

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

ARIANE CAROLINE RIBICKI

**Síntese e caracterização de novos materiais híbridos orgânicos- inorgânicos visando
diferenciadas aplicações**

PONTA GROSSA – PR

2018

**Síntese e caracterização de novos materiais híbridos orgânicos- inorgânicos visando
diferenciadas aplicações**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

R485 Ribicki, Ariane Caroline
Síntese e caracterização de novos materiais
hídricos orgânicos-inorgânicos visando
diferenciadas aplicações/ Ariane Caroline Ribicki.
Ponta Grossa, 2018.

156f.

Tese (Doutorado em Química- Área de Concen-
tração Química Inorgânica), Universidade Estadual
de Londrina - Universidade Estadual de Ponta
Grossa - Universidade do Centro Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara

1. Método sol-gel. 2. Silsesquioxano. 3.
Filmes LbL. 4. Nitrito. 5. Nanopartículas de
prata. 6. Isotermas de adsorção. I. Fujiwara,
Sérgio Toshio. II. Universidade Estadual de
Londrina. II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa.III. Universidade do Centro Oeste. IV. T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

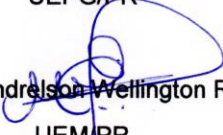
ARIANE CAROLINE RIBICKI

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-
INORGÂNICOS VISANDO DIFERENCIADAS APLICAÇÕES”**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador)

UEPG/PR


Prof. Dr. Andreilson Wellington Rinaldi

UEM/PR


Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro

UEPG/PR


Prof.^a Dr.^a Eryza Guimarães de Castro

UNICENTRO/PR


Prof.^a Dr.^a Karen Wöhrath

UEPG/PR

Ponta Grossa, 06 de dezembro de 2018.

**Dedico este trabalho ao meu filho Kauan e
minha mãe Luci (*in memoriam*)**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado essa oportunidade, por tudo que tenho e tudo que sou.

À minha família, meu pai Irineu, minha mãe Luci (*in memoriam*), meu irmão Vini e minha nona (*in memoriam*), principalmente aos meus pais por terem me proporcionado a oportunidade de estudar, pela boa educação que me ensinaram e pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu filho Kauan, pois sua vinda deu um novo sentido a minha vida e ao meu esposo Adevan, pela paciência, carinho e encorajamento nas horas difíceis.

Ao Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, que foi de fundamental importância para realização deste trabalho, pela amizade, incentivo, oportunidade de orientação e contribuição nesses quatro anos. Obrigada Toshio!!!

Aos meus queridos amigos e parceiros dos laboratórios GDMIT, GDEM e L-27, pelas conversas, ideias, momentos de descontração e muitas risadas, principalmente às queridas que organizaram e estiveram presente no meu chá de bebê surpresa. Obrigada por tudo, vocês são demais!!!

Às alunas de IC pela colaboração e amizade, pois sem a ajuda delas a realização desse trabalho ficaria mais difícil.

À Ju e a Vivi, grandes amigas que o doutorado me trouxe, pela sincera amizade, companheirismo, apoio e contribuições no desenvolvimento do trabalho.

Ao complexo de laboratórios multiusuários (C- LABMU) pelas análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi pelas análises de BET.

À Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro e Profa. Dra. Bárbara Celânia Fiorin por terem participado da minha banca de qualificação, pela grande ajuda e contribuições para melhorar o trabalho.

Ao Prof. Dr. Ruben Auccaise Estrada e ao Thiago pelas análises de RMN.

Ao João Paulo por ter me auxiliado no início do meu doutorado com as sínteses e pela sua amizade.

Ao Programa de Doutorado em Química, aos professores de pós-graduação e a CAPES, pela concessão da bolsa.

Aos colegas e amigos da Universidade e aos amigos fora da UEPG, que sempre me deram apoio mesmo sem entender e perguntar várias vezes sobre meu trabalho.

A todos que de alguma forma, direta ou indireta, fizeram parte desse trabalho.

“O momento em que se depara com a adversidade é a oportunidade da transformação do destino. *O inverno nunca falha em se tornar primavera* - Aquele que mantém a fé até o fim sem falta conquista uma grandiosa condição de felicidade”.

“Se pretende conquistar o mundo inteiro, primeiro conquiste a si próprio. Tudo se define na batalha consigo próprio. A vitória sobre si mesmo é que abre o caminho para todas as outras vitórias”.

DAISAKU IKEDA

RESUMO

Este trabalho reporta a preparação, caracterização e aplicação de novos materiais híbridos silsesquioxanos, obtidos a partir do método sol-gel de síntese, que consistiu em reações de hidrólise e policondensação dos precursores a base de sílica e por meio da reação S_N2 dos precursores com os ligantes orgânicos 4-(aminometil)piridina e imidazol, obtendo assim o $Si4ampy^+Cl^-$ e o $SiImi^+Cl^-$, respectivamente. Os silsesquioxanos nitrogenados foram submetidos a técnicas de caracterização como RMN, DRX, MEV, UV-VIS, FTIR e BET para confirmação das estruturas apresentadas nesta tese, bem como a organofuncionalização dos materiais. No caso do $Si4ampy^+Cl^-$, verificou-se dois sítios de reação com ligação do carbono α do grupo n-propil ao nitrogênio do grupamento amino e do nitrogênio do anel piridínio, com proposta de dois arranjos da cadeia carbônica. O $Si4ampy^+Cl^-$ foi aplicado na construção de eletrodos modificados com a NiTsPc, utilizando a técnica LbL para a fabricação de filmes finos. O eletrodo na configuração $(Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_{11}$ foi aplicado como sensor eletroquímico sensível ao nitrito, com $r = 0,999$ na faixa de $0,113 \text{ mmol L}^{-1}$ a $0,860 \text{ mmol L}^{-1}$, LD e LQ de $0,026 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,127 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente e os valores de desvio-padrão foram de aproximadamente 3%, estando de acordo com recomendações da ANVISA e Inmetro. Outro emprego do $Si4ampy^+Cl^-$ foi na estabilização de nanopartículas de prata para fabricação de filmes finos. A presença das Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-$ foi confirmada por UV-VIS, pela banda *plasmon* em 426 nm, as quais apresentaram distribuição com tamanho aproximado entre 12 e 131 nm, constatado por DLS e corroborado por MEV, apresentando boa estabilidade ($\zeta = +43,4 \text{ mV}$). As Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-$ mostraram-se promissoras na modificação do eletrodo ITO com a NiTsPc, apresentando um crescimento linear do filme LbL e processos redox referentes à oxirredução do centro metálico e à oxidação do anel da ftalocianina vistos por voltametria cíclica, exibindo a capacidade do eletrodo modificado (Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc$)₇ em eletrocatalisar espécies químicas. No geral, os eletrodos modificados $(Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_{11}$ e (Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc$)₇ proporcionaram aprimoramento na resposta de corrente anódica e redução do potencial de oxidação comparado com o eletrodo não-modificado (ITO) em presença de nitrito. O $SiImi^+Cl^-$ que foi destinado a adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , apresentou capacidade de troca iônica de $2,944 \text{ mmol g}^{-1}$, resultado considerado excelente de acordo com a literatura para a aplicação proposta. Os resultados de adsorção mostraram a viabilidade do uso do $SiImi^+Cl^-$ como eficiente material adsorvente, exibindo maior afinidade para os íons Cu^{2+} em pH 4. Ao aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas de adsorção, verificou-se que tanto o pH como a natureza do íon são fatores que influenciaram o ajuste das isotermas aos modelos propostos.

Palavras-chave: método sol-gel, silsesquioxano, filmes LbL, nitrito, nanopartículas de prata, isotermas de adsorção.

ABSTRACT

This work reports the preparation, characterization and application of new silsesquioxanes hybrid materials obtained from the sol-gel synthesis method, which consisted of hydrolysis and polycondensation reactions of the silica-based precursors and S_N2 reaction of the precursors with 4-(aminomethyl)pyridine and imidazole groups, obtaining $Si4ampy^+Cl^-$ and $SiImi^+Cl^-$, respectively. Silsesquioxanes with nitrogen groups were characterized by techniques such as NMR, XRD, MEV, UV-VIS, FTIR and BET to confirm the structures presented in this thesis, as well as the materials functionalization. In the case of $Si4ampy^+Cl^-$ two reaction sites were observed with carbon- α of the n-propyl group bonding with the amino group and the pyridinium ring, having as proposal two arrangements of the carbonic chain. The $Si4ampy^+Cl^-$ was applied in the construction of electrodes modified with NiTsPc using the LbL technique for the thin films manufacture. The electrode in the configuration $(Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_{11}$ was applied for nitrite electrochemical sensor, with $r = 0.999$ in the range of $0.113 \text{ mmol L}^{-1}$ to $0.860 \text{ mmol L}^{-1}$, LD and LQ of $0.026 \text{ mmol L}^{-1}$ and $0.127 \text{ mmol L}^{-1}$, respectively and standard deviation values of approximately 3%, according to recommendations of ANVISA and Inmetro. Another use of $Si4ampy^+Cl^-$ was the stabilization of silver nanoparticles for the thin films production. The presence of Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-$ was confirmed by UV-VIS technique by the *plasmon* band at 426 nm which presented a distribution with approximate size between 12 and 131 nm, verified by DLS and MEV, presenting good stability ($\zeta = +43.4 \text{ mV}$). The Ag-NPs/ $Si4ampy^+Cl^-$ showed promising in the modification of the ITO electrode with NiTsPc, showing linear growth of the LbL film and redox processes related to the oxidation of the metal center and to the oxidation of the phthalocyanine ring observed by cyclic voltammetry, exhibiting the performance of the modified electrode $(Ag-NPs/Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_7$ to electrocatalyse chemical species. In general, the modified electrodes $(Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_{11}$ and $(Ag-NPs/Si4ampy^+Cl^-/NiTsPc)_7$ obtained an improvement in the anodic current response and reduction of the oxidation potential compared to the unmodified electrode (ITO) in the presence of nitrite. The $SiImi^+Cl^-$ was used to adsorb Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions and presented ion exchange capacity of $2.944 \text{ mmol g}^{-1}$, which was considered excellent according to the literature for the proposed application. The adsorption results showed the viability of using $SiImi^+Cl^-$ as an efficient adsorbent material, exhibiting a higher affinity for the Cu^{2+} ions at pH 4. Applying the Langmuir and Freundlich models to the adsorption isotherms, it was verified that both the pH as the nature of the ion are factors that influenced the adjustment of the isotherms to the proposed models.

Keywords: sol-gel method, silsesquioxane, LbL films, nitrite, silver nanoparticles, adsorption isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (a) classe I (b) classe II (c) classe III.....	25
Figura 2: Reações de hidrólise e policondensação que ocorrem no processo sol-gel.....	26
Figura 3: Esquema de transição do método sol- gel.....	26
Figura 4: Hidrólise catalisada por ácidos.....	27
Figura 5: Condensação catalisada por ácidos.....	27
Figura 6: Hidrólise catalisada por base.....	28
Figura 7: Condensação catalisada por base.....	28
Figura 8: Hidrólise catalisada pelo íon fluoreto.....	28
Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) à base de sílica com 60.000 vezes de ampliação (a) catálise ácida (b) catálise básica.....	29
Figura 10: Unidades estruturais das unidades de repetição encontradas em siloxano.....	30
Figura 11: Estrutura ao nível molecular típico de silsesquioxanos (a) estrutura de rede aleatória (b) estruturas bidimensionais (c) estrutura de gaiola.....	31
Figura 12: Estrutura do polieletrólito SiPy^+Cl^-	31
Figura 13: Esquema de fabricação de filmes LbL utilizando policátions e poliânions para obtenção das bicamadas.....	36
Figura 14: Esquema ilustrando a formação de uma bicamada de filme LbL.....	37
Figura 15: Espectro eletrônico de UV-VIS de filmes de PAH- AuNP/NiTsPc contendo diferentes números de bicamadas.....	39
Figura 16: Voltamogramas cíclicos de 5 a 20 bicamadas do filme ITO/quitosana/FeTsPc.....	40
Figura 17: Esquema de reação para obtenção do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$, considerando uma estrutura idealizada.....	43
Figura 18: Propostas de estruturação da cadeia carbônica para o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$	46
Figura 19: Mecanismos de reação proposto para obtenção do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$	47
Figura 20: Espectro de RMN (a) DEPT- 135 do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ em solução de D_2O (b) Carbono Total do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ em solução de D_2O	47
Figura 21: Espectros RMN de ^1H (a) TEOS em CDCl_3 (b) CPTMS em CDCl_3 (c) 4 ampy em D_2O (d) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ em D_2O	49
Figura 22: Espectro de HSQC (correlação entre ^1H - ^{13}C) para o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$	51
Figura 23: Espectro de RMN VACP-MAS ^{29}Si (a) TEOS/CPTMS (b) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$	52
Figura 24: Difratoogramas dos materiais (a) TEOS/CPTMS (b) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$	53

Figura 25: Micrografias dos materiais (A) TEOS/CPTMS (B) Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 20µm (C) TEOS/CPTMS (D) Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 2µm.....	54
Figura 26: Espectro de UV-VIS de 0,05 mg L ⁻¹ do Si4ampy ⁺ Cl ⁻	56
Figura 27: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) Si4ampy ⁺ Cl ⁻ , obtidos em pastilhas de KBr.....	57
Figura 28: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) Si4ampy ⁺ Cl ⁻ na faixa de 2000 a 500 cm ⁻¹	58
Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-VIS da solução de NiTsPc a 0,05 mg mL ⁻¹	59
Figura 30: Espectro UV-VIS das soluções de NiTsPc e Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 0,05 mg mL ⁻¹	60
Figura 31: Diagramas de Pareto para as absorbâncias em 625 nm (A) e 673 nm (B) obtidos pelo software Statistica.....	61
Figura 32: Espectros UV-VIS dos filmes LbL (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n depositado sobre quartzo, com n variando de 1 a 11, durante 5 minutos de imersão nas soluções de Si4ampy ⁺ Cl ⁻ e NiTsPc 2,0 mg mL ⁻¹	62
Figura 33: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (625 nm) do filme (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n sobre o substrato quartzo, com n de 1 a 11.....	63
Figura 34: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies monoméricas (673 nm) do filme (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n sobre o substrato quartzo, com n de 1 a 11.....	63
Figura 35: Espectro UV-VIS da solução de NiTsPc 0,05 mg mL ⁻¹ e do filme (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁	64
Figura 36: Voltamogramas cíclicos obtidos após 30 ciclos dos eletrodos de (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n de 1 a 11 bicamadas e substrato ITO. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L ⁻¹ pH 3,0; v = 30mV s ⁻¹	66
Figura 37: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁ em KCl 0,5 mol L ⁻¹ a diferentes pHs; v = 30mV s ⁻¹	67
Figura 38: Voltamogramas cíclicos do ITO e (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁ em presença de 2 mmol L ⁻¹ de nitrito. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L ⁻¹ pH 3,0; v = 20 mV s ⁻¹	68
Figura 39: Voltamogramas cíclicos do (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁ em diferentes pH em presença 5 mmol L ⁻¹ de nitrito. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹	69
Figura 40: Voltamogramas cíclicos do eletrodo (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁ em diferentes velocidades de varredura, 20 – 100 mV s ⁻¹ , em KCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 3,0, na presença de 5 mmol L ⁻¹ de nitrito.....	70

Figura 41: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com velocidade de varredura.....	71
Figura 42: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com raiz quadrada da velocidade de varredura.....	71
Figura 43: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₁₁ em KCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 3,0. E _{cond} = 0,005 V; E _{pulse} = 0,010 V; scan= 20 mV s ⁻¹ ; t _{pulse} = 0,05 s em diferentes concentrações de nitrito: 0; 0,113; 0,225; 0,335; 0,444; 0,555; 0,657; 0,761 e 0,860 mmol L ⁻¹	73
Figura 44: Curva de calibração para o nitrito de 0,113 mmol L ⁻¹ a 0,860 mmol L ⁻¹ <i>versus</i> a corrente de pico anódica.....	74
Figura 45: Representação esquemática do fenômeno de SPR em nanopartícula metálica esférica.....	84
Figura 46: Tipos de estabilização de nanopartículas metálicas em suspensão (a) estérica (b) eletrostática.....	85
Figura 47: POSS utilizado como estabilizante de Au-NPs.....	86
Figura 48: Esquema do preparo das Ag-NPs utilizando o Si4ampy ⁺ Cl ⁻ como agente estabilizante e NaBH ₄ como agente redutor.....	88
Figura 49: Representação esquemática da troca dos contra-íons cloreto pelo nitrato no Si4ampy ⁺ Cl ⁻	90
Figura 50: Micrografias (A) Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 5µm (B) Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 2µm (C) (D) Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ a 1µm.....	91
Figura 51: Distribuição de tamanho da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻	92
Figura 52: Espectros eletrônicos de UV-VIS da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ e da solução de Si4ampy ⁺ Cl ⁻	93
Figura 53: Desenho representativo da forma de estabilização das Ag-NPs utilizando o Si4ampy ⁺ Cl ⁻ como agente estabilizante.....	94
Figura 54: Espectros de absorção na região do UV-VIS da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ obtidos em diferentes dias.....	95
Figura 55: Espectros UV-VIS dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n depositados sobre quartzo, com n variando de 2 a 7, durante 5 minutos de imersão na dispersão de Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ e solução NiTsPc 2,0 mg mL ⁻¹	96
Figura 56: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (625 nm) do filme (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n sobre o substrato quartzo, com n de 2 a 7.....	97

Figura 57: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (673 nm) do filme (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n sobre o substrato quartzo, com n de 2 a 7.....	97
Figura 58: Voltamogramas cíclicos obtidos após 10 ciclos dos eletrodos de (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n de 1 a 7 bicamadas. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L ⁻¹ pH 3,0; v = 30mV s ⁻¹	98
Figura 59: Voltamogramas cíclicos do (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₇ e ITO sem modificação em diferentes pH em presença de nitrito. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹	99
Figura 60: Gráfico da razão de I _{pa} /v ^{1/2} em função de v do eletrodo (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₇ em diferentes velocidades de varredura, 20 – 100 mV s ⁻¹	100
Figura 61: Voltamogramas cíclicos do eletrodo (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) ₇ em diferentes velocidades de varredura, 20 – 100 mV s ⁻¹ , em KCl 0,5 mol L ⁻¹ , pH 3,0.....	101
Figura 62: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com velocidade de varredura.....	102
Figura 63: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com raiz quadrada da velocidade de varredura.....	102
Figura 64: Dependência entre o duplo logarítmo da corrente de pico anódica e a velocidade de varredura.....	103
Figura 65: Classificação da IUPAC das isotermas de fisissorção.....	110
Figura 66: Classificação da IUPAC dos loops de histerese.....	112
Figura 67: Formas comuns das isotermas de adsorção de íons metálicos.....	113
Figura 68: Esquema de reação para obtenção do SiImi ⁺ Cl ⁻	117
Figura 69: Esquema de reação para obtenção do TEOS/CPTMS.....	117
Figura 70: Fotografia do material SiImi ⁺ Cl ⁻ depois da adsorção dos íons Cu ²⁺	119
Figura 71: Mecanismo de reação proposto para obtenção do SiImi ⁺ Cl ⁻	120
Figura 72: Espectros de RMN VACP/MAS ¹³ C do TEOS/CPTMS e SiImi ⁺ Cl ⁻	121
Figura 73: Espectros de RMN VACP/MAS ²⁹ Si (a) TEOS/CPTMS (b) SiImi ⁺ Cl ⁻	122
Figura 74: Difratoogramas dos materiais (a) TEOS/CPTMS (b) SiImi ⁺ Cl ⁻	123
Figura 75: Micrografias (A) TEOS/CPTMS (B) SiImi ⁺ Cl ⁻ a 50µm (C) TEOS/CPTMS (D) SiImi ⁺ Cl ⁻ a 10µm.....	124
Figura 76: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) SiImi ⁺ Cl ⁻	125
Figura 77: Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o SiImi ⁺ Cl ⁻	126
Figura 78: Relação entre a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e o formato de poros do SiImi ⁺ Cl ⁻	127
Figura 79: Isotermas de adsorção para o Cu ²⁺ em diferentes tempos de contato.....	128

Figura 80: Isotermas de adsorção para o Cu^{2+} em diferentes pH.....	129
Figura 81: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Cu^{2+}	130
Figura 82: Isotermas de adsorção para o Cd^{2+} em diferentes pH.....	131
Figura 83: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Cd^{2+}	132
Figura 84: Isotermas de adsorção para o Ni^{2+} em diferentes pH.....	132
Figura 85: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Ni^{2+}	133
Figura 86: Principais mecanismos de adsorção do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$	136
Figura 87: Relação entre o pH inicial e pH final para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}	137
Figura 88: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cu^{2+} em pH 2.....	140
Figura 89: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cu^{2+} em pH 4.....	140
Figura 90: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cu^{2+} em pH 6.....	141
Figura 91: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cd^{2+} em pH 2.....	141
Figura 92: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cd^{2+} em pH 4.....	142
Figura 93: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cd^{2+} em pH 6.....	142
Figura 94: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 2.....	143
Figura 95: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 4.....	143
Figura 96: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 6.....	144
Figura 97: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	152
Figura 98: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	152
Figura 99: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	152
Figura 100: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	153
Figura 101: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	153
Figura 102: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	153
Figura 103: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	154
Figura 104: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	154
Figura 105: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^3	45
Tabela 2: Valores atribuídos aos átomos de carbono e hidrogênio das estruturas propostas a partir do a partir do HSQC.....	50
Tabela 3: Planejamento Fatorial 2^3 com as absorbâncias em 625 nm e 673 nm como resposta.....	60
Tabela 4: Comparações dos eletrodos modificados desenvolvidos para a oxidação de nitrito.....	74
Tabela 5: Classificação da IUPAC dos poros de acordo com o tamanho.....	111
Tabela 6: Deslocamentos Químicos VACP/MAS ^{29}Si e ^{13}C RMN de TEOS/CPTMS e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$	121
Tabela 7: Parâmetros das isotermas linearizadas por Langmuir e Freundlich.....	134
Tabela 8: Capacidades de adsorção para diferentes adsorventes para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} reportados na literatura.....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2 ampy- 2-(aminometil)piridina

4 ampy- 4-(aminometil)piridina

Ag-NPs- Nanopartículas de prata

Au-NPs- Nanopartículas de ouro

Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻- Nanopartículas de prata estabilizadas no cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano

