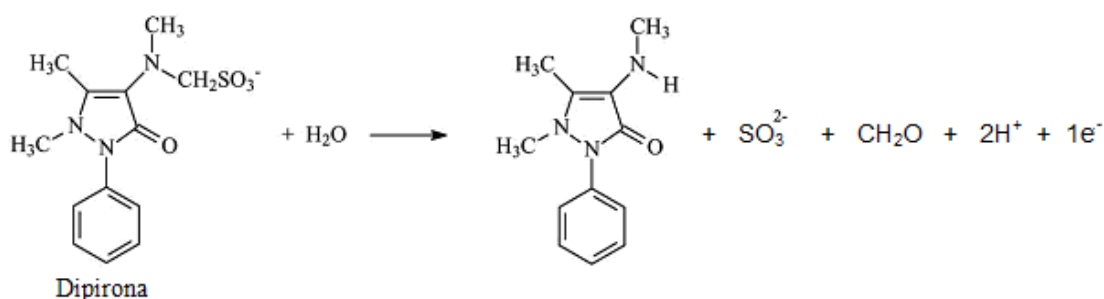
Figura 9: Representação esquemática da estrutura molecular do íon nitroprussiato

1.5 Substâncias de interesses biológicos

1.5.1 Dipirona sódica

A Dipirona sódica (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-metilaminometano sulfonato de sódio) é um fármaco altamente utilizado na medicina por possuir efeitos analgésicos e antitérmicos além de propriedades antiespasmódicas (MÜSSIG, 2006). É um dos analgésicos mais popularmente utilizados no Brasil ao lado do ácido acetilsalicílico.

Devido a grande importância deste fármaco, encontra-se a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos para a sua determinação. Dentre estes, os mais comumente utilizados são: os titulométricos com reações envolvendo o iodo, espectrofotométricos como absorção no UV-Vis (FARMACOPÉIA PORTUGUESA, 2002) e cromatográficos como análise por cromatografia líquida (TEIXEIRA, 2004). Pouco se tem visto, na literatura, a utilização de métodos eletroanalíticos que além de serem tão rápidos quanto os citados anteriormente para a determinação dessa substância podem apresentar custos relativamente mais baixos. Neste método a resposta voltamétrica do eletrodo modificado é baseada na oxidação do grupo metanossulfonato da dipirona (TEIXEIRA, 2009), conforme mostra a equação 1 abaixo:



(eq. 1)

1.5.2 Nitrito de sódio

Os nitritos são substâncias muito importantes tanto do ponto de vista ambiental como biológico. São bem conhecidos na medicina como sendo vasodilatadores, tendo ação direta sobre os músculos lisos afetando diretamente os níveis de pressão arterial em um indivíduo. (RANG, 2004). Na natureza, os íons nitrito são produzidos pela fotólise dos íons nitrato e por fotodegradação de substâncias húmicas presentes principalmente em ambientes aquáticos. (RAOOF, 2009).

Pela razão de sua importância, vários métodos têm sido desenvolvidos e utilizados para a determinação dos íons nitrito como: titulação envolvendo reações com permanganato de potássio (FARMACOPÉIA AMERICANA, 2007) ou iodo (FARMACOPÉIA PORTUGUESA, 2002), espectrofotometria na região do UV-VIS (VOGEL, 1992), além de métodos cromatográficos como HPLC (FERREIRA, SILVA 2008) e eletroquímicos, envolvendo reações redox (ZHU, 2009). Dentre os métodos citados, o eletroquímico está entre os melhores por possuir baixo custo e rapidez nas análises (RAOOF, 2009).

1.6 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

O termo “Eletrodos Quimicamente Modificados” foi inicialmente introduzida em meados da década de 70 por Murray e colaboradores (MOSES, NIER, MURRAY, 1975) para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas efetivamente imobilizadas na sua superfície controlando, dessa forma, a natureza físico-química da interface eletrodo-solução.

Uma das principais vantagens dos eletrodos quimicamente modificados (EQMs) é a sua capacidade em mediar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos convencionais, aumentando assim sua sensibilidade e seletividade de resposta no que se refere ao analito investigado (CARMO, SILVA,

STRADIOTTO, 2003). A escolha desse substrato é um aspecto muito importante na preparação de um EQM, pois deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais encontra-se: ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono. Os eletrodos preparados à base de pasta de carbono estão em grande uso em eletroanálises devido à sua versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente e facilidade de renovação da superfície (PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho apresenta características multi e interdisciplinares resumidas nos seguintes objetivos:

2.1 Preparação e funcionalização do octa(3-aminopropil)octa-silsesquioxano $[H_2N(CH_2)_3]_8Si_8O_{12}]$ e do dendrímero DAB-Am-16 na superfície da 3-cloropropil sílica gel

A escolha da sílica gel como suporte para os silsesquioxanos e dendrímeros se deve a sua estabilidade térmica e mecânica e resistência a solventes orgânicos. Inicialmente, preparou-se e caracterizou-se o octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano, para então reagí-lo com a 3-cloropropil sílica gel.

O dendrímero estudado foi o Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DAB-Am-16) da terceira geração (G-3). A sua escolha se deve a sua estrutura na qual os grupos periféricos são constituídos por 16 grupos NH_2 que são susceptíveis a reações posteriores, se métodos efetivos forem corretamente empregados.

As cadeias periféricas de propil-amino de ambos os materiais nanoestruturados (silsesquioxanos e dendrímeros) serviram como quelantes de metais, tais como Cu^{2+} e Ni^{2+} . Os metais de silsesquioxanos e de dendrímeros obtidos foram modificados com compostos eletroativos principalmente aqueles de interesse biológico tais como nitroprussiato de sódio, ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio que apresentam um centro metálico gerando, desta forma, complexos binucleares. As substâncias supracitadas foram escolhidas por apresentarem estabilidade eletroquímica e habilidades para funcionarem como mediadores de elétrons na eletrocatalise de algumas substâncias de interesse biológico.

Devido a sua especial estrutura e propriedades, diversos trabalhos têm sido publicados envolvendo o uso do dendrímero DAB-Am-16 com bastante sucesso

como sistemas “host-guest” (BAARS et al, 2000), catalisadores (KREIDER, FORD, 1999; VASSILEV, FORD, 1999; YEUNG; CROOKS, 2001), cristais líquidos (YONETAKE et al, 1999) e template de sílicas mesoporosas (LARSEN; LOTERO; MARQUEZ, 2000). Outra importante característica do DAB-Am-16 é que os grupos periféricos consistem de unidades periféricas de NH_2 e dipropilenotriamina (dpt) respectivamente e pode atuar como ligante para uma variedade de metais de transição (ADAMS et al, 1990; BAREFIELD et al, 1980; ITOH et al, 1996).

Neste trabalho, as potencialidades analíticas destas sílicas modificadas com compostos nanoestruturados após reações com os metais supracitados e depois com os possíveis mediadores de elétrons (nitroprussiato de sódio, ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio), passaram por um rigoroso estudo de voltametria cíclica, para então serem empregados nas determinações e oxidações eletrocatalíticas de algumas substâncias de interesses ambientais e biológicos como: ácido L-ascórbico, cisteína, n-acetilcisteína, cistina, nitrito de sódio, dipirona sódica e outros. A otimização dos principais parâmetros eletroquímicos visou montar um sistema eletroanalítico, em que os silsesquioxanos e dendrímeros modificados na superfície do eletrodo serviram para determinação destas importantes substâncias em amostras ambientais e biológicas.

Dentro deste contexto os novos materiais preparados, antes das suas aplicações, foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, tais como: Ressonância magnética nuclear (RMN), Infravermelho (FTIR) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) além da técnica eletroquímica de voltametria cíclica afim de explorar as possíveis potencialidades analíticas nas determinações eletrocatalíticas dos compostos de interesses ambientais e biológicos mencionados anteriormente.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados nas sínteses e nos procedimentos laboratoriais e analíticos foram de alto grau de pureza e são descritos a seguir: 3-aminopropiltriethoxissilano 99% (Aldrich), Hexadecaamino Poli(propileno)imina (Aldrich), 3-cloropropiltrimetoxissilano (Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), ferrocianeto de potássio (Vetec), ferricianeto de potássio (Vetec), nitroprussiato de sódio (Mallinckrodt), grafite (Merck), óleo mineral Nujol (Schering-Plough), NaOH (Synth), HCl (Merck), KCl (Synth), NaCl (Synth), LiCl (QEEL), NH_4Cl (Acros Organics), NaClO_4 (Vetec), Na_2SO_4 (Synth), NaNO_3 (QEEL), n-acetilcisteína (Deg), ácido ascórbico (Vetec), nitrito de sódio (Vetec), Dipirona sódica (Aldrich), tolueno (Merck), Metanol (Vetec), acetona (synth), álcool etílico (Synth).

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

3.2 Síntese dos materiais nanoestruturados

3.2.1 Síntese do $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (AC)

O octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, foi preparado de acordo com o método proposto por Feher et al (1999) e segue conforme descrito abaixo:

Em um balão de fundo chato foram adicionados lentamente 200 mL de HCl concentrado em 3,6 L de metanol. Após homogeneização, adicionou-se 150 mL de γ -aminopropiltrietoxissilano ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Oet})_3$). Obteve-se uma solução totalmente homogênea que foi deixada em repouso por 6 semanas à temperatura ambiente. Após a 3ª semana pode-se observar o aparecimento de cristais brancos. O produto obtido foi lavado em funil de placa sinterizada fina com metanol a frio, obtendo-se um rendimento de 30%. O filtrado foi coletado e reduzido a 1/3 do volume inicial por meio de um rotaevaporador, obtendo-se assim, um adicional de 3% do produto. Foi verificado que o produto obtido foi solúvel em água, pouco solúvel em metanol e praticamente insolúvel em outros solventes, em concordância com os resultados obtidos por Feher et al (1999). Com a obtenção do cloridrato, houve a necessidade de realizar a neutralização do produto obtido sem comprometer a estrutura Si/O.

Para a eliminação dos cloretos do $\text{Cl}[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, preparou-se uma resina de troca iônica Amberlite IRA 400, previamente mantida em suspensão por 2 horas (-10°C) em metanol, lavando-se com H_2O (4 x 200 mL), NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (3 x 200 mL), H_2O (6 x 200 mL) e metanol (3 x 50 mL). A resina foi colocada em uma suspensão do cloridrato em uma quantidade mínima do eluente (metanol) a 0°C . Durante a eluição, foram realizados testes periódicos qualitativos para Cl^- com nitrato de prata em alíquotas do eluído. Após teste negativo com a prata, o eluato foi recolhido, devidamente estocado em meio metanólico e armazenado em congelador. O aminocubo obtido, por questão de brevidade, foi descrito como AC.

3.1.2 Preparação da 3-cloropropil sílica gel

Para a preparação da 3-cloropropil sílica gel utilizou-se a metodologia descrita por Carmo (1988). A Figura 10 etapa (1) ilustra uma representação esquemática da possível organofuncionalização para a formação da 3-cloropropil sílica gel, neste trabalho, denominada por (SG).

3.1.3 Reação da 3-cloropropil sílica gel (SG) com dendrímero DAB-Am-16

A Figura 10, etapa (1) ilustra uma representação esquemática do (3-cloropropil)trimetoxissilano reagindo com os grupos silanóis da sílica gel através dos grupos metoxilas dando origem a 3-cloropropil sílica gel (SG). A possível reação do DAB-Am-16 com a SG, ilustrado na Figura 10 etapa (2), foi realizada partindo-se da idéia de que apenas um grupo NH_2 do dendrímero reagisse com um grupo Cl da SG formando-se, dessa forma, o dendrímero ancorado na superfície da SG. O procedimento seguiu conforme descrito abaixo:

Adicionou-se cerca de 1,0 g da SG em $1,0 \times 10^{-3}$ mol de DAB-Am-16 dissolvido em 25 ml de Metanol. A suspensão foi mantida em refluxo por 48h. O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada fina e lavado diversas vezes com o solvente. A fase sólida foi devidamente empacotada com papel de filtro e transferida para um extrator de Soxhlet, sifonando-se por várias vezes com tolueno seco com a finalidade de eliminar o excesso de alcóxissilano não ligado. O material resultante foi seco a 80 °C e mantido em um dessecador sob vácuo, e por questão de brevidade será descrito como SD, ilustrado na Figura 10.

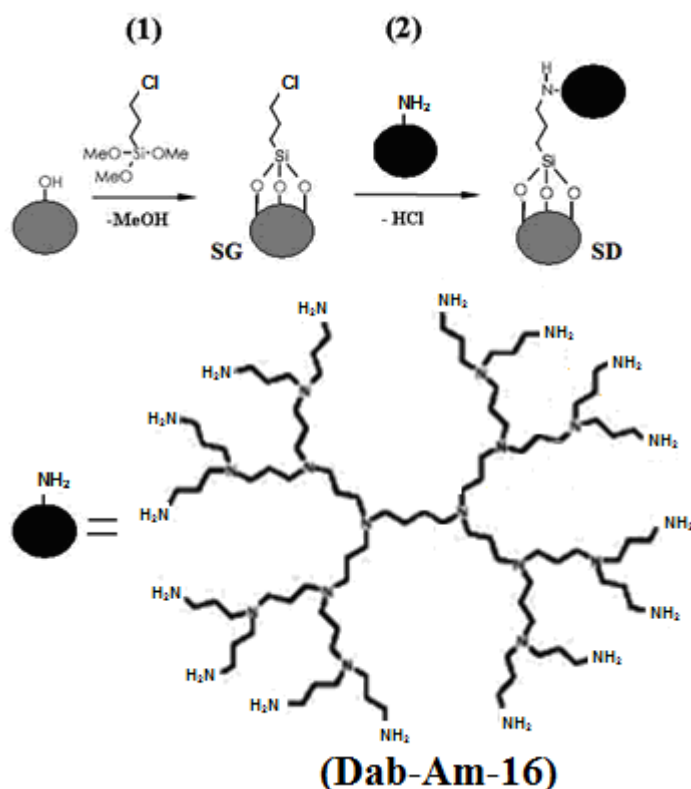


Figura 10: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica com o dendrímero (DAB-Am-16)

3.1.4 Reação da SG com octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (AC)

A Figura 11 ilustra o ancoramento do AC na superfície da SG. O procedimento seguiu conforme descrito abaixo:

Em um balão de fundo redondo cerca de 5,0 g da SG foi adicionada em 1,0 g do silsesquioxano dissolvido em 25 mL de metanol. A suspensão foi mantida em um sistema de refluxo por 48h, sob agitação constante. O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada fino. Empacotou-se o sólido em papel de filtro e depois lavou-se com metanol em um sistema de Soxhlet, por 48h. Em seguida o material foi seco a 80 °C em uma estufa a vácuo e, por questão de brevidade, denominado por SAC. A Figura 11 ilustra a possível organofuncionalização da sílica gel com o silsesquioxano

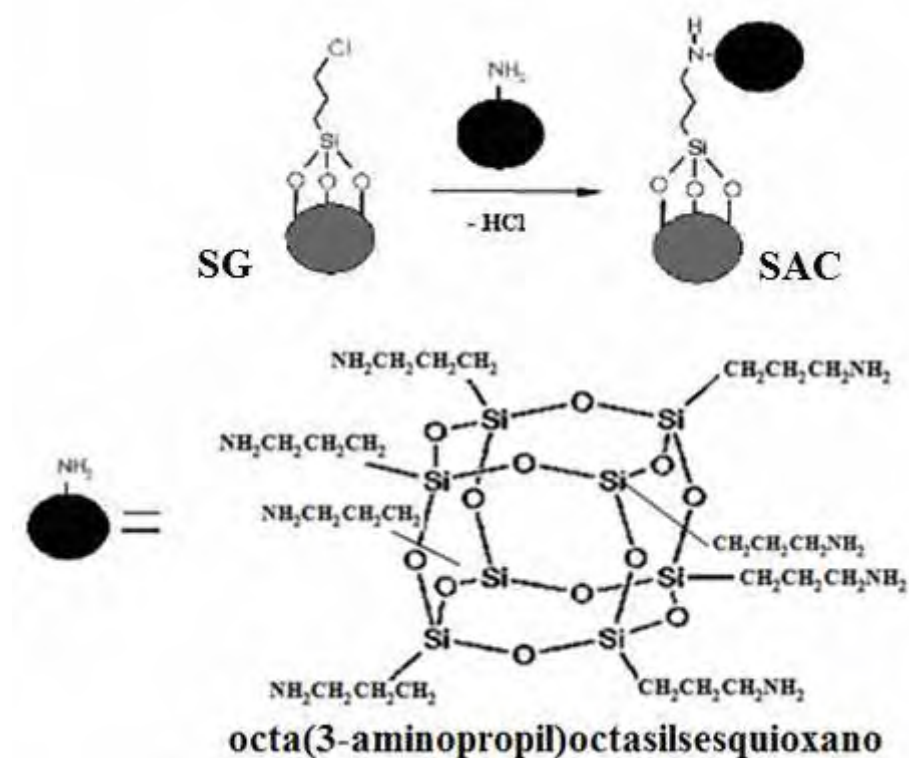


Figura 11: Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de modificação da sílica com o octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano

3.2 Formação dos Complexos Binucleares com as Sílicas Modificadas

3.2.1 Método químico

3.2.1.1 Preparação dos complexos binucleares CuSD, CuHCFSD, CuSAC e CuHCFsAC

1,0 g de cada sílica modificada (SD e SAC), foi imersa em 25 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons metálicos Cu^{2+} preparada a partir do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Esta mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada com água bidestilada. Os compostos obtidos foram denominados de CuSD para a sílica modificada com o dendrímero e CuSAC para a sílica modificada com o silsesquioxano, após reação com os íons de Cu^{2+} . Após exaustiva lavagem, o material foi adicionado a uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo ferrocianeto de potássio. Lavou-se o material resultante com bastante água bidestilada. A interação do ferrocianeto de potássio com CuSD e CuSAC originou os compostos que foram descritos como CuHCFSD e CuHCFSAC.

3.2.1.2 Preparação dos complexos binucleares NiSD, NiHCFSD, NiSAC e NiHCFSAC

1,0 g de cada sílica modificada (SD e SAC), foi imersa em 25 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de íons metálicos Ni^{2+} preparada a partir do sal $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada com água bidestilada. Os compostos obtidos foram denominados de NiSD para a sílica modificada com o dendrímero e NiSAC para a sílica modificada com o silsesquioxano, após reação com os íons de Ni^{2+} . Após exaustiva lavagem, o material foi adicionado a uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo ferricianeto de potássio. Lavou-se o material resultante com bastante água bidestilada. A interação do ferricianeto de potássio com NiSD e NiSAC originou os compostos que foram descritos como NiHCFSD e NiHCFSAC.

3.2.1.3 Preparação dos complexos binucleares CuSD, CuNPSD, CuSAC e CuNPSAC

Para a formação dos compostos CuSD e CuSAC o procedimento utilizado foi o mesmo descrito no item 3.2.1.1. Após exaustiva lavagem dos compostos CuSD e

CuSAC, o material foi adicionado a uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo nitroprussiato de sódio. Lavou-se o material resultante com bastante água bidestilada. A interação do nitroprussiato de sódio com CuSAC e CuSD originou os compostos que foram descritos como CuNPSD e SAC.

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Métodos eletroquímicos e eletroanalíticos

3.3.1.1 Voltametria Cíclica

A técnica eletroquímica utilizada neste trabalho foi a voltametria cíclica, que fornece importantes informações tanto qualitativas como quantitativas sobre as velocidades e os mecanismos de processos de oxidação/redução. O tratamento dos voltamogramas obtidos foram diretamente medidos através das curvas da corrente obtida (I) vs potencial (E). A Figura 10 ilustra o exemplo de um voltamograma cíclico típico de um processo reversível e seus principais parâmetros de interesse medidos por esta técnica. Os valores dos potenciais médios (E_m) foram medidos através da média aritmética dos potenciais do pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), ou seja, $[E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2]$. A diferença entre os potenciais de pico correspondem a $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \approx 0,059/n$ onde n é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. As correntes de pico anódico e catódico I_{pa} e I_{pc} , respectivamente, foram obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base (GOSSER JR, 1993) conforme mostra a Figura 12.

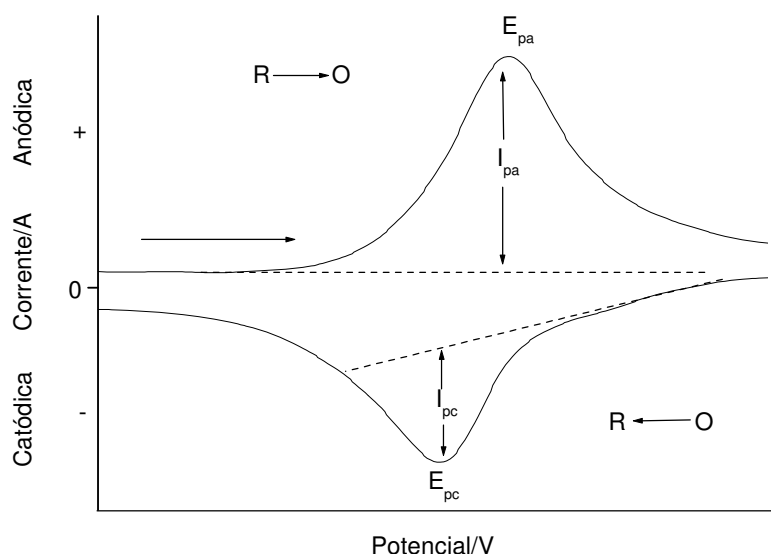


Figura 12: Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros. E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.

Serão considerados reversíveis os sistemas que possuírem as seguintes características: $\Delta E_p = 59/n$ mV ; $I_{pa}/I_{pc} = 1$; E_p independente de V (GOSSER JR, 1993).

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato da Microquímica (MQPG-01) em uma escala variando de -0,1 a 1,2 V (vs Ag/AgCl). Para estas medidas, utilizou-se de um sistema contendo três eletrodos: eletrodo de pasta de grafite modificada (diâmetro interno de 0,5 mm) 20% m/m com 50 μ L de Nujol como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar de platina.

O processo de preparação do eletrodo de pasta de grafite modificado (eletrodo de trabalho), consistiu em fixar a porcentagem da pasta de carbono (20% m/m) para cada composto formado CuHCFSAC, CuHCFSD, NiHCFSAC, NiHCFSD, CuNPSAC e CuNPSD.

3.3.1.2 Estudos de oxidação eletrocatalítica e construção da curva analítica

A oxidação eletrocatalítica tem como principal função reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade da reação e, conseqüentemente, ampliando o sinal analítico. Essa redução do potencial de ativação propicia um aumento na seletividade devido à possibilidade de se aplicar potenciais mais baixos, eliminando assim a eletrólise de outras espécies (MARCOLINO Jr, 2007).

O processo de oxidação ou redução de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, porém quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito (MARCOLINO Jr, 2007). Como consequência dessa interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito tem-se um aumento na intensidade de corrente com o aumento da adição do analito que permite contruir uma curva analítica para a detecção de substâncias biologicamente importantes.

A curva analítica pode-nos fornecer informações sobre o limite de detecção, que é definido como a menor quantidade que pode ser detectada do analito presente em uma amostra, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. É estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (BARD, 1980). A estimativa do limite de detecção pode ser determinada pela equação 2:

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

onde SD é o desvio de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S é a inclinação da curva analítica (GROSSER JR, 1993). Também é importante detectar a sensibilidade do método que indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza

pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (RIBANI et al., 2004).

3.3.1.3 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito

Para os compostos obtidos, insolúveis em meio aquoso, empregar-se-á o sistema eletroquímico descrito no item 3.1.1.1. Antes do registro dos voltamogramas a solução de eletrólito suporte foi desaerada (N_2) por 15 minutos na célula já montada. Primeiramente, serão registrados os voltamogramas cíclicos dos brancos. Depois, foi estudado o comportamento de diferentes cátions como K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ e de ânions como Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- e SO_4^- em concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} numa faixa de potencial onde o suporte não seja eletroativo. Destes estudos pretendeu-se verificar se há influência de alguns cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Com o intuito de se obter alguma informação sobre o comportamento do processo redox envolvido foi verificada a influência da concentração do eletrólito ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) e, também, a velocidade de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$).

3.3.1.4 Estudos sobre a influência do pH do meio

Nestes estudos, foram preparadas 7 soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito escolhido para os estudos (KCl) a diferentes valores de pH (2,0 a 8,0). O pH foi calibrado com HCl e NaOH empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões acetato/ácido acético pH 3,0 e 6,5. A resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho foi avaliada empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e teve como

objetivo verificar se a concentração hidrogeniônica afetou ou não o potencial médio do eletrodo.

3.3.2 Métodos Espectroscópicos

Os compósitos preparados foram caracterizados pelos métodos convencionais de FTIR, ^{13}C RMN, ^{29}Si RMN e EDX.

3.3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

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 (SILVERSTEIN, 2000).

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 (VOGEL, 2005).

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos por um espectrômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Na preparação das amostras foram utilizados aproximadamente 150 mg de KBr P.A. previamente seco da marca Synth, juntamente com 1,5 mg de cada amostra para compor uma mistura de 1,0% (m/m). Um mínimo de 64 “varreduras” foi empregado numa resolução de $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica muito utilizada na identificação de compostos orgânicos e uma das técnicas mais utilizadas na identificação de suas estruturas. Um espectrômetro de RMN detecta as transições que ocorrem entre os níveis de energia provenientes dos núcleos atômicos que comportam-se como pequenos ímãs, com energias que dependem de sua orientação em um campo (ATIKINS, 2006). Sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. Essa absorção ocorrida é função de determinados núcleos da molécula. Um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades constitui-se um espectro de RMN (SILVERSTEIN, 2000).

No RMN de ^{29}Si são encontrados diferentes sítios químicos para o átomo de silício presente nos silicatos, a saber: Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 conforme ilustra a Figura 14. Seus deslocamentos químicos respectivos são também encontrados na Tabela 1.

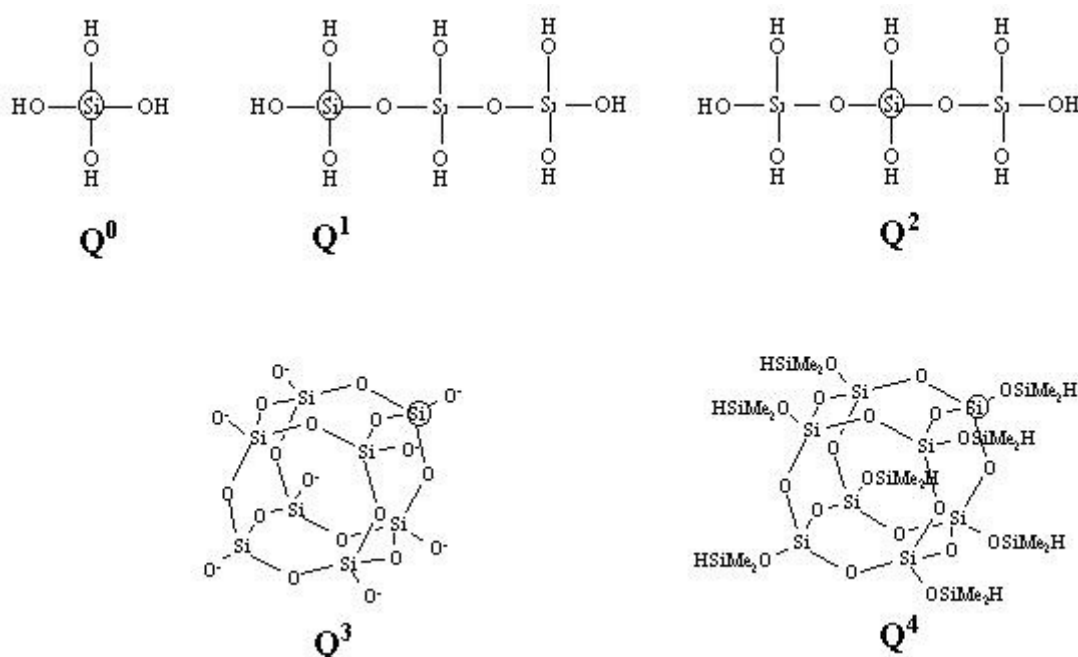


Figura 13: Unidades (Q) encontradas em átomos de silício em silicatos (MARANGONI, 2005)

Tabela 1: Deslocamento químico de ^{29}Si em diferentes ambientes (MARANGONI, 2005)

	Nº de pontes Si-O-Si	Identificação	Sinal do grupo (ppm)
$\text{Si}(\text{OH})_4$	0	Q_0	-71
$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$	1	Q_1	-78 a -81
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	2	Q_2	-81 a 82 e -86 a -91
$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$	3	Q_3	-93 a -97
$\text{Si}(\text{OSi})_4$	4	Q_4	-100 a -120

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si (59.6 MHz) e ^{13}C (75.4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de ^{31}Si . O experimento com ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

3.3.2.3 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de Energia Dispersiva de Raios-X permite a obtenção da análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Em análises de EDX, os Raios-X de um material semicondutor são detectados sendo, posteriormente, convertidos à energia de Raios-X através de um analisador multicanal, em uma contagem eletrônica. Um espectro que representa a análise química da amostra é obtido a partir do valor acumulado destas contagens.

As medidas de EDX foram realizadas em um microscópio eletrônico da marca Jeol JTSM T-330. As amostras, com cerca de 20 a 30 nm de espessura e foram metalizadas em um metalizador BAL-TEC SCD 050, por 120 s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

4.1.1 Espectros de FTIR para o AC e SAC

As absorções verificadas nos espectros na região do Infravermelho para o AC estão ilustradas na Figura 14.

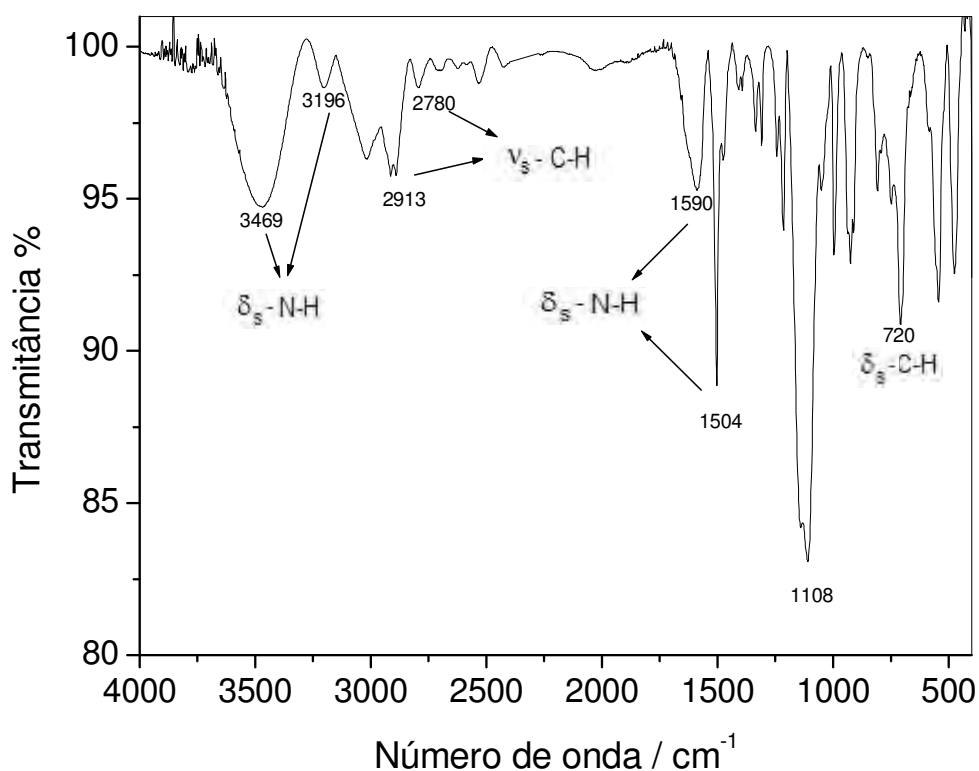


Figura 14: Espectro vibracional na região do infravermelho do AC

Observa-se, na Figura 14, um largo pico de absorção em 3469 cm⁻¹ e em 3196 cm⁻¹ atribuídos aos estiramentos ν_s (N-H) e em 1590 cm⁻¹ e 1504 cm⁻¹ aos

estiramentos $\delta_s(\text{N-H})$ das aminas primárias $-\text{NH}_2$ provenientes dos grupos aminopropil presentes no material. Em 2913 cm^{-1} e 2780 cm^{-1} os picos são característicos do $\nu_s(\text{C-H})$ atribuídos aos grupos propilas CH_2 encontrados nas extremidades da estrutura. A intensa absorção encontrada em 1108 cm^{-1} é devido ao estiramento $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ das ligações Si-O-Si da estrutura do silsesquioxano. O pico em 720 cm^{-1} foi atribuído às vibrações $\delta_s(\text{Si-C})$ dos grupos Si-CH_2 .

A Figura 15 ilustra o espectro na região do infravermelho para o SAC onde pode-se observar um largo pico de absorção em 3500 cm^{-1} característico do estiramento $\nu_s(\text{N-H})$ provenientes dos grupos periféricos de NH_2 . Em 2946 cm^{-1} e 2887 cm^{-1} observa-se a presença de duas bandas pouco intensas referentes ao estiramento $\nu_s(\text{C-H})$ atribuídos à deformação angular simétrica dos grupos Si-CH_2 presentes na estrutura do material (LU et al, 2005). Em 1108 cm^{-1} verificou-se um largo pico de absorção característico dos estiramentos $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ presentes no aminocubo. Estas absorções encontradas no espectro vibracional na região do infravermelho para o SAC mostraram que após a funcionalização da sílica gel com o AC os principais sítios do AC se mantiveram.

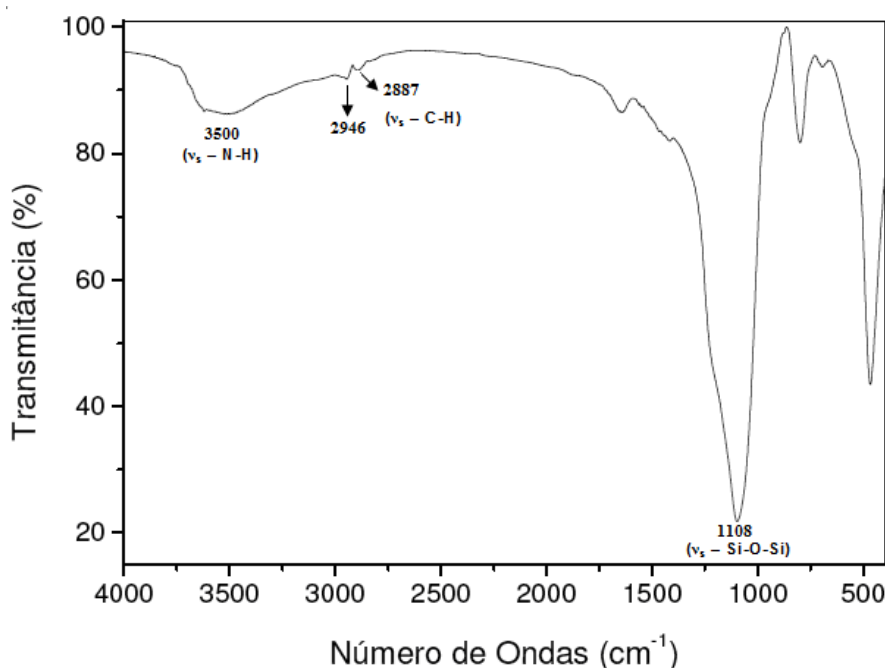


Figura 15: Espectro vibracional na região do infravermelho do SAC

4.1.2 Espectros de FTIR para a SG e SD

Devido às fortes absorções existentes nos espectros de FTIR da SG (Figura 16A) na faixa de 3000 a 3700 e 1000 a 1700 cm^{-1} , muitas absorções previstas para a SD (Figura 16B), tais como: $\delta(\text{NH}_2)$ em 1640 e 1596 cm^{-1} e $\nu(\text{N-H})$ em 3342 cm^{-1} foram difíceis de serem observadas.

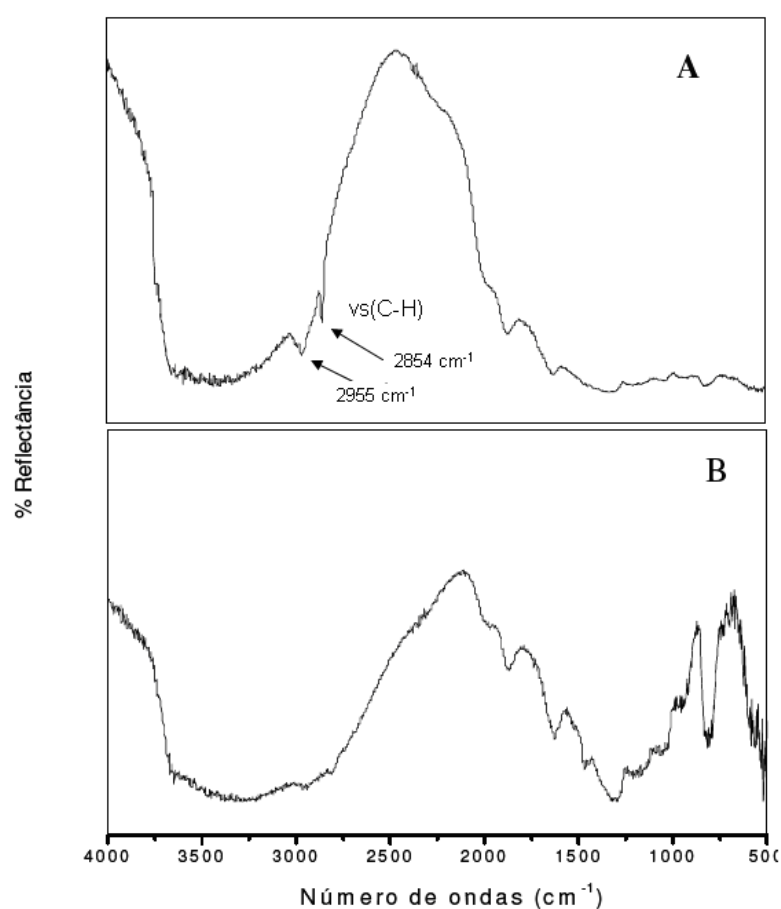


Figura 16: Espectro na região do Infravermelho: A) 3-cloropropil sílica gel (SG); B) dendrímero ancorado na superfície da sílica (SD). (PAIM, 2007)

Entretanto, observa-se na Figura 17 a presença de duas bandas, quando comparadas com o espectro de infravermelho da sílica gel (Figura 16A), localizadas na frequência de 2854 e 2955 cm^{-1} . As duas primeiras foram atribuídas ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C-H})$. Na SD estas duas bandas estão deslocadas em 46 e

11 cm^{-1} relativamente aquelas encontradas pelo precursor SG, além de suas intensidades serem bem baixas. Na região de $3000 - 2950\text{ cm}^{-1}$ está presente uma banda fraca atribuída ao grupamento $-\text{CH}_2$ e outra banda fraca atribuída à deformação angular simétrica no plano do grupamento Si-CH_2 (SILVERSTEIN, WELBSTER, 1996).

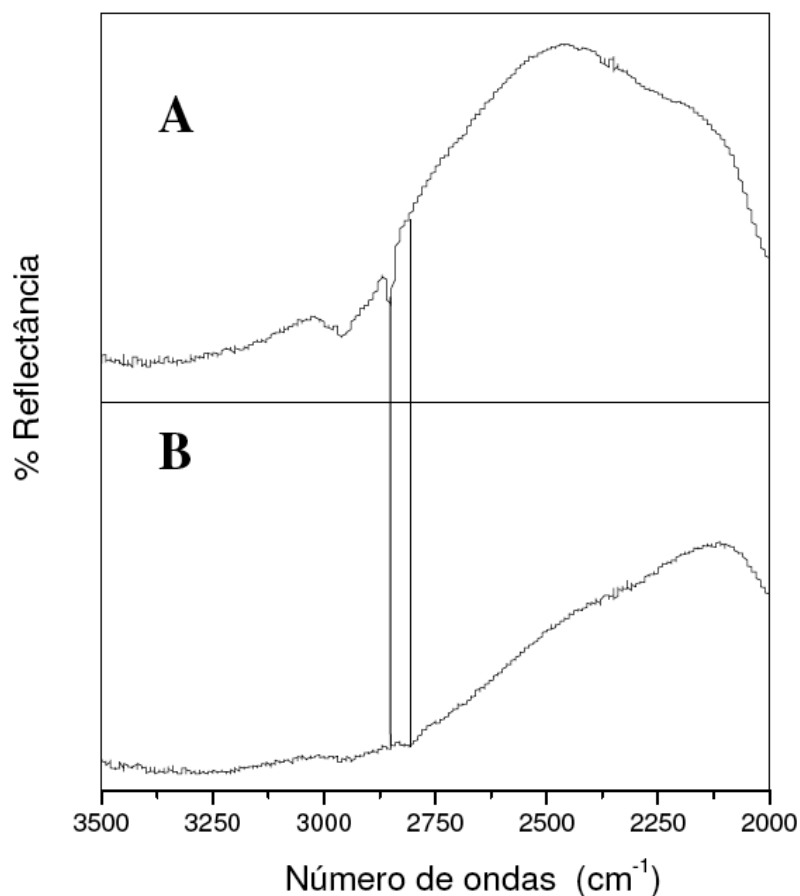


Figura 17: Espectro vibracional na região de Infravermelho: A) SG; B) SD. (PAIM, 2007)

4.1.3 Espectros de FTIR dos compostos *CuHCFSAC*, *NiHCFSAC* e *CuNPSAC*

Conforme ilustra a Figura 18A, o espectro de infravermelho do composto *CuHCFSAC*, exibiu uma banda de absorção em 2090 cm^{-1} atribuída ao estiramento

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ característico do complexo binuclear hexacianoferrato de cobre (LOOS-NESKOVIC et al, 2004). No composto NiHCFSAC (Figura 18B) é encontrada uma frequência a 2102 cm^{-1} característico ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do complexo binuclear hexacianoferrato de níquel formado na superfície da sílica modificada SAC. Essas mesmas frequências se encontram ausentes nos compostos CuSAC e NiSAC (Figuras 18A e 18B). Já o composto CuNPSAC exibiu duas importantes bandas que caracterizam a formação do pentacianoferrato de cobre na superfície da sílica gel. Trabalhos anteriores mostraram que esses compostos geralmente exibem uma banda de absorção na região do infravermelho que vai de 1900 a 2200 cm^{-1} (LIANG, 2007) (GOMEZ, 2004). A frequência exibida em 2196 cm^{-1} (Figura 18 C) é característica do estiramento $\nu_s(\text{CN})$ observados em pentacianoferratos. A outra banda encontrada em 1956 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu_s(\text{NO})$ comprovando, dessa forma, que o nitroprussiato de cobre foi formado na superfície do SAC.

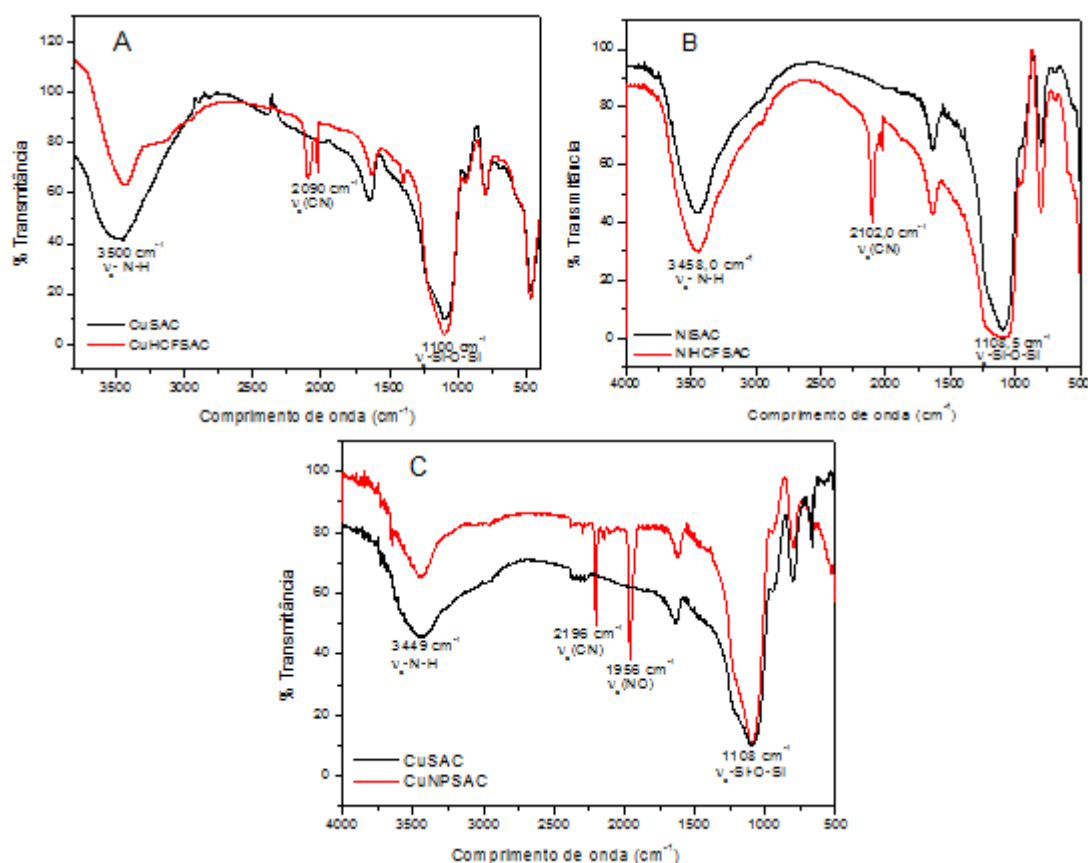


Figura 18: Espectro na região do Infravermelho. A) CuSAC e CuHCFSAC; B) NiSAC e NiHCFSAC; C) CuSAC e CuNPSAC

Os compostos formados na superfície da sílica modificada com o dendrímero CuHCFSD, NiHCFSD e CuNPSD mantiveram praticamente as mesmas frequências encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos formados com o SAC conforme observados nas Figuras 19A, 19B e 19C, comprovando dessa forma a formação dos complexos binucleares na superfície do SD.

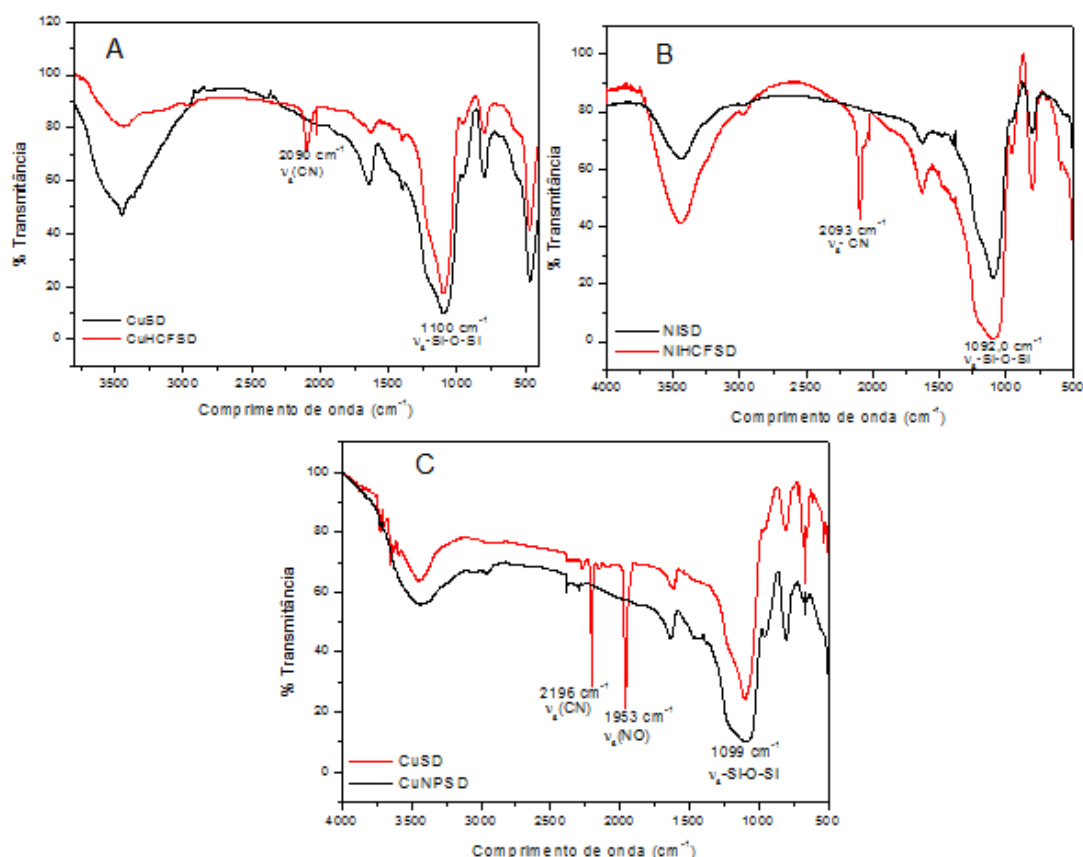


Figura 19: Espectro na região do Infravermelho. A) CuSD e CuHCFSD; B) NiSD e NiHCFSD; C) CuSD e CuNPSD

A Tabela 2 abaixo reúne as principais absorções e suas respectivas atribuições para os compostos de hexacianoferrato e pentacianoferrato de metais (Cu e Ni) formados no SAC e SD.

Tabela 2: Principais freqüências na região do infravermelho (cm^{-1}), para o CuHCFSAC, NiHCFSAC, CuNPSAC, CuHCFSD, NiHCFSD e CuNPSD

CuHCFSAC	NiHCFSAC	CuNPSAC	CuHCFSD	NiHCFSD	CuNPSD	Atribuição
3500	3458	3449	-	-	-	ν_s (NH)
2090	2102	2196	2090	2093	2196	ν_s (CN)
-	-	1956	-	-	1953	ν_s (NO)
1637	1635	1635	1640	1640	1635	δ_s (HOH)
1100	1108	1108	1100	1092	1099	ν_s (SiOSi)

ν_s = estiramento simétrico; δ_s = deformação angular simétrica

4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido

4.2.1 RMN no estado sólido do SAC

O RMN de ^{29}Si da 3-cloropropil sílica gel (SG) apresentou 3 picos em -76,48; -103,32; -111,51 ppm, conforme ilustra a Figura 20. O pico em -76,48 ppm foi atribuído a $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde o R aqui é o grupo orgânico do cloropropiltrimetoxisilano. As outras duas ressonâncias em -103,32 e -111,51 ppm foram atribuídas às unidades Q_3 [$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$] e Q_4 [$\text{Si}(\text{OSi})_4$] presentes na sílica, respectivamente.

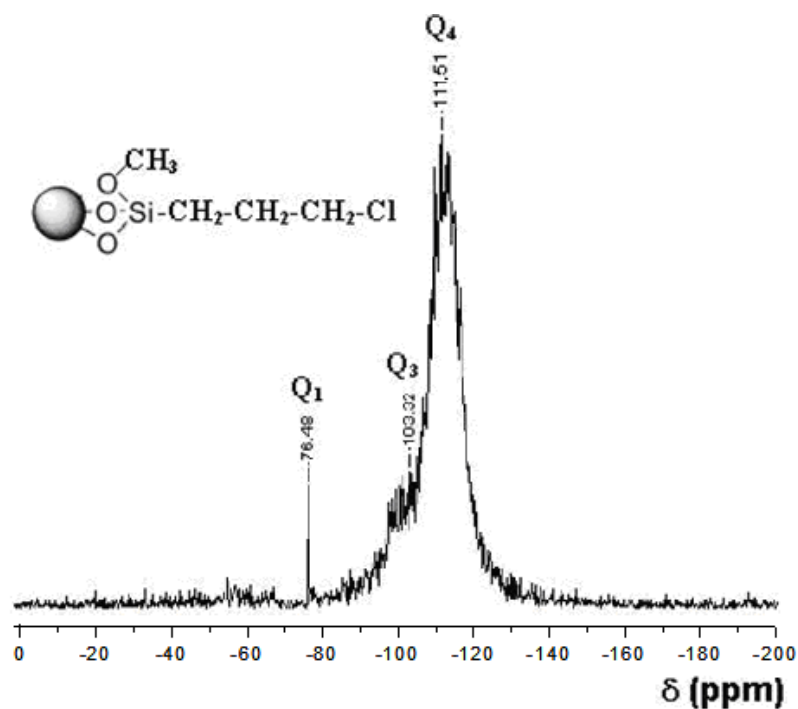


Figura 20: Espectro de RMN do ^{29}Si no estado sólido para SG. (PAIM, 2007)

Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C RMN do SAC estão ilustrados pelas Figura 21 e 22, respectivamente. No espectro de ^{29}Si (Figura 21) do SAC os picos apresentados em -97,17 e -113,56 ppm foram atribuídos às unidades Q_3 e Q_4 presentes na sílica, respectivamente, apresentando um deslocamento aproximado de 6 ppm para Q_3 e 2 ppm para Q_4 . Os picos obtidos em -59,47 e -67,05 ppm foram atribuídos ao $(\text{SiO}_2)\text{ROCH}_3$ e ao $\text{R}(\text{SiO}_2)\text{O}(\text{SiO}_2)\text{R}$, respectivamente, onde R aqui é o grupo orgânico presente na estrutura.