BET- Método Brunauer-Emmett-Teller de adsorção

CoTsPc- Ftalocianina tetrasulfonada de cobalto

CPTMS- 3-cloropropiltrimetoxissilano

CuTsPc- Ftalocianina tetrasulfonada de cobre

DLS- Espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering*)

DODAB- Brometo de dioctadecildimetilamônio

DRX- Difractometria de raios X

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (do inglês, *Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*)

EDTA- Ácido etilenodiaminotetracético

FeTsPc- Ftalocianina tetrasulfonada de ferro

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GCE- Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *Glassy Carbon Electrode*)

GOx- Enzima glicose oxidase (do inglês, *glucose oxidase*)

HSQC- Técnica 2D de RMN que correlaciona ¹H-¹³C (do inglês, *Heteronuclear Single Quantum Correlation*)

Ipa- Corrente de pico anódica

ITO- vidro dopado com óxido de índio e estanho

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LbL- Técnica de formação de filmes ‘camada por camada’ (do inglês, *Layer-by-Layer*)

MEV- Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

MWCNTs-Ti/Cit C/GC- Compósito de eletrodo de carbono vítreo funcionalizado com nanotubos de carbono com paredes múltiplas (do inglês, *Multiwalled Carbon Nanotubes*), nanopartículas de titânio e proteína citocromo C

NPs- Nanopartículas

NiTsPc- Ftalocianina tetrasulfonada de níquel

PAH- Hidrocloro de polialilamina

PAMAM- Poliamidoamina

PANI- Polianilina

PANI/GR-FCA- Ácido ferrocenocarboxílico e grafeno modificado com polianilina

PDMAC- Cloreto de polidialilmetilamônio

PEG- Polietilenoglicol

POSS- Poliedro oligomérico silsesquioxano (do inglês, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*)

PPV-SO₃- poli-2,5-metóxi-propiloxi-sulfonado-fenilenovinileno

Pt-NPs- Nanopartículas de platina

PVS- Ácido sulfônico polivinílico

RMN- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

SCE- Eletrodo de calomelano saturado (do inglês, *Saturated Calomel Electrode*)

Si4ampy⁺Cl⁻- Cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano

Si4Pic⁺Cl⁻- Cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

SiImi⁺Cl⁻- Cloreto de 3-n-propil-(imidazoil) silsesquioxano

SiPy⁺Cl⁻- Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

SRP- Ressonância dos *plasmons* de superfície (do inglês, *Surface Plasmon Resonance*)

TEM- Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)

TEOS- Tetraetilortosilicato

TEOS/CPTMS- Precursor obtido pela mesma síntese que os silsesquioxanos finais

TMS- Tetrametilsilano

UV-VIS- Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível

VACP/MAS- Técnica para experimentos de RMN do estado sólido (do inglês, *Variable Amplitude Cross-Polarization Magic Angle Spinning*)

SUMÁRIO

Apresentação	18
Referências	19
Capítulo 1. Objetivos.....	21
1.1 Objetivo geral.....	21
1.2 Objetivos específicos.....	21
Capítulo 2. Introdução	22
2.1 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	22
2.2 Método sol-gel para síntese dos híbridos orgânicos-inorgânicos.....	25
2.3 Silsesquioxanos e suas aplicações.....	30
2.4 Referências	32
Capítulo 3. Síntese, caracterização do $\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-$ e a obtenção de filmes LbL para detecção de nitrito por técnicas voltamétricas	36
3.1 Técnica LbL	36
3.2 Determinação de nitrito por sensores eletroquímicos	40
3.3 Metodologia	41
3.3.1 Síntese do cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-$) ...	41
3.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	42
3.3.3 Capacidade de troca de iônica	43
3.3.4 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)	44
3.3.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.3.6 Caracterização por Espectroscopia na Região do Ultravioleta (UV-VIS)	44
3.3.7 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR).....	44
3.3.8 Construção dos filmes $(\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ utilizando a técnica LbL.....	44
3.3.9 Caracterização dos filmes $(\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ por UV-VIS	45
3.3.10 Caracterização dos filmes $(\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ por técnicas voltamétricas	45
3.4 Resultados e Discussão	46
3.4.1 RMN ^{13}C e ^1H	46
3.4.2 RMN VACP-MAS ^{29}Si	51
3.4.3 DRX.....	52
3.4.4 MEV.....	54
3.4.5 UV-VIS	55
3.4.6 FTIR.....	56
3.4.7 Caracterização do filme $(\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ por UV-VIS.....	58

3.4.8 Caracterização do filme (Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n e determinação de nitrito por voltametria cíclica.....	65
3.4.9 Determinação de nitrito por voltametria de pulso diferencial	72
3.5 Conclusão Parcial	75
3.6 Referências	76
Capítulo 4. Síntese, caracterização de nanopartículas de Ag utilizando o Si4ampy ⁺ Cl ⁻ como agente estabilizante e sua potencialidade na construção de eletrodos modificados.....	83
4.1 Nanopartículas metálicas.....	83
4.2 Silsesquioxanos como estabilizantes de nanopartículas metálicas	85
4.3 Eletrodos modificados a base de silsesquioxanos e nanopartículas metálicas.....	87
4.4 Metodologia	87
4.4.1 Síntese das nanopartículas de prata estabilizadas no silsesquioxano (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻)	87
4.4.2 Caracterização por UV-VIS	88
4.4.3 Caracterização por Dynamic Light Scattering (DLS) e potencial ζ	88
4.4.4 Caracterização por MEV	88
4.4.5 Construção dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n utilizando a técnica LbL.....	89
4.4.6 Caracterização dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ / NiTsPc) _n por UV-VIS.....	89
4.4.7 Caracterização dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc) _n por técnicas voltamétricas	89
4.5 Resultados e Discussão	89
4.5.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de prata utilizando o Si4ampy ⁺ Cl ⁻ como estabilizante.....	89
4.5.2 Construção de eletrodos modificados com Ag-NPs/Si4ampy ⁺ Cl ⁻	95
4.6 Conclusão Parcial	104
4.7 Referências	104
Capítulo 5. Síntese, caracterização do SiImi ⁺ Cl ⁻ e a sua utilização em adsorção de íons Cu ²⁺ , Ni ²⁺ e Cd ²⁺	109
5.1 Adsorção.....	109
5.2 Adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos por silsesquioxanos nitrogenados.....	115
5.3 Metodologia	116
5.3.1 Síntese do cloreto de 3-n-propil-(imidazoil) silsesquioxano (SiImi ⁺ Cl ⁻).....	116
5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	118
5.3.3 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)	118
5.3.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	118
5.3.6 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR).....	118

5.3.7 Isoterma de fisissorção de N ₂	118
5.3.8 Capacidade de troca de iônica	119
5.3.9 Isotermas de adsorção	119
5.4 Resultados e Discussão	120
5.4.1 RMN VACP-MAS ¹³ C e ²⁹ Si	120
5.4.2 DRX.....	122
5.4.3 MEV.....	123
5.4.4 FTIR.....	125
5.4.5 Isoterma de Fisissorção de N ₂	126
5.4.6 Isotermas de adsorção	127
5.4.7 Caracterização por EDS do SiImi ⁺ Cl ⁻ após a adsorção	139
5.5 Conclusão Parcial.....	144
5.6 Referências	144
APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA OS ÍONS METÁLICOS Cu ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺	152
Capítulo 6. Conclusões Finais	155
Capítulo 7. Perspectivas Futuras	156

Apresentação

A sociedade contemporânea visa cada vez mais por materiais com propriedades superiores ou diferenciadas aos que são atualmente utilizados, devido a gama de novas aplicações tecnológicas que surgem. Os materiais habituais empregados tais como, cerâmica, metais, plásticos, madeira e vidro (materiais puramente orgânicos ou inorgânicos) possuem certas limitações. Por exemplo, os materiais cerâmicos são inertes, estáveis termicamente, porém são frágeis, já os metais são resistentes, bons condutores elétricos, porém propensos à corrosão. Com a finalidade de obtenção de propriedades novas ou superiores, pode-se fazer a fusão das melhores características encontradas nas substâncias inorgânicas e orgânicas das diferentes classes de materiais, gerando um material com características únicas de grande interesse comercial. Esses materiais são ditos materiais híbridos orgânicos- inorgânicos e são atraentes comercialmente devido ao seu alto desempenho ou sua alta funcionalidade (Chujo, 1996; José e Prado, 2005).

Dentre essa classe de novos materiais, há aqueles que apresentam um esqueleto inorgânico à base de sílica e incluso estão os silsesquioxanos, objeto de estudo de nosso trabalho. Os silsesquioxanos são amplamente encontrados na literatura, uma vez que exibem diversas aplicações tecnológicas, como catálise, dispositivos eletrônicos e ópticos, adsorção, eletroquímica e suporte para nanopartículas (Jesus *et al.*, 2013; Khatun *et al.*, 2017; Magosso *et al.*, 2006; Pereira *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2014; Winiarski *et al.*, 2017).

Polímeros silsesquioxanos semelhantes aos apresentados neste trabalho, já vêm sendo aplicados com êxito em diversos ramos, destacando-se o cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) pela sua estabilidade, alta capacidade de formação de filmes finos e solubilidade em água. Esse polímero é reportado na literatura, utilizado principalmente em sensores eletroquímicos e suporte para nanopartículas metálicas (Calaça *et al.*, 2017; Jesus *et al.*, 2011; Menezes, *et al.*, 2012; Oliveira, *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2014).

Com o intuito de obtenção de materiais híbridos semelhantes ao SiPy^+Cl^- , o presente trabalho visa o desenvolvimento de silsesquioxanos contendo os grupamentos 4-(aminometil)piridina e imidazol, ambos pelo método sol-gel, para a utilização em sensores eletroquímicos, suporte para nanopartículas e processos adsorptivos.

A escolha dos ligantes para ancoragem nas matrizes de sílica foi feita com base em conhecimento já existente. Ligantes contendo o íon piridínio foram reportados na literatura como excelentes materiais para formação de filmes finos devido ao grupamento nitrogenado presente (Jesus *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014). Pensando nesse fim, foi proposto o ligante 4-(aminometil)piridina por conter dois nitrogênios para coordenação e assim poder melhorar a

adsorção das moléculas de ftalocianina no eletrodo modificado apresentado. Já ligantes imidazólicos exibem uma alta capacidade de coordenação com uma série de metais de transição, por isso são muito utilizados em processos adsorptivos (Dias Filho *et al.*, 2007; Panteleimonov *et al.*, 2015).

Essa tese baseou-se nos objetivos descritos no capítulo 1. No capítulo 2 será abordada uma introdução sobre materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, processo sol-gel de obtenção e sobre silsesquioxanos e suas aplicações. O capítulo 3 descreverá a síntese e caracterização do cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$) e a sua utilização em sensor para nitrito pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL). No capítulo 4 serão desenvolvidas nanopartículas metálicas de Ag e como agente estabilizante será utilizado o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$. O capítulo 5 abordará a síntese e caracterização do cloreto de 3-n-propil-(imidazoil) silsesquioxano ($\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$) e a sua aplicação como adsorvente de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} . Por fim, as conclusões do trabalho e propostas para trabalhos futuros serão apresentadas nos capítulos 6 e 7, respectivamente.

Referências

- CALAÇA, G. N.; ERDMANN, C. A.; SOARES, A. L.; PESSÔA, C. A.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; VIDOTTI, M.; WOHNATH, K. Layer-by-Layer AuNPs⁻SiPy⁺/Prussian blue nanoparticles modified electrodes: characterization and electrocatalytic effects. **Electrochimica Acta**, v. 249, p. 104–112, 2017.
- CHUJO, Y. Organic inorganic hybrid materials. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 1, p. 806–811, 1996.
- DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F.; PEREIRA, D. S. Nanoparticles of octakis[3-(3-amino-1,2,4-triazole)propyl]octasilsesquioxane as ligands for Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 250–259, 2007.
- JESUS, C. G. DE; LIMA, D.; SANTOS, V. DOS; WOHNATH, K.; PESSÔA, C. A. Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 44–51, 2013.
- JESUS, C. G. DE; SAMPAIO FORTE, C. M.; WOHNATH, K.; ANDRADE PESSÔA, C.; SÁ SOARES, J. E. DE; FUJIWARA, S. T.; LIMA-NETO, P. DE; NUNES CORREIA, A. Electroanalytical Performance of $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc})_5$ LbL Film for Detecting Promethazine Hydrochloride. **Electroanalysis**, v. 23, n. 8, p. 1814–1820, 2011.
- JOSÉ, N. N.; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- KHATUN, R.; BHANJA, P.; MOLLA, R. A.; GHOSH, S.; BHAUMIK, A.; ISLAM, S. M. Functionalized SBA-15 material with grafted CO_2H group as an efficient heterogeneous acid catalyst for the fixation of CO_2 on epoxides under atmospheric pressure. **Molecular Catalysis**, v. 434, p. 25–31, 2017.

MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 18–24, 2006.

MENEZES, E. W. DE; NUNES, M. R.; ARENAS, L. T.; DIAS, S. L. P.; GARCIA, I. T. S.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 3703–3713, 2012.

OLIVEIRA, R. D. DE; CALAÇA, G. N.; SANTOS, C. S.; FUJIWARA, S. T.; PESSÔA, C. A. Preparation, characterization and electrochemistry of Layer-by-Layer films of silver nanoparticles and silsesquioxane polymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 638–647, 2016.

PANTELEIMONOV, A. V.; ONIZHUK, M. O.; KHRISTENKO, I. V.; CHUIKO, I. I.; TKACHENKO, O. S.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Adsorption of transition metal chlorides by silica with grafted 1-n-Propyl-3-Methylimidazolium Chloride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1160–1170, 2015.

PEREIRA, M. B.; MICHELS, A. F.; GAY, D. S. F.; BENVENUTTI, E. V.; COSTA, T. M. H.; HOROWITZ, F. Silica-based hybrid films with double-charged diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group: Preparation and optical properties related to transition layer structure. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 1170–1176, 2010.

SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; CALIXTO, C. M. F.; RUFINO, J. L.; GARCIA, J. R.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 9, p. 1047–1058, 2014.

WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R. DE; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 522–531, 2017.

Capítulo 1. Objetivos

1.1 Objetivo geral

Tendo conhecimento sobre a potencialidade do material híbrido orgânico- inorgânico cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) reportado na literatura em diversas aplicações tecnológicas, o principal objetivo desse trabalho foi expandir a classe desse materiais silsesquioxanos baseados em compostos heterocíclicos nitrogenados, com o intuito de se obter materiais semelhantes ao SiPy^+Cl^- para utilização em sensores eletroquímicos, nanopartículas metálicas e processos adsortivos.

1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$) e o cloreto de 3-n-propil-imidazoil silsesquioxano ($\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$) tendo como grupos funcionais o 4-(aminometil)piridina e imidazol, respectivamente por meio do método sol-gel;
- Caracterizar os materiais por técnicas espectroscópicas e morfológicas;
- Preparar filmes automontados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL) do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc);
- Aplicar o filme fabricado $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ como sensor eletroquímico para nitrito;
- Preparar nanopartículas metálicas de prata (Ag-NPs) utilizando o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante;
- Aplicar o filme fabricado $(\text{Ag-NPs}/\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_7$ para detecção de nitrito a fim de verificar a potencialidade do eletrodo modificado;
- Avaliar a capacidade adsortiva do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ por meio da construção de isotermas de adsorção para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução aquosa;
- Aplicar os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich nas isotermas construídas e verificar o ajuste dos mesmos na discussão dos dados.

Capítulo 2. Introdução

2.1 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, como o próprio nome sugere, são materiais constituídos de uma matriz inorgânica contendo grupos orgânicos em sua estrutura. Desde a antiguidade que a mistura de compostos orgânicos e inorgânicos têm sido realizadas, principalmente na aquisição de tintas com cores diferentes. Contudo, apenas no final do século XX e início do século XXI que a fabricação dessa nova classe de material foi efetivamente estudada por cientistas e encarada como ciência, devido aos avanços das técnicas de caracterização (Kickelbick, 2007).

Dentre essa classe de materiais, os híbridos contendo silício são os mais estudados e aplicados tecnologicamente, devido à boa processabilidade e a estabilidade da ligação Si-C durante a formação da rede de sílica (Benvenuti *et al.*, 2009; Croissant *et al.*, 2015; Magosso *et al.*, 2006; Ravaine *et al.*, 1986). De acordo com José e Prado (2005), desde a década de 80 o desenvolvimento destes materiais acelerou, destacando-se a preparação de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos, como mostrado por Wei, Bakthavatchalam e Whitecar (1990), que sintetizaram materiais híbridos com polímeros de acrilato incorporados covalentemente em uma rede inorgânica de SiO₂. Kohjiya, Ochiai e Yamashita (1990) prepararam géis híbridos flexíveis e opticamente transparentes, que consistiam de redes de tetraortossilicato e polímeros, como o poli(oxipropileno) e poli(oximetileno) com grupos terminais alcóxissilil.

Devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, esses materiais são de grande interesse em aplicações tecnológicas, pois combinam as propriedades físicas de um vidro, tal como a estabilidade térmica e rigidez, com propriedades de troca dos grupos organofuncionais. Com isso, esses materiais têm sido usados em cromatografia líquida de alta eficiência, processos de adsorção, catálise, biomateriais e dispositivos eletroquímicos (Auler *et al.*, 2005; Benvenuti *et al.*, 2009; Da'na, 2017; Jesus *et al.*, 2013; Panteleimonov *et al.*, 2015; Wahab e Beltramini, 2015).

Salientando as propriedades ópticas desses materiais, filmes contendo o material híbrido baseado em matriz de sílica e o grupo diazoniabíciclo[2.2.2]octano foram fabricados por Pereira *et al.* (2010). Devido à uniformidade dos filmes formados na superfície de uma lâmina de vidro, baixa absorção na região do visível e espessura óptica em torno de 1 µm, os filmes desse material mostraram ser aplicáveis como antirreflexos com alto índice de refração. Já Tokunaga *et al.* (2015) além de produzirem filmes opticamente transparentes com o híbrido de sílica e grupo

aminado, verificaram que a estabilidade térmica dos mesmos foi relativamente alta, na faixa de 300 °C.

A fim de investigar as propriedades adsorptivas dos materiais com sílica modificada, diversos estudos têm sido realizados. De acordo com Jal, Patel e Mishra (2004), há a ocorrência de uma série de híbridos de sílica funcionalizados com vários grupos orgânicos como corantes, aminas, amidas e derivados ácidos. Esses grupos orgânicos funcionam como quelantes, os quais tendem a complexar metais, por isso o uso desses materiais é amplamente empregado em processos de adsorção. Em estudo realizado por Tkachenko *et al.* (2014), os autores verificaram que o material com a superfície de sílica modificada com metilimidazol conseguiu imobilizar eficientemente os corantes Eosin Yellow e Reactive Blue 4. Essa afinidade entre o material e os corantes foi acarretada devido à troca iônica e dependência do pH.

No que diz respeito à cromatografia, Silva *et al.* (2004) retratam as várias fases reversas estacionárias em cromatografia líquida de alta eficiência em que se utilizou sílica híbrida. Um exemplo é a família de colunas cromatográficas XTerra®, as quais foram lançadas no mercado pela Waters Corporation. Auler *et al.* (2005) construíram uma nova fase estacionária de matriz de sílica modificada com piridina e observaram por cálculos de eficiência e resolução, promissores resultados na separação de íons inorgânicos como cloreto, nitrito, nitrato e brometo de amostras ambientais.

No uso em catálise, recentemente Huybrechts *et al.* (2017) sintetizaram um híbrido contendo silício e benzeno modificado com o aminoácido L-serina para catálise da reação aldólica entre acetona e 4-nitrobenzaldeído. Os autores verificaram uma alta seletividade entre o material sintetizado e o aldol final produzido em meio aquoso, 4-hidroxi-4- (4nitrofenil) butan-2-ona (>96%). Em catálise heterogênea, Khatun *et al.* (2017) sintetizaram um material híbrido funcionalizado com ácido carboxílico e o mesmo mostrou-se com excelente atividade catalítica na síntese de carbonatos cíclicos provenientes do CO₂ e epóxidos. Já Sun *et al.* (2017) fabricaram nanotubos híbridos com nanopartículas de paládio para oxidação aeróbia de álcool benzílico e hidrogenação enantioseletiva de um ácido carboxílico α - β insaturado.

Materiais híbridos de silício também vêm ganhando destaque como biomateriais, os quais são capazes de substituir tecidos vivos. Por exemplo, Zhu *et al.* (2016) sintetizaram nanopartículas híbridas de SiO₂ e polietilenimina ramificada para reparação de tecido cardíaco. Os autores verificaram bons resultados terapêuticos *in vivo*, como redução da morte das células cardíacas, diminuição de cicatriz e aumento de vasos sanguíneos após simulação de infarto do miocárdio. Em contrapartida, Toskas *et al.* (2013) prepararam nanofibras de sílica modificada com quitosana e observaram que o material promoveu ao longo de alguns dias a ligação e

proliferação celular do tecido ósseo, sendo este um potencial biomaterial na reparação e regeneração óssea.