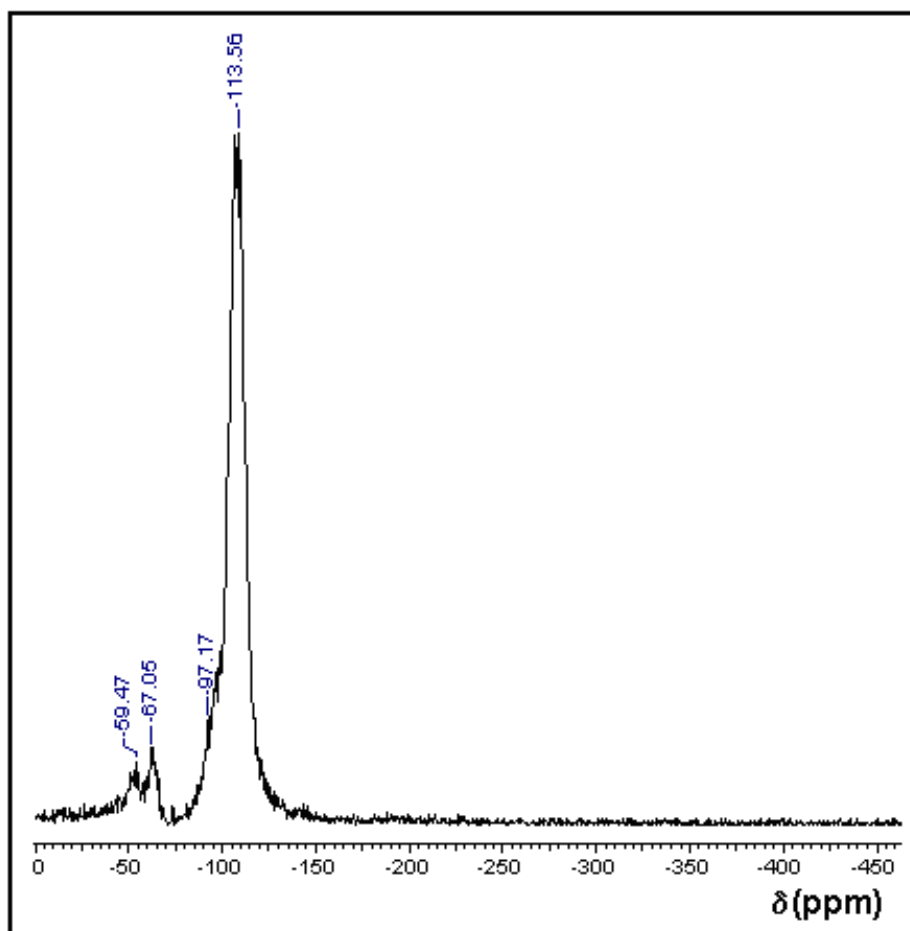


Figura 21: Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si para o SAC (PAIM, 2007).

No espectro de ^{13}C do SAC (Figura 22), os picos em 10,18; 21,18; 27,33; 48,37 e 51,29 ppm foram atribuídos aos compostos de SG e SAC que não reagiram durante a síntese. Já os picos encontrados em 9,21; 23,45; 42,06 e 44,33 ppm foram tentativamente atribuídos aos carbonos (3) e (6); (2) e (5); (1); (4), respectivamente (CARAVAJAL et al, 1988), conforme mostra o esquema inserido na Figura 22. A julgar pelos picos e os deslocamentos de ressonância obtidos no ^{13}C pode-se dizer que ocorreu a funcionalização do SAC na superfície da SG.

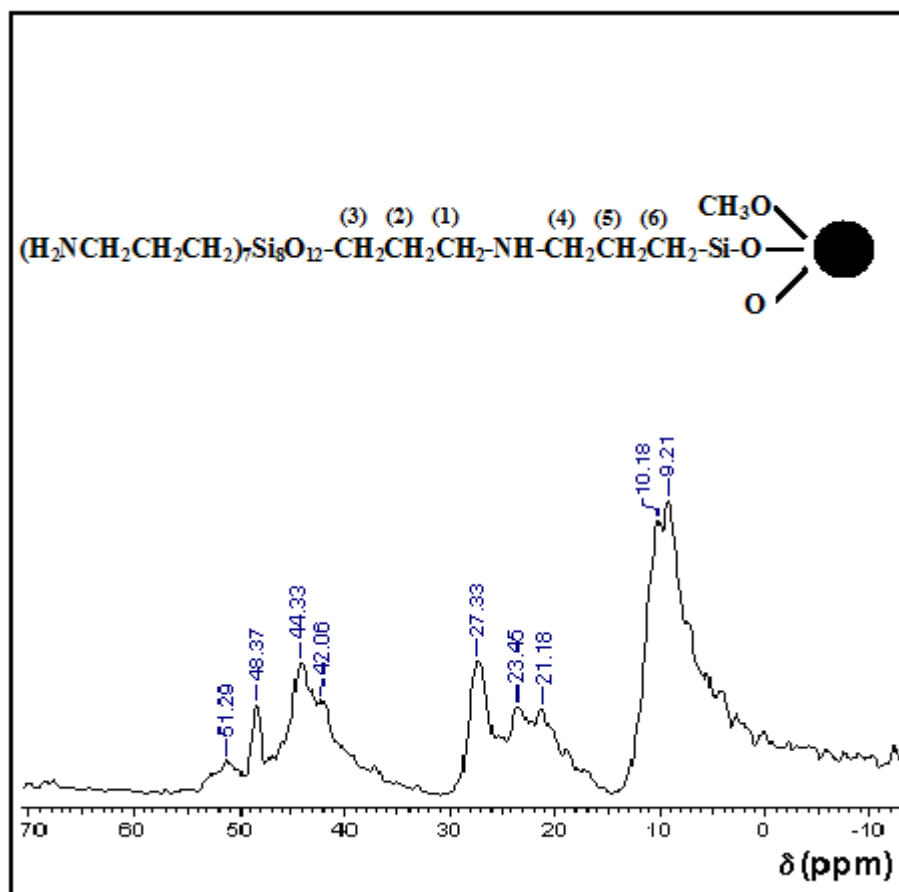


Figura 22: Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C para o SAC (PAIM, 2007).

4.2.2 RMN no estado sólido para o SD

O RMN de ^{13}C RMN da SG apresentou 4 tipos de ressonância muito bem definidos em 10,18; 26,52, 46,27 e 49,99 ppm. Os picos em 10,18; 26,52 e 46,27 ppm foram atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3 em $(-\text{O}-\text{Si})_3\text{SiCH}_2(1)\text{CH}_2(2)\text{CH}_2(3)\text{Cl}$. O pico em 49,99 ppm foi atribuído ao grupo metoxi (YANG, EL-NAHHAL, MACIEL, 1997) conforme ilustra a Figura 23.

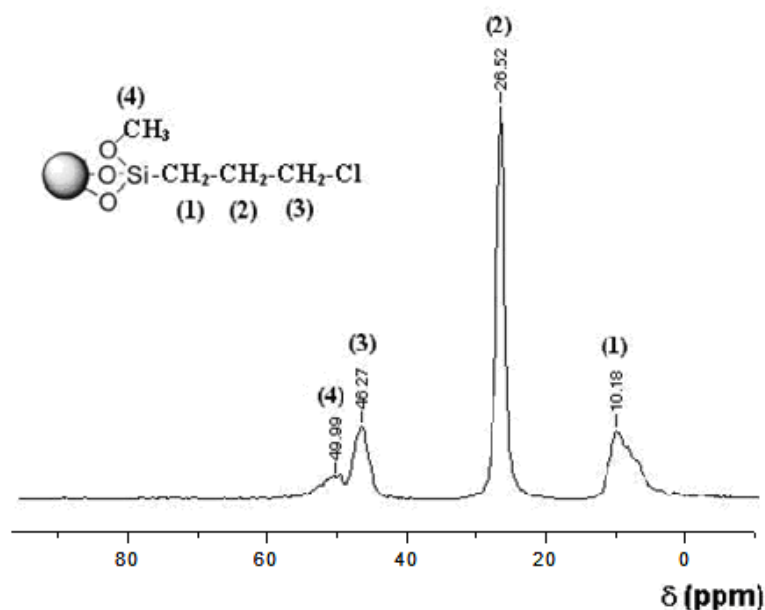


Figura 23: Espectro de RMN do ^{13}C no estado sólido para SG (PAIM, 2007).

No compósito SD há uma única sequência de cadeias ou segmentos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ para cada geração isolada uma das outras por um átomo trivalente de nitrogênio. Os espectros de RMN no estado sólido foram realizados sem qualquer tipo de pré-tratamento. A existência de numerosas ressonâncias com deslocamentos químicos muito próximos é devido aos grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ de cada geração do dendrímero, estas ressonâncias no estado sólido podem sofrer sobreposição, alargamento e até mesmo apresentar sinais coincidentes com aquela apresentada pela matriz SG (CHAI et al, 2000). De acordo com as condições experimentais pouco sensíveis, relacionadas com o aparelho utilizado, as atribuições foram realizadas conforme Chai et al (2000) e as ressonâncias obtidas estão ilustradas na Figura 24 onde os asteriscos (*) foram atribuídos a cada uma delas.

No RMN de ^{13}C do SD ilustrado na Figura 24, o carbono (3) com deslocamento químico de 46,43 ppm, é o fator que evidencia a funcionalização, pois é exatamente o sítio de coordenação da ligação química entre o dendrímero e a sílica funcionalizada. O RMN de ^{29}Si da SD ilustrado pela Figura 25, apresentou de acordo com a matriz, 3 picos em -78,48; -100,65; -112,33 ppm. O primeiro foi atribuído as unidades $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{R})$ onde R é o grupo orgânico, os outros dois picos foram atribuídos as espécies Q_3 e Q_4 respectivamente, os quais apresentaram um

pequeno deslocamento que pode ser atribuído a um possível efeito de susceptibilidade magnética produzida pela molécula do dendrímero (YANG, ELNAHHAL, MACIEL, 1997).

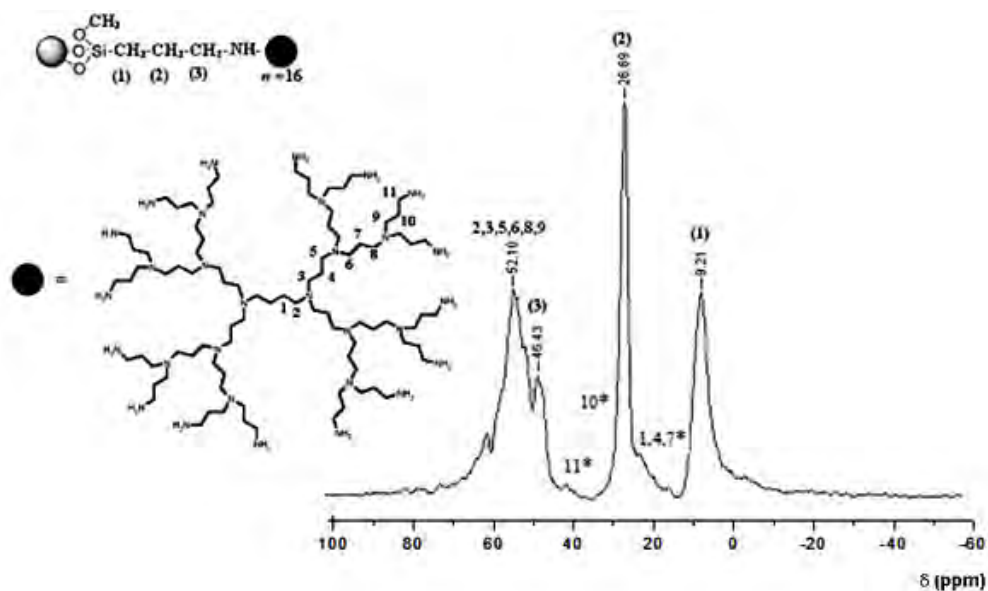


Figura 24: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para o SD (PAIM, 2007).

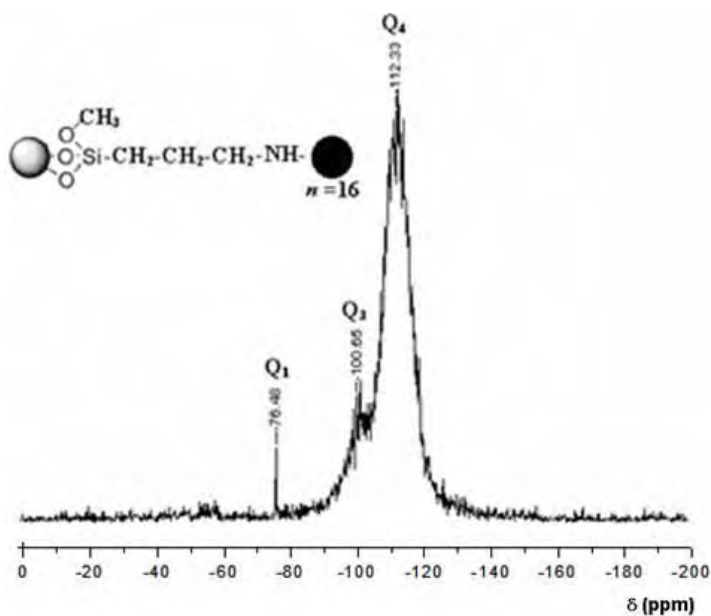


Figura 25: Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para o SD (PAIM, 2007).

4.3 Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Uma análise de EDX (Figura 26) foi realizada para A) SD e B) CuHCFSD. Pode-se observar nesta análise a ausência de Cl na SD, o que torna patente a completa reação da sílica funcionalizada com o dendrímero, por outro lado, no EDX do CuHCFSD ficou clara, conforme esperado, a presença de Fe, Cu, Cl e N. A detecção de Cl foi atribuída ao CuCl_2 utilizado na reação com a SD. Estes dados confirmam a presença de cobre, sugerindo a formação do complexo hexacianoferrato de cobre na superfície da sílica gel modificada com o dendrímero.

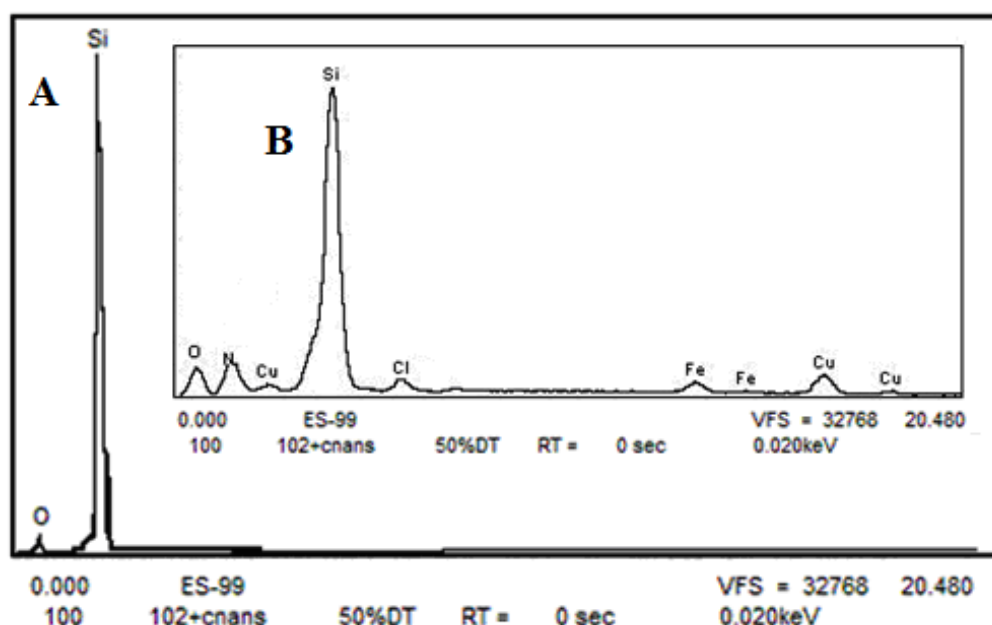


Figura 26: Energia dispersiva de Raios-X: A) SD e B) CuHCFSD

4.4 Estudos eletroquímicos

4.4.1 Caracterização voltamétrica do CuHCFSD e CuHCFSD

O voltamograma cíclico dos eletrodos de pasta de grafite modificados com CuHCFSAC e CuHCFSD exibiram, cada um, dois pares redox I e II conforme ilustrado nas Figuras 27 e 28. Para o CuHCFSAC determinou-se potenciais médios com os seguintes valores: $(E_m)_1 = 0,29 \text{ V}$; $(E_m)_2 = 0,72 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($\text{KCl} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) que foram atribuídos aos processos redox $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ e $[\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_6]^{3-}$, respectivamente. Observou-se valores bem próximos para o sistema CuHCFSD conforme lista a Tabela 1, e as atribuições foram similares às aquelas supracitadas. Estes processos redox são referentes ao complexo binuclear formado na superfície do SAC e do SD e seus valores estão em concordância com aqueles descritos na literatura para o hexacianoferrato de cobre (CRUMBLISS, LUGG, MOROSOFFL, 1984; LEZNA; TACCONI, 2003; MAKOWSKI et al, 2002).

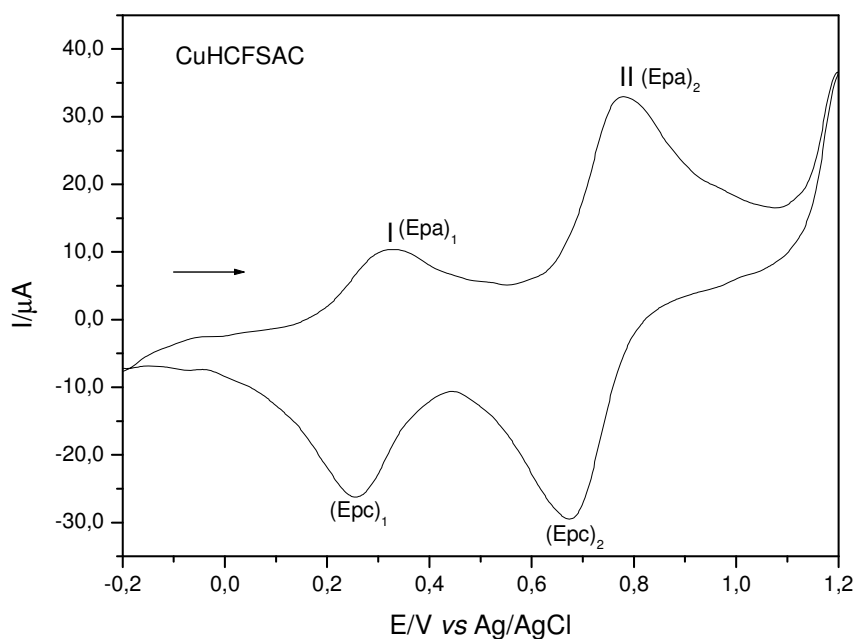


Figura 27: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KCl} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

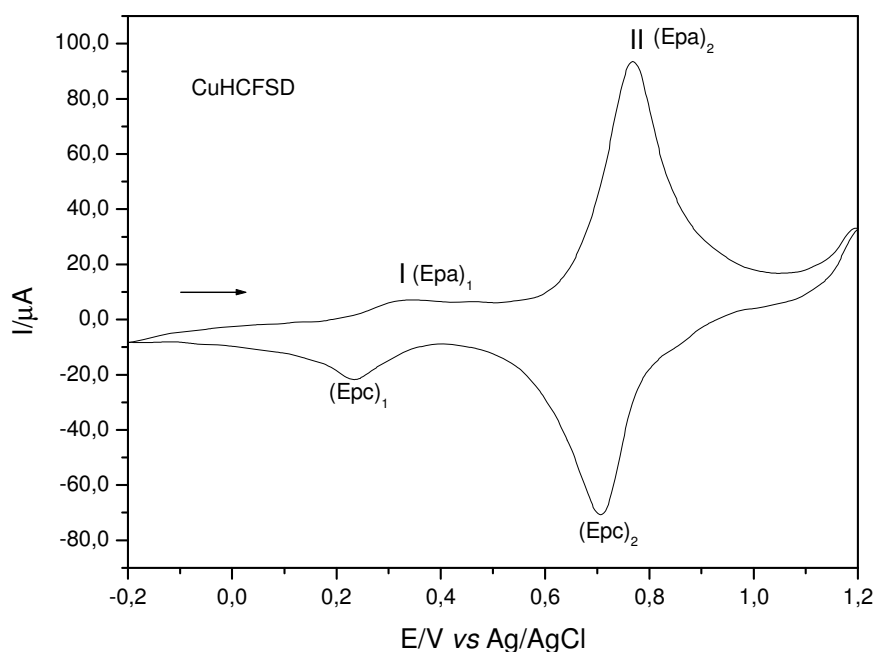


Figura 28: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

Pelos valores de I_{pa} e I_{pc} listados na Tabela 3 pode-se observar que o CuHCFSD apresentou uma melhor estabilidade eletroquímica [$(I_{pa}/I_{pc})_2 = 1,00$] que o CuHCFSD [$(I_{pa}/I_{pc})_2 = 1,35$] para o pico II, porém o mesmo não ocorre com o pico I onde o CuHCFSD apresentou uma relação $(I_{pa}/I_{pc})_1$ bem próximo de 1. Pelos dados obtidos de (ΔE_p) pode-se observar que os valores estão próximos de 59 mV sugerindo, dessa forma, um processo reversível envolvendo um elétron (WANG, 2006) tanto para a pasta de grafite modificada com o CuHCFSD quanto para a de CuHCFSD.

Tabela 3: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuHCFSD e CuHCFSD (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl

Composto	$(I_{pa}/I_{pc})_1$	$^*(E_m)_1$	$^*(\Delta E_p)_1 \text{ (V)}$	$(I_{pa}/I_{pc})_2$	$(E_m)_2$	$(\Delta E_p)_2 \text{ (V)}$
CuHCFSD	0,55	0,29	0,070	1,00	0,72	0,104
CuHCFSD	0,75	0,27	0,082	1,35	0,74	0,062

$$^* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

4.4.3 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

O processo de oxidação e redução dos compostos modificados na superfície da SG se dá, inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito suporte com a superfície do eletrodo contendo o material.

Os voltamogramas cíclicos do CuHCFSD e do CuHCFSD ilustrados pelas Figuras 29 e 30, respectivamente, foram analisados em diferentes eletrólitos de suporte (LiCl, NaCl, KCl e NH_4Cl) e pode-se verificar que a natureza dos cátions afetou os E_m e as intensidades de corrente. Todos os voltamogramas cíclicos apresentaram pares redox bem definidos, principalmente na presença dos eletrólitos de suporte KCl e NH_4Cl tanto para o CuHCFSD (Figuras 29C e 29D) quanto para o CuHCFSD (Figuras 30C e 30D).

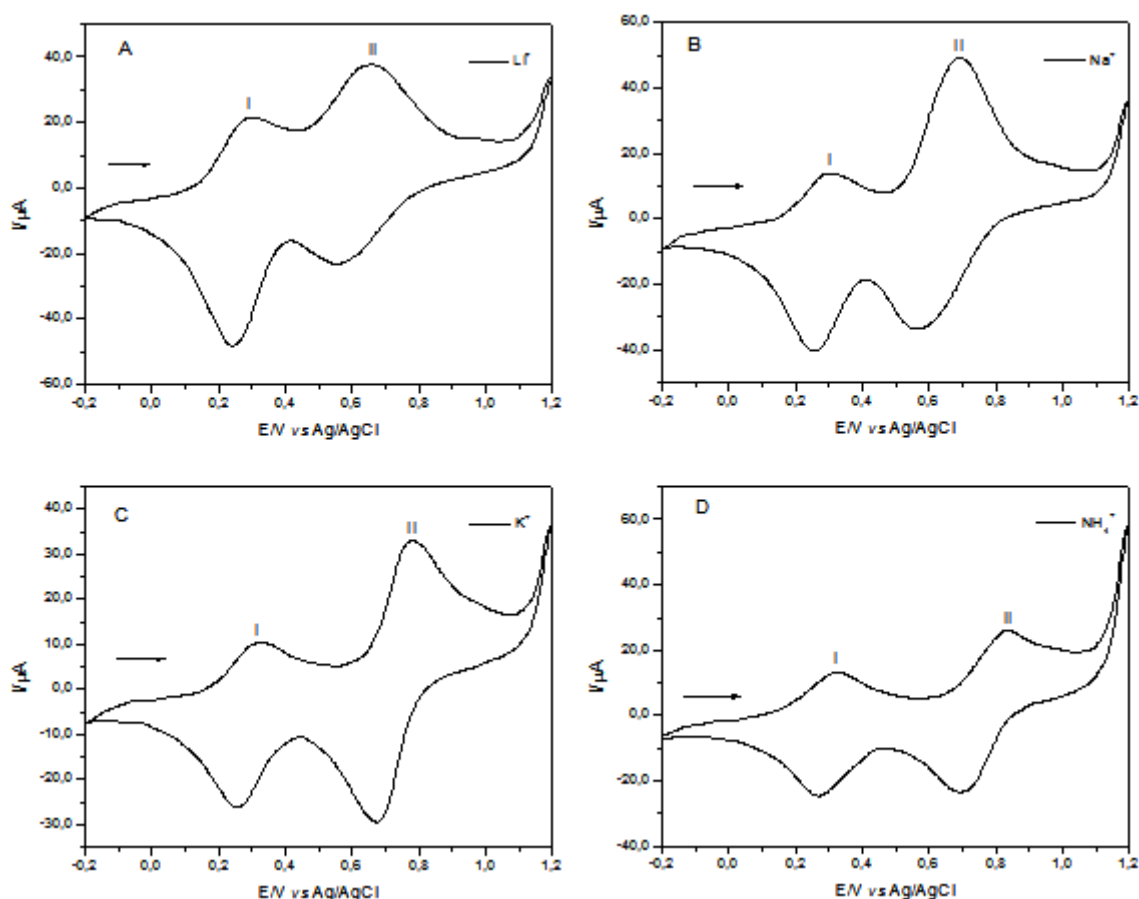


Figura 29: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuHCFSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mv s}^{-1}$)

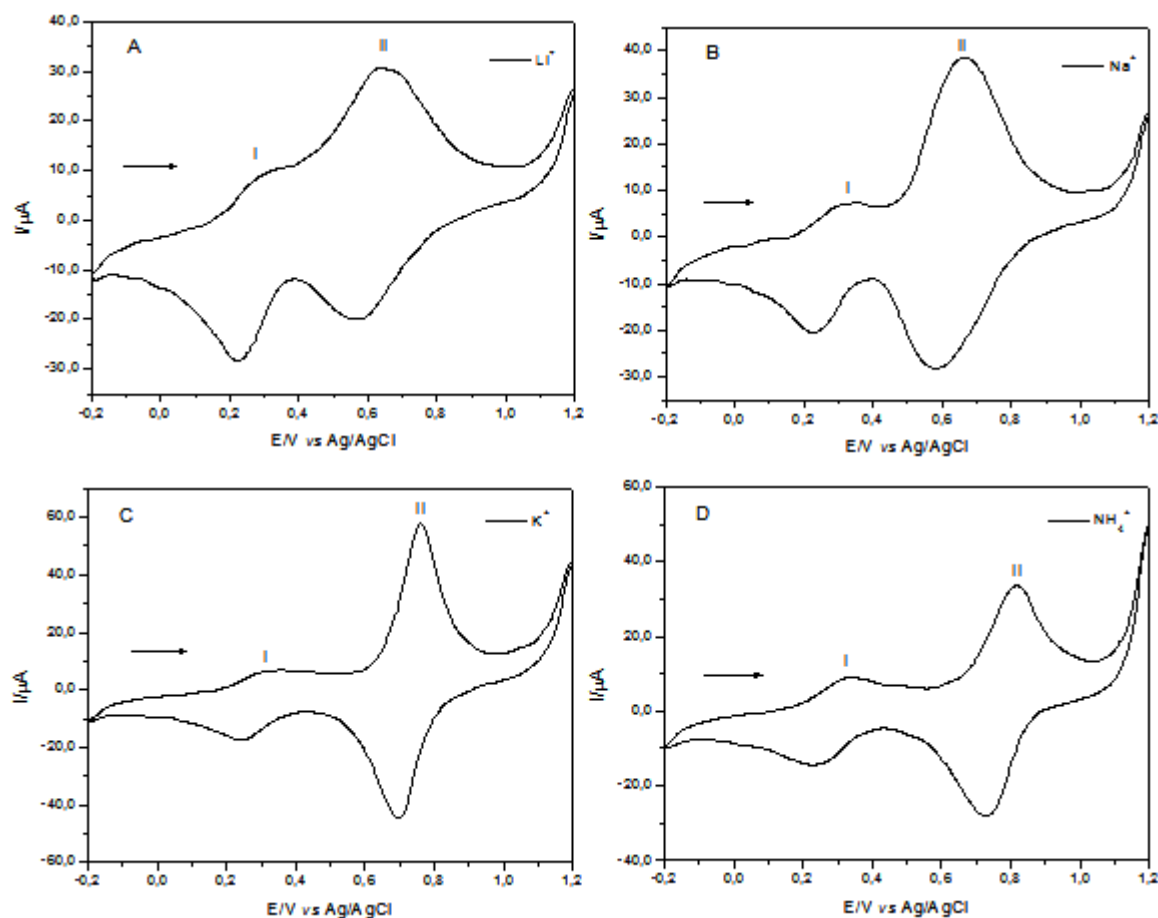


Figura 30: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuHCFSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$)

Observou-se um deslocamento nos potenciais médios $(E_m)_2$ para potenciais mais positivos, seguindo a ordem: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, tanto para o CuHCFSD quanto para o CuHCFSD conforme listam as Tabelas 4 e 5, respectivamente, onde também estão listados os principais parâmetros eletroquímicos dos compostos supracitados e seus respectivos raios de hidratação. Compostos como o azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade zeolítica, ou seja, canais que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons e se comportam portanto como zeólitas (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002). Os cátions K^+ e NH_4^+ , por possuírem raios de hidratação menores, entram com maior facilidade nestas cavidades do tipo zeolítica, fato este justificado pela maior afinidade destes cátions proporcionando, dessa forma, uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo de grafite modificado na presença do eletrólito de suporte contendo os cátions K^+ . Portanto, observa-se que os voltamogramas cíclicos referentes à estes cátions (Figuras 29C e 30C) são bem mais definidos do que os voltamogramas dos

eletrodos de pasta de grafite modificada contendo os cátions NH_4^+ como eletrólito de suporte (Figuras 29D e 30D) fato este podendo ser justificado pela baixa mobilidade apresentada pelos íons NH_4^+ em relação aos íons K^+ (JAGER, 2001) podendo ser causada principalmente pela eletrostática e efeitos de polarizabilidade iônica (JAYASRI, NARAYANAN, 2006). Já que os cátions Li^+ e Na^+ possuem o diâmetro dos seus raios de hidratação superiores ao tamanho da cavidade do material dificultando, dessa forma o processo redox (JAYASRI, NARAYANAN, 2006). O diâmetro da cavidade da estrutura do hexacianoferrato de cobre sobre a superfície da SD e da SAC parece ser o mesmo daquele encontrado na literatura (0,32 nm) (BAIONI et al, 2008). Este fato pode explicar o deslocamento dos potenciais médios, uma vez que estes são governados pela natureza dos cátions do eletrólito de suporte. Esses fatores são de extrema importância, pois governam a seletividade deste processo redox (CHAI et al, 2000). Já a natureza dos ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), praticamente não afeta o processo redox dos picos I e II de ambos materiais modificados. Este estudo sugere que o eletrólito utilizado desempenha um importante papel no comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificados com o CuHCFSD e CuHCFSD. No sentido de otimizar o sistema e continuar fazendo um estudo comparativo, foi escolhido o KCl como eletrólito de suporte para os demais estudos, pois além deste apresentar boa estabilidade química apresentou, também, um bom desempenho voltamétrico.