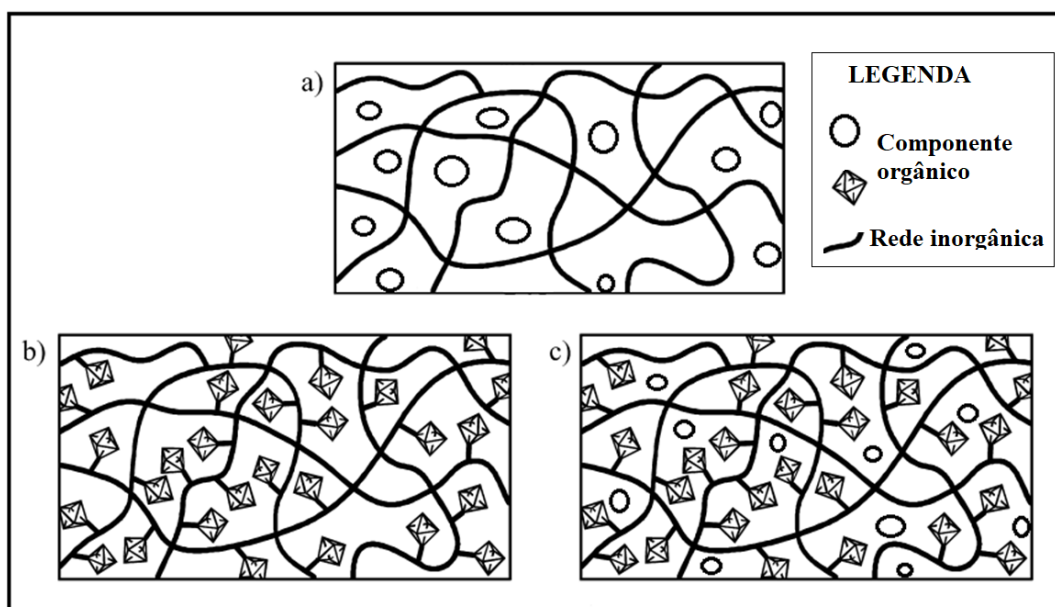
O emprego desses materiais também ocorre na área eletroquímica, com a construção de inúmeros sensores para detecção de diversos analitos. Jesus *et al.* (2013), por exemplo, fabricaram um sensor para detecção de glicose utilizando o material híbrido SiPy^+Cl^- . Como um excelente formador de filmes, devido sua alta solubilidade em água, o polímero foi usado na construção de eletrodos juntamente com a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (II). O eletrodo apresentou grande afinidade à enzima glucose oxidase (GOx) em sua superfície, mostrando-se eficiente na imobilização da enzima e seletivo na detecção de H_2O_2 a partir do analito glucose.

A incorporação de grupos funcionais orgânicos em estruturas de sílica pode ser alcançada por meio de duas metodologias: pelo método sol-gel e o método de enxerto, as quais serão vistas adiante. No primeiro ocorrem reações de hidrólise e policondensação de um precursor de silício com um grupo funcional organosilano. Em comparação, o método de enxerto refere-se à modificação da superfície da sílica que já está funcionalizada com moléculas precursoras (Gadenne *et al.*, 2006; Hofacker *et al.*, 2002; Hoffmann *et al.*, 2006).

As características morfológicas dos materiais são extremamente dependentes das condições de síntese. Os materiais obtidos pelas reações de enxerto são mais bem definidos estruturalmente e termicamente mais estáveis que os materiais obtidos apenas pelo método sol-gel. Porém, a etapa de condensação do processo sol-gel oferece materiais com distribuição homogênea dos grupos orgânicos funcionais por toda a estrutura. Dependendo das características desejadas e da aplicação do material de interesse, pode-se utilizar desses dois métodos de síntese ou apenas o método sol-gel (Gadenne *et al.*, 2006).

A classificação dos materiais híbridos é feita de acordo com o tipo de interação/ligação que os componentes orgânicos e inorgânicos estabelecem entre si. Os híbridos da classe I interagem através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas, como por exemplo, corantes podem ser imobilizados em uma rede inorgânica pela mistura homogênea dessas moléculas. Na classe II, os materiais são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente. Um exemplo de materiais híbridos classe II, são misturas de óxidos de titânio e zircônio colocados em fase orgânica. A classe III baseia-se na combinação de ligações covalentes e interações mais fracas na mesma estrutura (José e Prado, 2005; Kickelbick, 2003, 2007). A Figura 1 ilustra a classificação dos materiais híbridos conforme o tipo de ligação/interação estabelecidas pelos constituintes.

Figura 1: Diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (a) classe I (b) classe II (c) classe III.



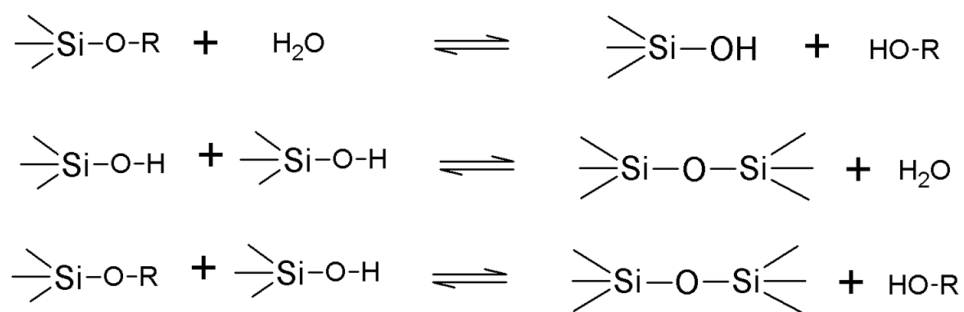
Fonte: adaptado de Kickelbick, 2003.

2.2 Método sol-gel para síntese dos híbridos orgânicos-inorgânicos

O método sol-gel é o método mais comumente utilizado para a fabricação dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Inicialmente, este método foi utilizado na síntese de precursores cerâmicos e vidros inorgânicos sob condições brandas. Após o método sol-gel, pode ser realizado o método do enxerto, que nada mais é do que a modificação de uma rede de sílica pré-fabricada por ligação de moléculas funcionais na sua superfície. Os materiais híbridos a base de sílica possuem grupos silanóis de superfície (Si-OH) que podem estar presentes em alta concentração e podem atuar como pontos de ancoragem convenientes para a funcionalização orgânica ou quando há a ocorrência de outros grupos funcionais presentes na estrutura que são capazes de reagir com grupamentos orgânicos (Stein, Melde e Schroden, 2000).

O método sol-gel consiste da policondensação hidrolítica de líquidos precursores como alcóxidos de silício, sob condições controladas. A síntese é geralmente feita em solventes orgânicos, como tolueno e álcool etílico, devido à solubilidade dos alcoxissilanos. A obtenção do material acontece por meio de reações simultâneas ou sequenciais de hidrólise e policondensação, liberando água e/ou álcool (Fig. 2). Uma das vantagens de se utilizar o processo sol-gel é que a síntese ocorre a temperaturas brandas ou ambiente e o produto apresenta elevada pureza e homogeneidade. Os pontos negativos são o elevado custo de alguns precursores utilizados, bem como o tempo de processamento e a reprodutibilidade, devido à existência de muitas variáveis (Benvenuti *et al.*, 2009; Brinker e Scherer, 1990; Ciriminna *et al.*, 2013).

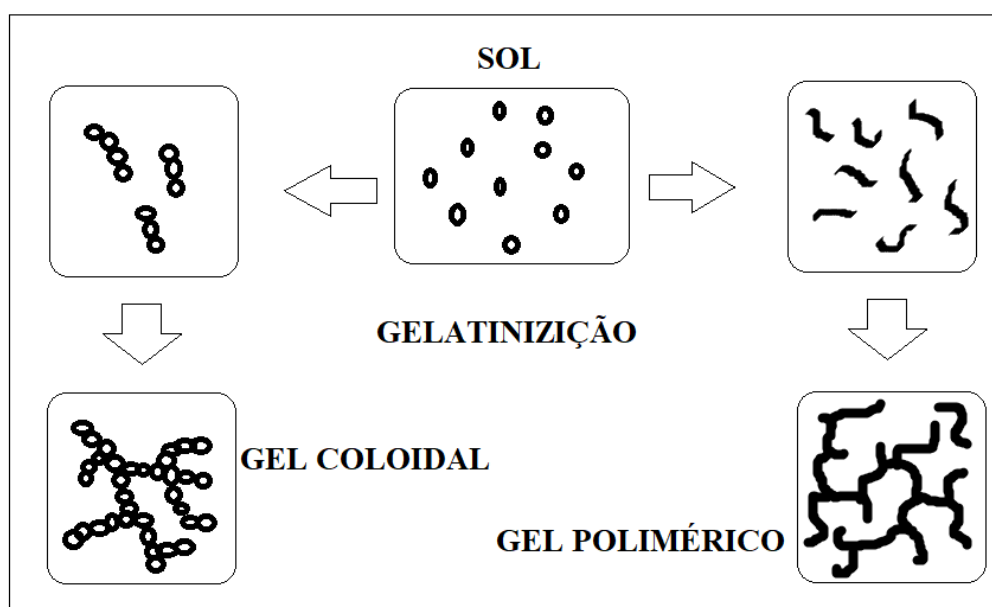
Figura 2: Reações de hidrólise e policondensação que ocorrem no processo sol-gel.



Fonte: adaptado de Ciriminna *et al.*, 2013.

O termo “sol” refere-se a uma suspensão coloidal de partículas (entre 1 e 1000 nm) de dimensão em um líquido e o “gel” é formado por partículas coloidais interconectadas (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios, conforme Figura 3. Desse modo, os géis coloidais resultam da formação de rede proveniente de partículas primárias, a chamada transição sol-gel. No caso dos géis poliméricos, estes são preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização ou de reticulação de polímeros adequadamente funcionalizados (Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli, 1995).

Figura 3: Esquema de transição do método sol- gel.



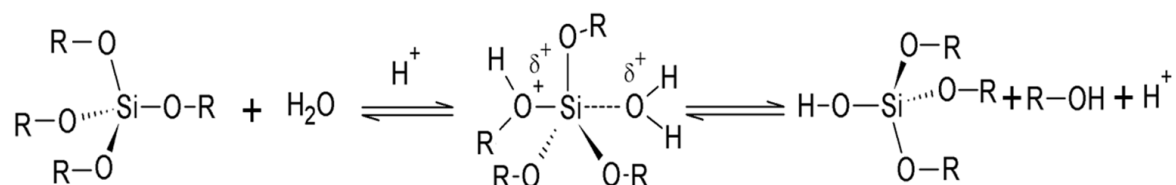
Fonte: adaptado de Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli, 1995.

Na formação de redes de óxidos é comum o emprego de alcóxidos formados pelos elementos silício, alumínio, titânio, zircônio, estanho, tungstênio, molibdênio e vanádio (José e Prado, 2005). Contudo, dentre todos os alcóxidos citados, os formados pelo elemento silício são

indiscutivelmente os mais empregados. Para estes, em especial, tem-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante as reações de gelatinização (Wen e Wilkes, 1996). Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade, devido à baixa polaridade da ligação Si-O comparada aos alcóxidos metálicos, catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^-) são adicionados ao processo para promover um aumento de velocidade das reações de hidrólise e condensação (Brinker e Scherer, 1990; Ciriminna *et al.*, 2013; Walcarius e Collinson, 2009). As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$).

Em condições ácidas, o grupo alcóxido é protonado e a densidade eletrônica é afastada do átomo de silício, tornando-o mais eletrofílico e deste modo mais susceptível ao ataque pela água. Este ataque, com um caráter significativo $\text{S}_{\text{N}}2$ resulta na formação de um estado de transição pentacoordenado, que por remoção de um álcool, resulta na inversão do tetraedro de silício como apresentado na Figura 4 (Brinker e Scherer, 1990).

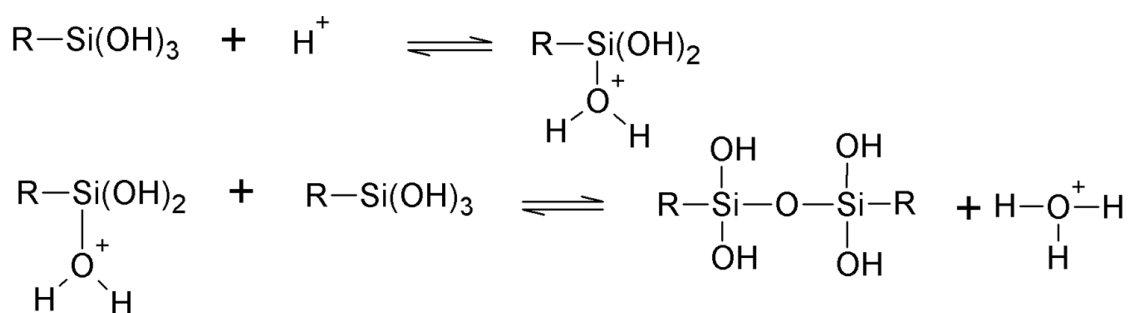
Figura 4: Hidrólise catalisada por ácidos.



Fonte: adaptado de Brinker e Scherer, 1990.

O mecanismo de condensação proposto é apresentado na Figura 5:

Figura 5: Condensação catalisada por ácidos.

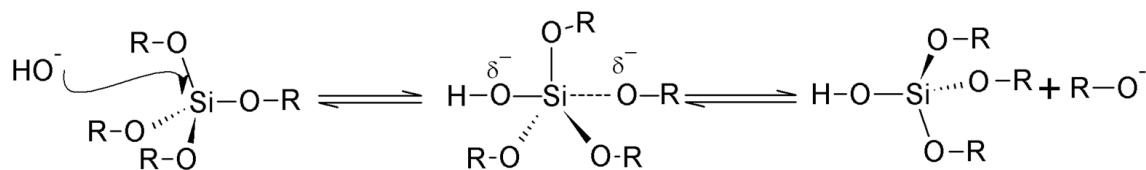


Fonte: adaptado de Brinker e Scherer, 1990.

Em condições básicas (Figura 6), é mais provável que a água se dissocie e produza hidroxilas e posteriormente elas tendem a atacar o átomo de silício. No presente caso, é também

observado o mecanismo S_N2 , no qual o grupo OR é substituído pelo grupo OH com uma inversão do tetraedro do silício (Brinker e Scherer, 1990):

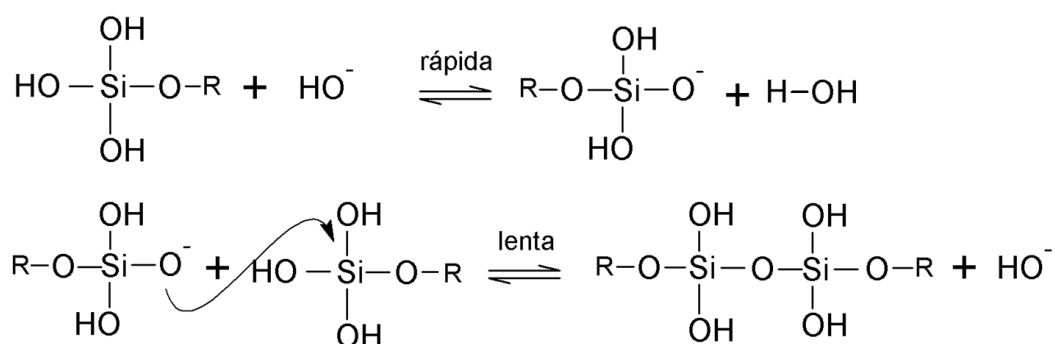
Figura 6: Hidrólise catalisada por base.



Fonte: adaptado de Brinker e Scherer, 1990.

O mecanismo de condensação proposto é apresentado na Figura 7:

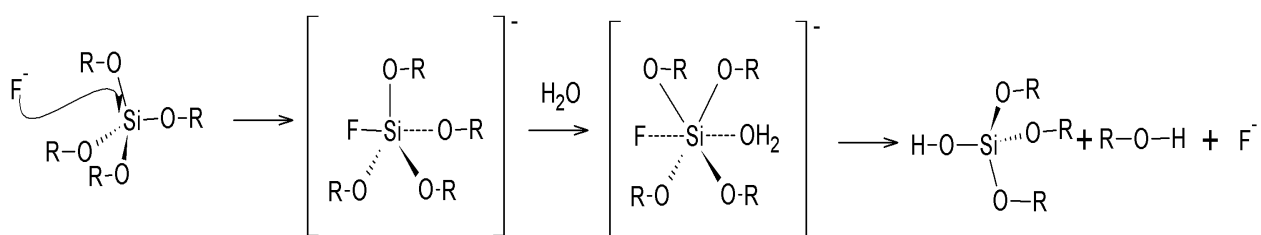
Figura 7: Condensação catalisada por base.



Fonte: adaptado de Brinker e Scherer, 1990.

Quando o nucleófilo é o íon fluoreto, propõe-se que ocorre um deslocamento de um grupo OR via S_N2 , ao qual o F^- ataca o silício seguido pela preferencial hidrólise da ligação Si-F (Brinker e Scherer, 1990), apresentado na Figura 8.

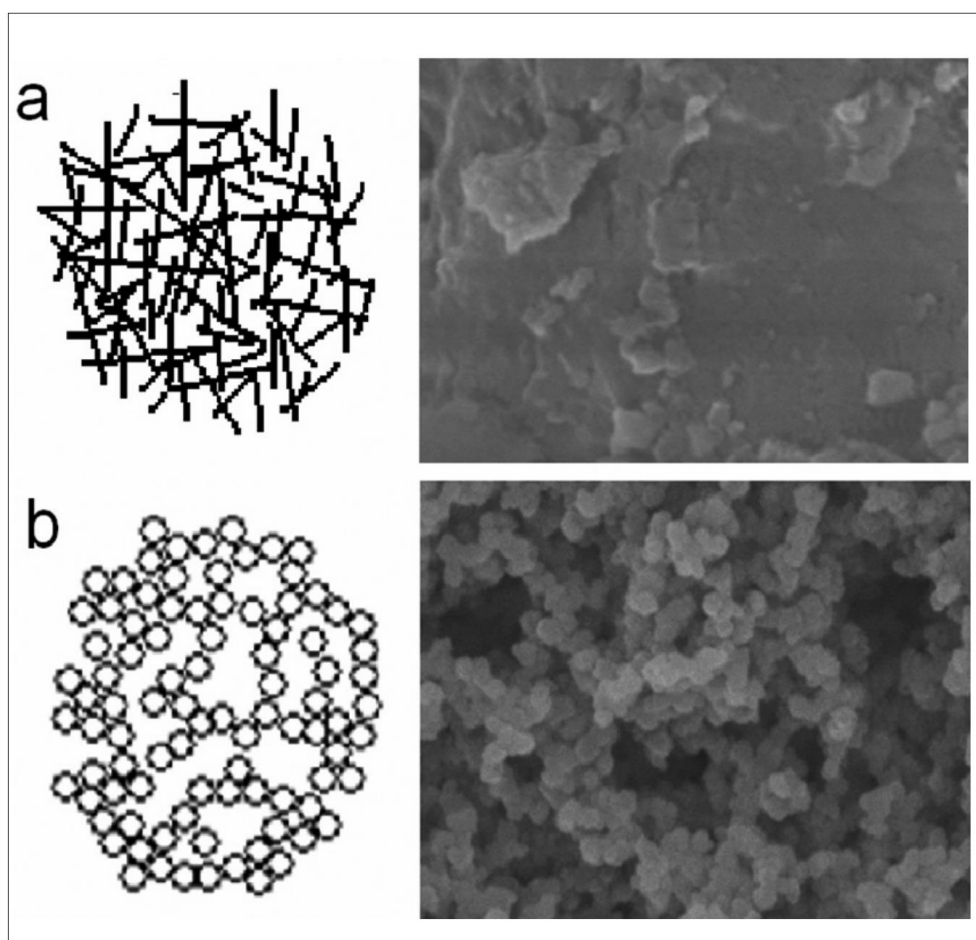
Figura 8: Hidrólise catalisada pelo íon fluoreto.



Fonte: adaptado de Brinker e Scherer, 1990.

A natureza do catalisador no método sol-gel é uma das responsáveis pela formação de diferentes estruturas. O catalisador ácido permite a hidrólise homogênea dos grupos alcoxi e geralmente leva a redes menos ramificadas e espécies tridimensionais. Em contraste, a hidrólise em meio básico resulta em uma rede heterogênea com uma ampla distribuição de tamanho de partículas (Tanaka e Chujo, 2012). Segundo Benvenuti *et al.* (2009), a catálise em meio ácido resulta em cadeias que se unem para formar géis poliméricos, com baixo volume de poros. Já na catálise básica, como o ataque da reação se dá ao silício mais ácido, que é o mais reticulado, ocasiona a formação de partículas esféricas, resultando em uma matriz mais porosa. As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos diferentes tipos de catálise podem ser observadas na Figura 9.

Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) à base de sílica com 60.000 vezes de ampliação (a) catálise ácida (b) catálise básica.



Fonte: Benvenuti, Moro e Gallas, 2009.

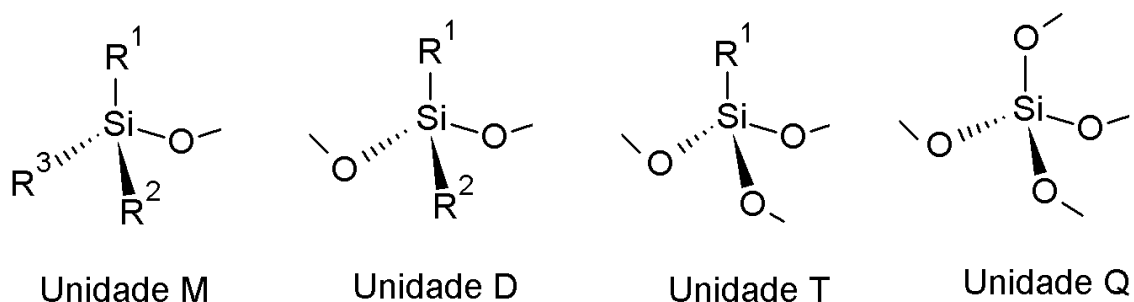
Na condensação em condições ácidas, ocorre a protonação do silanol, tornando o silício mais eletrofílico e por isso, mais susceptível ao ataque nucleofílico. Já na catálise básica, é o ataque de um silanol desprotonado que atua como nucleófilo da reação, em um silicato neutro. A

acidez de um silanol depende dos outros substituintes no átomo de silício. Quando espécies básicas tais como, OR e OH, são substituídos por OSi, a reduzida densidade eletrônica no Si aumenta a acidez dos prótons nos silanóis remanescentes (Brinker e Scherer, 1990).

2.3 Silsesquioxanos e suas aplicações

Os silsesquioxanos são uma classe dos materiais híbridos com fórmula empírica $\text{RSiO}_{1,5}$, onde normalmente um átomo de silício encontra-se ligado a um hidrogênio ou um grupo orgânico e a três oxigênios (Unidade T, Fig.10) (Baney *et al.*, 1995). Entretanto, alguns silsesquioxanos podem possuir além da unidade T, outras unidades em sua estruturação. As unidades que podem ser encontradas nessa classe estão ilustradas na Figura 10.

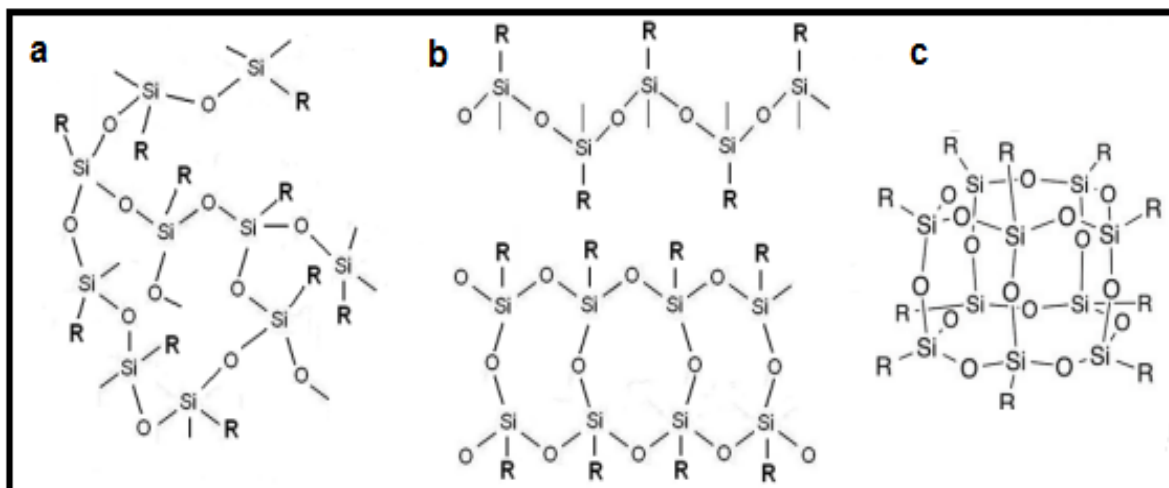
Figura 10: Unidades estruturais das unidades de repetição encontradas em siloxano.



Fonte: adaptado de José e Prado, 2005.

Uma variedade de morfologias e estruturas hierárquicas, tais como a aleatória (não apresentam arranjo ordenado), as em “escada” (apresentam uma configuração bidimensional) e as em “gaiola” (apresentam-se na forma de poliedros de silsesquioxano), são relatadas na literatura, mostradas pela Figura 11. Essas variadas estruturas podem ser formadas alterando as condições de síntese (Benvenuti *et al.*, 2009; Kanamori, 2014; Tanaka e Chujo, 2012).

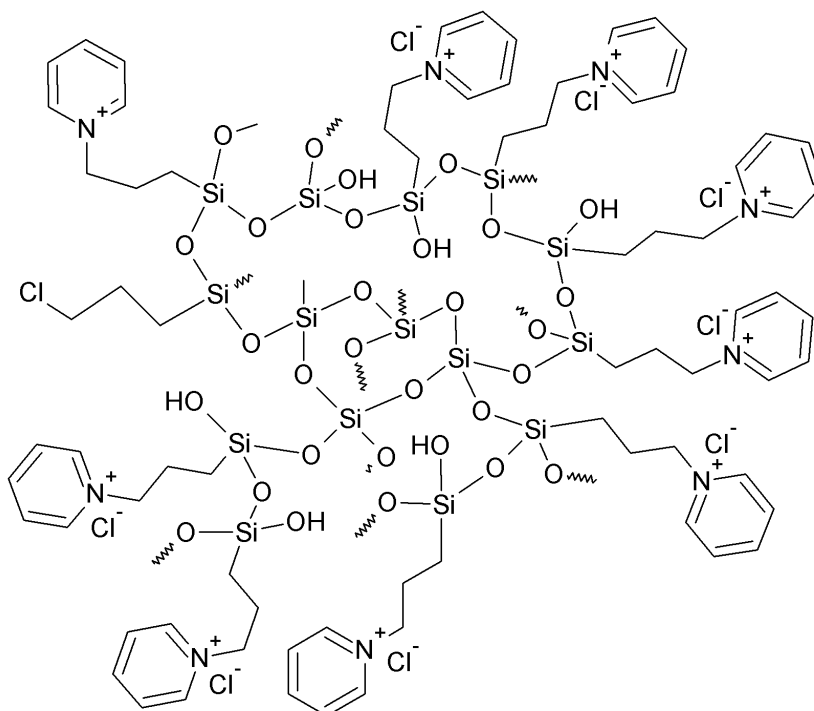
Figura 11: Estrutura ao nível molecular típico de silsesquioxanos (a) estrutura de rede aleatória (b) estruturas bidimensionais (c) estrutura de gaiola.



Fonte: adaptado de Benvenuti *et al.*, 2009; Tokunaga *et al.*, 2015.

Um dos silsesquioxanos de estrutura aleatória encontrado na literatura, o qual foi sintetizado por meio do método sol-gel e catálise ácida, foi o polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy^+Cl^- , apresentado na Figura 12 (Alfaya e Gushikem, 1999). As principais características desse polímero são a solubilidade em água e a capacidade de filmogenia.

Figura 12: Estrutura do polieletrólito SiPy^+Cl^- .



Fonte: adaptado de Alfaya e Gushikem, 1999.

Esse polímero exibiu diversas aplicações, uma delas foi com a fabricação de filmes baseados na técnica *Layer –by- layer* (LbL), a qual será vista adiante. O polímero foi utilizado juntamente com a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (II) na construção de um sensor eletroquímico para detecção simultânea da dopamina e ácido úrico. O eletrodo modificado com arquitetura molecular ITO/(SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc)₂ apresentou boa seletividade, baixo limite de detecção, rápida resposta, fácil preparação e baixa custo de fabricação, sendo este eletrodo modificado adequado para análise simultânea de dopamina e ácido úrico em amostras de urina humana (Santos *et al.*, 2014).

Em contrapartida, Fujiwara, Gushikem e Alfaya (2001) utilizaram o cloreto de 3-n-propilpiridínio sobre a superfície de sílica gel previamente revestida com Al₂O₃ para a adsorção de FeCl₃, CuCl₂ e ZnCl₂. Os autores concluíram que o silsesquioxano apresentou uma alta potencialidade para esse fim, já que o filme foi utilizado em vários ciclos de adsorção sem perda detectável de capacidade de troca.

Devido a gama de materiais que podem ser utilizados, a aplicação também se torna bastante variada, desde sensores para detecção de espécies eletroativas, biossensores e línguas eletrônicas, por exemplo (Agrawal *et al.*, 2012; Esteves, Barros-timmons e Trindade, 2004; Li e King, 1996). Silva *et al.* (2014) descreveram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para nitrofenol baseado em nanopartícula de ouro com o cloreto de 3-n-propil (4-metilpiridínio) silsesquioxano. Os autores conseguiram nanopartículas na faixa de 4,5 nm e o limite de detecção do sensor foi da ordem de nmol L⁻¹.

Também por serem sintetizados com diferentes propriedades texturais e morfológicas, os silsesquioxanos podem ser utilizados como materiais adsorventes. Adicionalmente, é possível inserir nesses materiais grupos orgânicos quelantes, com sítios específicos, que possibilitam a adsorção de metais (Benvenutti *et al.*, 2009). Menezes *et al.* (2012) utilizaram o SiPy⁺Cl⁻ na adsorção do corante Reativo Red 194, em que o mesmo conseguiu adsorver aproximadamente 195,9 mg/g do corante têxtil. Vieira *et al.* (2012) aplicaram um novo silsesquioxano para adsorção de Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Ni²⁺ e constataram valores muito próximos aos valores determinados pelas metodologias de referência.

2.4 Referências

- AGRAWAL, G.; SCHÜRINGS, M.; ZHU, X.; PICH, A. Microgel/SiO₂ hybrid colloids prepared using a water soluble silica precursor. **Polymer**, v. 53, n. 6, p. 1189–1197, 2012.
- ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y. Aluminum Oxide Coated Cellulose Fibers Modified withn-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer: Preparation, Characterization, and Adsorption of Some Metal Halides from Ethanol Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 213, n. 2, p. 438–444, 1999.

- AULER, L. M. L. A.; SILVA, C. R.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. New stationary phase for anion-exchange chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, n. 1–2, p. 147–153, 2005.
- BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 5, p. 1409–1430, 1995.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. New York: Academic Press, 1990.
- CIRIMINNA, R.; FIDALGO, A.; PANDARUS, V.; BÉLAND, F.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M. The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. **Chemical reviews**, n. 113, p. 6592–6620, 2013.
- CROISSANT, J. G.; CATTOËN, X.; DURAND, J. O.; WONG, M.; MAN, C.; KHASHAB, N. M. Organosilica Hybrid Nanomaterials with High Organic Content: Syntheses and Applications of Silsesquioxanes. **Nanoscale**, v. 8, p. 19945–19972, 2015.
- DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145–157, 2017.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.
- FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, R. V. S. Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated silica gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 178, n. 1–3, p. 135–141, 2001.
- GADENNE, B.; HESEMANN, P.; POLSHETTIWAR, V.; MOREAU, J. J. E. Highly ordered functional organosilicas by template-directed hydrolysis-polycondensation of chiral camphorsulfonamide precursors. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 18, p. 3697–3702, 2006.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 2, n. 18, p. 171–180, 1995.
- HOFACKER, S.; MECHEL, M.; MAGER, M.; KRAUS, H. Sol-gel: A new tool for coatings chemistry. **Progress in Organic Coatings**, v. 45, n. 2–3, p. 159–164, 2002.
- HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.
- HUYBRECHTS, W.; LAUWAERT, J.; VYLDER, A. DE; MERTENS, M.; MALI, G.; THYBAUT, J. W.; VOORT, P. VAN DER; COOL, P. Synthesis of L-serine modified benzene bridged periodic mesoporous organosilica and its catalytic performance towards aldol condensations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 251, p. 1–8, 2017.
- JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 1005–1028, 2004.
- JESUS, C. G. DE; LIMA, D.; SANTOS, V. DOS; WOHNATH, K.; PESSÔA, C. A. Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 44–51, 2013.

JOSÉ, N. N.; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KANAMORI, K. Monolithic silsesquioxane materials with well-defined pore structure. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 23, p. 2773–2786, 2014.

KHATUN, R.; BHANJA, P.; MOLLA, R. A.; GHOSH, S.; BHAUMIK, A.; ISLAM, S. M. Functionalized SBA-15 material with grafted CO₂H group as an efficient heterogeneous acid catalyst for the fixation of CO₂ on epoxides under atmospheric pressure. **Molecular Catalysis**, v. 434, p. 25–31, 2017.

KICKELBICK, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 1, p. 83–114, 2003.

KICKELBICK, G. Introduction of Hybrid Materials. In: **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2007. p. 1–48.

KOHJIYA, S.; OCHIAI, K.; YAMASHITA, S. Preparation of inorganic/organic hybrid gels by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 119, n. 2, p. 132–135, 1990.

LI, X.; KING, T. A. Spectroscopic studies of sol-gel-derived organically modified silicates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 204, n. 3, p. 235–242, 1996.

MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 18–24, 2006.

MENEZES, E. W. DE; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SOUZA, F. E. DE; SANTOS, B. D. DOS; GREGÓRIO, J. R.; COSTA, T. M. H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, n. 1, p. 10–20, 2012.

PANTELEIMONOV, A. V.; ONIZHUK, M. O.; KHRISTENKO, I. V.; CHUIKO, I. I.; TKACHENKO, O. S.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Adsorption of transition metal chlorides by silica with grafted 1-n-Propyl-3-Methylimidazolium Chloride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1160–1170, 2015.

PEREIRA, M. B.; MICHELS, A. F.; GAY, D. S. F.; BENVENUTTI, E. V.; COSTA, T. M. H.; HOROWITZ, F. Silica-based hybrid films with double-charged diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group: Preparation and optical properties related to transition layer structure. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 1170–1176, 2010.

RAVAINE, D.; SEMINEL, A.; CHARBOUILLOT, Y.; VINCENS, M. A new family of organically modified silicates prepared from gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 82, n. 1–3, p. 210–219, 1986.

SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; CALIXTO, C. M. F.; RUFINO, J. L.; GARCIA, J. R.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 9, p. 1047–1058, 2014.

SILVA, C. R.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; AIROLDI, C. Novas fases estacionárias à base de sílica para cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 270–276, 2004.

SILVA, P. S. DA; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A.; SPINELLI, A. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 70–77, 2014.

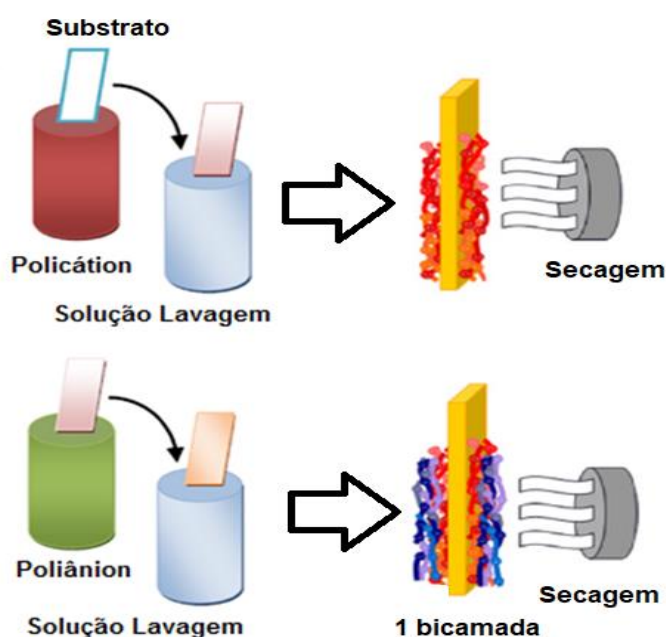
- STEIN, A.; MELDE, B. J.; SCHRODEN, R. C. Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age. **Advanced Materials**, v. 12, n. 19, p. 1403–1419, 2000.
- SUN, J.; WANG, H.; GAO, X.; ZHU, X.; GE, Q.; LIU, X.; HAN, J. Mesoporous silica-based nanotubes loaded Pd nanoparticles: Effect of framework compositions on the performance in heterogeneous catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 1–8, 2017.
- TANAKA, K.; CHUJO, Y. Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1733–1746, 2012.
- TKACHENKO, O.; PANTELEIMONOV, A.; PADALKO, I.; KOROBOV, A.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 324–332, 2014.
- TOKUNAGA, T.; KOGE, S.; MIZUMO, T.; OHSHITA, J.; KANEKO, Y. Facile preparation of a soluble polymer containing polyhedral oligomeric silsesquioxane units in its main chain. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 16, p. 3039–3045, 2015.
- TOSKAS, G.; CHERIF, C.; HUND, R. D.; LAOURINE, E.; MAHLTIG, B.; FAHMI, A.; HEINEMANN, C.; HANKE, T. Chitosan(PEO)/silica hybrid nanofibers as a potential biomaterial for bone regeneration. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 713–722, 2013.
- VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C. DA; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 215–222, 2012.
- WAHAB, M. A.; BELTRAMINI, J. N. Recent advances in hybrid periodic mesostructured organosilica materials: opportunities from fundamental to biomedical applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 96, p. 79129–79151, 2015.
- WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M. Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121–143, 2009.
- WEI, Y.; BAKTHAVATCHALAM, R.; WHITECAR, C. K. Synthesis of New Organic-Inorganic Hybrid Glasses. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 4, p. 337–339, 1990.
- WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1667–1681, 1996.
- ZHU, K.; WU, M.; LAI, H.; GUO, C.; LI, J.; WANG, Y.; CHEN, Y.; WANG, C.; SHI, J. Nanoparticle-enhanced generation of gene-transfected mesenchymal stem cells for in vivo cardiac repair. **Biomaterials**, v. 74, p. 188–199, 2016.

Capítulo 3. Síntese, caracterização do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e a obtenção de filmes LbL para detecção de nitrito por técnicas voltamétricas

3.1 Técnica LbL

Uma técnica eficiente para a produção de filmes organizados é a *Layer-by-Layer* (LbL), ou camada por camada, que tem como base a interação entre as moléculas. A técnica de automontagem LbL recebeu atenção principalmente devido à sua simplicidade experimental (Figura 13) e por permitir o surgimento de efeitos sinérgicos dos materiais intercalados, utilizando-se das interações intermoleculares específicas, como ligações covalentes, forças de van der Waals, ligação de hidrogênio e/ ou interações de carga oposta (Decher, Hong e Schmitt, 1992; Deshmukh *et al.*, 2013; Siqueira *et al.*, 2010; Villiers *et al.*, 2011). A vantagem de modificar superfícies com a técnica LbL, consiste no aprimoramento da resposta eletroquímica do analito em comparação com a superfície do eletrodo sem modificação (Cui *et al.*, 2013; Maximino *et al.*, 2016; Zucolotto *et al.*, 2006). Além disso, há vários relatos na literatura da construção de filmes LbL com silsesquioxanos e espécies eletroativas, como ftalocianinas, por exemplo (Jesus *et al.*, 2011; Jesus *et al.*, 2013; Santos *et al.*, 2014). Estes polímeros são capazes de aumentar a adsorção de ftalocianinas, melhorando a resposta atual na superfície do eletrodo.

Figura 13: Esquema de fabricação de filmes LbL utilizando policátions e poliânions para obtenção das bicamadas.

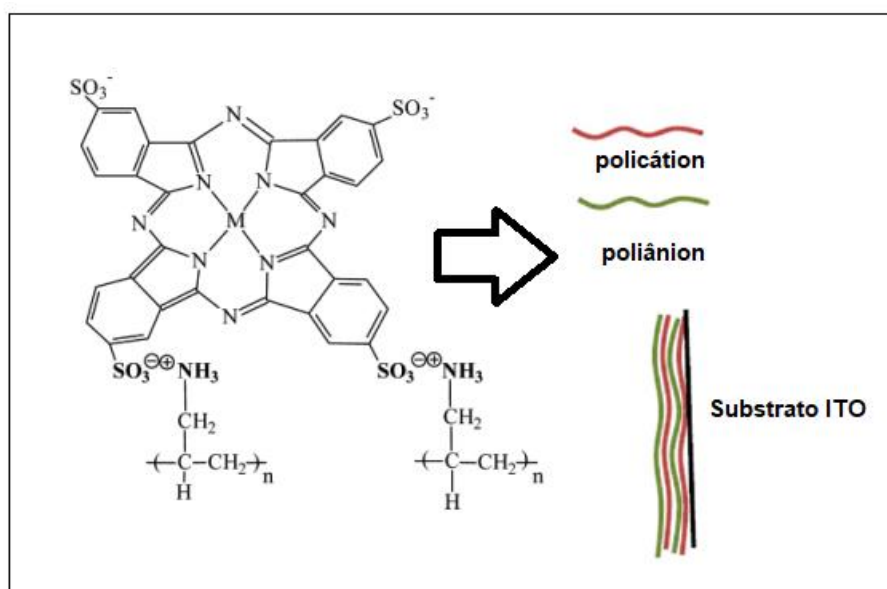


Fonte: adaptado de Siqueira *et al.*, 2010; Villiers *et al.*, 2011.

As vantagens da técnica são a simplicidade, versatilidade, controle da arquitetura molecular e da espessura do filme (Villiers *et al.*, 2011). Os filmes LbL têm sido fabricados com

ftalocianinas que incorporadas a grupos carboxílicos e sulfônicos adquirem solubilidade em água e interações específicas dos grupos funcionais orgânicos para o crescimento da multicamada. Um exemplo da preparação e aplicação de filmes LbL com ftalocianinas é descrito no trabalho de Alencar *et al.* (2007), em que produziram filmes contendo ftalocianinas de níquel e ferro (poliânion) com hidrocloreto de polialilamina PAH (policátion) depositados em ITO (substrato de óxido de estanho dopado com índio). O esquema das interações entre as moléculas está mostrado na Figura 14.

Figura 14: Esquema ilustrando a formação de uma bicamada de filme LbL.



Fonte: adaptado de Alencar *et al.*, 2007.

A eletroatividade dos filmes compostos por metaloftalocianinas, por exemplo, tem sido relatada na literatura por ocorrer como um processo eletroquímico reversível, atribuída principalmente ao par redox do centro metálico. Em contraste, os potenciais em que tais processos ocorrem dependem de vários fatores, incluindo a natureza do complexo, o centro metálico, ligantes axiais, solventes e polimerização (Leznoff e Lever, 1993).

Pelo fato de as ftalocianinas serem capazes de promover um processo eletrocatalítico, ou seja, proporcionar uma transferência de elétrons rápida na superfície de um eletrodo, essas moléculas têm sido empregadas em sensores eletroquímicos (Jesus *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014).

Cui *et al.* (2013) desenvolveram um sensor para determinação de nitrito pela técnica LbL com a ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoTsPc) e grafeno. Os autores mostraram que houve significativa redução do potencial de oxidação do nitrito de 200 mV e aumento da

corrente comparando o eletrodo não modificado e o modificado, mostrando a eficiência eletrocatalítica da CoTsPc. Já Zucolotto *et al.* (2006) mostraram que os filmes LbL de ftalocianina exibiram uma resposta eletroquímica diferente em comparação com o filme polianilina (PANI) e ácido sulfônico polivinílico (PVS), utilizado como amostra de controle, em que um pico redox aparece em 230 e 190 mV, respectivamente, sendo bem definido para ftalocianina tetrasulfonada de ferro (FeTsPc).

Técnicas de caracterização dos filmes LbL

Para a caracterização de filmes LbL existem muitas técnicas, sendo algumas delas a espectroscopia UV-VIS, que é utilizada para monitorar o crescimento do filme e os métodos voltamétricos, que trazem informações como a corrente e potenciais de oxidação e redução das espécies envolvidas.

As transições eletrônicas são as responsáveis pela absorção eletromagnética na região do UV-VIS de átomos ou moléculas, que ocorrem pela interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, promovendo um elétron de baixa energia para um nível de maior energia (Skoog *et al.*, 2006). Na literatura, são relatadas inúmeras caracterizações de filmes por essa técnica, a qual possibilita um estudo de possíveis interações entre as espécies e avaliação do crescimento do filme (Jesus *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014).