Tabela 4: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuHCFSD (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl

Cátion	[I_{pa}/I_{pc}]₁	*(E_m)₁	*ΔE_{p1} (V)	[I_{pa}/I_{pc}]₂	(E_m)₂	ΔE_{p2} (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	0,57	0,27	0,052	1,60	0,65	0,052	0,470
Na⁺	0,39	0,27	0,042	1,39	0,69	0,042	0,360
K⁺	0,68	0,29	0,067	1,01	0,78	0,067	0,240
NH₄⁺	0,90	0,30	0,057	0,82	0,83	0,057	0,245

*E_m (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2 e ΔE_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}|

**Ref (BAIONI, 2008)

Tabela 5: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuHCFSD (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) vs Ag/AgCl

Cátion	[I_{pa}/I_{pc}]₁	*(E_m)₁	*ΔE_{p1} (V)	[I_{pa}/I_{pc}]₂	(E_m)₂	ΔE_{p2} (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	0,48	0,26	0,071	1,52	0,61	0,068	0,470
Na⁺	0,70	0,27	0,090	1,46	0,62	0,079	0,360
K⁺	0,62	0,28	0,078	1,30	0,73	0,069	0,240
NH₄⁺	0,83	0,28	0,099	1,10	0,77	0,087	0,245

$$* E_m (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}|$$

**Ref (BAIONI, 2008)

4.4.4 *Influência das concentrações dos cátions para o CuHCFSD e o CuHCFSD*

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl (0,001 – 2,0) mol L⁻¹ exibiram um deslocamento dos potenciais (picos I e II), para regiões mais positivas tanto para o o CuHCFSD (Figura 31) quanto para o o CuHCFSD (Figura 32) com o aumento da concentração do eletrólito. Aumentando-se a concentração de KCl pode-se observar a participação do íon K⁺ nos dois processos redox ilustrados pelas Figuras 31 e 32, onde o deslocamento dos potenciais é atribuído à mudança na atividade destes íons (JAYASRI, NARAYANAN, 2006).

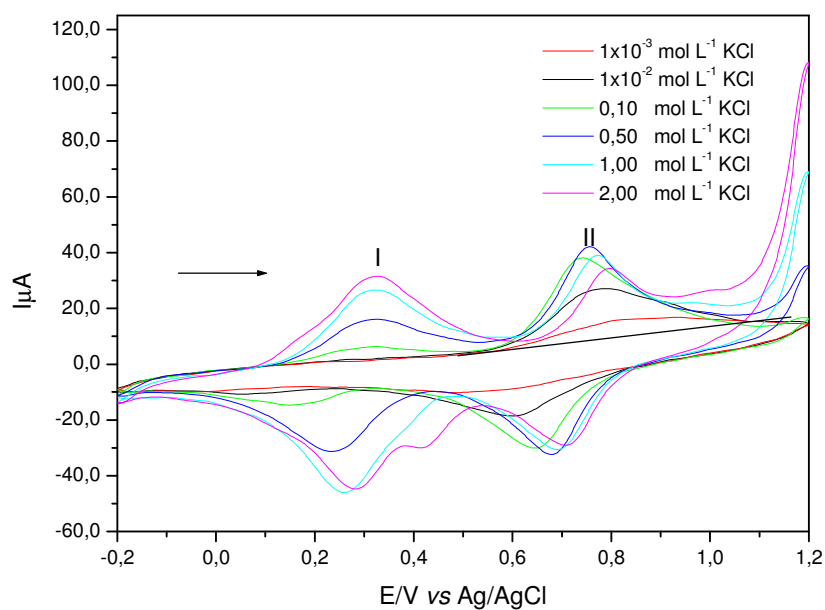


Figura 31: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHCF SAC em diferentes concentrações (0,001 a 2,0) mol L⁻¹; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

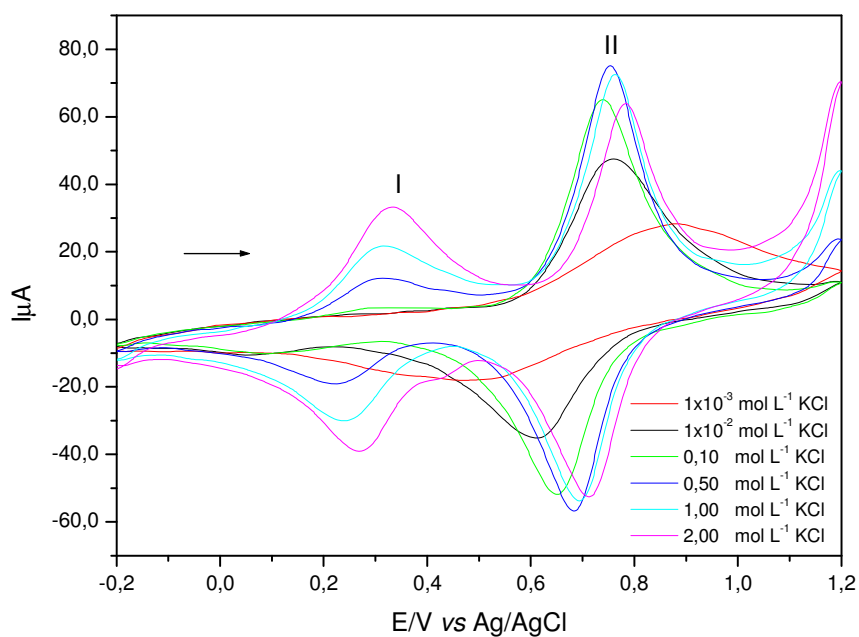


Figura 32: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuHCF SD em diferentes concentrações (0,001 a 2,0) mol L⁻¹; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Verifica-se nas Figuras 33 e 34 que os valores de potenciais médios (E_m) são deslocados linearmente para potenciais mais positivos quando se varia a concentração de KCl (0,01 – 2,0) mol L⁻¹. Para o eletrodo de pasta de grafite

modificada com CuHCFSAC e CuHCFSD (Figuras 33 e 34), a inclinação das retas foram de 36 mV e 32 mV por década de concentração de íons potássio para o pico II dos dois materiais, indicando um processo quase nerstiano (CARMO, SILVA, STRADIOTTO, 2002). Para os cálculos da inclinação das duas retas mencionadas acima, foram utilizados os voltamogramas correspondentes às concentrações de (0,01 a 2,0)mol L⁻¹ pois, nesta faixa, tiveram processos redox bem mais definidos. Como somente as três mais altas concentrações utilizadas relativas ao pico I tiveram seus processos redox bem mais definidos do que as concentrações mais baixas, a inclinação da reta, neste caso, não pode ser calculada.

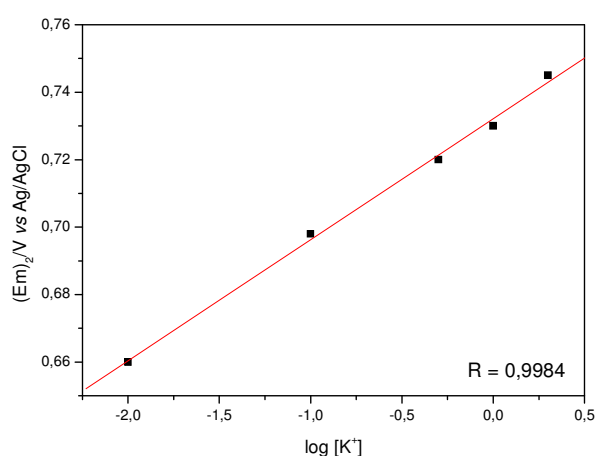


Figura 33: Potencial médio $(Em)_2$ da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC em função da concentração de KCl ($1,0 \times 10^{-2}$ a $2,0$)mol L⁻¹)

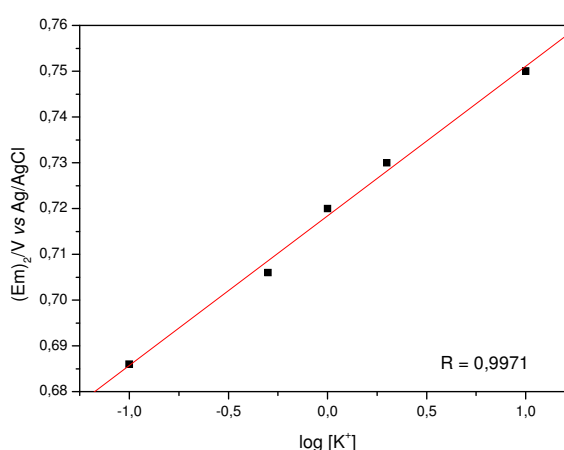


Figura 34: Potencial médio do pico II $(Em)_2$ da pasta de grafite modificada com CuHCFSD em função da concentração de KCl ($1,0 \times 10^{-2}$ a $2,0$)mol L⁻¹).

Em virtude dos resultados obtidos, escolheu-se trabalhar com a solução de eletrólito de suporte KCl 1,0 mol L⁻¹ pois nesta concentração o desempenho voltamétrico foi satisfatório para os dois materiais.

4.4.5 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônica para o CuHCFSAC e o CuHCFSD

Um estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas foi realizado para o CuHCFSAC e o CuHCFSD. Para o CuHCSAC verificou-se que os potenciais médios (Em)₁ e (Em)₂ dos processos redox permaneceram praticamente inalterados nos pH entre 2 e 8 conforme ilustra a Figura 35. A Figura 36 ilustra os resultados deste experimento onde se observa que em pH < 4 ocorre um aumento de corrente enquanto que a 4 < pH < 8 a intensidade de corrente permanece praticamente constante. O fato da intensidade de corrente ser maior em pH muito ácido (abaixo de 4) pode ser explicada devido à alta concentração de íons H⁺, podendo este também participar junto com o K⁺ no processo redox.

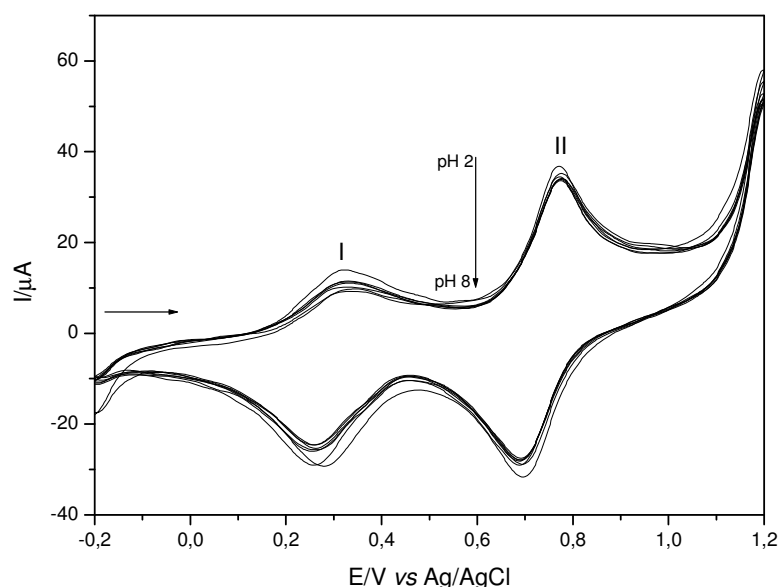


Figura 35: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuHCFSAC a diferentes valores de pH (2-8); (KCl 1,0 mol L⁻¹, V= 20 mV s⁻¹)

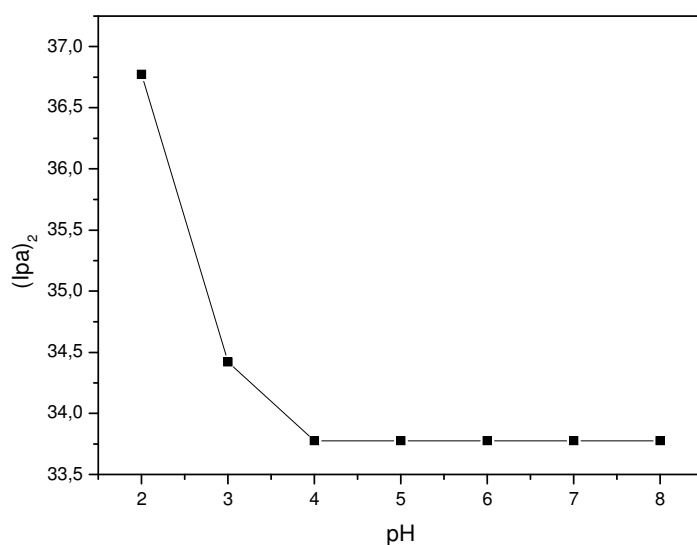


Figura 36: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com CuHCFSD a diferentes valores de pH (2-8)

Para o CuHCFSD observou-se que os potenciais médios (E_m) dos picos I e II permaneceram praticamente inalterados (Figura 37) ocorrendo um pequeno aumento nas intensidades de corrente desses picos com a variação do pH (2-8), conforme ilustra a Figura 38

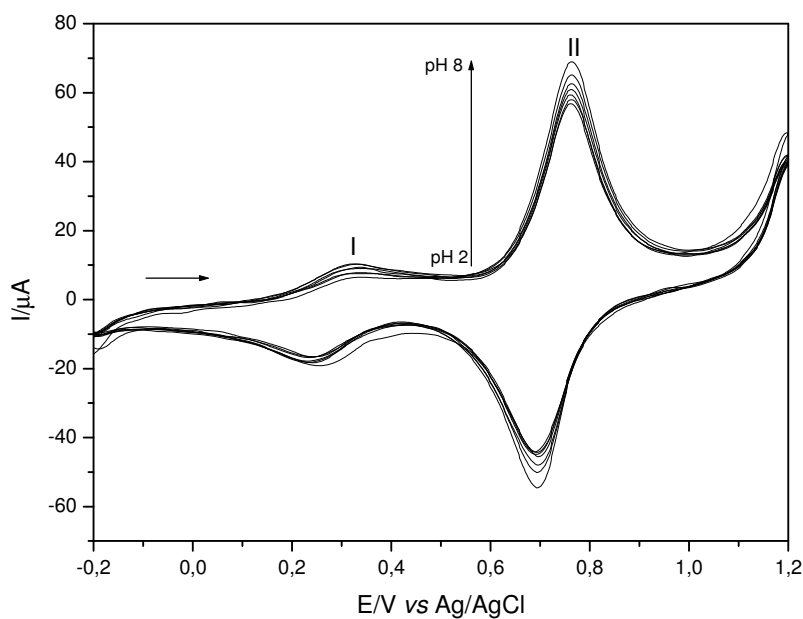


Figura 37: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuHCFSD

4.4.2 Influência das velocidades de varredura para o CuHCFSAC e CuHCFSD

As Figuras 38 e 39 ilustram os voltamogramas cíclicos do CuHCFSAC e CuHCFSD, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}).

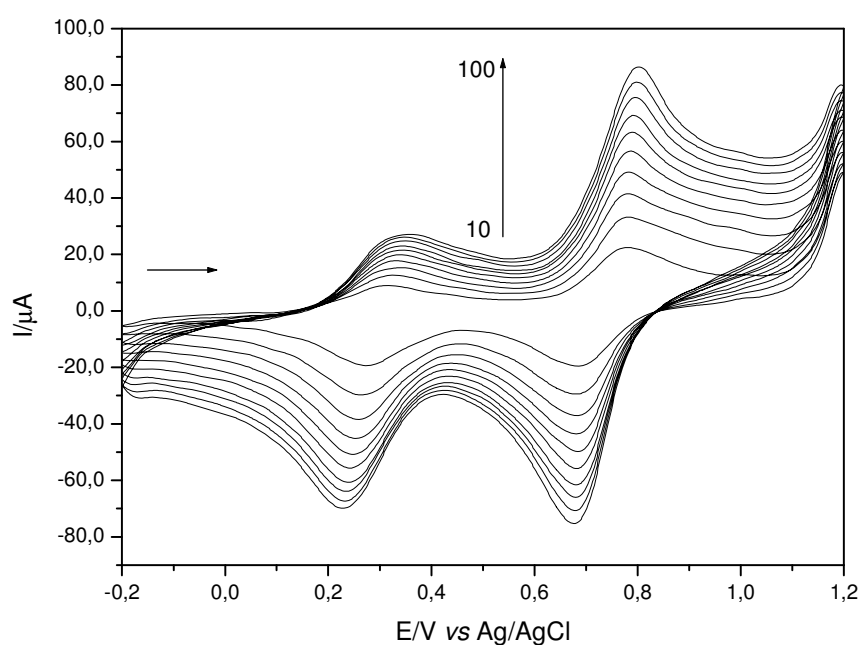


Figura 38: Voltamograma cíclico do CuHCFSAC em diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s^{-1} ; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0

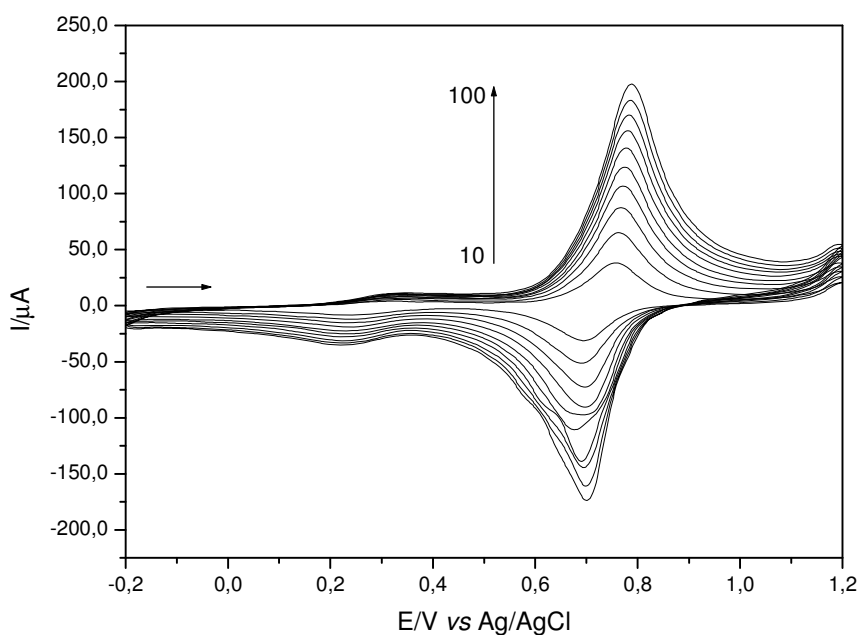


Figura 39: Voltamograma cíclico do CuHCFSD em diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s^{-1} ; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7.

Observou-se uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico II tanto para o CuHCFSD (Figura 40B) quanto para o CuHCFSD (Figura 40A) caracterizando-se, dessa forma, um processo difusional (BARD, FAULKNER, 1980).

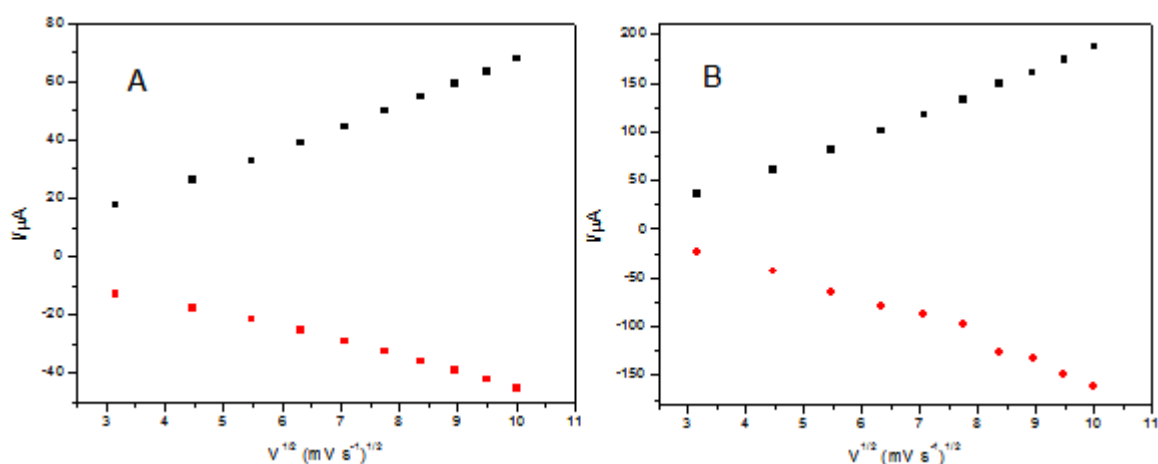


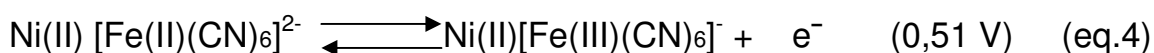
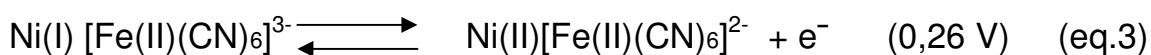
Figura 40: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) CuHCFSD, B) CuHCFSD

Tanto o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHCFSD como o CuHCFSD não apresentaram nenhuma sensibilidade ou resposta eletrocatalítica

quando testados em fármacos como ácido L-ascórbico, cisteína, n-acetilcisteína, cistina, nitrito de sódio e dipirona sódica.

4.4.2 Caracterização eletroquímica do NiHCFSAC e NiHCFSD

O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC (Figura 41) e NiHCFSD (Figura 42) exibiram, cada um, dois pares redox I e II. Foram determinados os seguintes valores de potenciais médios: $(Em)_1 = 0,26$ V; $(Em)_2 = 0,51$ V vs Ag/AgCl (KCl = 1.0 mol L⁻¹; $v = 20$ mV s⁻¹) para o NiHCFSAC e $(Em)_1 = 0,26$ V; $(Em)_2 = 0,51$ V vs Ag/AgCl (KCl = 1.0 mol L⁻¹; $v = 20$ mV s⁻¹) para o NiHCFSD que foram atribuídos, para ambos os materiais, aos processos redox Ni^(I)/Ni^(II) e [Fe^(II)(CN)₆]⁴⁻ / [Fe^(III)(CN)₆]³⁻, respectivamente, conforme mostram as equações 3 e 4 a seguir:



Os processos redox supracitados são referentes ao complexo binuclear tanto na superfície do SAC como na da SD, e seus valores estão em concordância com aqueles descritos na literatura para o hexacianoferrato de níquel (CASTILHO, 2008; ZAMPONI, 2003).

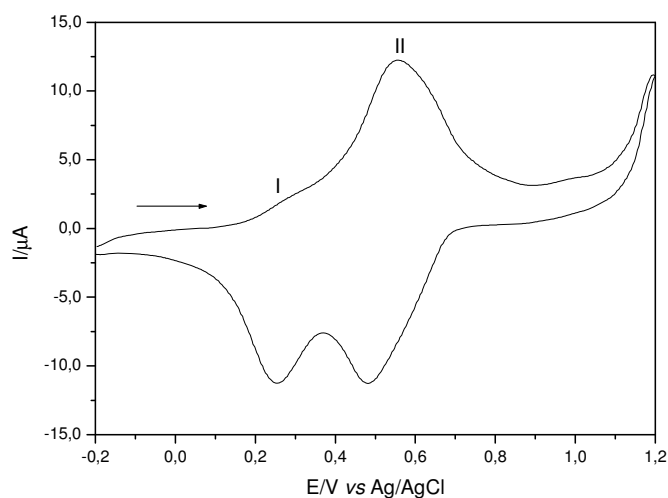


Figura 41: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

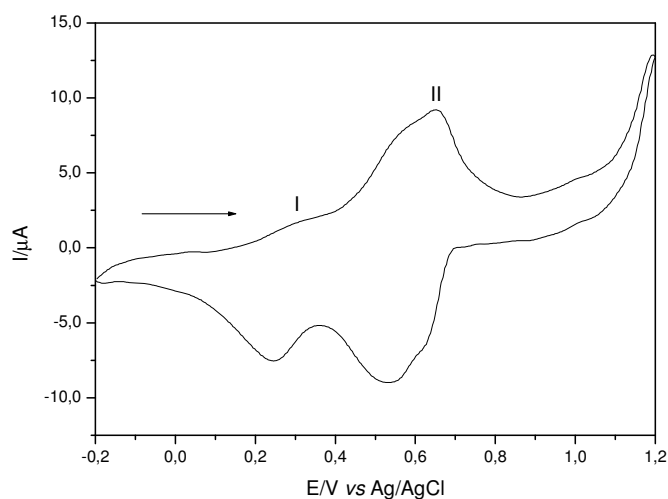


Figura 42: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

Pode-se observar, pelos valores de I_{pa} e I_{pc} listados na Tabela 6 que o NiHCFSAC apresentou uma melhor estabilidade eletroquímica [$(I_{pa}/I_{pc})_2 = 1,05$] quando comparado com o NiHCFSD [$(I_{pa}/I_{pc})_2 = 0,94$] para o pico II. Pelos dados obtidos de (ΔE_p) pode-se observar que os valores estão próximos de 59 mV sugerindo, dessa forma, um processo reversível envolvendo um elétron e controlado por difusão (WANG, 2006) para a pasta de grafite modificada com o NiHCFSAC, o que não ocorre para a pasta de grafite modificada com NiHCFSD.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSAC e NiHCFSD ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)

Composto	$(I_{pa}/I_{pc})_1$	$^*(E_m)_1$	$^*(\Delta E_p)_1 \text{ (V)}$	$(I_{pa}/I_{pc})_2$	$(E_m)_2$	$(\Delta E_p)_2 \text{ (V)}$
NiHCFSAC	0,51	0,27	0,033	1,05	0,51	0,066
NiHCFSD	0,61	0,27	0,063	0,94	0,57	0,113

$$^* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

4.4.3 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Os voltamogramas cíclicos do NiHCFSAC e do NiHCFSD ilustrados pelas Figuras 43 e 44, respectivamente, também foram analisados em diferentes eletrólitos de suporte (LiCl, NaCl, KCl e NH_4Cl) e pode-se verificar que a natureza dos cátions afetou os E_m e as intensidades de corrente. Os voltamogramas cíclicos referentes aos eletrólitos suporte KCl e NH_4Cl apresentaram pares redox bem mais definidos do que os outros eletrólitos utilizados nos experimentos tanto para o NiHCFSAC (Figuras 43C e 43D) quanto para o NiHCFSD (Figuras 44C e 44D).

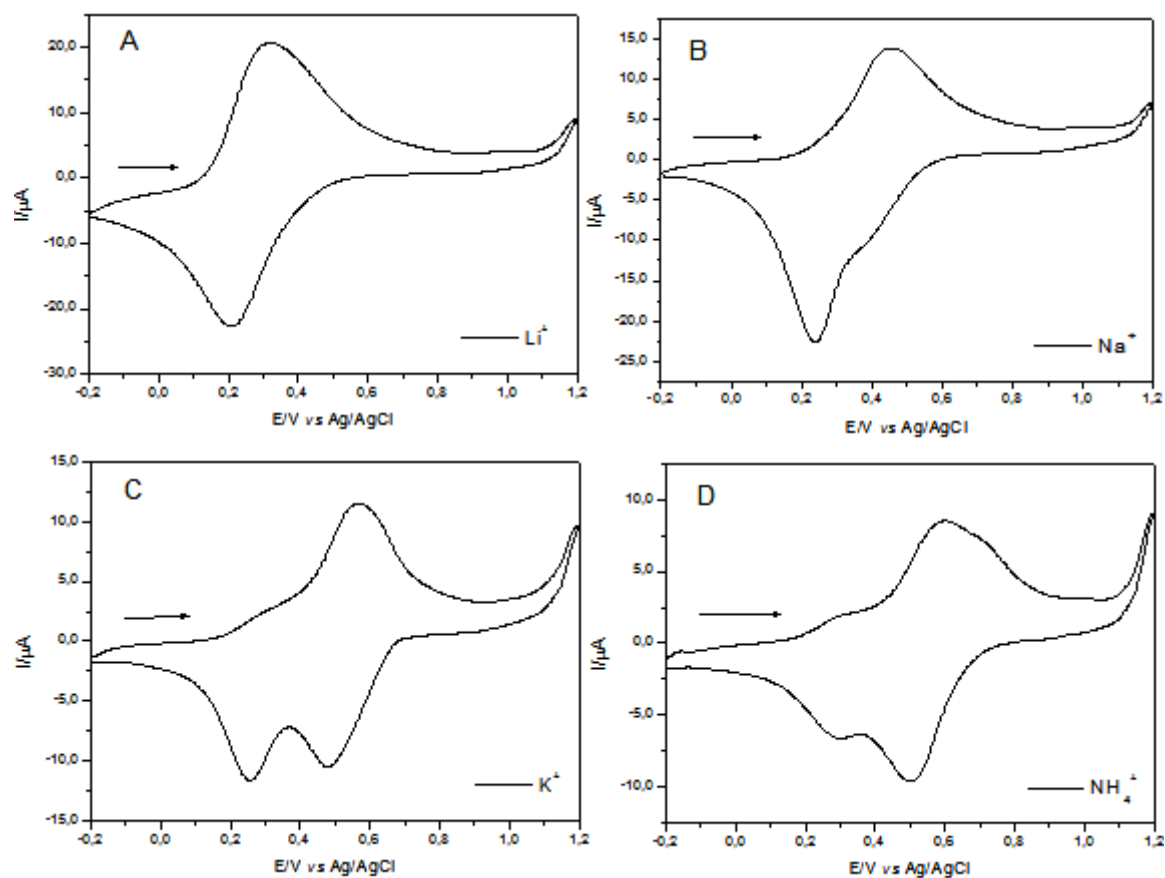


Figura 43: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com NiHCFSAC: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH₄Cl (1,0 mol L⁻¹; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$)

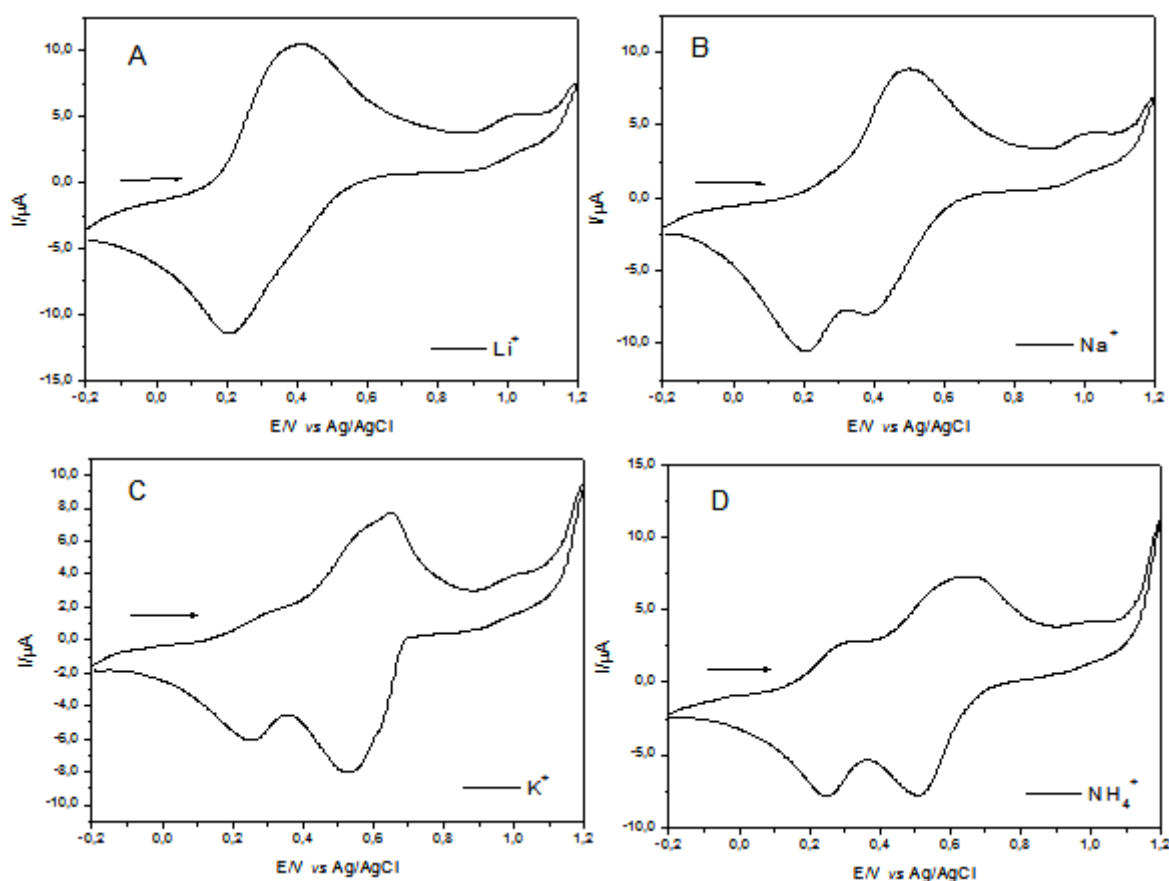


Figura 44: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com NiHCFSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mv s}^{-1}$)

Para ambos os materiais NiHCFSD e NiHCFSD, observou-se um deslocamento dos potenciais médios $(E_m)_2$ para potenciais mais positivos, seguindo a ordem: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ concluindo-se que o eletrólito desempenha uma papel importante no comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificados dos materiais supracitados. As Tabelas 7 e 8 listam os valores dos potenciais médios apresentados bem como os principais parâmetros eletroquímicos do NiHCFSD e NiHCFSD, respectivamente. O comportamento de compostos como o hexacianoferrato de níquel são análogos ao azul da Prússia também mencionados nos compostos formados com o hexacianoferrato de cobre descritos anteriormente (CARMO, SILVA, STRADIOTTO, 2002). Também, deve-se deixar claro que o tamanho das cavidades zeolíticas é dependente dos diversos processos de síntese e natureza destes compostos. A natureza dos ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), praticamente não afeta o processo redox dos picos I e II de ambos os materiais modificados.

No sentido de otimizar o sistema e continuar fazendo um estudo comparativo, foi escolhido o KCl como eletrólito de suporte para os demais estudos, pois além deste apresentar boa estabilidade química apresentou, também, uma bom desempenho voltamétrico.

Tabela 7: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de NiHCFSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)

Cátion	$[I_{pa}/I_{pc}]_1$	$*(E_m)_1$	$*\Delta E_{p1} \text{ (V)}$	$[I_{pa}/I_{pc}]_2$	$(E_m)_2$	$\Delta E_{p2} \text{ (V)}$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	-	-	-	0,88	0,26	0,105	0,470
Na⁺	-	-	-	0,57	0,34	0,212	0,360
K⁺	0,46	0,27	0,028	1,05	0,51	0,066	0,240
NH₄⁺	1,06	0,29	0,006	0,78	0,54	0,091	0,245

$$* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

**Ref (BAIONI, 2008)

Tabela 8: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de NiHCFSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0)

Cátion	$[I_{pa}/I_{pc}]_1$	$*(E_m)_1$	$*\Delta E_{p1} \text{ (V)}$	$[I_{pa}/I_{pc}]_2$	$(E_m)_2$	$\Delta E_{p2} \text{ (V)}$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	-	-	-	0,51	0,30	0,201	0,470
Na⁺	0,43	0,24	0,059	0,98	0,44	0,112	0,360
K⁺	0,61	0,27	0,063	0,94	0,57	0,113	0,240
NH₄⁺	1,04	0,27	0,054	0,87	0,58	0,138	0,245

$$* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

**Ref (BAIONI, 2008)

4.4.4 Influência das concentrações dos cátions para o NiHCFSAC e o NiHCFSD

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl ($0,001 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) exibiram um deslocamento dos E_m , presentes nos picos I e II,

para regiões mais positivas tanto para o o NiHCFSAC (Figura 45) quanto para o o NiHCFSD (Figura 46) com o aumento da concentração do eletrólito. Aumentando-se a concentração de KCl pode-se observar a participação do íon K^+ nos dois processos redox ilustrados pelas Figuras 45 e 46, onde o deslocamento dos potenciais é atribuído à mudança na atividade destes íons (JAYASRI, NARAYANAN, 2006).

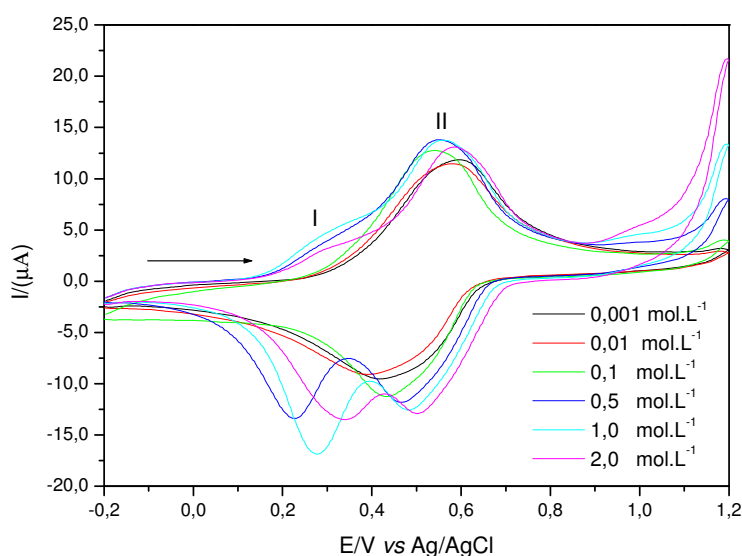


Figura 45: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o NiHCFSAC a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L⁻¹) KCl, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

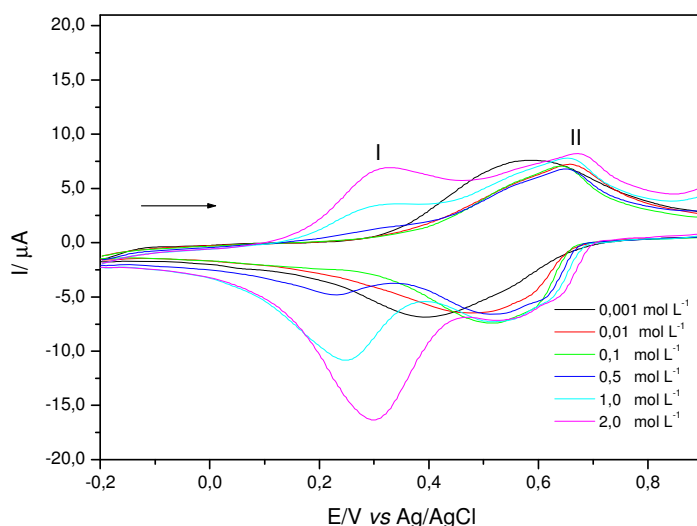


Figura 46: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o NiHCFSD a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L⁻¹) KCl, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Verifica-se na Figura 47 que os valores de $(E_m)_2$ estão deslocados linearmente para potenciais mais positivos quando se aumenta a concentração de

KCl (0,1 a 2,0)mol L⁻¹ para ambos os materiais . Para o eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSAC e NiHCFSD (Figura 47A e 47B, respectivamente) a inclinação destas retas é de 22 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano (CARMO, SILVA, STRADIOTTO, 2002). Para os cálculos da inclinação das duas retas mencionadas acima, foram utilizados os voltamogramas correspondentes às três concentrações de (0,1 a 2,0)mol L⁻¹ pois, nesta faixa, tiveram processos redox bem mais definidos. Já a inclinação da reta para o pico I de ambos os materiais não puderam ser calculadas já que somente as três concentrações mais altas tiveram seus processos redox bem mais definidos, não acontecendo o mesmo para as concentrações mais baixas.

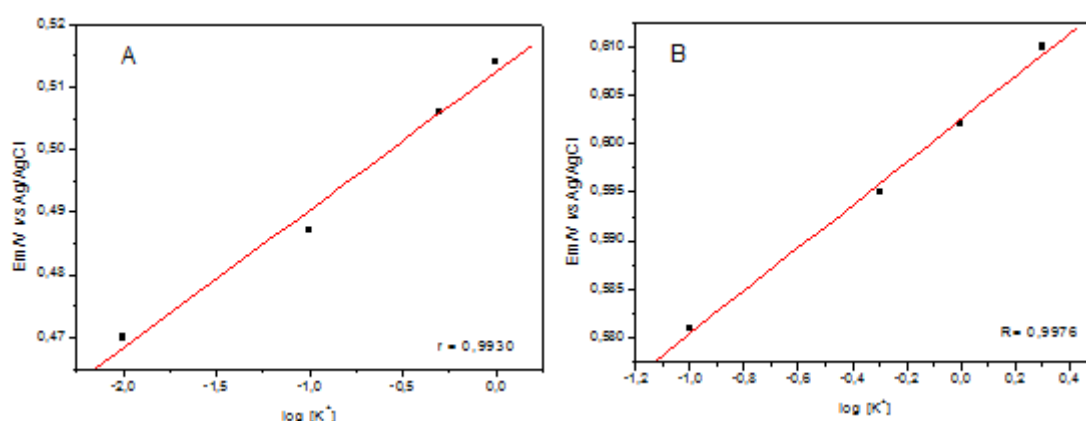


Figura 47: Potencial médio (E_m)₂ da pasta de grafite modificada com A) NiHCFSAC e B) NiHCFSD em função da concentração de KCl (0,1 a 2,0)mol L⁻¹

Em virtude dos resultados obtidos, escolheu-se trabalhar com a solução de eletrólito de suporte KCl 1,0 mol L⁻¹ pois nesta concentração o desempenho voltamétrico foi satisfatório para ambos os materiais.

4.4.5 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o NiHCFSAC e o NiHCFSD

Um estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas foi realizado para o NiHCFSAC e o NiHCFSD (Figuras 48 e 49), respectivamente. Para o NiHCSAC

verificou-se que os potenciais médios $(Em)_1$ e $(Em)_2$ dos processos redox permaneceram praticamente inalterados na faixa de pH entre 4 e 8, porém, observou-se um aumento na intensidade de corrente na faixa de pH < 3 no processo redox para o pico II conforme ilustra o gráfico inserido na Figura 48. A Figura 49 mostra que as intensidades de corrente do processo redox referente ao pico II do NiHCFSD têm um pequeno aumento partindo da faixa de pH entre 4 e 8. Tal comportamento, nesse material, pode ser explicado pela diminuição dos íons H^+ e aumento na concentração dos íons OH^- , porém, observa que em pH < 4 também ocorre um aumento de corrente para o pico II. O fato da intensidade de corrente ser maior em pH muito ácido (abaixo de 4) para ambos os materiais pode ser explicada devido à alta concentração de íons H^+ , podendo este também participar junto com o K^+ no processo redox.

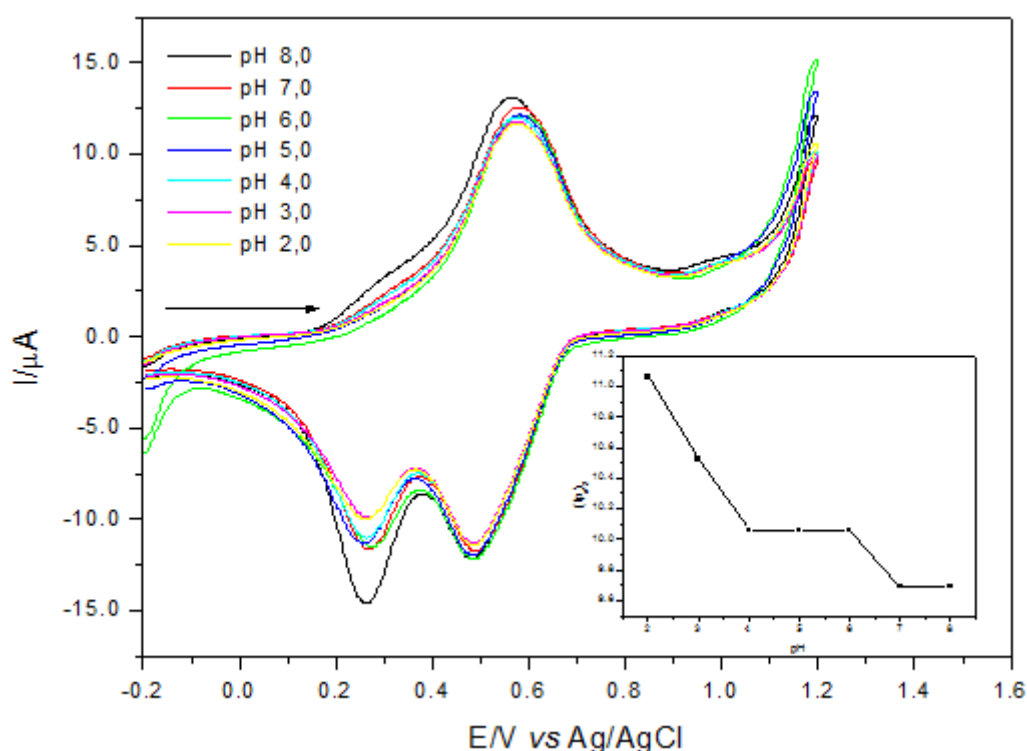


Figura 48: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSD a diferentes valores de pH (2-8); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Figura inserida: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com NiHCFSD a diferentes valores de pH (2-8)

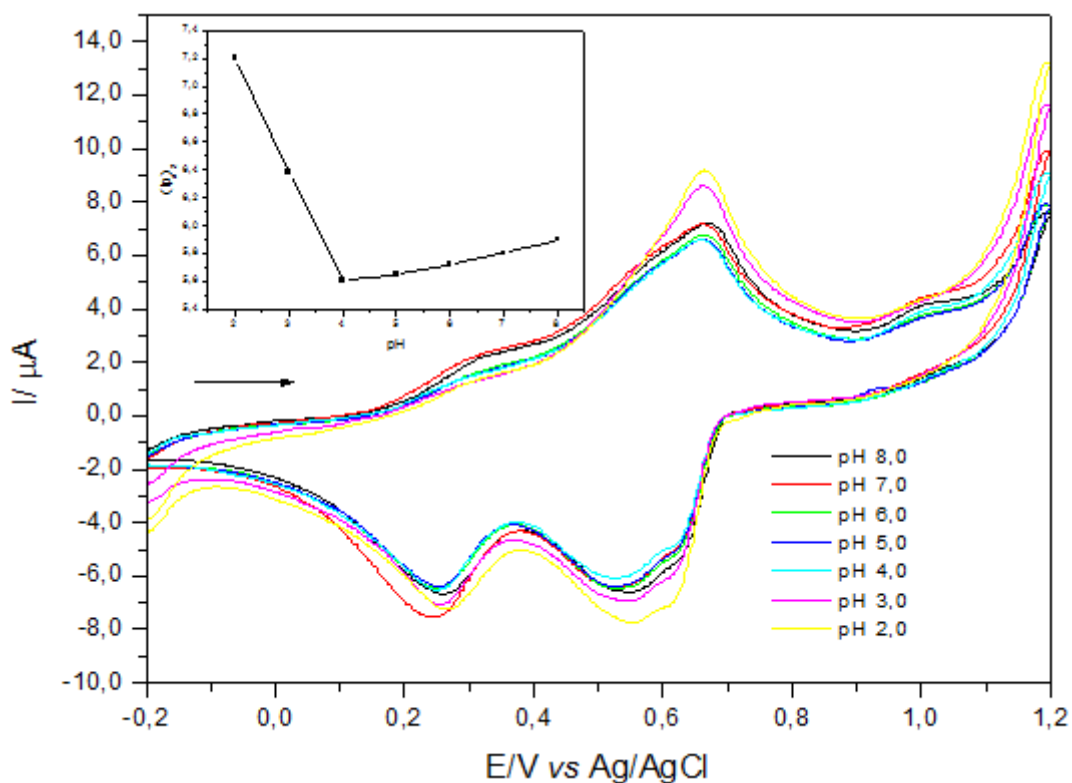


Figura 49: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o NiHCFSD. Figura inserida: Dependência da intensidade de corrente para o pico II da pasta de grafite modificada com CuHCFSD a diferentes valores de pH (2-8)

4.4.2 Influência das velocidades de varredura para o NiHCFSD e NiHCFSD

As Figuras 50 e 51 ilustram os voltamogramas cíclicos do NiHCFSD e CuHCFSD, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 $mV s^{-1}$).

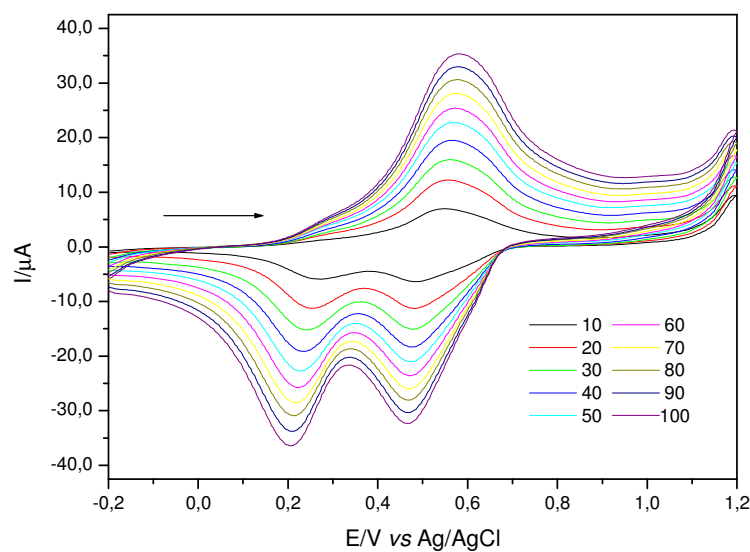


Figura 50: Voltamograma cíclico do NiHCFSAC a diferentes velocidades de varredura: 10-100 $mV s^{-1}$; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0

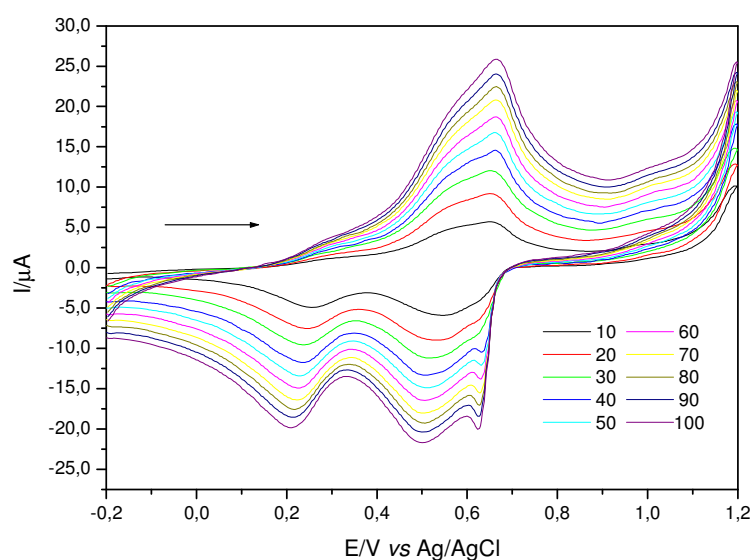


Figura 51: Voltamograma cíclico do NiHCFSd a diferentes velocidades de varredura: 10-100 $mV s^{-1}$; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0

Observou-se uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico II tanto para o CuHCFSAC (Figura 52A) quanto para o CuHCFSd (Figura 52B) caracterizando-se, dessa forma, um processo difusional (BARD, FAULKNER, 1980).