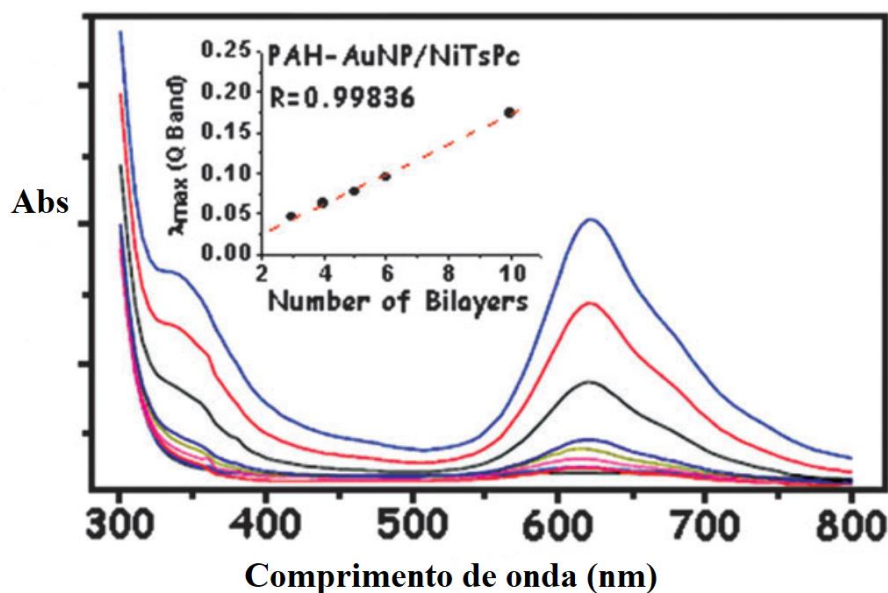
Siqueira *et al.* (2008) caracterizam o crescimento do filme LbL formado pela poliamidoamina e NiTsPc (ITO/PAMAN/NiTsPc) por UV- VIS. Os autores observaram uma intensa banda entre 600 e 700 nm, que é atribuída à absorção da banda Q da NiTsPc. A banda Q presente nos espectros das ftalocianinas é decorrente das transferências eletrônicas entre metal e ligante (Leznoff e Lever, 1993).

Nessa banda de absorção, podem ser identificados “ombros”, os quais são referentes às espécies monoméricas e diméricas da ftalocianina. Essa dimerização ocorre devido à existência dos grupos sulfônicos nas mesmas. Siqueira *et al.* (2008) verificaram esse comportamento no espectro da solução de NiTsPc, em que há um ombro a 660 nm relacionado com as espécies monoméricas e uma absorbância intensa a 625 nm característica de espécies diméricas. Santos *et al.* (2014) também observaram o mesmo comportamento da banda Q com o crescimento do filme LbL (ITO/SiPy⁺Cl⁻/NiTsPc). Os autores concluíram que o aumento das espécies monoméricas ou diméricas está relacionado com o pH das soluções dos polieletrólitos.

Alencar *et al.* (2009) monitoraram o crescimento dos filmes LbL de PAH, NiTsPc e nanopartículas de ouro (Au-NPs) por UV-VIS e observaram um aumento linear em 627 nm, Figura 15. Esse resultado sugeriu que a mesma quantidade de material foi absorvida em cada

bicamada. Em contraste, Siqueira *et al.* (2006) verificaram um crescimento quase linear para filmes contendo PVS, CuTsPc e NiTsPc.

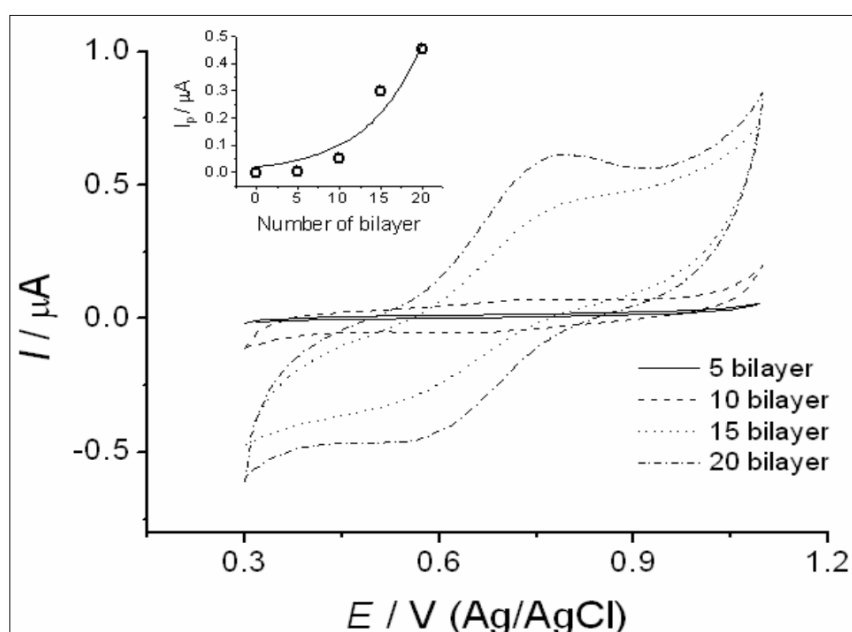
Figura 15: Espectro eletrônico de UV-VIS de filmes de PAH- Au-NP_s/NiTsPc contendo diferentes números de bicamadas.



Fonte: Alencar *et al.*, 2009.

Para auxiliar na caracterização, existem os métodos voltamétricos, que são métodos eletroanalíticos dependentes da medida da corrente em função do potencial aplicado, em que a curva corrente vs. potencial, é chamada voltamograma. As técnicas voltamétricas são utilizadas, pois são altamente aplicadas no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos (Skoog *et al.*, 2006). Por exemplo, Crespilho *et al.* (2006) caracterizaram os filmes LbL de ITO/quitosana/FeTsPc com várias bicamadas por voltametria cíclica em HCl como eletrólito suporte. Os autores atribuíram os picos redox em 600 e 700 mV respectivamente, relacionados ao processo de oxidação e redução da FeTsPc. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 16.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos de 5 a 20 bicamadas do filme ITO/quitosana/FeTsPc.



Fonte: Crespilho *et al.*, 2006.

3.2 Determinação de nitrito por sensores eletroquímicos

Os íons nitrito são amplamente encontrados nos alimentos, solo, água e sistemas fisiológicos. Possui ação conservante e é muito utilizado na indústria alimentícia na produção de embutidos e na alimentação animal. Elevadas concentrações de íons nitrito são prejudiciais para o corpo humano, pois o nitrito oxida o Fe^{2+} da hemoglobina a Fe^{3+} transformando-a em metahemoglobina. A metahemoglobina não possui capacidade de transportar o O_2 causando uma condição geralmente conhecida como metahemoglobinemia e quando ocorre em recém-nascidos é dita “síndrome do bebê azul” (Haldorai *et al.*, 2016). Esse íon também pode ser convertido em nitrosaminas, espécies causadoras de câncer e hipertensão. A presença de nitrito em um ambiente pode ser utilizada como indicativo da extensão da poluição e eutrofização das águas naturais, portanto, é de extrema importância à determinação da concentração desse íon em diversas matrizes (Böhmer *et al.*, 2016; Catsburg *et al.*, 2014; Ward *et al.*, 2000).

Vários métodos analíticos são usados para a medição de nitrito tais como a cromatografia líquida de alta eficiência, espectrofotometria, análise de fluxo de injeção, cromatografia iônica, e assim por diante (Böhmer *et al.*, 2016; Chetty e Prasad, 2016; Liu, Cai e Ma, 2015; Lopez-Moreno, Perez e Urbano, 2016). No entanto, os sensores eletroquímicos têm as vantagens da elevada sensibilidade, seletividade, resposta rápida e baixo custo.

Menezes *et al.* (2012) prepararam e caracterizaram nanopartículas de ouro imobilizadas em filme de Al/SiO_2 com dois tipos diferentes de silsesquioxanos para eletrooxidação de nitrito.

Os filmes foram fortemente aderidos na superfície do sólido e os eletrodos apresentaram alta sensibilidade, baixos limites de detecção, na faixa de $0,74 \text{ mmol L}^{-1}$. Além disso, o potencial de eletrooxidação do nitrito foi reduzido, comparado com o eletrodo não modificado. Em contrapartida, Magosso, Luz e Gushikem (2010), fabricaram um sensor para nitrito com o cloreto de n-propil(3-metilpiridínio)silsesquioxano em pasta de carbono e observaram uma faixa linear de $0,37$ a $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.3 Metodologia

3.3.1 Síntese do cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$)

Um novo silsesquioxano, tendo como grupo funcional o 4-aminometilpiridina (4 ampy), obtido em diferente proporção de tetraetilortossilicato (TEOS) e cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS), foi preparado a partir de um método previamente descrito na literatura (Alfaya e Gushikem, 1999). Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica Sigma Aldrich e usados como recebido. Esse silsesquioxano inédito foi sintetizado para posterior aplicação em filmes LbL, devido sua solubilidade em água.

Para obtenção do precursor TEOS/CPTMS, em um balão de fundo redondo com três bocas, foi feita a pré-hidrólise de 80 mL de TEOS, utilizando-se para isso, 32 mL de uma solução aquosa de HCl 1 mol L^{-1} e 150 mL de etanol. O conteúdo do balão foi agitado por um agitador magnético durante 150 minutos à temperatura ambiente. A esta solução foram adicionados 131 mL CPTMS e a mistura resultante foi agitada mecanicamente por mais 120 minutos à temperatura ambiente. Após esse período, a temperatura foi elevada para 55°C por 60 horas, tempo necessário para que ocorresse o processo de gelatinização. O conteúdo do balão foi transferido para um béquer e a temperatura novamente aumentada até 55°C para que maior parte do solvente residual fosse evaporada. O sólido obtido foi triturado, lavado com etanol e o solvente residual eliminado por rotaevaporação.

Na sequência, foi feita a reação do TEOS/CPTMS com o grupo funcional 4 ampy para obtenção do silsesquioxano funcionalizado, cloreto de 3-n-propil-(4-aminometil)piridínio silsesquioxano, denominado de $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$. Para isso, em um balão de três bocas, cerca de 7,75 g do sólido obtido na etapa anteriormente descrita foi adicionado em 50 mL de tolueno. Em seguida foi adicionado ao balão aproximadamente 18 mL de 4 ampy. A mistura reacional foi mantida a 75°C por 24 horas. O material obtido após esta etapa foi lavado com etanol para retirada de resíduos e posteriormente rotaevaporado. Logo após o mesmo foi colocado em água e

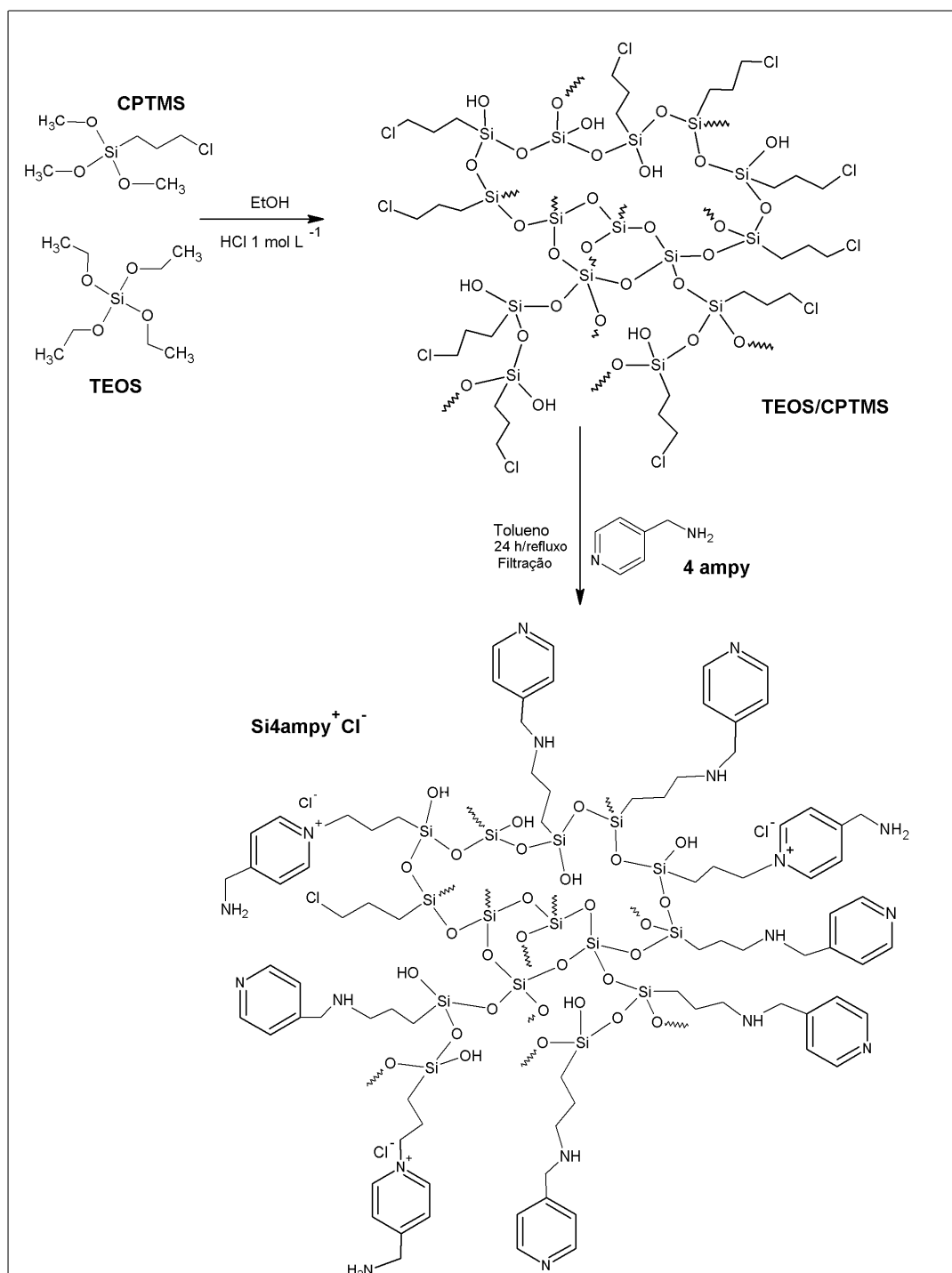
filtrado. O excesso de solvente foi removido por rotaevaporação. O material obtido foi seco em estufa à temperatura máxima de 80 °C.

Na Figura 17 está descrito o esquema de reação para obtenção dos materiais TEOS/CPTMS e $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$.

3.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si foram adquiridos em um espectrômetro Bruker Avance III 400®, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG (CLABMU-UEPG), operando a 400,13 MHz para o núcleo de hidrogênio e 100,62 MHz para o carbono. Utilizou-se soluções com aproximadamente 50 mg do composto solubilizados em água deuterada (D_2O), com tetrametilsilano (TMS) como referência interna. A temperatura da probe foi mantida em 25 °C nas condições típicas de operação. Para experimentos em estado sólido, a sequência de pulso giratória de ângulo mágico de amplitude variável (VACP-MAS do inglês, *Variable Amplitude Cross-Polarization Magic Angle Spinning*) foi implementada usando uma sonda MAS padrão de 4 mm à temperatura ambiente. Para o sinal de ^{29}Si foi estabelecida amostra de caulinita como padrão. As amostras foram colocadas em um rotor Kel-F e foram centrifugadas a 8 kHz. A sequência de pulso de polarização cruzada foi realizada com um valor de tempo de contato de 9,5 ms e um tempo de aquisição de 24,9 ms. Durante este tempo, uma sequência de pulso SPINAL-64 foi realizada para o processo de desacoplamento entre núcleo de hidrogênio e núcleo de silício (Lee e Goldberg, 1965). O atraso do tempo de reciclagem foi de 5,0 s.

Figura 17: Esquema de reação para obtenção do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$, considerando uma estrutura idealizada.



Fonte: Autor.

3.3.3 Capacidade de troca de iônica

A capacidade de troca iônica do polímero $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ foi determinada seguinte maneira: 0,1 g do material foi imerso em 25 mL de solução aquosa e a quantidade de íons cloreto liberada foi determinada por titulação potenciométrica, sob agitação com solução padrão de 0,01 mol L⁻¹ de AgNO_3 .

3.3.4 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro de Raios X Rigaku Ultima IV®, com radiação emitida pelo Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), intervalo angular 2θ entre 3° e 80° e velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$ (CLABMU-UEPG).

3.3.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo da TESCAN®, modelo MIRA3 LM (CLABMU-UEPG). A amostra foi previamente metalizada em “sputter” Quorum®, modelo SC7620 com ouro a fim de se tornar condutora. Sua superfície foi registrada com tensão de 15 kV e distância de trabalho com aproximadamente 15 mm.

3.3.6 Caracterização por Espectroscopia na Região do Ultravioleta (UV-VIS)

O espectro foi obtido por um espectrofotômetro UV-VIS NIR Varian Cary 50®. Foi feita uma varredura de 200 nm a 800 nm e foi utilizada uma cubeta de quartzo (CLABMU-UEPG).

3.3.7 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro FTIR Shimadzu IR Prestige 21®. Foram utilizadas pastilhas de 0,1 g de KBr e 1% em massa do material. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} e foram realizados 64 *scans* (CLABMU-UEPG).

3.3.8 Construção dos filmes (Si4ampy⁺Cl⁻/ NiTsPc)_n utilizando a técnica LbL

Primeiramente, realizou-se a limpeza dos substratos segundo procedimento relatado na literatura (Kim *et al.*, 1998). Preparou-se uma solução oxidante básica com proporção $1\text{NH}_4\text{OH} : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$, onde os substratos de quartzo ou ITO foram imersos. Aqueceu-se esta solução a 80°C durante 10 min e após esta etapa lavou-se com álcool isopropílico a quente.

Preparou-se soluções aquosas de Si4ampy⁺Cl⁻ e NiTsPc, variando o pH da ftalocianina e mantendo o pH do Si4ampy⁺Cl⁻ (pH ~ 5), fazendo-se o ajuste de pH com HCl $1,00\text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $1,00\text{ mol L}^{-1}$ também para as soluções de lavagem.

O crescimento dos filmes foi feito pela técnica LbL com deposição manual das camadas. Para tanto, num béquer contendo solução de Si4ampy⁺Cl⁻, um substrato foi imerso a fim de que a primeira monocamada fosse depositada. Em seguida o substrato foi imerso em uma solução de lavagem de mesmo pH, para a retirada do excesso do silsesquioxano que não foi adsorvido. Após isso, foi seco em fluxo de ar. Repetiu-se o mesmo procedimento com a NiTsPc concluindo a

primeira bicamada. As outras bicamadas foram obtidas sucessivamente, de modo a obter o filme LbL ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₁₁.

Para avaliação das variáveis que poderiam influenciar no crescimento do filme, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 . As variáveis estudadas no crescimento dos filmes foram: concentração do silsesquioxano e NiTsPc (mg mL^{-1}), pH da NiTsPc e tempo de imersão (min). O planejamento fatorial realizado em triplicata no ponto central, com as variáveis e seus níveis mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Concentração do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e NiTsPc	$0,5 \text{ mg mL}^{-1}$	$2,0 \text{ mg mL}^{-1}$
pH da NiTsPc	2,0	8,0
Tempo	1,0 min	5,0 min

A seguir, os dados foram tratados pelo software Statistica®.

3.3.9 Caracterização dos filmes ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n por UV-VIS

A deposição das bicamadas foi monitorada por um espectrofotômetro de UV-VIS da marca VARIAN®, modelo CARY BIO 50, de feixe simples, em modo absorbância, pertencente ao Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados da UEPG (GDEM – UEPG). Por meio do planejamento fatorial 2^3 foi possível obter os filmes em substrato de quartzo com as melhores condições de crescimento pela análise da absorbância da banda Q da ftalocianina (região 500 a 800 nm).

3.3.10 Caracterização dos filmes ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n por técnicas voltamétricas

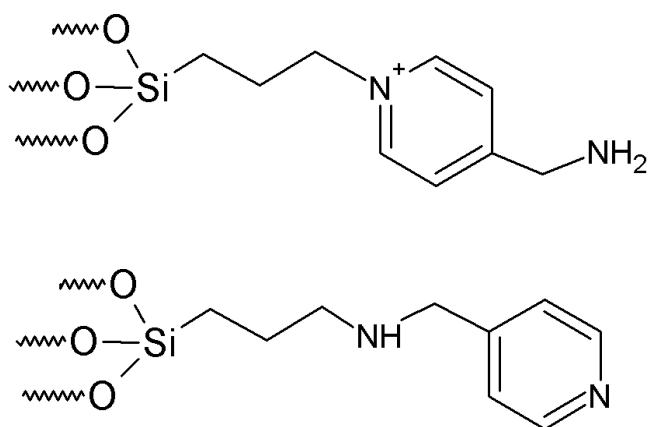
Em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o Ag/AgCl como eletrodo de referência; como contra-eletrodo, foi utilizado um fio de platina, e os eletrodos de trabalho ITO (1cm^2) modificado com os filmes ($\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)_n foram caracterizados por voltametria cíclica no eletrólito suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, fazendo a varredura na faixa de -0,2 a +1,6 V. Nas medidas com o nitrito, utilizou-se para a voltametria cíclica a faixa de +0,2 a +1,0 V e a faixa de +0,6 a 1,0 V na voltametria de pulso diferencial. Para isso, utilizou-se um potenciostato PALMSENS® (GDEM – UEPG).

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 RMN ^{13}C e ^1H

Essa técnica espectroscópica é uma das mais importantes para auxiliar na elucidação de silsesquioxanos. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C permitem identificar a funcionalidade de um átomo de carbono específico e sua vizinhança química. Já o RMN de ^{29}Si apresenta as diferentes estruturas de silício, as quais dependem das pontes Si-O-Si (Albert e Bayer, 1991). De porte dessas informações, é possível elucidar a estrutura completa do material. Sendo assim, com base na natureza da reação química, foram propostos dois tipos de estruturação da cadeia carbônica na matriz de silício, apresentadas na Figura 18.

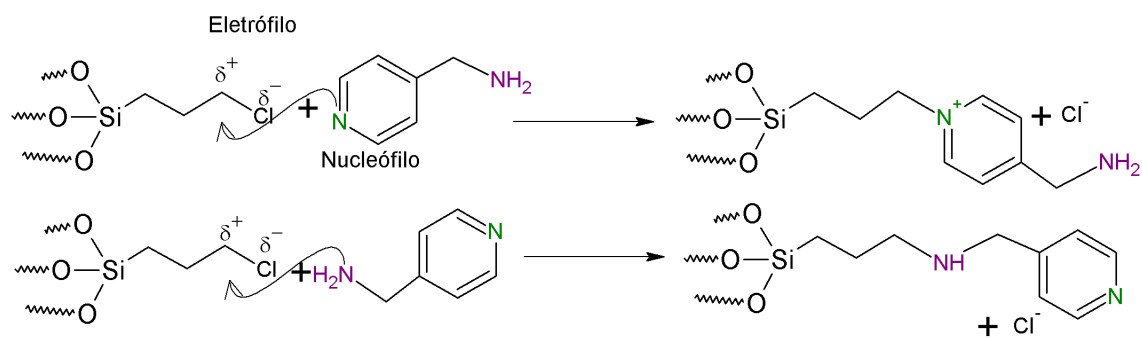
Figura 18: Propostas de estruturação da cadeia carbônica para o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$.