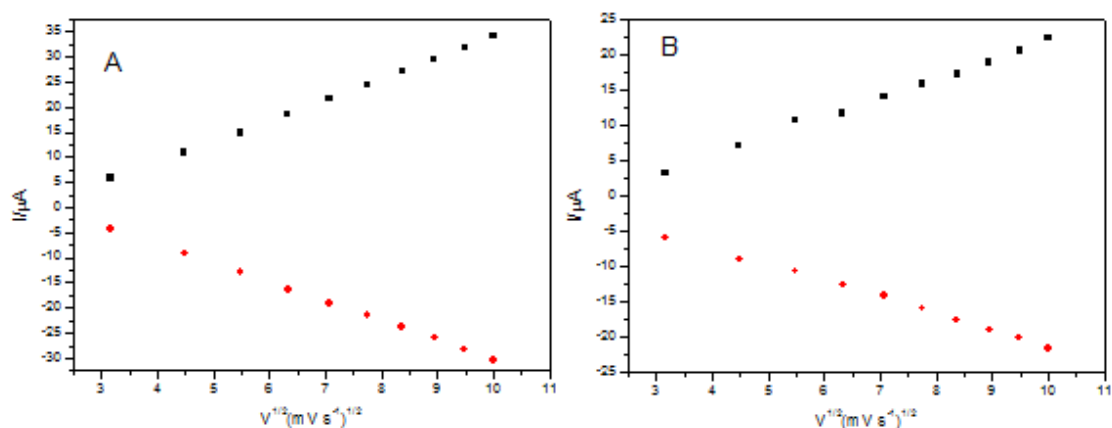


Figura 52: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) NiHCFSAC, B) NiHCFSD

4.4.3 Comportamento eletroquímico e curva analítica para a dipirona utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSAC

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC na presença de Dipirona foi investigado no eletrólito suporte escolhido KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0. Primeiramente, verificou-se o comportamento do eletrodo de pasta de grafite não modificada na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dipirona (Figura 53) sendo observada a presença de 3 picos irreversíveis em 0,43 V (pico I); 0,56 V (pico II) e 1,0 V (pico III) vs Ag/AgCl relacionado ao processo de oxidação da dipirona (PEREZ-RUIZ, 1994), onde o primeiro pico é relacionado ao processo de oxidação do grupo metilamino-N-metanosulfonato presente na dipirona sódica (equação 1). O mecanismo de reação da dipirona não é encontrado em revisões e artigos, portanto, sugere-se o mesmo processo de oxidação ocorrido no composto aminoantipirina, pois sua estrutura é similar à estrutura da dipirona diferenciando-se apenas pelos grupos substituintes: metilamino-N-metanosulfonato para a dipirona e amino (NH_2) para aminoantipirina (TEIXEIRA, 2009).

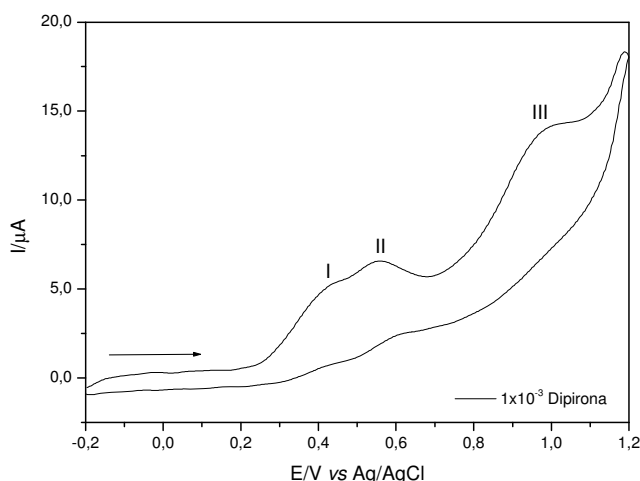


Figura 53: Voltamograma cíclico para dipirona $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um eletrodo de pasta de grafite. ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0)

A Figura 54 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva a), da pasta de grafite na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dipirona (curva b), da pasta de grafite modificada com NiHCFSAC (curva c), e pasta de grafite modificada com NiHCFSAC na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dipirona (curva d), sendo observado um aumento na intensidade de corrente para o pico de maior potencial com a adição de dipirona. Conforme ilustra a Figura 55, a intensidade de corrente do pico II aumenta com as adições de dipirona sugerindo, dessa forma, a participação do NiHCFSAC no processo de oxidação da dipirona.

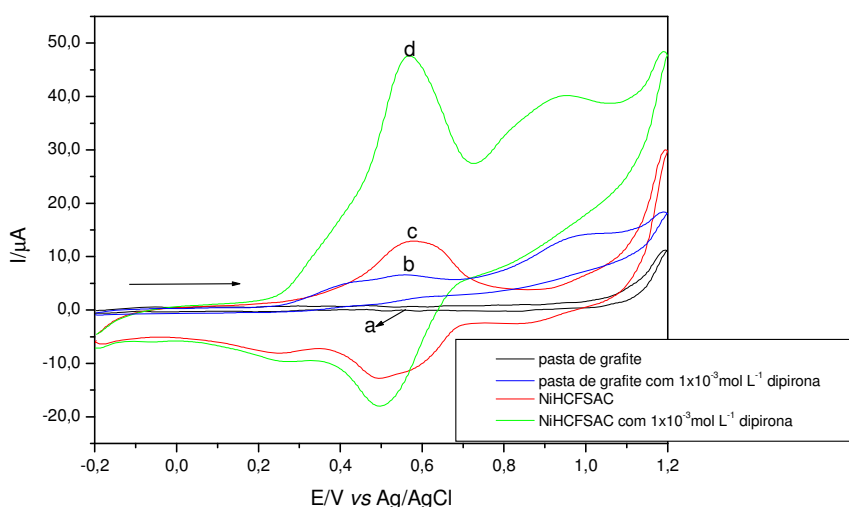


Figura 54: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite com adição de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dipirona; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC; d) pasta de grafite modificada com NiHCFSAC com adição de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dipirona (KCl 1 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

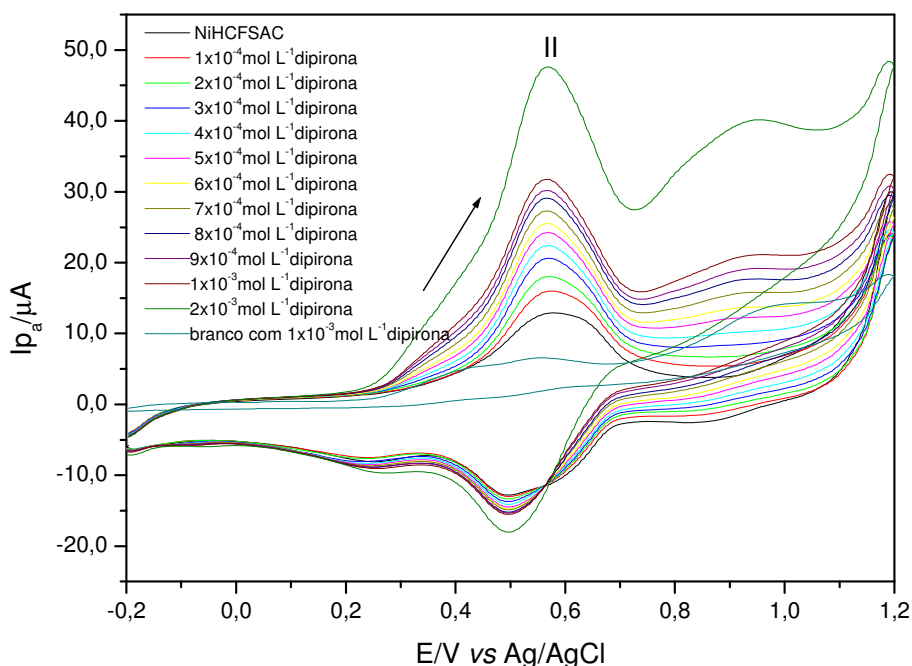


Figura 55: voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC na presença diferentes concentrações de dipirona ($1,0 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L $^{-1}$); (KCl 1,0 mol L $^{-1}$, pH 7,0; $v = 20$ mV s $^{-1}$)

Essa participação do NiHCFSAC no processo de oxidação da dipirona pode ser explicado da seguinte forma: no processo eletroquímico de oxidação do $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ ocorrido na superfície de eletrodo, um elétron é liberado formando o $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{CN})_6$ (equação 4). O Fe^{IV} produzido na varredura anódica quimicamente participa do processo de oxidação do grupo metanosulfonato (equação 1) presente na dipirona (TEIXEIRA, 2009) conforme mostra o esquema apresentado na Figura 56

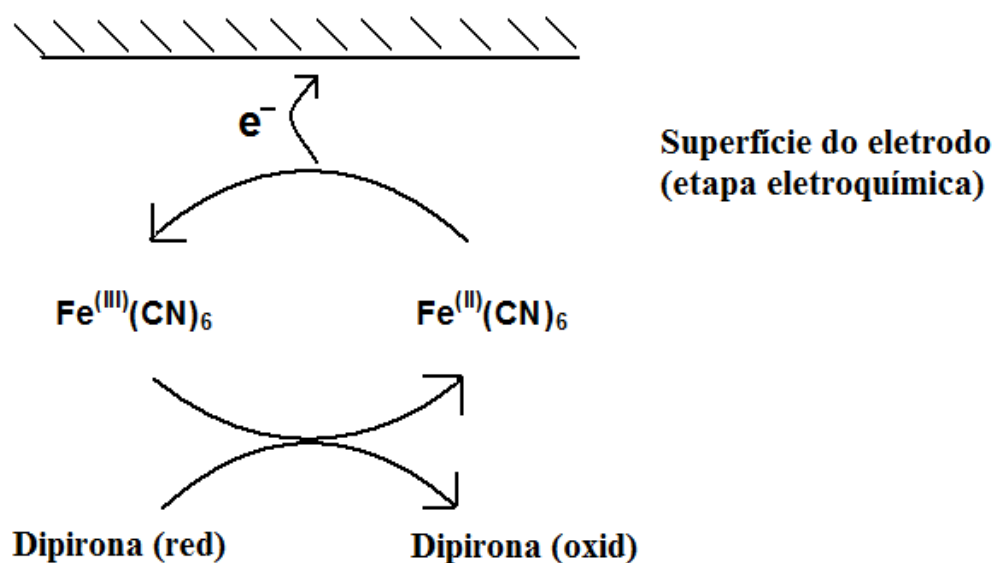


Figura 56: Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuHCFSAC para a determinação de Dipirona.

A Figura 57 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de dipirona para o NiHCFSAC onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $1,0 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 13,398 + 15,777 [\text{dipirona}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9984$. O método apresentou um limite de detecção de $9,17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com uma sensibilidade amperométrica de $15,78 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a dipirona.

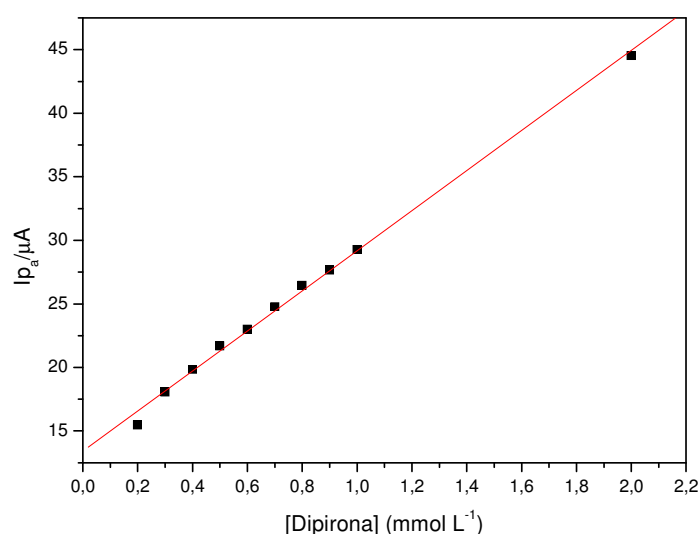


Figura 57: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSAC (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.4 Comportamento eletroquímico e curva analítica para a dipirona utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificada com NiHCFSD

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSD na presença de Dipirona também foi investigado no eletrólito suporte escolhido KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0. A Figura 58 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva a), da pasta de grafite modificada com NiHCFSD (curva b), da pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dipirona (curva c) e pasta de grafite modificada com NiHCFSD na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dipirona (curva d), onde pode-se observar um aumento na intensidade de corrente para o pico (II) com as adições de dipirona, sugerindo, dessa forma, a participação do NiHCFSD no processo de oxidação da dipirona. Conforme ilustra a Figura 59, a intensidade de corrente do pico II aumenta proporcionalmente com a adição de alíquotas de dipirona.

O mecanismo proposto para o NiHCFSD é análogo ao do NiHCFSD descrito anteriormente.

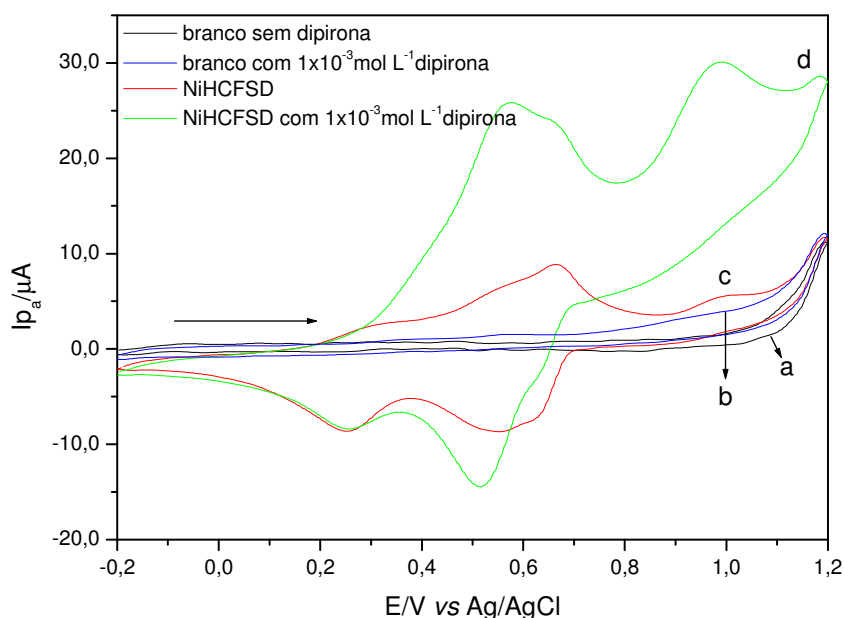


Figura 58: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dipirona; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSD; d) pasta de grafite modificado com NiHCFSD na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dipirona (KCl 1 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

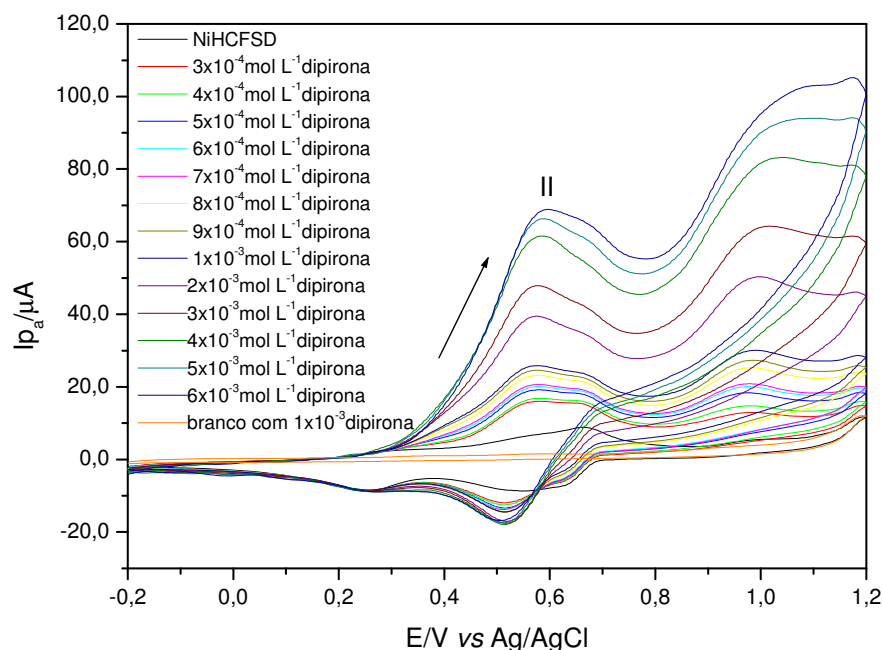


Figura 59: voltamogramas lineares obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSD na presença diferentes concentrações de dipirona ($3,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹)

A Figura 60 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de dipirona para o NiHCFSD onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $3,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 10,490 + 11.090 [\text{dipirona}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0.9970$. O método apresentou um limite de detecção de $4,79 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com uma sensibilidade amperométrica de 11,10 mA/mol L⁻¹ para a dipirona.

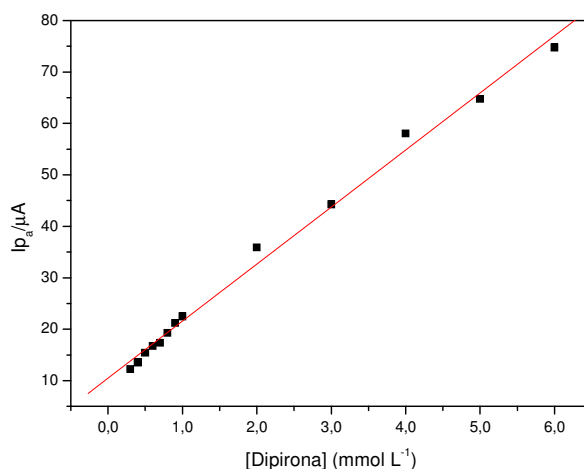
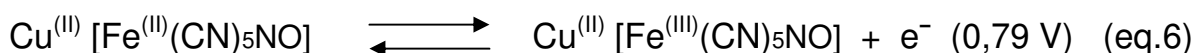
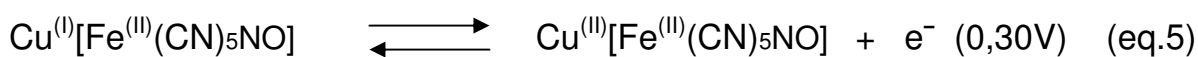


Figura 60: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de dipirona empregando o elétrodo de pasta de grafite modificado com NiHCFSD (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).

4.4.2 Caracterização eletroquímica do CuNPSAC e CuNPSD

O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada para os compostos formados CuNPSAC e CuNPSD exibiram, cada um, dois pares redox I e II conforme ilustrados nas Figuras 61 e 62. Os potenciais médios determinados para o CuNPSAC foram: $(Em)_1 = 0,30$ V; $(Em)_2 = 0,79$ V vs Ag/AgCl (KCl = 1.0 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) que foram atribuídos aos processos redox $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ e $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectivamente, conforme mostram as equações 5 e 6 (POURNAGHI – AZAR, 2005) abaixo:



Observou-se valores bem próximos para o sistema CuNPSD conforme lista a Tabela 8, e as atribuições foram similares àquelas mencionadas para o CuNPSAC. O processo redox II apresentado pelos dois compostos supracitados são referentes ao complexo binuclear formado na superfície do SAC e do SD e seus valores estão em concordância com aqueles descritos na literatura para o nitroprussiato de cobre (CARMO, 2005).

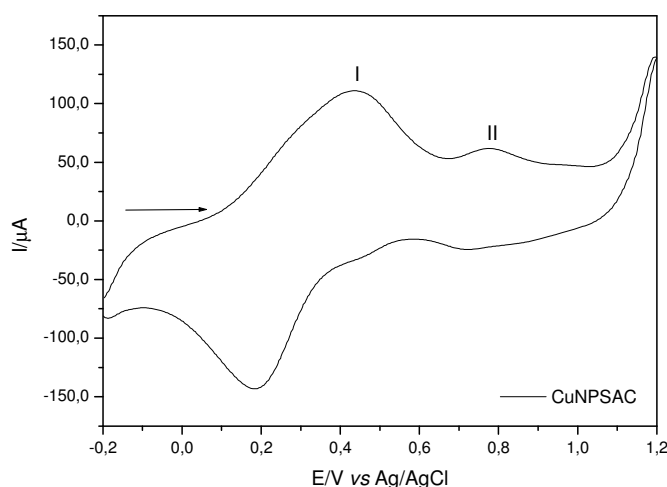


Figura 61: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuNPSAC ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

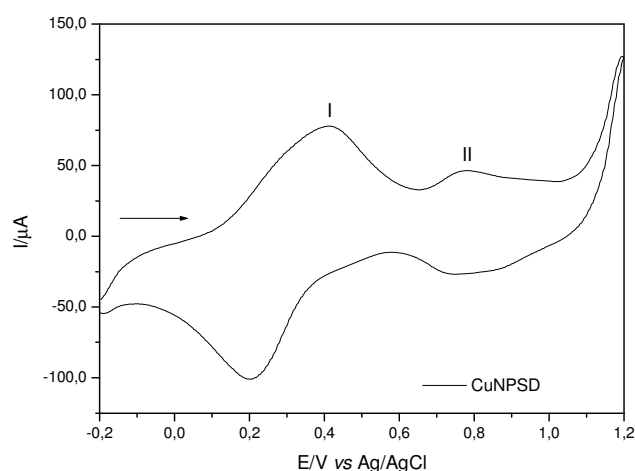


Figura 62: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com CuNPSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 20% m/m).

Pelos valores de I_{pa} e I_{pc} listados na Tabela 9 pode-se observar que tanto o CuNPSAC como o CuNPSD apresentaram uma boa performance voltamétrica [$(I_{pa}/I_{pc})_1 = 0,96$ e $1,00$, respectivamente, para o pico I, porém o mesmo não ocorre com o pico II onde o CuHCFSD apresentou uma relação $(I_{pa}/I_{pc})_2$ bem mais próximo de 1,0 do que o CuNPSAC. Os valores obtidos de $(\Delta E_p)_2$ para os dois compostos estão próximos de 30 mV sugerindo-se um processo reversível para o pico II (GROSSER JR, 1993).

Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos extraídos dos voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CuNPSAC e CuNPSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH = 7,0).

Composto	$(I_{pa}/I_{pc})_1$	$^*(E_m)_1$	$^*(\Delta E_p)_1 \text{ (V)}$	$(I_{pa}/I_{pc})_2$	$(E_m)_2$	$(\Delta E_p)_2 \text{ (V)}$
CuNPSAC	0,96	0,30	0,252	1,50	0,79	0,027
CuNPSD	1,00	0,30	0,203	0,94	0,78	0,029

$$^* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

4.4.3 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Os voltamogramas cíclicos do CuNPSAC e do CuNPSD ilustrados pelas Figuras 63 e 64, respectivamente, foram analisados em diferentes eletrólitos de suporte (LiCl, NaCl, KCl e NH_4Cl) e pode-se verificar que a natureza dos cátions

afetou os E_m e as intensidades de corrente. Todos os voltamogramas cíclicos apresentaram pares redox bem definidos, principalmente na presença dos eletrólitos de suporte KCl e NH_4Cl tanto para o CuNPSAC (Figuras 62C e 62D) quanto para o CuNPSD (Figuras 63C e 63D).

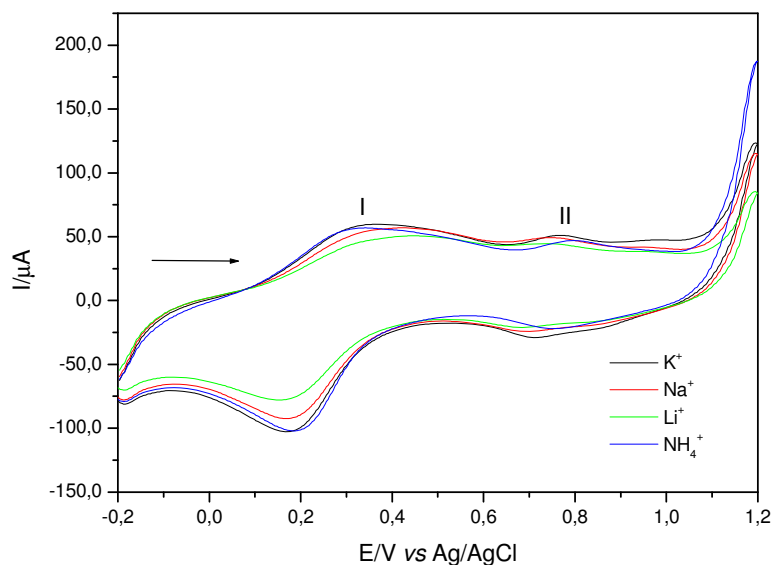


Figura 63: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuNPSAC: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mv s}^{-1}$)

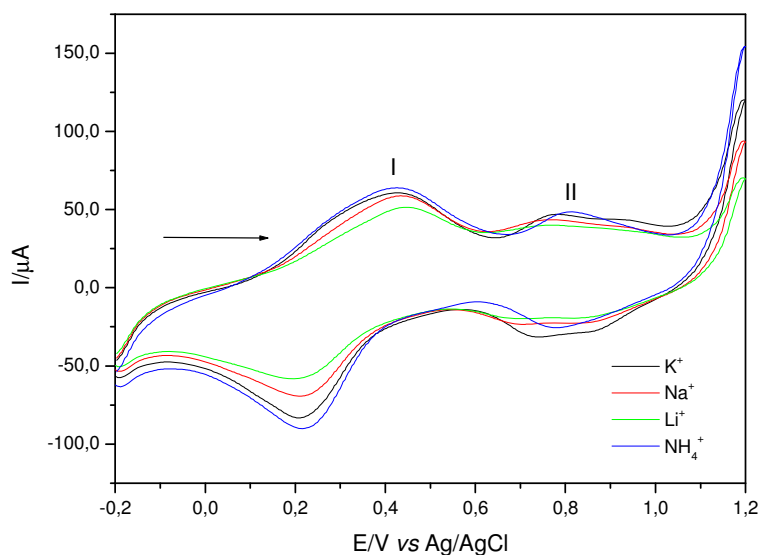


Figura 64: Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com CuNPSD: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mv s}^{-1}$)

Para ambos os materiais CuNPSAC e CuNPSD, observa-se um deslocamento nos potenciais médios $(E_m)_2$ para potenciais mais positivos, seguindo a ordem: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. As tabelas 10 e 11 listam os valores dos potenciais médios apresentados bem como os principais parâmetros eletroquímicos dos compostos supracitados. O comportamento desses materiais são análogos ao azul da Prússia também mencionados nos compostos formados com o hexacianoferrato descritos anteriormente. (CARMO, SILVA, STRADIOTTO, 2002). O diâmetro da cavidade da estrutura do nitroprussiato de sódio, parece ser o mesmo daquele encontrado na literatura (0,32 nm) para compostos como azul da prússia (BAIONI et al, 2008). Deve-se deixar claro que o tamanho das cavidades zeolíticas é dependente dos diversos processos de síntese e natureza destes compostos. A natureza dos ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-), praticamente não afetam o processo redox dos picos I e II de ambos os materiais modificados.

O eletrólito utilizado desempenha um importante papel no comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificados com o CuNPSAC e CuNPSD. No sentido de otimizar o sistema e continuar fazendo um estudo comparativo, foi escolhido o KCl como eletrólito de suporte para os demais estudos, pois além deste apresentar boa estabilidade química apresentou, também, uma boa performance voltamétrica.

Tabela 10: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuNPSAC. ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $pH = 7,0$)

Cátion	$[I_{pa}/I_{pc}]_1$	$*(E_m)_1$	$*\Delta E_{p1} \text{ (V)}$	$[I_{pa}/I_{pc}]_2$	$(E_m)_2$	$\Delta E_{p2} \text{ (V)}$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	0,55	0,27	0,210	0,82	0,76	0,030	0,470
Na⁺	0,70	0,27	0,203	0,88	0,77	0,022	0,360
K⁺	0,88	0,27	0,188	0,94	0,83	0,030	0,240
NH₄⁺	0,73	0,26	0,135	0,92	0,79	0,031	0,245

$$* E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$$

**Ref (BAIONI, 2008)

Tabela 11: Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de CuNPSD ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$)

Cátion	$[I_{pa}/I_{pc}]_1$	$*(E_m)_1$	$*\Delta E_{p1} \text{ (V)}$	$[I_{pa}/I_{pc}]_2$	$(E_m)_2$	$\Delta E_{p2} \text{ (V)}$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)**
Li⁺	1,22	0,31	0,228	0,81	0,77	0,033	0,470
Na⁺	1,05	0,32	0,219	0,88	0,77	0,033	0,360
K⁺	0,98	0,32	0,216	0,95	0,79	0,030	0,240
NH₄⁺	0,86	0,31	0,181	0,86	0,78	0,031	0,245

* $E_m \text{ (V)} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ e $\Delta E_p \text{ (V)} = |E_{pa} - E_{pc}|$

**Ref (BAIONI, 2008)

4.4.4 Influência das concentrações dos cátions para o CuNPSAC e o CuNPSD

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl ($0,001 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) exibiram um deslocamento nos potenciais, presentes nos picos I e II, para regiões mais positivas tanto para o CuNPSAC (Figura 65) quanto para o CuNPSD (Figura 66) com o aumento da concentração do eletrólito. Aumentando-se a concentração de KCl pode-se observar a participação do íon K^+ nos dois processos redox ilustrados pelas Figuras 65 e 66, onde o deslocamento dos potenciais é atribuído à mudança na atividade destes íons (JAYASRI, NARAYANAN, 2006).

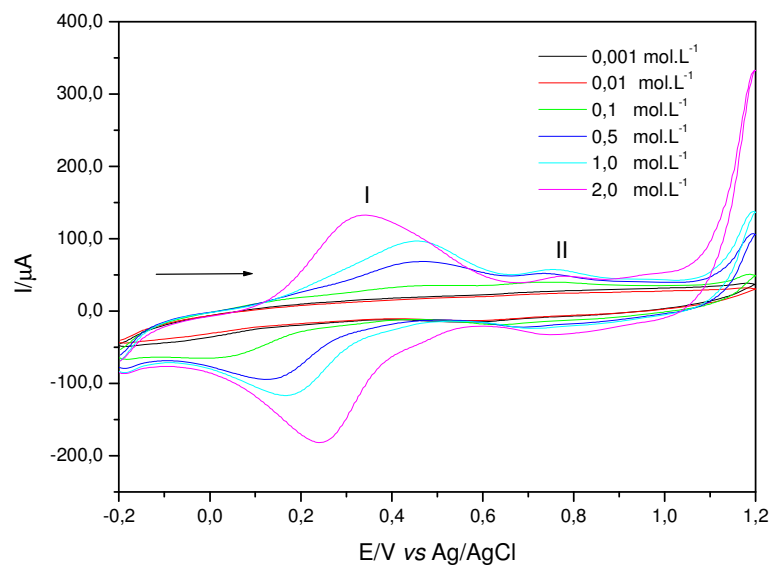


Figura 65: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuNPSAC a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L⁻¹) KCl, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

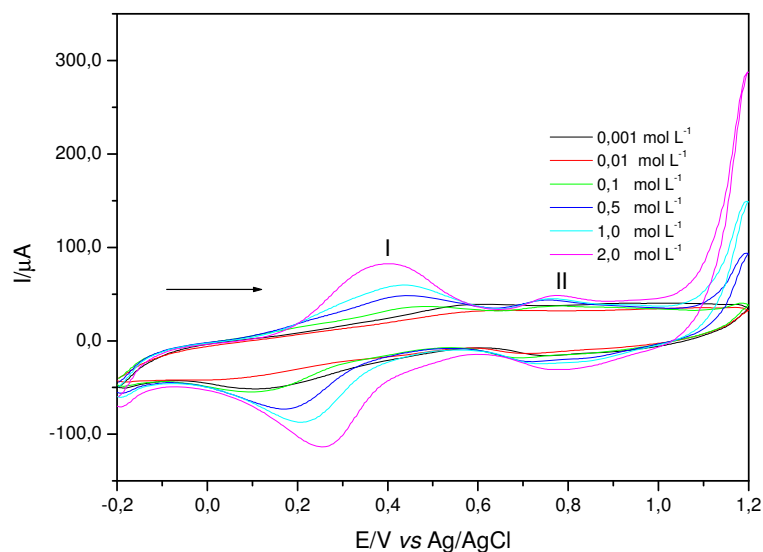


Figura 65: Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o CuNPSD a diferentes concentrações (0,001 - 2,0 mol L⁻¹) KCl, ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Verificou-se nas Figuras 66 e 67 que os valores de $(E_m)_1$ e $(E_m)_2$, respectivamente, são deslocados linearmente para potenciais mais positivos quando se varia a concentração de KCl mol L⁻¹ (0,1 - 2,0) mol L⁻¹. Para o eletrodo de pasta de grafite modificada com CuNPSAC e CuNPSD (Figura 66A e 66B, respectivamente) a inclinação destas retas é de 37 mV e 34 mV por década de concentração de íons potássio para o pico I, respectivamente. Já os valores da inclinação da reta para o pico II são de 53 mV para o CuNPSAC (Figura 67A) e de 47 mV por década de

concentração de íons potássio para o CuNPSD (Figura 67B) indicando para ambos os materiais um processo quase nerstiano (CARMO, SILVA, STRADIOTTO, 2002).

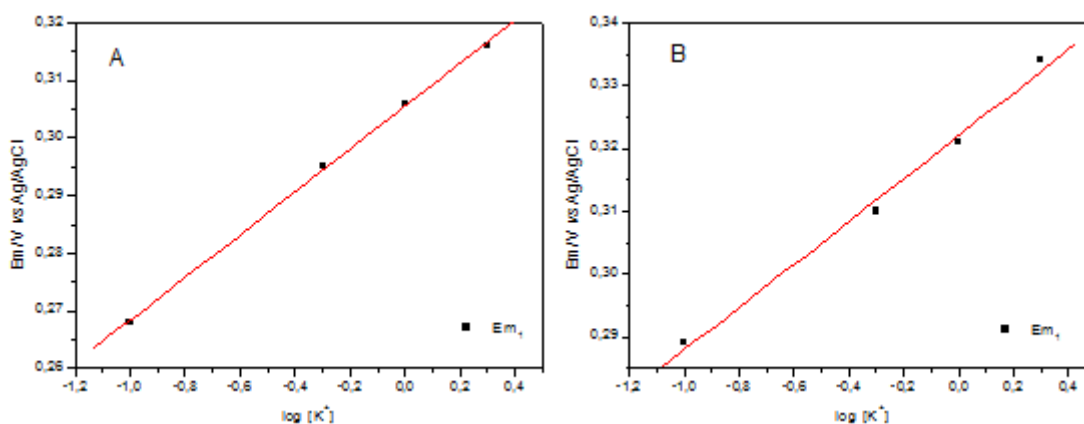


Figura 66: Potencial médio $(Em)_1$ da pasta de grafite modificada com A) CuNPSAC e B) CuNPSD em função da concentração de KCl

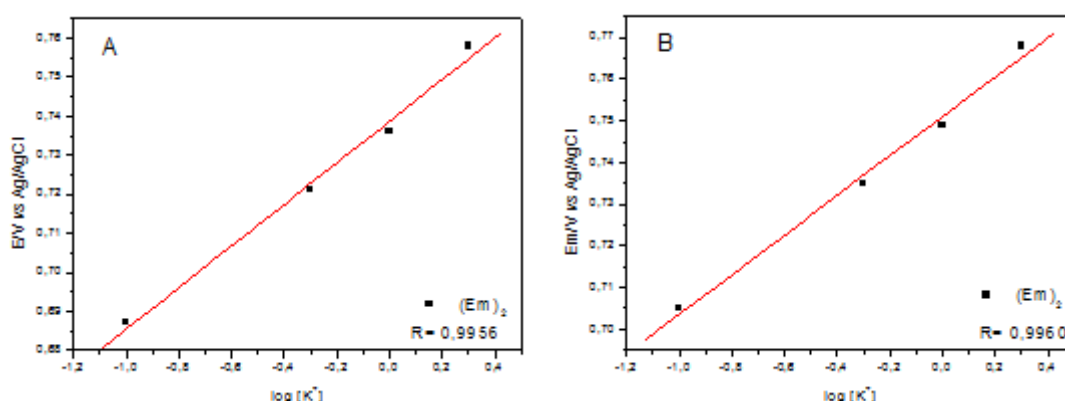


Figura 67: Potencial médio $(Em)_2$ da pasta de grafite modificada com A) CuNPSAC e B) CuNPSD em função da concentração de KCl

Baseando-se nos resultados obtidos, escolheu-se trabalhar com a solução de eletrólito de suporte KCl 1,0 mol L⁻¹ pois nesta concentração a performance voltamétrica foi muito boa para os dois materiais.

4.4.5 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônica para o CuNPSAC e o CuNPSD

Um estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas foi realizado para o CuNPSAC e o CuNPSD. Para ambos os materiais verificou-se que os potenciais médios $(Em)_2$ dos processos redox permaneceram praticamente inalterados nos pH

entre 2 e 8. Quando o pH atinge valores inferiores do que 3 observa-se a formação de um novo processo redox com potencial médio $(Em)_3 = 0,48$ V tanto para o CuNPSAC (Figura 68) quanto para o CuNPSD (Figura 69). Conforme anteriormente observado, o comportamento é análogo ao composto azul da Prússia explicando, dessa forma, o aumento nas intensidades de corrente e o aparecimento deste novo pico III na presença de altas concentrações de íons H^+ , que governa a eletroatividade de uma ou mais formas de espécies intermediárias (CARMO et al, 2005).

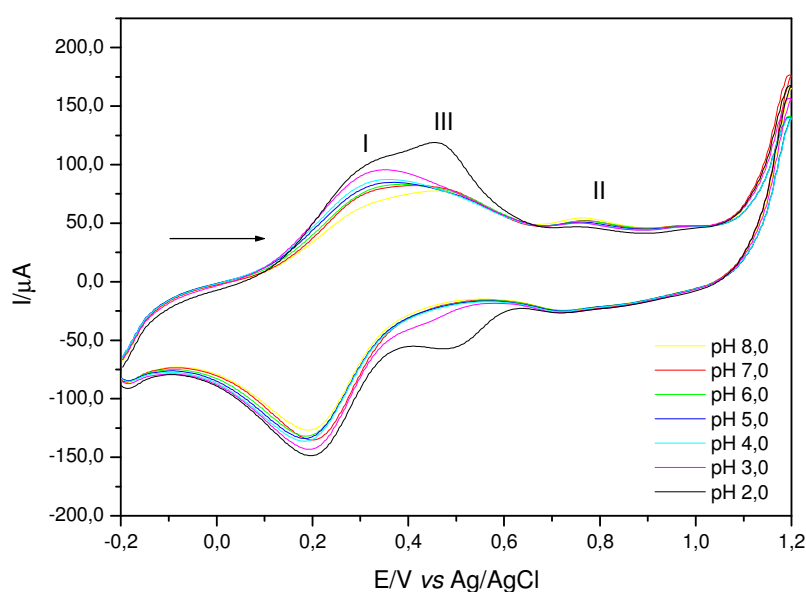


Figura 68: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuNPSAC.

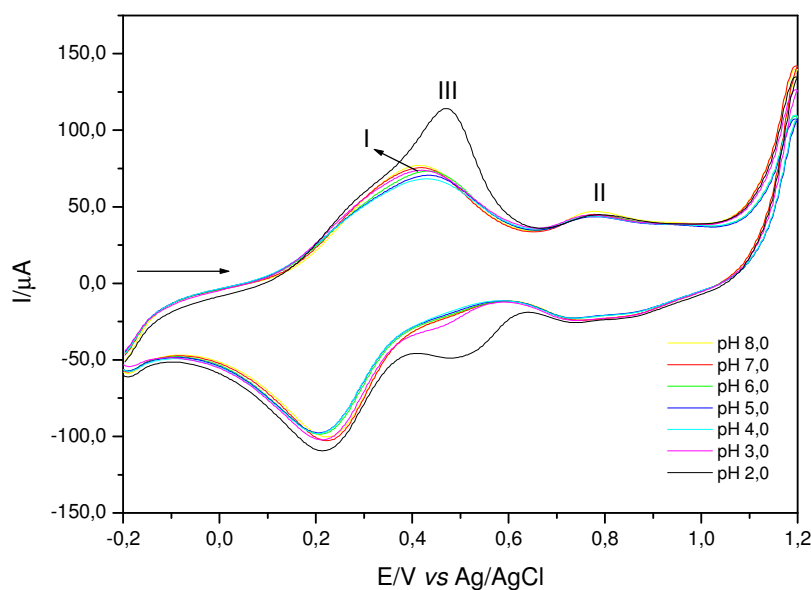


Figura 69: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH (8 – 2) para o CuNPSD.

Também, observou-se que as intensidades de corrente aumentam quando a concentração hidrogeniônica atinge valores de pH menores que 4 (Figuras 70A e 70B)

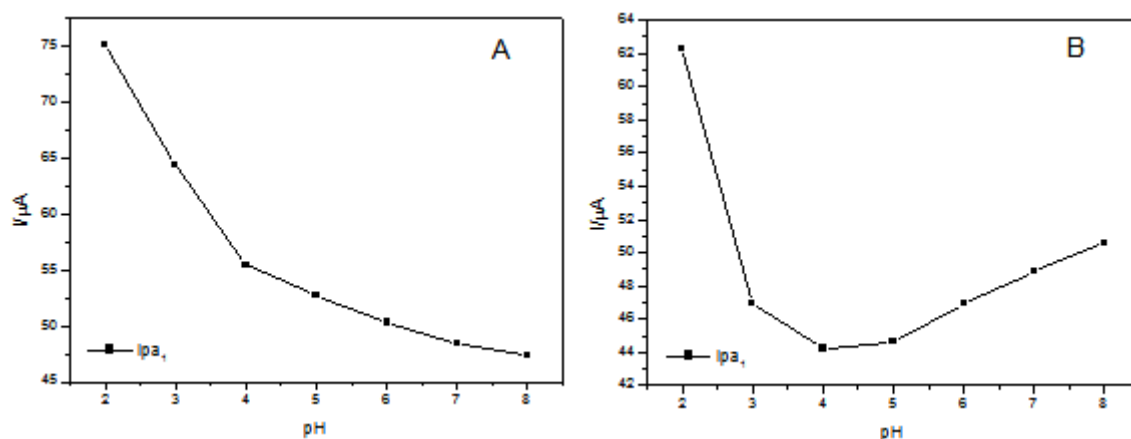


Figura 70: Dependência da intensidade de corrente do pico I da pasta de grafite modificada adiferentes valores de pH (2-8): em A) CuNPSAC; B) CuNPSD

4.4.2 Influência das velocidades de varredura para o CuNPSAC e CuNPSD

As Figuras 71 e 72 ilustram os voltamogramas cíclicos do CuNPSAC e CuNPSD, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 $mV s^{-1}$).

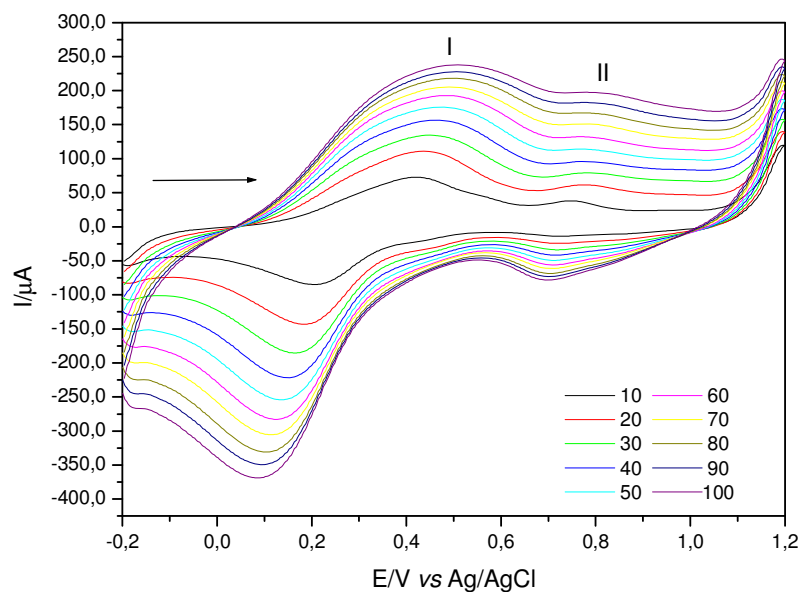


Figura 71: Voltamograma cíclico do CuNPSAC a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s⁻¹; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0

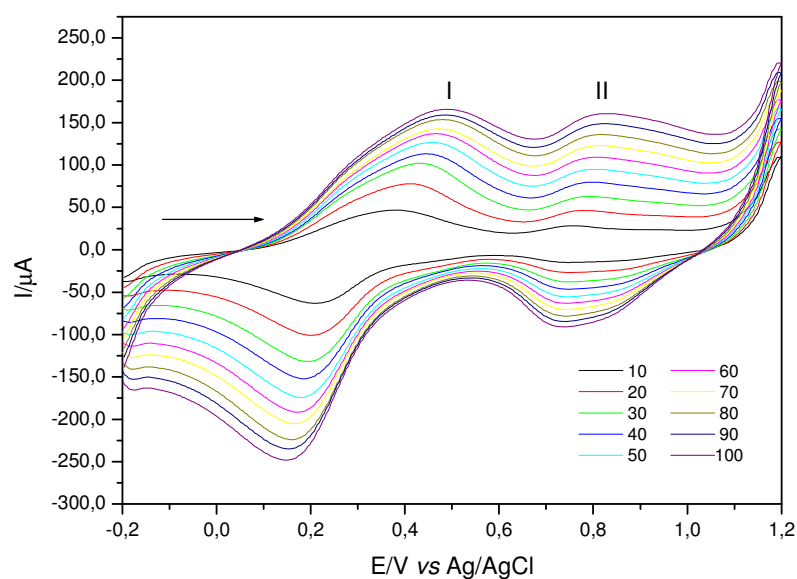


Figura 72: Voltamograma cíclico do CuNPSD a diferentes velocidades de varredura: 10-100 mV s⁻¹; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0

Observou-se uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico I tanto para o CuNPSAC (Figura 73A) quanto para o CuNPSD (Figura 73B) caracterizando-se, dessa forma, um processo difusional para ambos os materiais (BARD, FAULKNER, 1980).

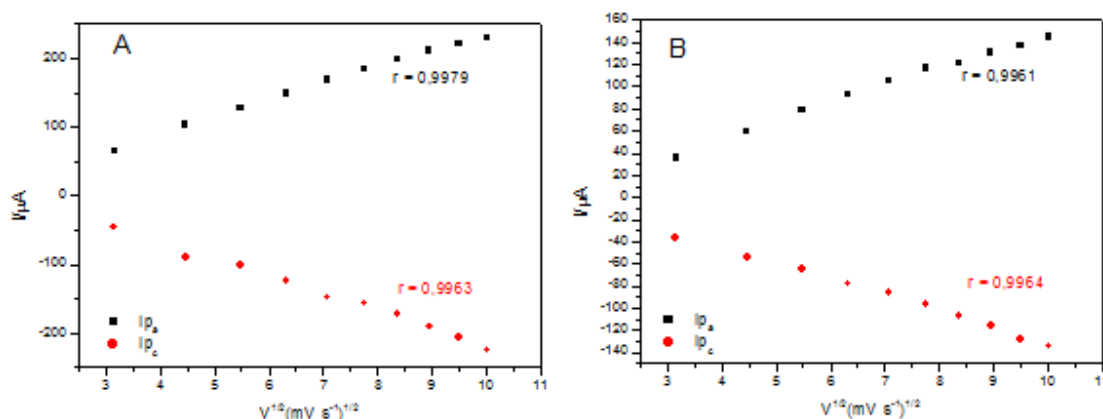


Figura 73: Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: A) CuNPSAC, B) CuNPSD

4.4.3 Oxidação eletrocatalítica do nitrito em CuNPSAC

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC na presença de Nitrito foi investigado no eletrólito suporte escolhido KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0. A Figura 74 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva a), da pasta de grafite modificada com CuNPSAC (curva b), da pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito (curva c) e pasta de grafite modificada com CuNPSAC na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito (curva d), onde pode-se observar um aumento na intensidade de corrente anódica para o pico II com o aumento da concentração do analito. Observou-se, também, que este mesmo pico tem um potencial menor do que aquele apresentado pela pasta de grafite sem o modificador na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito com um deslocamento de 73 mV.

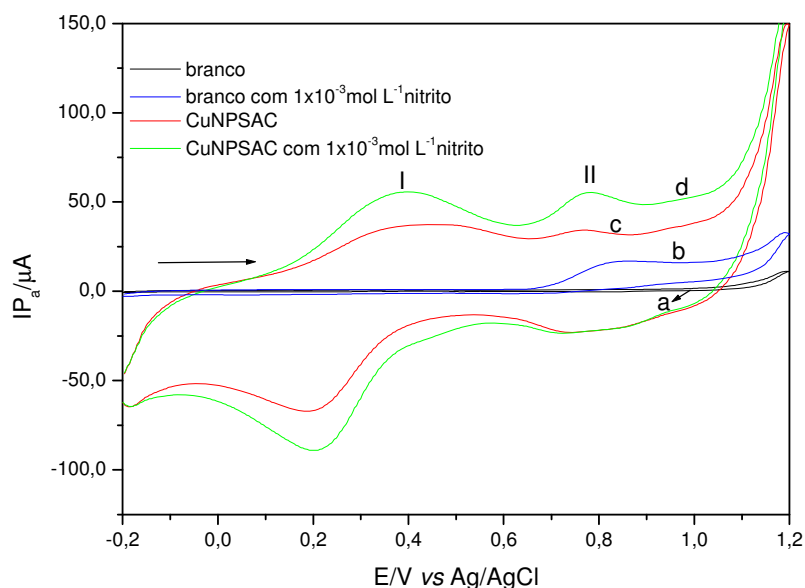
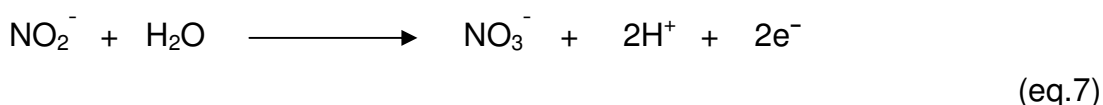
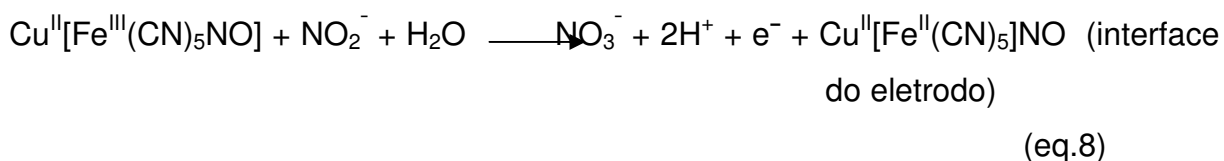


Figura 74: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC; d) pasta de grafite modificada com CuNPSAC na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

O aumento da corrente anódica com a adição de nitrito de sódio (Figura 75), indica uma moderada oxidação electrocatalítica do nitrito pelo CuNPSAC. O Fe(III) produzido durante a varredura anódica quimicamente oxida estes compostos que são reduzidos para Fe(II), que novamente serão oxidados para Fe(III) eletroquimicamente. A oxidação electroquímica do nitrito pode ser descrita como proposta por (Guidelli et al, 1972) e (Casella et al, 1997) apresentadas pelas equações 7 e 8 abaixo:



E o processo catalítico proposto na interface da solução eletrolítica a 0,78 V pode ser descrito como:



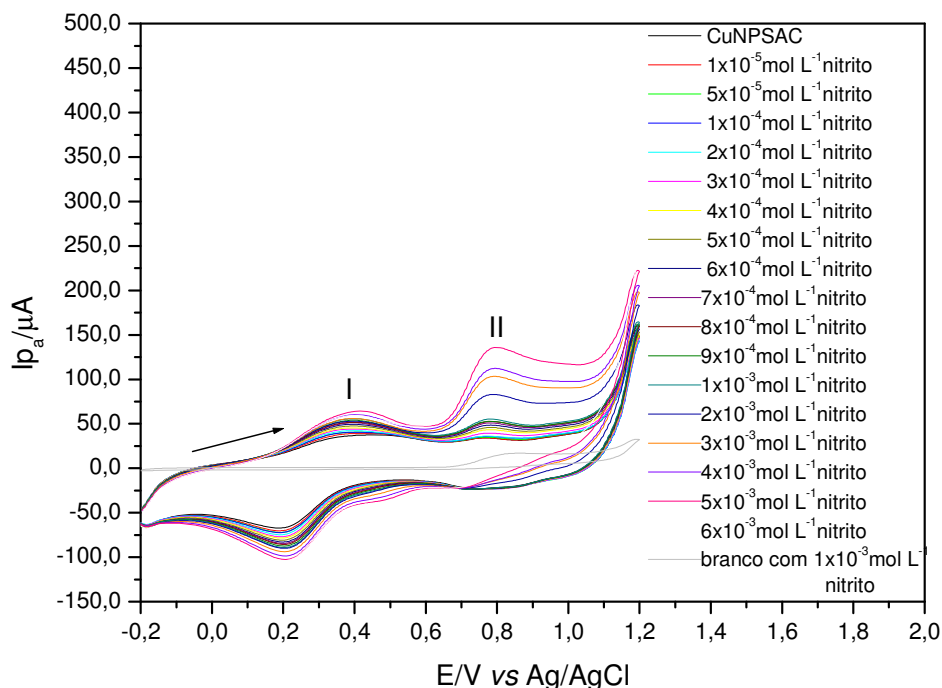


Figura 75: voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC na presença diferentes concentrações de nitrito ($1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹)

A Figura 76 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de nitrito para o CuNPSAC onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $1,0 \times 10^{-5}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 3,787 + 17.020,5 [\text{nitrito}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0.9981$. O método apresentou um limite de detecção de $3,52 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com uma sensibilidade amperométrica de 17,02 mA/mol L⁻¹ para o nitrito.