Fonte: Autor.

Como ocorre uma polarização ente a ligação carbono-cloro do precursor CPTMS e a existência de uma molécula com par de elétrons disponíveis, como é o caso dos grupamentos amino e piridínio, os quais agem como nucleófilos, então acontece uma reação via $\text{S}_{\text{N}}2$. Nas reações de substituição nucleofílica, a ligação carbono- halogênio do precursor passa por uma heterólise, e o par de elétrons não- compartilhado do nucleófilo é usado para formar uma nova ligação para o átomo de carbono (Carey, 2000). Os mecanismos de reação estão ilustrados na Figura 19.

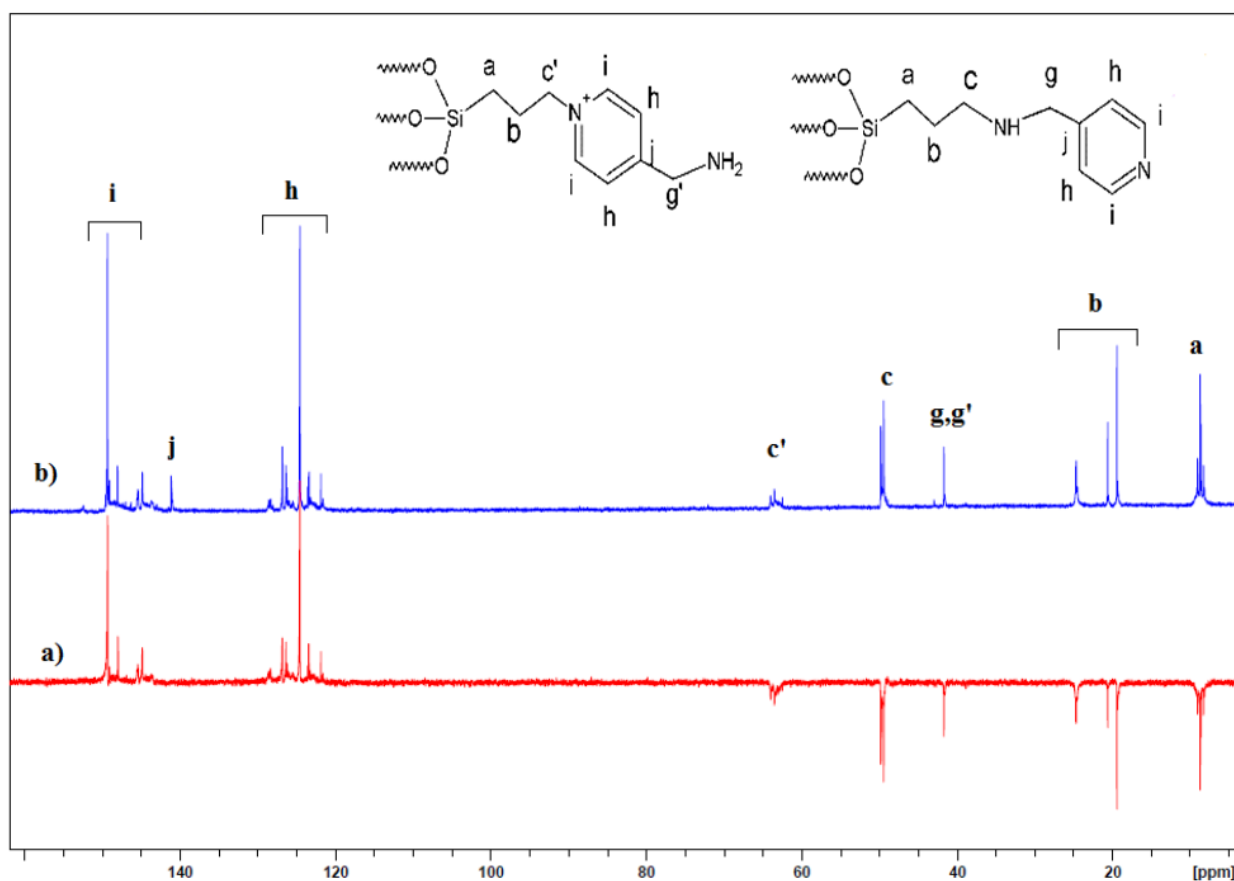
Figura 19: Mecanismos de reação proposto para obtenção do Si4ampy⁺Cl⁻.



Fonte: Autor.

Na Figura 20 o RMN de ¹³C ilustra o espectro do material sintetizado e a fim de revelar as multiplicidades de cada carbono, apresentou-se o espectro de DEPT 135.

Figura 20: Espectro de RMN (a) DEPT- 135 do Si4ampy⁺Cl⁻ em solução de D₂O (b) Carbono Total do Si4ampy⁺Cl⁻ em solução de D₂O.



Fonte: Autor.

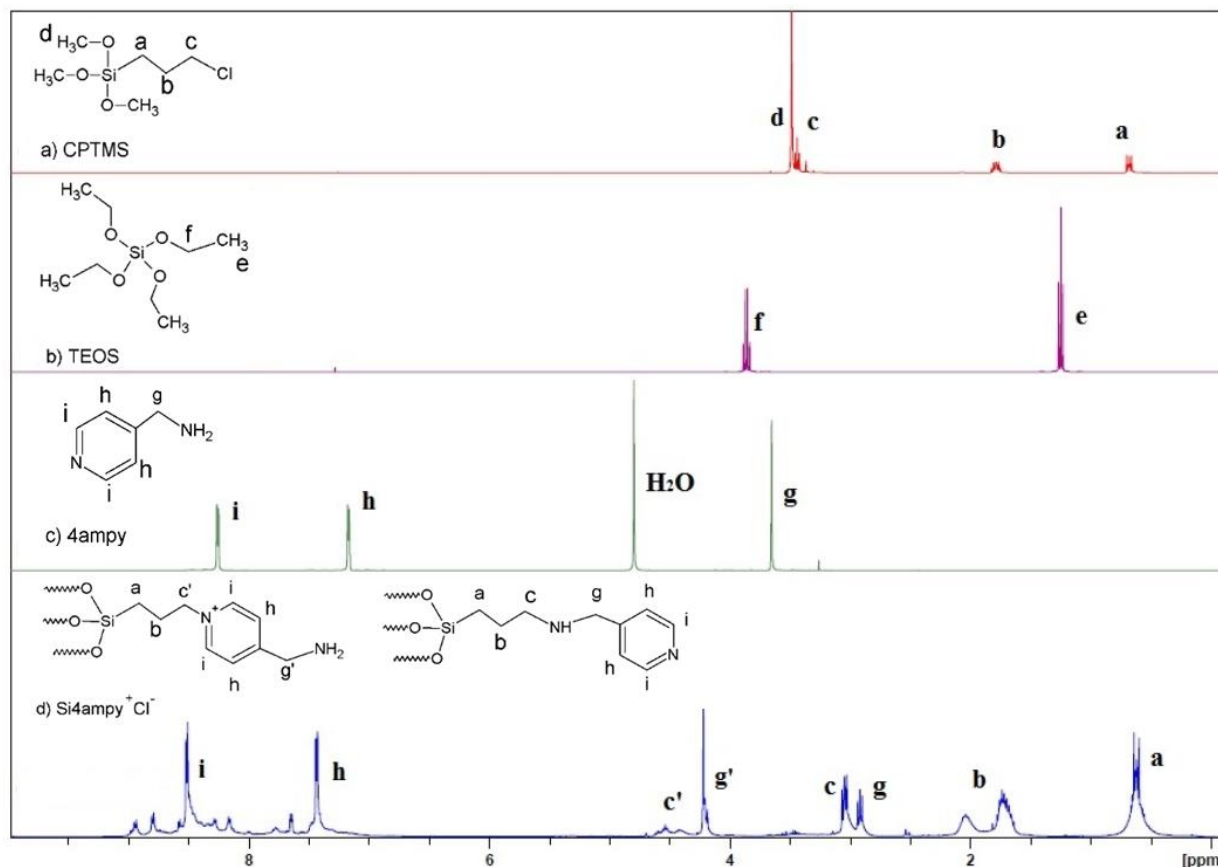
Os sinais negativos no espectro de DEPT- 135 mostraram os carbonos CH_2 , já os sinais positivos revelaram os carbonos CH , no caso. Foi possível confirmar com essa técnica que todos os grupamentos metóxi ($-\text{OCH}_3$) sofreram policondensação, devido à ausência de sinais CH_3 na região característica desse deslocamento. Também foi possível atribuir com clareza o sinal referente ao $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}$, pois como esse carbono não possui hidrogênios ligados, seu sinal não aparece no espectro de DEPT- 135 (Silverstein, Webster e Kiemle, 2005).

Os sinais em 8,20, 18,50 a 24,00 e 49,90 ppm estão relacionados aos grupos metilênicos da cadeia n-propil ligada ao silício. Os principais sinais esperados para a verificação da substituição nucleofílica do cloro pelo 4 ampy estão situados em aproximadamente 63,60 ppm e 49,90 ppm, os quais são referentes ao carbono α ligado ao nitrogênio do anel piridínio e ligado ao grupo amino, respectivamente (Menezes *et al.*, 2012). Estes sinais confirmaram a reação do ligante com a matriz da sílica. O grupo metileno ligado ao grupamento amino é identificado em 41,60 ppm, já os sinais dos carbonos do anel piridínio estão em regiões mais desblindadas, na região de 120 ppm a 150 ppm (Adrover *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2013; Menezes *et al.*, 2012; Müller *et al.*, 2000).

Com o propósito de auxiliar na elucidação da estrutura, os espectros de RMN de ^1H dos precursores obtidos experimentalmente e do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ estão apresentados na Figura 21. Para o CPTMS foram observados quatro sinais: um tripleto em 0,70 ppm referente a $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; um quinteto em 1,81 ppm atribuído a $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; um tripleto mais desblindado em 3,46 ppm relativo aos hidrogênios do carbono ligado ao cloro, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ e um simpleto em 3,51 ppm o qual pertence aos hidrogênios do grupo metóxi, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. Para o TEOS foram observados dois sinais: um tripleto em 1,25 ppm referente a $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ e um quarteto em 3,86 ppm referente a $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. Já para o 4 ampy têm-se três sinais: um simpleto em 3,56 ppm atribuído a $\text{Py}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ e dois dupletos em 8,17 e 7,08 ppm referentes aos hidrogênios do anel aromático da piridina. O simpleto intenso em 4,71 ppm está relacionado com o sinal da H_2O (Allen *et al.*, 2012; Silverstein, Webster e Kiemle, 2005), o qual não foi suprimido. Pode-se verificar no espectro de $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ a maioria dos sinais vistos anteriormente, mas com um deslocamento dos picos comparados com os dos seus precursores. Esse resultado confirma que houve uma mudança no ambiente químico, devido a uma estruturação diferenciada que foi formada. Um fator positivo para a ocorrência da reação foi a ausência dos sinais do TEOS no composto final, confirmando a hidrólise e condensação desse precursor na primeira etapa da síntese. Outro resultado relevante, foi a ausência do pico atribuído aos hidrogênios do grupo metóxi, corroborado com o RMN ^{13}C e o surgimento dos picos na região de 3,04 ppm e 4,55 ppm. O aparecimento desses picos, situados em regiões com menor deslocamento químico que o deslocamento de CH_2-Cl , sugere a formação

de uma nova ligação da cadeia carbônica com um átomo que exibe a capacidade de blindar mais o núcleo de hidrogênio que o cloro, como por exemplo, o nitrogênio (Silverstein, Webster e Kiemle, 2005).

Figura 21: Espectros RMN de ^1H (a) TEOS em CDCl_3 (b) CPTMS em CDCl_3 (c) 4 ampy em D_2O (d) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ em D_2O .



Fonte: Autor.

O espectro de RMN de ^1H do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ forneceu o tipo de vizinhança dos prótons na estrutura proposta, em que os hidrogênios que estão mais blindados, em 0,63 ppm, foram atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono- γ do grupamento n-propil ligado diretamente ao silício. Os multipletos na região de 1,73 a 2,04 foram atribuídos aos hidrogênios do átomo de carbono- β do grupamento n-propil. Os surgimentos desses dois sinais sugerem a formação das duas estruturas propostas anteriormente. De acordo com Cai *et al.* (2014), atribuiu-se o sinal em 0,63 ppm aos hidrogênios ligados ao carbono vizinho ao silício e em 1,72 ppm aos hidrogênios do átomo de carbono- β do grupamento n-propil da reação entre um anidrido ftálico e o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Russo *et al.*, 2013). Os sinais em 3,04 ppm e 4,55 ppm foram atribuídos às novas ligações formadas: (CH_2-NH) e $(-\text{CH}_2-\text{N}^+)$, respectivamente. Tokunaga *et al.* (2015) também encontram valores de deslocamentos químicos para $-\text{NH}-\text{CH}_2$ para um

silsesquioxano poliedral solúvel na faixa de 3,0 ppm. O simpleto em 4,26 ppm é relatado como sendo de grupos metilênicos ligados ao grupamento -NH_2 (Zhong e Widenhoefer, 1997). Os sinais mais desblindados presentes na região de 7,23 – 8,93 ppm, foram referenciados aos prótons ligados aos carbonos do anel aromático. Verificam-se dois dupletos intensos característicos do material formado e alguns resquícios que podem ser resíduos do reagente 4 ampy e outros subprodutos de reação. Como foram propostas unidades diferentes de silício na estrutura, os hidrogênios podem assumir várias orientações de spin de acordo com a vizinhança, gerando multiplicidades distintas no espectro. Vale ressaltar que este resultado é um indicativo da presença de diferentes unidades de silício.

Para a confirmação das atribuições apresentadas anteriormente, foi realizado o espectro 2D pela técnica HSQC (do inglês, *Heteronuclear Single Quantum Correlation*), a qual correlaciona o deslocamento químico do próton com o deslocamento químico do carbono ligado diretamente a ele. No eixo inferior têm-se os deslocamentos químicos dos prótons e no eixo lateral, têm-se os deslocamentos químicos dos carbonos, observados na Figura 22. Os picos cruzados que são derivados da existência de prótons ^1H - ^{13}C aparecem claramente e a correlação entre o carbono metileno (41,60 ppm) e os dois prótons (2,91 ppm, 4,26 ppm) provam que as duas estruturas propostas anteriormente foram formadas.

A Tabela 2 apresenta os valores atribuídos em ppm para cada núcleo pela correlação entre ^1H - ^{13}C .

Tabela 2: Valores atribuídos aos átomos de carbono e hidrogênio das estruturas propostas a partir do a partir do HSQC.

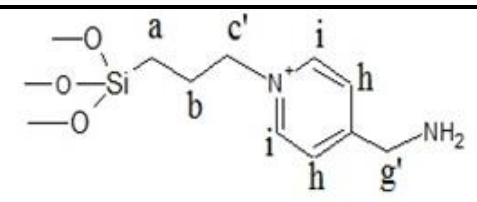
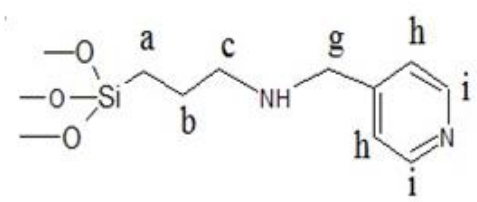
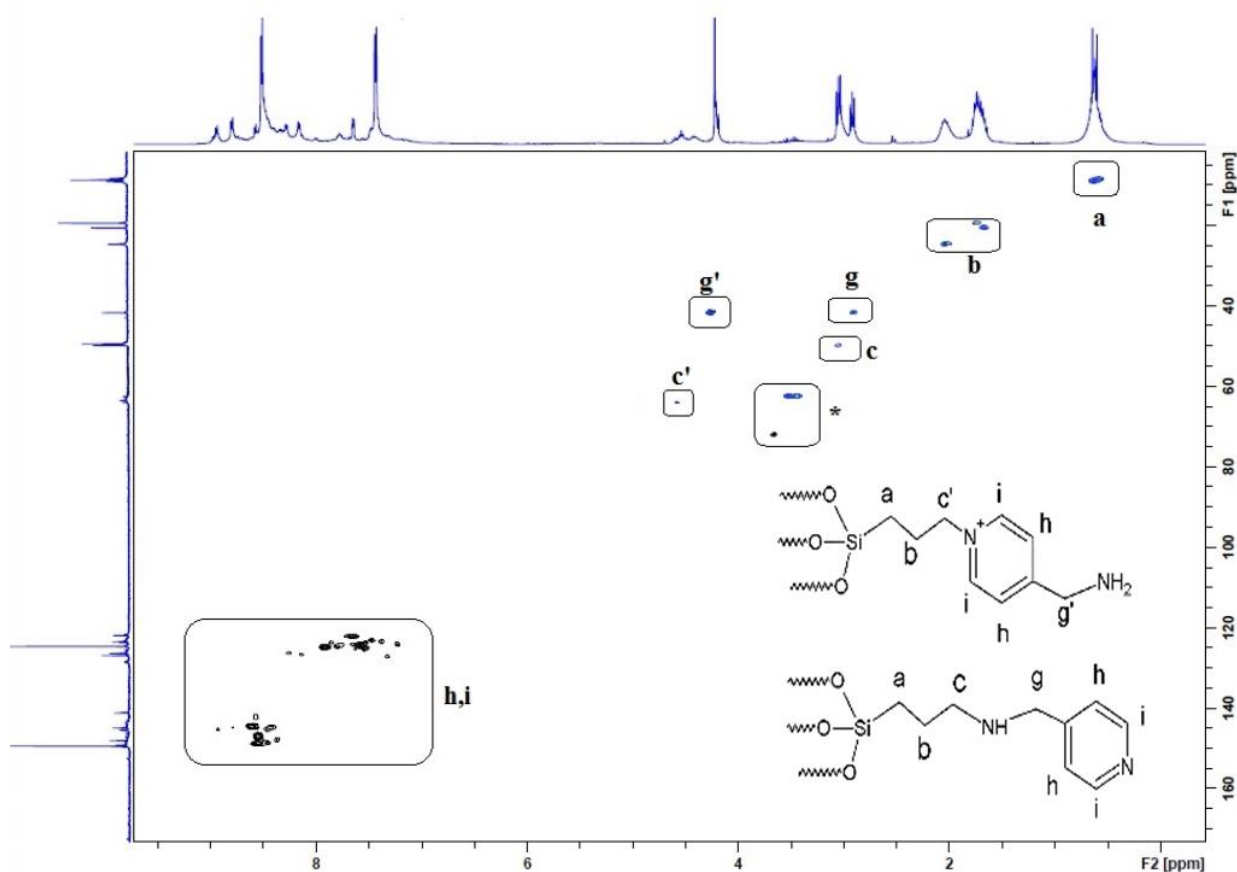
Espécie	^1H - ^{13}C		
	^1H ppm	^{13}C ppm	
a) $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2$	0,63	8,20	
b) $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	1,73-2,04	18,50-24,0	
c) $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$	3,04	49,90	
c') $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$	4,55	63,60	
g) $\text{CH-CH}_2\text{-NH}$	2,91	41,60	
g') $\text{CH-CH}_2\text{-NH}_2$	4,26	41,60	
h) N-CH=CH	7,23-8,26	121,70-127,10	
i) N-CH=CH	8,37-8,93	142,40-149,30	

Figura 22: Espectro de HSQC (correlação entre ^1H - ^{13}C) para o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$.



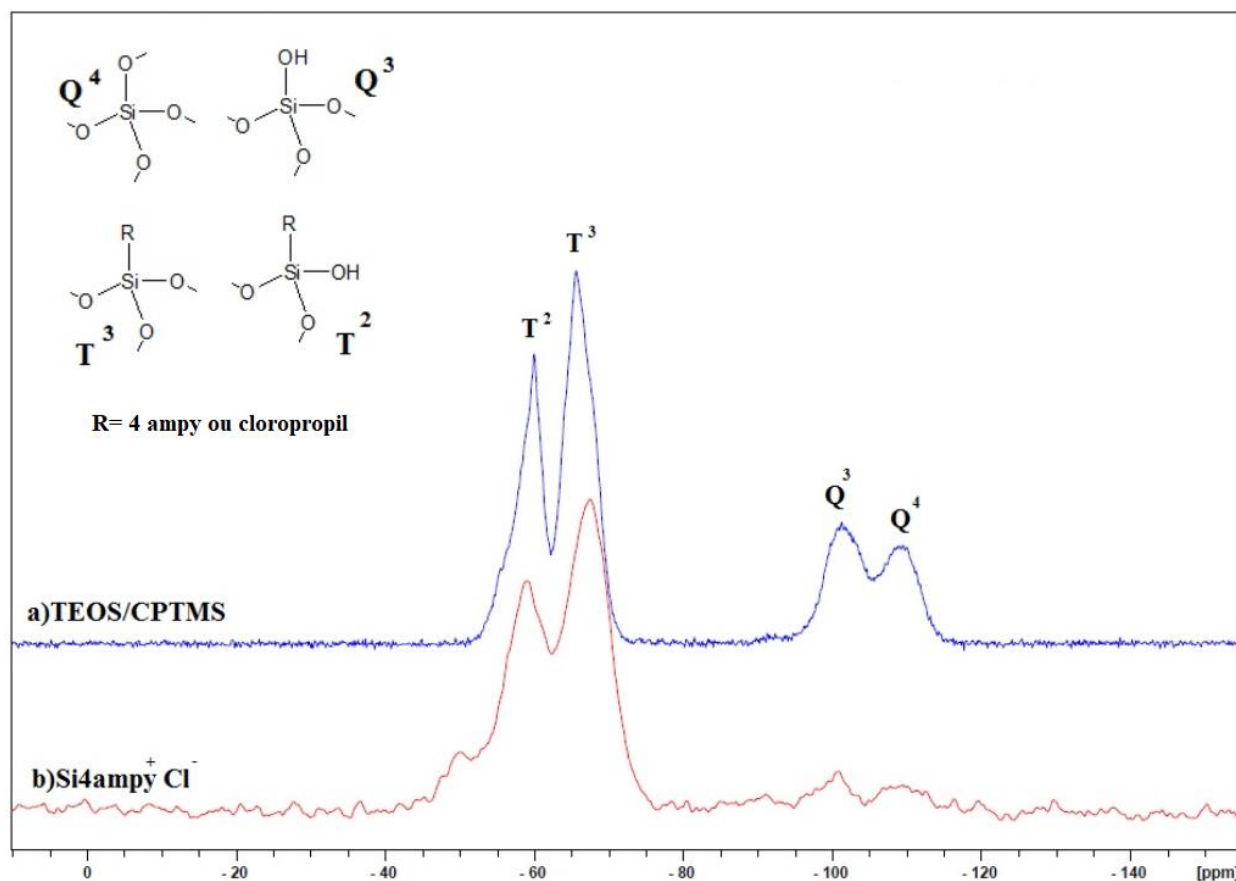
(*) grupamentos metóxi e cloropropil que não reagiram
Pontos azuis- grupos CH_2 ; pontos pretos CH ou CH_3

Fonte: Autor.