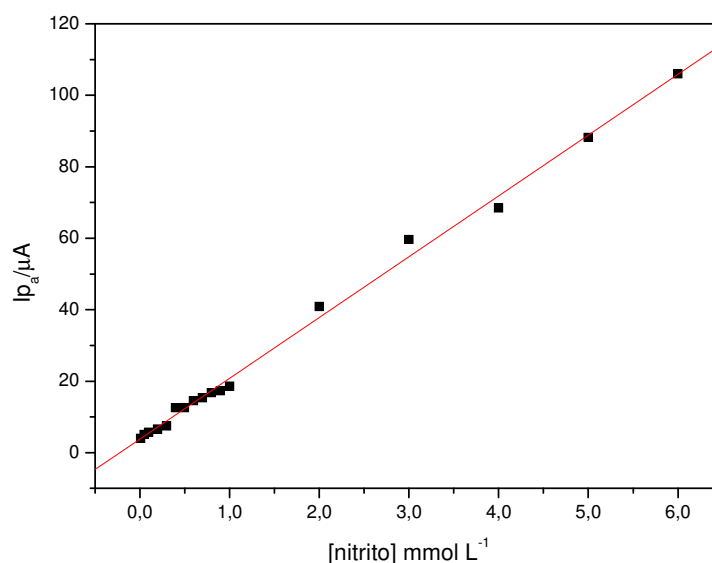


Figura 76: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSAC (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.3.4 Oxidação eletrocatalítica do nitrito em CuNPSD

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSD na presença de Nitrito foi investigado no eletrólito suporte escolhido KCl 1,0 mol L⁻¹ a pH 7,0. A Figura 77 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva a), da pasta de grafite modificada com CuNPSD (curva b), da pasta de grafite na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito de sódio (curva c) e pasta de grafite modificada com CuNPSD na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito de sódio (curva d), onde pode-se observar um aumento na intensidade de corrente anódica para o pico II com o aumento da concentração de nitrito de sódio. Assim como no CuNPSAC, observa-se, também, que este mesmo pico do CuNPSD (Figura 77d) tem um potencial menor do que aquele apresentado pela pasta de grafite sem o modificador na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nitrito (Figura 77b) com um deslocamento de 80 mV.

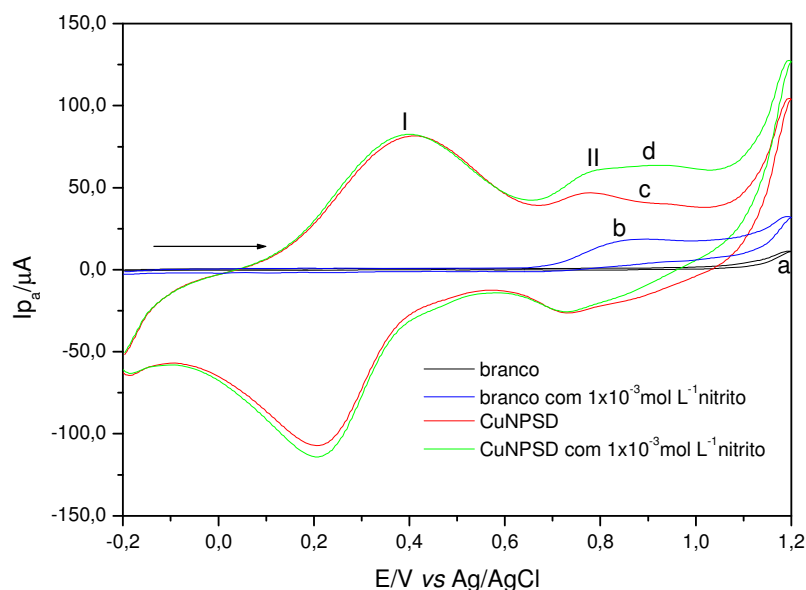


Figura 77: Comportamento voltamétrico de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSD; d) pasta de grafite modificada com CuNPSD na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

O comportamento eletroquímico do CuNPSD na presença de nitrito de sódio bem como o mecanismo proposto foram análogos ao CuNPSAC mencionado anteriormente observando-se, dessa forma, um aumento da corrente anódica com a adição do analito como ilustra a Figura 78

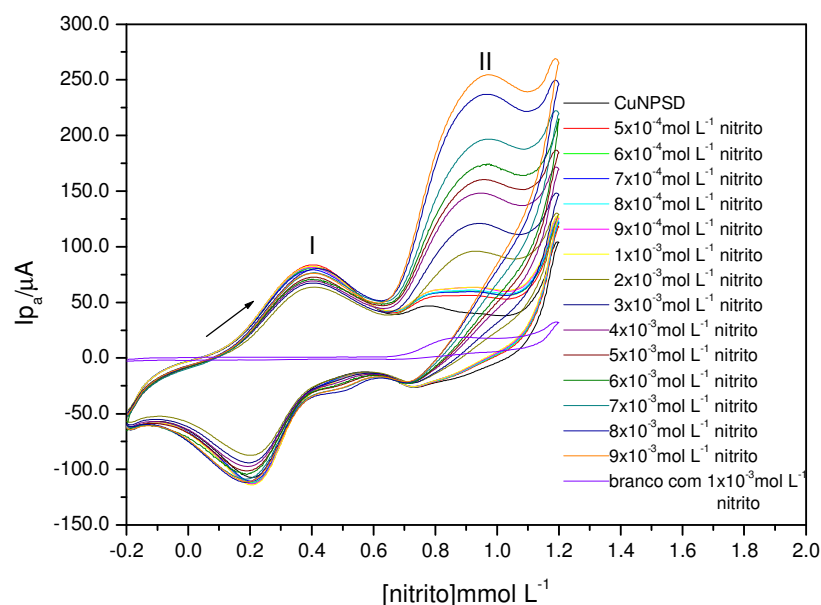


Figura 78: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSD na presença diferentes concentrações de nitrito ($5,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); ($\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 7,0$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$)

A Figura 79 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de nitrito de sódio para o CuNPSD onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $5,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 10,87 + 22.036,7 [\text{nitrito}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0.9977$. O método apresentou um limite de detecção de $6,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com uma sensibilidade amperométrica de $22,03 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para o nitrito.

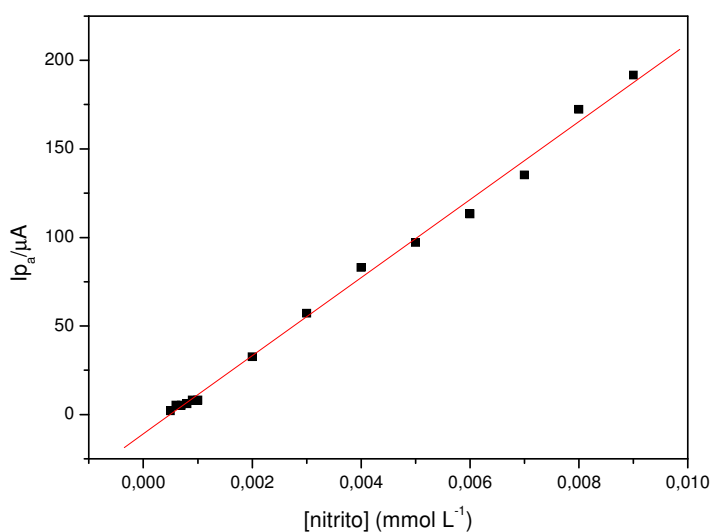


Figura 79: Curva analítica das correntes de pico anódico II em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com CuNPSD (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

5 CONCLUSÕES

A funcionalização da 3-cloropropil sílica gel (SG) com o dendrímero Hexadecaamino Poli(propileno)imina (DAB-Am-16) e com o octa(3-aminopropil)octa-silsesquioxano foi realizada com sucesso. Os estudos de FTIR, RMN no estado sólido juntamente com EDX confirmam a modificação da sílica com o dendrímero (DABAm-16) e com o silsesquioxano.

A sílicas modificadas SAC e SD permitiram formar, em duas etapas de síntese, os complexos binucleares CuHCFSAC, NiHCFSAC, CuNPSAC e CuHCFSD, NiHCFSD, CuNPSD, respectivamente, sendo que o mesmos foram caracterizados por FTIR e voltametria cíclica.

Os eletrodos de pasta de grafite modificados com os complexos binucleares supracitados apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica e uma excelente reprodutibilidade. Os eletrodos modificados com CuHCFSAC e CuHCFSD não apresentaram sensibilidade considerável para a construção da curva analítica e nem oxidação eletrocatalítica com os fármacos estudados. Já os eletrodos modificados com NiHCFSAC e NiHCFSD foram sensíveis às concentrações de dipirona sódica apresentando um limite de detecção (LD) de $9,17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica de $15,78 \text{ mA/mol L}^{-1}$ ($R = 0,9984$) para o NiHCFSAC e $\text{LD} = 4,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica $11,10 \text{ mA/mol L}^{-1}$ ($R = 0,9970$) para o NiHCFSD. Os eletrodos modificados com CuNPSAC e CuNPSD foram utilizados na oxidação eletrocatalítica do nitrito de sódio apresentando um $\text{LD} = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica de $17,02 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para o CuNPSAC e $\text{LD} = 6,36 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica de $22,03 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para o CuNPSD.

O uso dos eletrodos modificados com NiHCFSAC, CuNPSAC, NiHCFSD e CuNPSD se tornam vantajosos pois dispensam qualquer etapa de pré-tratamento da amostra além de serem de fácil confecção, permitindo que suas superfícies sejam rapidamente renovadas diminuindo, dessa forma, o tempo gasto na realização das medidas analíticas

REFERÊNCIAS

ADAMS, H. et al. Structure of a dicopper(ii) complex of the flexible, dinucleating ligand, n,n,n',n'-tetrakis(3-aminopropyl)-1,5-diamino-3-oxapentane. **Acta Crystallographica C**, Copenhagen, v. 46, n. 1, p. 1439-1441, 1990.

AINALEM, M. L.; CAMPBELL, R. A.; NYLANDER, T. Interactions between DNA and Poly(amido amine) Dendrimers on Silica Surfaces. **American Chemical Society**, Washington, v. 11, n. 26, p. 2081–2173, 2010.

ALLEN, D. P.; VAN WINGERDEN, M. M.; GRUBBS, R. H. Well-defined silica-supported olefin metathesis catalysts. **Organic Letters**, Washington, v. 11, n. 6, p. 1261-1264, 2009.

ATKINS, A.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

BAARS, M. W. P. L. et al. Supramolecular aggregates of dendritic multishell architectures as universal nanocarriers. **Chemistry Internacional**, Oxford, v. 1, n. 39, p. 1285-1288, 2000.

BAIONI, A. P. et al. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: a versatile tool for biosensors. **Journal Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 1, n. 622, p. 219-224, 2008.

BANEY, R. H. et al. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 1, p.1409-1430, 1995.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. p. 196.

BAREFIELD, E. K.; CARRIER, A. M.; VANDERVEER, D. G. X-ray structure of mer-trichloro[n-(3-aminopropyl)-1,3-diaminopropane]-cobalt(III). **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 42, n. 2, p. 271-275, 1980.

BASSINDALE, A. R. et al. The use of silsesquioxane cages and phage display technology to probe silicone–protein interactions. **New Journal of Chemistry**, Paris, v. 2, n. 32, p. 240–246, 2008.

BERCHMANS, S. et al. Electrochemical preparation of copper–dendrimer nanocomposites: picomolar detection of Cu^{2+} ions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 390, n. 3, p.939–946, 2008.

BIAGINI, S.; CANNAS, M. Structure and stability of polyamine complexes - crystal and molecular structures of bis di-(3-aminopropyl)amine!nickel(ii) perchlorate and bis di(2-aminoethyl)amine!nickel(ii) chloride monohydrate. **Journal of the Chemical Society (A)**, London, v. 14, n. 1, p. 2398, 1970.

BOSMAN, A. W.; JANSSEN, H. M.; MEIJER, E. W. About dendrimers: structure, physical properties, and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 7, p. 1665-1688, 1999.

BOURBIGOT, S. et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 94, n. 8, p. 1230–1237, 2009.

BROWN JUNIOR, J. F.; VOGT, L. H. The Polycondensation of phenylsilanetriol. **American Chemical Society**, Essex, v. 19, n. 87, p. 4317-4324, 1965.

BUSTOS, E. B. et al. Glassy carbon electrodes modified with composites of starburst-PAMAM dendrimers containing metal nanoparticles for amperometric detection of dopamine in urine. **Talanta**, London, v. 72, n. 4, p. 1586-1592, 2007.

CAMINADE, A. M.; LAURENT, R.; MAJORAL, J. P. Characterization of Dendrimers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Washington, v. 57, n. 15, p. 2130– 2146, 2005.

CARAVAJAL, G. S. et al. Structural characterization of (3 – aminopropyl)triethoxysilane modified silicas by Silicon – 29 and Carbon – 13 Nuclear Magnetic Nuclear. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 60, n.17, p.1776 – 1786, 1988.

CARMO, D. R. **Utilização de materiais porosos com superfície modificada com grupos organofuncionais na extração de cobre em aguardentes**. 1988. Monografia (bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1988.

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

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

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

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

CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulfhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. **Journal Brazilian Chemistry Society**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 616-620, 2003.

CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de Fe [Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, n. 1, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-467020020002000017>. Acesso em: 09 set. 2009.

CARMO, D. R. et al. Aplicação da Sílica Gel Funcionalizada na Extração de Cu(II) em Aguardentes. In: REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 41., 1989, Fortaleza. **Livro de resumos...** Fortaleza: SPBC, 1989.

CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated in situ onto the graphite paste electrode surface, and its application in determination of n-acetylcysteine. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Aveiro, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.

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

CASTILHO, M. S.; STRADIOTTO, N. R. Determination of potassium ions in biodiesel using a nickel (II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, London, v. 74, n. 5., p. 1630–1634, 2008.

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

CRUMBLISS, A. L.; LUGG, P. S., MOROSOFF, N. Alkali metal cation effects in a prussian blue surface-modified electrode. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 23, n. 26, p. 4701-4708, 1984.

CHAI, M. et al. 3D NMR studies of DAB-16 dendrimer. **Macromolecules**, Washington, v. 33, n. 5, p. 5395-5398, 2000.

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. 3, p. 1791-1795, 2008.

CHENG, Y. et al. 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.

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

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; SCHUTZ, M. S. Structure of copper (II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 361, n. 8, p. 2314-2320, 2008.

DIDEHBAN, K.; NAMAZI, H.; ENTEZAMI, A. A. Triazine-based dendrimers as liquid crystals: synthesis and characterization. **Iranian Polymer Journal**, New York, v. 18, n. 9, p. 731-741, 2009.

DING, J. et al. 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.

DONNIO, B. et al. Liquid crystalline dendrimers. **Chemical Society Reviews**, London, v. 36, n. 9, p. 1495-1513, 2007.

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. 1757-1760, 2010.

ENDO, K. et al. Synthesis of a novel water-soluble polyamide dendrimer based on a facile convergent method. **European Polymer Journal**, New York, v. 45, n. 7, p. 1994-2001, 2009.

FARMACOPÉIA americana USP 30 NF. 25. ed. Rockville: [s,n,], 2007. 1 CD-ROOM.

FARMACOPÉIA portuguesa VII: edição oficial 2002. Lisboa: Imprensa Nacional de Lisboa, 2002. p. 453-454, 537.

FEHER, F. J. et al. Synthesis of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes ($R_8Si_8O_{12}$). **Journal of the Chemical Society Dalton Transaction**, Cambridge, v. 28, n. 9, p. 1491-1498, 1999.

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

FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; SILVA, S. Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector. **Talanta**, London, v. 74, n. 5, p. 1598-1602, 2008.

FOCSA, A. et al. Poly-Si films prepared by rapid thermal CVD on boron and phosphorus silicate glass coated ceramic substrates. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 511-512, n. 1, p. 404-410, 2006.

FROEHLING, P. E. Dendrimers and Dyes: a review. **Dyes and Pigments**, Amsterdam, v. 48, n. 3, p. 87-195, 2001.

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

GITSOV, I. et al. Synthesis and properties of novel linear-dendritic block copolymers. Reactivity of dendritic macromolecules toward linear polymers. **Macromolecules**, Washington, v. 26, n. 21, p. 5621-5627, 1993.

GLAZIER, S. et al. Photophysics of PAMAM-based dendrimers of polypyridyl complexes of ruthenium. **Journal Physical Chemistry B**, Londres, v. 106, n. 39, p. 9993-10003, 2002.

GOMEZ, A.; RODRIGUEZ HERNANDEZ, J.; REGUERA, E. Unique coordination in metal nitroprussides: The structure of $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 34, n. 12, p. 30-42, 2004

GOMEZ-ESCUADERO, A et al. Selective peptide binding using facially amphiphilic dendrimers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 130, n. 33, p. 11156–11163, 2008.

GONZÁLEZ-FUENTES, M. A et al. Electrochemically driven transfer of carboxyl-terminated PAMAM dendrimers at the water/dichloroethane interface. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 12, n. 1, p. 137–139, 2010.

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

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**, Amsterdam, v. 82, n. 3, p.336–340, 2009.

GRABCHEV, I.; GUITTONNEAU, S. Sensors for detecting metal ions and protons based on new Green fluorescent poly(amidoamine) dendrimers peripherally modified with 1,8-naphthalimides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 179, n. 1/2, p. 28–34, 2006.

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

GUILLONA, D.; DESCHENAUXB, R. Liquid-crystalline dendrimers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Lausanne, v. 6, n. 6, p. 515–525, 2003.

HELMS, B.; MEIJER, E. W. Dendrimers at work. **Science**, London, v. 313, n. 1, p. 929-930, 2006.

ITOH, T. et al. Thermodynamic and kinetic studies of zinc(II)-triamine complexes as models of carbonic anhydrase (CA) and alkaline phosphatase (AP). **Bulletin Chemical Society Japan**, Tokio, v. 69, n. 5, p. 1265-1274, 1996.

IWAMURAA, T. et al. Synthesis of organic–inorganic polymer hybrids from poly(vinyl chloride) and polyhedral oligomeric silsesquioxane via CH/... interaction. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 64, n. 2-3, p. 124–127, 2009.

JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M. Determinação simultânea de cátions por eletroforese capilar: fundamentos e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 363-373, 2001.

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

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.

KIM, Y.; ZIMMERMAN, S. C. Applications of dendrimers in bio-organic chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**, Oxford, v. 2, n. 6, p. 733 –742, 1998.

KLINE, K. K. et al. Encapsulation and quantification of multiple dye guests in unmodified poly(amidoamine) dendrimers as a function of generation. **Talanta**, London, v. 78, n. 4-5, p. 1489–1491, 2009.

KREIDER, J. L. L.; FORD, W. T. Quaternary ammonium ion dendrimers from methylation of poly(propylene imine)s. **Journal Polymer Chemistry**, Easton, v. 39, n. 6, p. 821-832, 2001.

LARSEN, G.; LOTERO, E.; MARQUEZ, M. Use of polypropyleneimine tetrahexacontaamine (DAB-Am-64) dendrimer as a single-molecule template to produce mesoporous silicas. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 12, n. 6, p.1513-1515, 2000.

LEZNA, R. O.; TACCONI, N. R. Prussian blue analogs: electrosynthesis and characterization. **Journal of the Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 91, n. 1-3, p. 73-96, 2003.

LI, G. et al. Polyedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. **Journal of Inorganic and Organomettalic Polymers**, New York, v. 11, n. 3, p. 123-154, 2001.

LIANG, S.W. et al. Cyano-bridged bimetallic complexes based on nitroprusside $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Cu}(\text{TAAB-macrocycle})]^{2+}$: Synthesis, structure and thermal stability. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 841, n. 1-3, p. 73–77, 2007.

LIU, S. et al. Convergent synthesis of polyamide dendrimer using a continuous flow microreactor. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 135, n. 1, p. 333–337, 2008.

LO, C.; CHOW, H. Structural effects on the catalytic, emulsifying, and recycling properties of chiral amphiphilic dendritic organocatalysts. **Journal of Organomettalic Chemistry**, Lausanne, v. 74, n. 15, p. 5181–5191, 2009.

LOOS-NESKOVIC, C. et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium et al. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 177, n. 6, p. 1817-1828, 2004.

LU, T. et al. Review Synthesis and characterization of cage octa (cyclohexylsilsesquioxane). **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 40, n. 18, p. 4721-4726, 2005.

LUCHO, A. M. S.; PISSETTI, F. L.; GUSHIKEM, Y. Al_2O_3 -coated 3-*N* propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film: preparation and electrochemical property study of adsorbed cobalt tetrasulfophthalocyanine. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 275, n. 1, p. 251–256, 2004.

MAIYALAGAN, T. Pt–Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation. **Journal of Solid State Electrochem**, San Diego, v. 13, n. 10, p. 1561–1566, 2009.

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

MARANGONI, F. et al. Preparação de materiais adsorventes através da modificação de Nano-plataformas de Octa-(hidridodimetilsiloxil) Silsesquioxanos. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 338-349, 2005.

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

MECKEA, A. et al. Direct observation of lipid bilayer disruption by poly (amidoamine) dendrimers. **Chemistry and Physics of Lipids**, Limerick, v. 132, n. 1, p. 3–14, 2004.

MEHL, G. H.; GOODBY, J. W. Liquid-crystalline, substituted octakis- (dimethylsiloxo) octasilsesquioxanes: oligomeric supermolecular materials with defined topology. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 35, n. 22, p. 2641-2643, 1996.

MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 12, p. 1882-1888, 1975.

MÜSSIG, K. et al. Dipyrone (Metamizole) metabolites interfere with HPLC analysis of plasma catecholamines but Not with the determination of urinary catecholamines. **Clinical Chemistry**, Washington, v. 11, n. 52, p. 1829-1831, 2006.

NEWKOME, G. R.; MOOREFIELD, C. N.; VOGTLE. Dendritic molecules: concepts, syntheses, perspectives. **VCH**, Weinheim, v. 26, n. 2, p. 26–170, 1996.

NEWKOME, G. R.; SHREINER, C. Dendrimers derived from 1 → 3 branching motifs. **Chemical Review**, Washington, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr900341m>>. Acesso em: 16 ago. 2010.

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

PATRI, A. K.; MAJOROS, I. J.; BAKER J. R. Dendritic polimer macromolecular carriers for drug delivery. **Current Opinion in Chemical Biology**, Londres, v. 6, n. 4, p. 466-471, 2002.

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.

PEREZ-RUIZ, T.; TOMAS, V.; MARTINEZ-LOZANO, C. Flow-injection determination of Novalgin using amperometric detection at a glassy carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 12, n. 9, p. 1109-1113, 1994.

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**, Lausanne, v. 583, n. 2, p.307–317, 2005.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo>>. Acesso em: 13 ago. 2009.

PROVATAS, A.; MATISONS, J. G. Silsesquioxanes: synthesis and applications Trends. **Trends in Polymers Science**, Cambridge, v. 5, n. 10, p. 327-332, 1997.

QUA, R. et al. Adsorption and desorption behaviors of Pd(II) on silica-gel functionalized with ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers. **Reactive & Functional Polymers**, Amsterdam, v. 68, n. 4, p.1272-1280, 2008.

RANG, H. P. et al. **Farmacologia**. 5. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2004. p. 1487.

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

SCHNEEMEYER, L. F.; SPENGLER, S. E.; MURPHY, D. W. Ion selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrode surfaces. **Inorganic Chemistry**, Easton, v. 24, n. 19, p. 3044-3046, 1985.

SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. New York: John Wiley, 2000. p. 136.

SOH, M. S.; YAP, A. U. J.; SELLINGER, A. Methacrylate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 2 p. 315–327, 2007.

SURYANI, E. et al. Preparation and properties of POSS/epoxy composites for electronic packaging applications. **Materials and Design**, Surrey, v. 3, n. 4, p. 1-8, 2009.

SVENSON, S. Dendrimers as versatile platform in drug delivery applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 71, n. 3, p. 445–462, 2009.

SVENSON, S.; TOMALIA, D. A. Dendrimers in biomedical applications: reflections on the field. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Washington, v. 57, n. 15, p. 2106–2129, 2005.

TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Metal Hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemical Materials**, Washington, v. 15, n. 16, p. 3046-3062, 2003.

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

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

TEIXEIRA, M. F. S. et al. Voltammetric determination of dipyrone using a *N,N'*-ethylenebis(salicylideneaminato)oxovanadium(IV) modified carbon-paste electrode, Brasil. **Journal of Braziliam Chemistry Society**, São Paulo, v. 15, n. 6, p. 803-808, 2004.

TOMALIA, D. A.; NAYLOR, A. M.; GODDARD, W. A. Starbust dendrimers. **Chemie International**, Weinheim, v. 29, n. 2, p. 138-175, 1990.

VASSILEV, K.; FORD, W. T. Poly (propylene imine) dendrimer complexes of Cu(II), Zn(II), and Co(III) as catalysts of hydrolysis of p-nitrophenyl diphenyl phosphate. **Journal Polymer Science: Polymer Chemistry**, New York, v. 37, n. 15, p. 2727-2736, 1999.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos- LTC, 2005. p. 512

VÖGTLE, F.; GESTERMANN, S.; HESSE, R. Functional dendrimers. **Progress in Polymer Science**, Washington, v. 25, n. 7, p. 987–1041, 2000.

VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V. L. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. **Topic in Current Chemistry**, Berlin, v. 102, n. 1, p. 199-236, 1982.

WADA, K. et al. Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand; catalytic activity towards hydroformylation of 1-octene. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 356, n. 1, p. 72–79, 2009.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**, 3. ed. New Jersey: John Wiley, 2006. p. 250.

WANG, J. et al. Synthesis of dendritic polyether surfactants for demulsification. **Separation and Purification Technology**, New York, v. 73, n. 3, p. 349-354, 2010.

WANG, Z.; WU, G.; HE, C. Ion-imprinted thiol-functionalized silica gel sorbent for selective separation of mercury ions. **Microchimica Acta**, New York, v. 165, n. 1-2, p. 151–157, 2009.

WEIDNER, R. et al. **US Patent** 5 047 492, 1991.

YANG, J. J.; EL-NAHHAL, I. S.; MACIEL, G. E. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes. **Journal of Non Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 209, n. 1-2, p. 19-39, 1997.

YANG, Z. et al. Solution-processable and thermal-stable triphenylamine-based dendrimers with truxene cores as hole-transporting materials for organic light-emitting devices. **Organic Electronics**, Amsterdam, v. 10, n. 5, p. 954–959, 2009.

YEUNG, L. K.; CROOKS, R. M. Heterocoupling within a dendritic nanoreactor **Nano Letters**, Washington, v. 1, n. 1, p. 14-17, 2001.

YONETAKE, K. et al. Poly (propyleneimine) dendrimers peripherally modified with mesogens. **Macromolecules**, Washington, v. 20, n. 32, p. 6578-6586, 1999.

ZAMPONI, S. et al. Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate film. **Electrochimica Acta**, New York, v. 48, n. 28, p. 4261–4269, 2003.

ZENG, F.; ZIMMERMAN, S. C. Dendrimers in supramolecular chemistry: from molecular recognition to self-assembly. **Chemical Review**, Washington, v. 5, n. 97, p. 1681–1712, 1997.

ZHANG, Y. et al. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 127–135, 2009.

ZHOU, Z. et al. Synthesis and micellization of linear-dendritic copolymers and their solubilization ability for poorly water-soluble drugs. **Macromolecules**, Easton, v. 42, n. 20, p. 7936–7944, 2009.

ZHU, N. et al. Electrochemical determination of nitrite based on poly (amidoamine) dendrimer-modified carbon nanotubes for nitrite oxidation. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 12, n. 11, p. 2308–2311, 2009.