3.4.2 RMN VACP-MAS ^{29}Si

O espectro de RMN ^{29}Si do estado sólido de TEOS/CPTMS e $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ são ilustrados na Figura 23. O sinal em 57 ppm, é atribuído ao átomo de silício das estruturas $\text{RSi}(\text{OSi})_2\text{OH}$ ou T^2 . O pico em -65 ppm é atribuído ao grupo $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ e corresponde ao sinal T^3 . Os outros picos em -101 e -110 ppm, são atribuídos aos sinais de superfície de sílica pura e são atribuídos, respectivamente, ao $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$, correspondente ao sinal Q^3 ; e $\text{Si}(\text{OSi})_4$, correspondendo ao sinal Q^4 . A diminuição no Q^3 e Q^4 no $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ foi condicionada pelo último passo de síntese e confirmou que em toda a estrutura existem principalmente grupos orgânicos ligados covalentemente à superfície da sílica (Albert e Bayer, 1991; Auler *et al.*, 2005; Brambilla *et al.*, 2011; Gushikem, Benvenutti e Kholin, 2008; Silva *et al.*, 2014).

Figura 23: Espectros de RMN VACP-MAS ^{29}Si (a) TEOS/CPTMS (b) Si4ampy $^+\text{Cl}^-$.



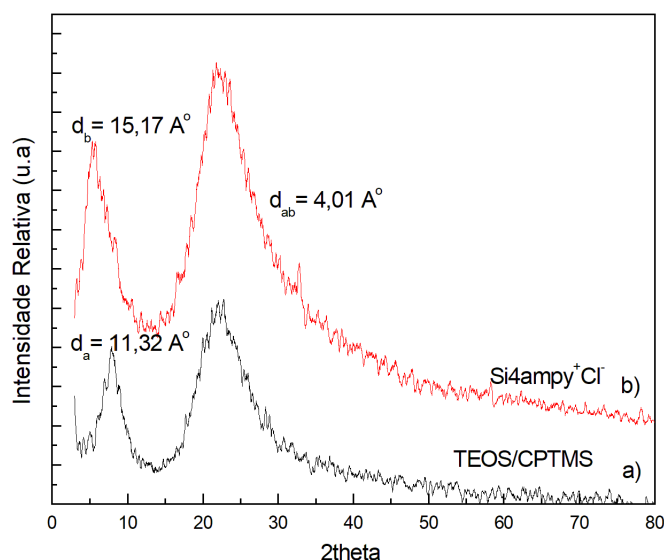
Fonte: Autor.

A análise da capacidade de troca iônica foi realizada para verificar a quantidade de espécies carregadas ($\text{CH}_2\text{-N}^+$) no Si4ampy $^+\text{Cl}^-$. Foi determinada uma capacidade de troca iônica de $0,658 \text{ mmol g}^{-1}$ de material, que corresponde cerca de 20% do material total, por isso foi possível elucidar a estrutura idealizada com maior quantidade de grupamentos aminos agindo como nucleófilo da reação, apresentada na Figura 17. A diferença de reatividade nos grupos nitrogênio aminado e piridínico explica a baixa quantidade de grupos catiônicos incorporados em Si4ampy $^+\text{Cl}^-$.

3.4.3 DRX

Os difratogramas dos materiais estão apresentados na Figura 24. Ambos difratogramas exibem dois picos alargados e de acordo com a literatura, esses picos podem estar associados com um grau limitado de ordem de duas direções cristalográficas diferentes (Handke *et al.*, 2009).

Figura 24: Difratogramas dos materiais (a) TEOS/CPTMS (b) Si4ampy⁺Cl⁻.



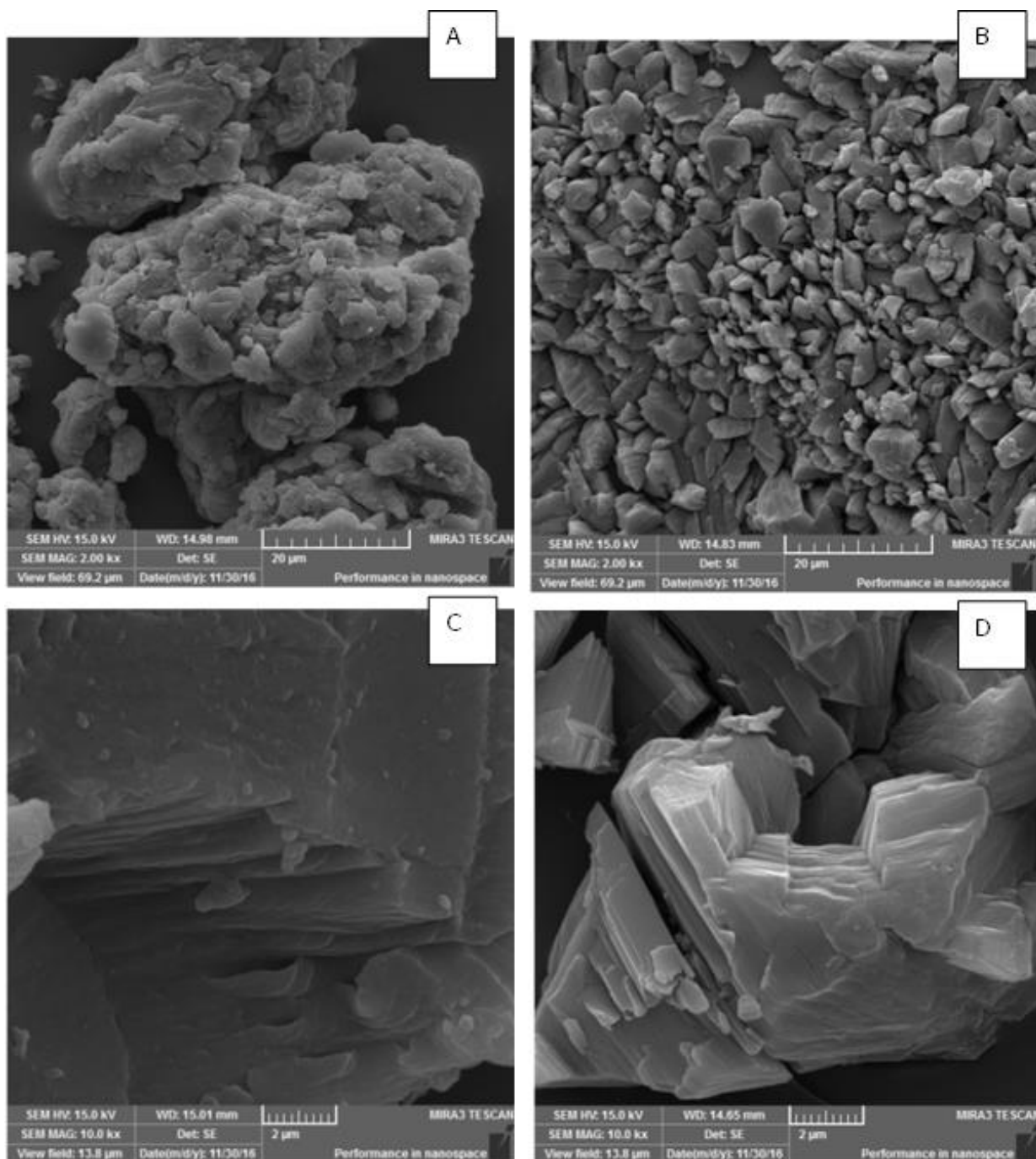
Fonte: Autor.

As distâncias interplanares foram calculadas pela Lei de Bragg resultando em aproximadamente 11,32 e 4,01 Å para o precursor TEOS/CPTMS e 15,17 e 4,01 Å para o Si4ampy⁺Cl⁻. As distâncias em 11,32 e 15,17 Å são correspondentes às distâncias intramoleculares cadeia-a-cadeia, ou seja, indicam a distância interplanar Si-Si, enquanto que a distância em aproximadamente 4,01 Å é característica do arranjo periódico das ligações siloxano (Chen *et al.*, 2012; Chuang *et al.*, 2013; Handke e Kowalewska, 2011; Kowalewska, Fortuniak e Handke, 2009; Lerouge, Cerveau e Corriu, 2006; Nowacka, Kowalewska e Makowski, 2016). Esses picos são característicos de compostos de silsesquioxanos em camadas ou de sílica lamelar (Donato *et al.*, 2009; González-Campo *et al.*, 2006; Trindade, da *et al.*, 2009). Os resultados também mostraram que com a presença do 4-ampy houve um aumento da distância interplanar de 11,32 Å para 15,17 Å, indicando uma organização estrutural diferenciada que foi imposta pelo grupamento orgânico. Arenas *et al.* (2008) verificaram picos em 6,2° ou 14,30 Å nos difratogramas de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos contendo o grupo orgânico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. Os autores propuseram esses picos aos grupamentos orgânicos incorporados e segundo Lerouge, Cerveau e Corriu (2006), efeitos de cadeias rígidas ou interações entre os grupos orgânicos podem causar certa organização estrutural aos materiais híbridos.

3.4.4 MEV

As micrografias estão apresentadas na Figura 25. Observou-se que os materiais realmente apresentam-se em forma de camadas, com uma estruturação lamelar, corroborado pelo DRX.

Figura 25: Micrografias dos materiais (A) TEOS/CPTMS (B) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ a 20 μm (C) TEOS/CPTMS (D) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ a 2 μm .



Fonte: Autor.

A análise morfológica de TEOS/CPTMS e $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo e as imagens estão ilustradas na Figura

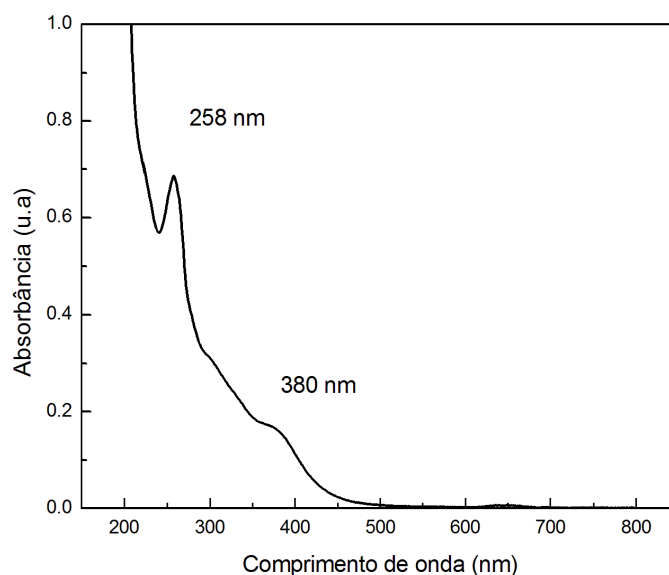
25. Estas mostram sólidos densos e compactos com morfologias granulares, com algumas diferenças entre os materiais. A morfologia TEOS/CPTMS (Fig. 25 A) mostrou partículas irregulares e agregados maiores que 20 μm . Já o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ (Fig. 25 B) exibiu uma diminuição no tamanho dos grãos. Na Fig. 25 C e Fig. 25 D, pode-se observar que a presença de camadas para ambos os materiais também fornece evidências auxiliares para a morfologia lamelar e concordância com o DRX.

As estruturas lamelares foram permitidas por dois fatores; a catálise ácida, que produz cadeias de polímero e a formação de moléculas anfifílicas contendo grupos silanol obtidos pela reação de alcoxisilanos e clorossilanos (Benvenuti *et al.*, 2009; Moreau *et al.*, 2005; Shimojima e Kuroda, 2006). De acordo com Gong *et al.* (2014), moléculas que contêm uma cadeia alquil longa hidrofóbica ligada ao átomo de silício por uma ligação Si-C são quimicamente estáveis em condições hidrolíticas, mas tornam-se anfifílicas quando os grupos silanóis formam-se durante a etapa da hidrólise. Baseado neste mecanismo de montagem anfifílico, estruturas lamelares podem ser formadas.

3.4.5 UV-VIS

O espectro de UV - VIS do material $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ está apresentado na Figura 26 e é possível observar duas bandas distintas entre 200 a 400 nm. A banda em maior energia (258 nm) é referente às transições internas dos ligantes, correspondendo às transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático da molécula (Santos *et al.*, 2013). Já a banda em 380 nm, pode ser atribuída à transferência intermolecular de ligante para ligante. Shukla *et al.* (2011) atribuíram uma banda similar à banda encontrada em que um complexo de cobre (II) contendo os ligantes 2 ampy e SCN^- apresentou transições de transferência de carga de ligante para ligante.

Figura 26: Espectro de UV-VIS de 0,05 mg L⁻¹ do Si4ampy⁺Cl⁻.



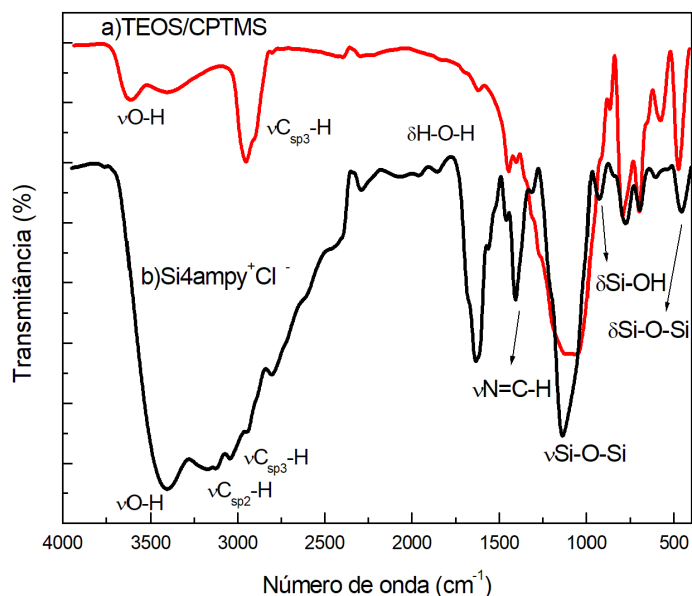
Fonte: Autor.

3.4.6 FTIR

Os espectros vibracionais do Si4ampy⁺Cl⁻ e de seu precursor TEOS/CPTMS estão mostrados na Figura 27. Para o precursor TEOS/CPTMS (Fig. 27a), foi possível encontrar uma banda em torno de 470 cm⁻¹ a qual se deve à deformação angular Si-O-Si(δ Si-O-Si). A banda presente em 865 cm⁻¹ é referente à deformação angular dos grupos Si-OH. As bandas em 790 e 1100 cm⁻¹, respectivamente, se devem ao estiramento simétrico Si-O(ν_{sim} Si-O) e estiramento assimétrico Si-O(ν_{ass} Si-O) dos grupos Si-O-Si. A presença da banda em 1625 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular da água adsorvida (δ H-O-H). A banda que aparece em torno de 2950 cm⁻¹ é caracterizada pelos estiramentos de -C_{sp}³-H. A banda que aparece em torno de 3600 cm⁻¹ se deve às vibrações dos grupos terminais -OH dos silanóis e a presença de água adsorvida (Creff *et al.*, 2012; Innocenzi, 2017; Kawano, Denofre e Gushikem, 1994; Silverstein, Webster e Kiemle, 2005; White e Tripp, 2000). No espectro do Si4ampy⁺Cl⁻ (Fig. 27b), foi possível observar bandas referentes ao TEOS/CPTMS e referente ao 4 ampy, justificando a organofuncionalização (Silverstein, Webster e Kiemle, 2005). Destacam-se as bandas em torno de 920 e 1100 cm⁻¹ referentes à deformação angular dos grupos Si-OH e aos estiramentos Si-O-Si(ν Si-O-Si) presentes na estrutura da sílica, mostrando que a estrutura da matriz foi mantida. Além das bandas características da sílica também se destacaram as vibrações de deformação axial do anel piridínico, que ocorrem na região de 1400 e 1330 cm⁻¹. A banda larga na região

entre 3300 e 3500 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos O-H(ν O-H) dos grupos silanóis presentes na estrutura e indica água adsorvida.

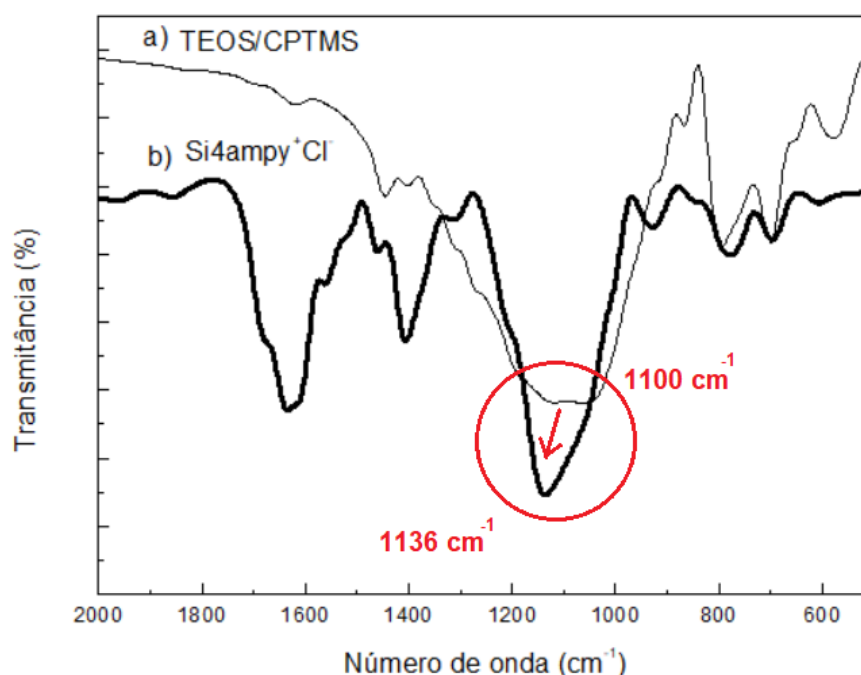
Figura 27: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$, obtidos em pastilhas de KBr.



Fonte: Autor.

As diferenças nas bandas referentes aos estiramentos assimétricos Si-O(ν_{ass} Si-O) podem indicar estruturas com organizações variadas (Baney *et al.*, 1995; Park *et al.*, 2008). Na Figura 28, pode-se observar o deslocamento da banda Si-O-Si com absorção máxima em 1100 cm^{-1} do TEOS/CPTMS para 1136 cm^{-1} do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$. Chuang *et al.* (2013) relataram uma interessante característica dos espectros de FTIR do polimetilsilsesquioxano, em que observaram duas bandas de deformação axial de Si-O-Si; a primeira em 1130 cm^{-1} correspondente às estruturas regulares e 1070 cm^{-1} referente às estruturas não regulares, enquanto Jun *et al.* (2002) observaram a diminuição da intensidade da banda em 1130 cm^{-1} e um aumento da intensidade da banda em 1030 cm^{-1} , indicando um aumento de irregularidade da estrutura do polimetilsilsesquioxano. Esse deslocamento das bandas sugere uma organização da matriz de sílica diferenciada do $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ para o TEOS/CPTMS, ou seja, um aumento na regularidade da estrutura devido à incorporação do grupamento orgânico 4 ampy.

Figura 28: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ na faixa de 2000 a 500 cm^{-1} .



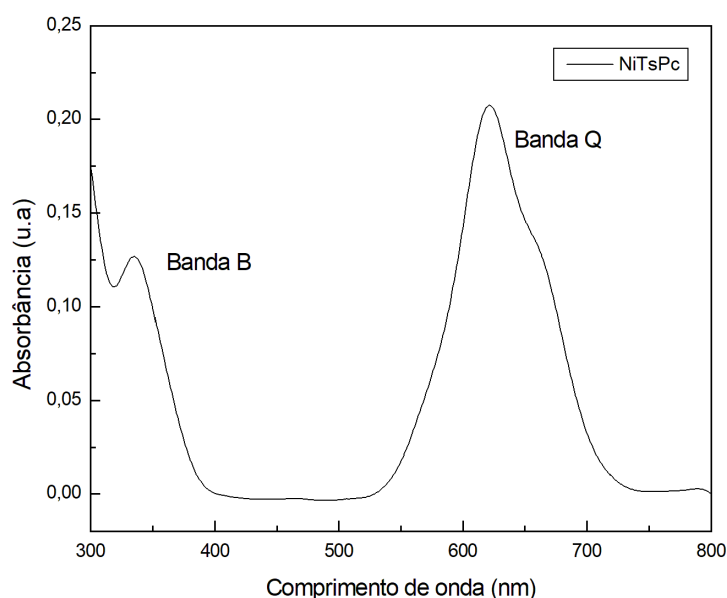
Fonte: Autor.

3.4.7 Caracterização do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ por UV-VIS

O $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ é um polímero que apresenta alta solubilidade em solventes polares, como a água e da mesma forma que o SiPy^+Cl^- , apresenta cargas positivas em sua superfície, podendo ser utilizado na construção de filmes finos, devido às interações que ocorrem entre os polieletrólitos.

A Figura 29 ilustra o espectro eletrônico da NiTsPc em solução e verificou-se que ocorreu duas absorções intensas. A banda em 335 nm refere-se à banda B ou Soret e está relacionada às transições $\pi-\pi^*$ dos orbitais dos anéis macrocíclicos (Zucolotto *et al.*, 2006). Em 620 e 660 nm, verifica-se a banda Q, que está relacionada às espécies diméricas e monoméricas, respectivamente. Isto é relatado na literatura como uma associação coplanar dos anéis, evoluindo de dímero para agregados maiores, dependendo da concentração que se trabalha, resultando num espectro mais dividido e ampliado na região de ~ 630 nm (Masilela, Idowu e Nyokong, 2009). A absorção nesta região é devido à transição $\pi-\pi^*$ do orbital HOMO de simetria a_{1u} para o LUMO de simetria e_g do anel da ftalocianina relacionados ao sistema completamente conjugado de 18 elétrons π (Leznoff e Lever, 1993).

Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-VIS da solução de NiTsPc a $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$.

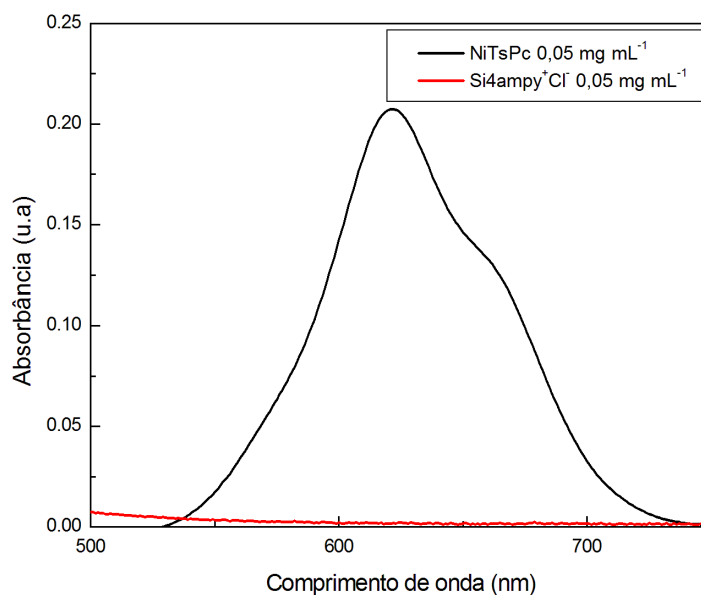


Fonte: Autor.

Observando a faixa de 500 a 800 nm, Figura 30, é visto que o material $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ não absorve nessa região e baseado nisso, a região que compreende a banda Q da ftalocianina foi escolhida para o monitoramento do crescimento dos filmes automontados.

Os filmes LbL são confeccionados com base no princípio da adsorção dos materiais em um substrato e alguns parâmetros podem influenciar na arquitetura do filme, pois um dos principais problemas para os sistemas que se utilizam da técnica LbL é a estabilidade em diferentes meios, como em concentração, pH e tempo de imersão. Bertoncello e Peruffo (2008) encontraram um aumento na absorbância dos filmes LbL de aproximadamente 10 vezes com o aumento da concentração de $1,7 \text{ uM}$ a $1,7 \text{ mM}$ de CuTsPc , construídos com cloreto de polidialilmetilamônio (PDAMAC) e ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc). Os autores também verificaram um aumento na absorbância em tempos de imersão de até 30 minutos e diminuição da absorbância em tempos de imersão acima de 40 minutos, mostrando assim a influência desses parâmetros na fabricação dos filmes.

Figura 30: Espectro de absorção na região do UV-VIS das soluções de NiTsPc e Si4ampy⁺Cl⁻ a 0,05 mg mL⁻¹.



Fonte: Autor.

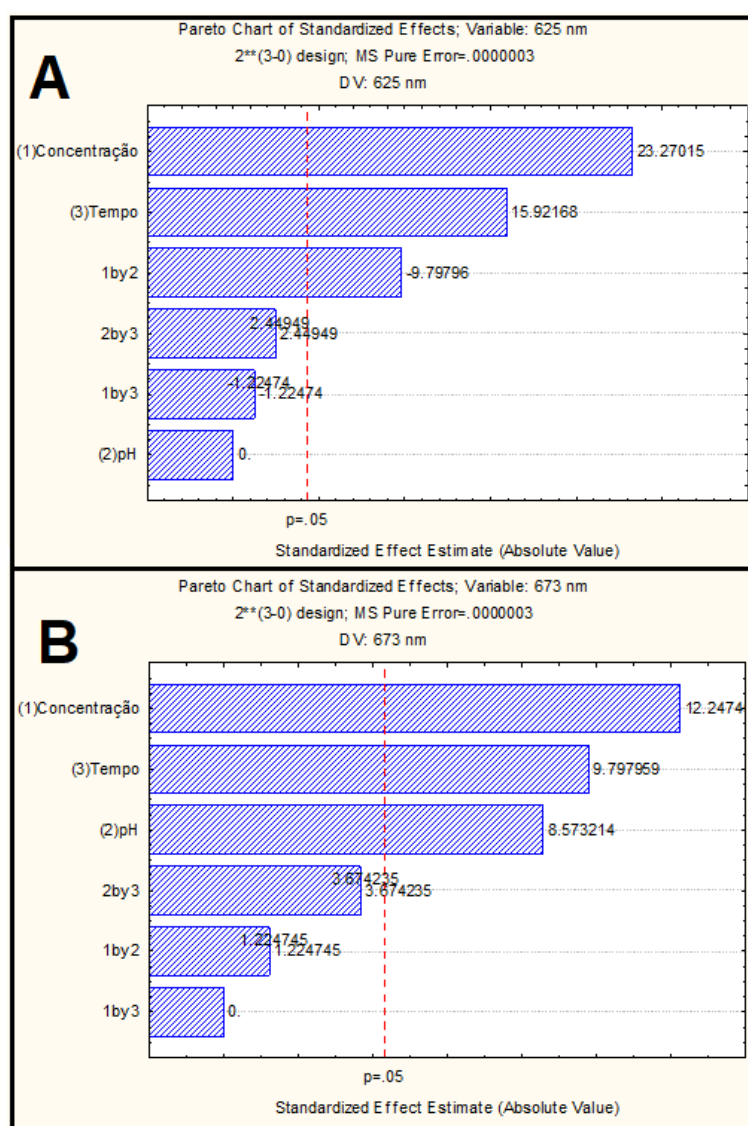
A fim de avaliar a possível influência da concentração das soluções de NiTsPc e Si4ampy⁺Cl⁻, pH da solução de NiTsPc e tempo de imersão no filme (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₂, foi realizado um planejamento fatorial 2³, mostrado na Tabela 3 com a triplicata do ponto central, analisando a absorbância da banda Q como resposta.

Tabela 3: Planejamento Fatorial 2³ com as absorbâncias em 625 nm e 673 nm como resposta.

ENSAIOS	[Si4ampy ⁺ Cl ⁻] e [NiTsPc] (mg L ⁻¹)	pH NiTsPc	Tempo (min)	Absorbância (u.a.) 625 nm	Absorbância (u.a.) 673 nm
1	-	-	-	0,006	0,003
2	-	-	+	0,011	0,009
3	-	+	-	0,008	0,008
4	-	+	+	0,017	0,010
5	+	-	-	0,019	0,011
6	+	-	+	0,025	0,010
7	+	+	-	0,015	0,010
8	+	+	+	0,021	0,019
10	0	0	0	0,015	0,010
11	0	0	0	0,014	0,010
12	0	0	0	0,014	0,009

O tratamento dos dados foi feito pelo software Statistica® e os resultados foram analisados pelos diagramas de Pareto, em que as variáveis que apresentaram efeitos significativos positivos para as espécies diméricas (625 nm) foram a concentração dos polieletrólitos e tempo de imersão e um efeito negativo entre concentração dos polieletrólitos e pH da ftalocianina (Fig. 31 A). Já para as espécies monoméricas (673 nm), os efeitos significativos foram positivos e as variáveis foram concentração dos polieletrólitos, tempo de imersão e pH da ftalocianina (Fig. 31 B).

Figura 31: Diagramas de Pareto para as absorbâncias em 625 nm (A) e 673 nm (B) obtidos pelo software Statistica.



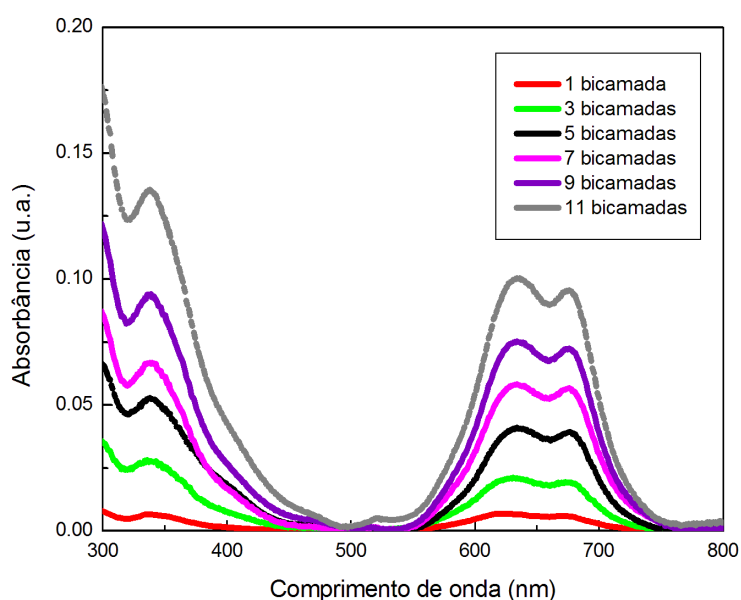
Fonte: Autor.

Para as espécies diméricas (625 nm), a dependência entre a maior concentração e o menor pH está relacionada com as interações entre as moléculas de NiTsPc, fazendo com que as

mesmas sofram agregação. No caso das espécies monoméricas (673nm), o maior pH fez com que a absorbância dessas espécies aumentasse devido à organização dos polieletrólitos entre as monocamadas, minimizando a formação de agregados (Santos *et al.*, 2014).

No intuito de avaliar a linearidade do crescimento do filme, ou seja, verificar se as bicamadas estão sendo depositadas igualmente, foram realizados os espectros de absorção de 1 a 11 bicamadas do filme (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n. Esses resultados estão exibidos na Figura 32.

Figura 32: Espectros UV-VIS dos filmes LbL (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n depositado sobre quartzo, com n variando de 1 a 11, durante 5 minutos de imersão nas soluções de Si4ampy⁺Cl⁻ e NiTsPc 2,0 mg mL⁻¹.

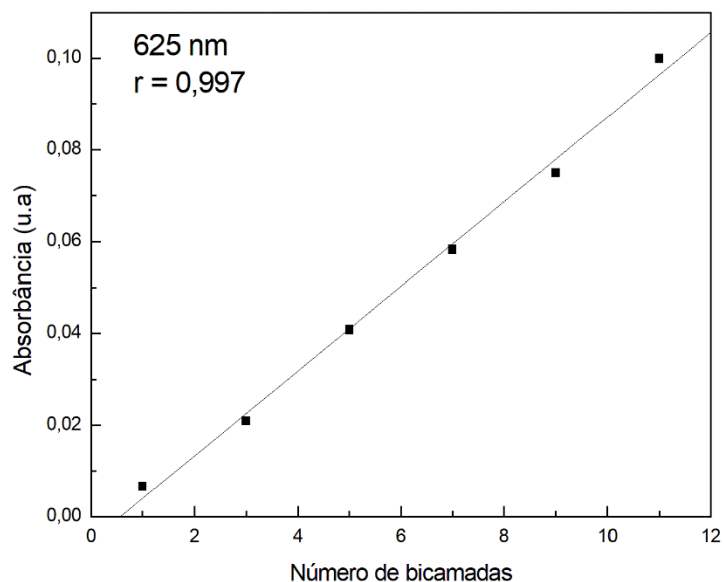


Fonte: Autor.

O monitoramento da banda Q da ftalocianina apresentou um aumento linear da absorbância, para as espécies diméricas e monoméricas (Figura 33 e Figura 34), respectivamente, com relação ao aumento das bicamadas. Os coeficientes de correlação encontrados para ambas as espécies foram de $r = 0,997$. Furini *et al.* (2013) monitoraram o crescimento do filme de brometo de dioctadecildimetilamônio (DODAB) e NiTsPc na configuração (DODAB/NiTsPc)_n de 1 a 21 bicamadas. Os autores também observaram um aumento linear da intensidade da absorbância com a deposição das bicamadas e afirmaram que o filme cresceu linearmente de uma maneira controlada após cada imersão. Resultados similares de linearidade foram publicados por Estevam *et al.* (2015), em que avaliaram o crescimento do filme de SiPy⁺Cl⁻ e grafeno como policação e NiTsPc como poliânion. O coeficiente de correlação obtido para o

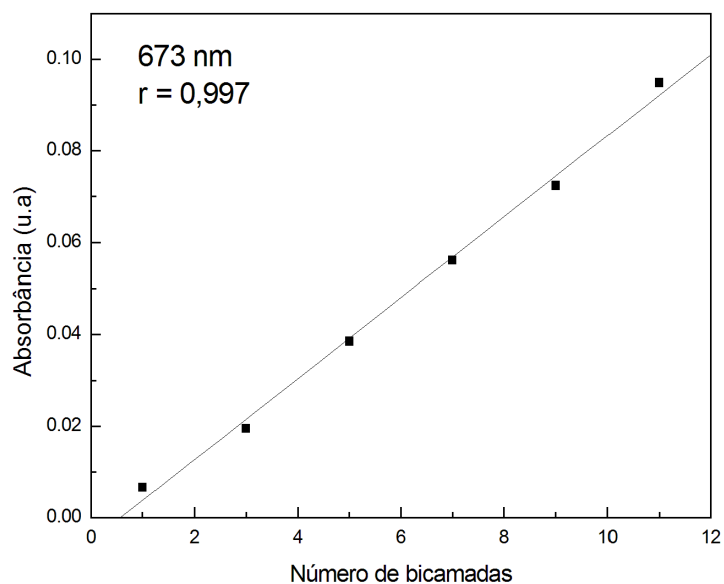
filme analisando a banda Q da ftalocianina foi de $r = 0,992$, confirmando o crescimento linear do filme.

Figura 33: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (625 nm) do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ sobre o substrato quartzo, com n de 1 a 11.



Fonte: Autor.

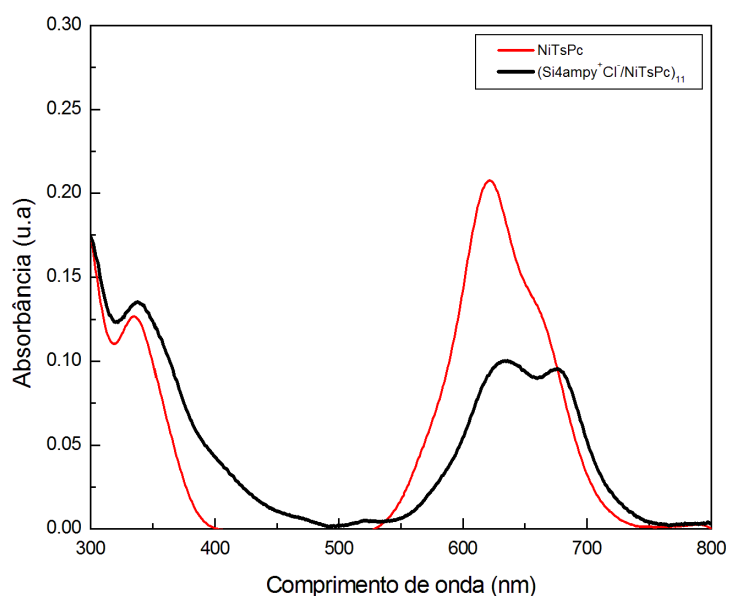
Figura 34: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies monoméricas (673 nm) do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ sobre o substrato quartzo, com n de 1 a 11.



Fonte: Autor.

A Figura 35 mostra os espectros de absorção proveniente do filme (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁ nas condições otimizadas pelo planejamento fatorial e da solução de NiTsPc. Os espectros mostraram o deslocamento das bandas diméricas (612 para 625 nm) e monomérica (660 para 673 nm) da solução em relação ao filme, respectivamente, evidenciando a interação entre o polycation Si4ampy⁺Cl⁻ e a NiTsPc. Resultados análogos foram apontados por Karuppiah *et al.* (2015), em que funcionalizaram nanotubos de carbonos com NiTsPc e encontraram um deslocamento de 7 nm para a banda dimérica e 10 nm para a banda monomérica da solução de NiTsPc para o nanocompósito. Os autores afirmaram que essa diferença se deve a redução entre a distância do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital desocupado de baixa energia (LUMO) pela transferência de elétrons entre os nanotubos funcionalizados e NiTsPc.

Figura 35: Espectro UV-VIS da solução de NiTsPc 0,05 mg mL⁻¹ e do filme (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁.



Fonte: Autor.

Os filmes foram crescidos até a décima primeira bicamada devido à perda de linearidade obtida com um maior número de bicamadas. Como pode ser visto na Figura 35, até esse número de bicamadas pode-se ressaltar a equivalente proporção entre as bandas diméricas e monoméricas do filme evidenciando que as moléculas de ftalocianina estão em ambas as formas, enquanto que na solução a forma preferida é a dimérica. Segundo Jesus *et al.* (2011) aparentemente a deposição de espécies monoméricas é mais eficiente durante as primeiras bicamadas. Após deposição de aproximadamente 10 bicamadas, espécies diméricas são preferencialmente adsorvidas no filme. Assim sendo para experimentos eletroquímicos, as

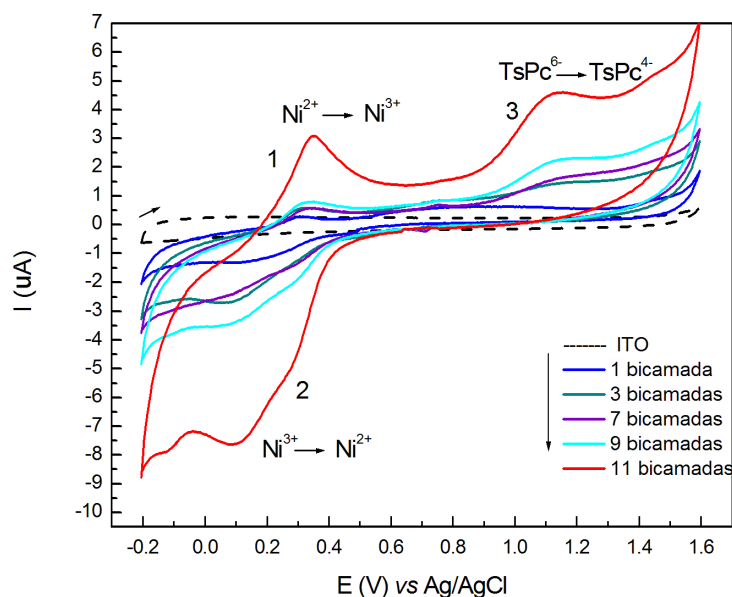
espécies monoméricas da ftalocianina são preferidas em relação às diméricas, devido à maior organização das espécies imobilizadas na superfície do eletrodo.

3.4.8 Caracterização do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ e determinação de nitrito por voltametria cíclica

Como houve a possibilidade da construção e crescimento do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ caracterizado inicialmente por UV-VIS, com o objetivo de avaliar a potencialidade do novo silsesquioxano na construção de eletrodos eletroquímicos, os filmes foram estudados por voltametria cíclica.

Primeiramente, fez-se um estudo de bicamadas para mostrar a influência das mesmas na resposta de corrente, então os filmes LbL $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ de 1 a 11 bicamadas foram crescidos e caracterizados por voltametria cíclica, Figura 36. Observou-se em KCl como eletrólito suporte, um pico de oxidação em +0,35 V (pico 1) e um pico de redução em +0,10 V (pico 2). Segundo Perez *et al.* (1998), esses picos referem-se ao processo redox do centro metálico da ftalocianina ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$). Em 1,10 V observou-se um processo oxidativo e irreversível, que pode ser atribuído a oxidação do anel da ftalocianina referente ao processo redox $\text{Ni(II)TsPc}^{6-} \rightarrow \text{Ni(II)TsPc}^{4-} + 2e^-$ (pico 3). Perez *et al.* (1998) visualizaram o processo redox do centro metálico em 0,50 e 0,38 V vs SCE no eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica titanizada e NiTsPc. Já Estevam *et al.* (2015) verificaram apenas os processos redox do anel da NiTsPc, em 1,1 e 0,1 V vs Ag/AgCl. Em comparação com este trabalho, pode-se verificar a maior adsorção das espécies monoméricas de NiTsPc com $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ do que com o SiPy^+Cl^- , comprovada pela visualização do pico do centro metálico de NiTsPc nos voltamogramas. Pelo perfil eletroquímico do eletrodo, assim como em outros trabalhos que se utilizam do SiPy^+Cl^- como trocador iônico na formação de filmes LbL, o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ também não é eletroativo na faixa de potencial de trabalho utilizado (Estevam *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2012).

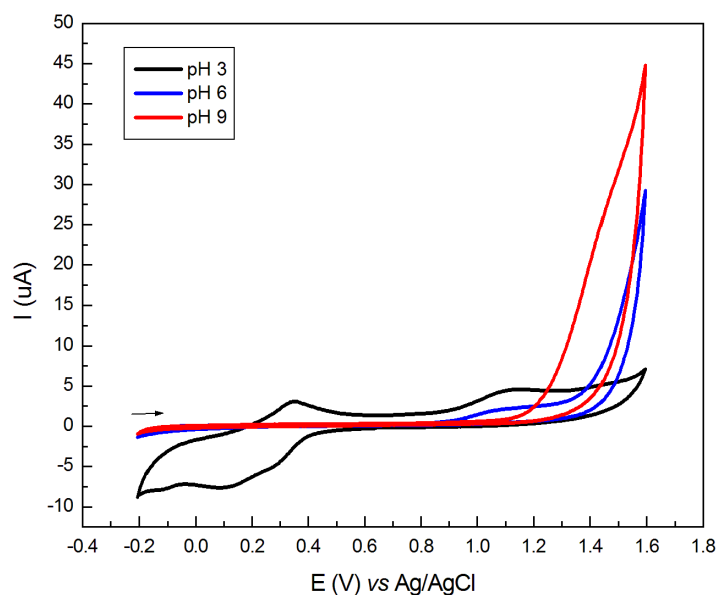
Figura 36: Voltamogramas cíclicos obtidos após 30 ciclos dos eletrodos de $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ com 1 a 11 bicamadas e substrato ITO. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ pH 3,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Os voltamogramas dos filmes $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ mostraram que houve uma relação entre o aumento de bicamadas e o aumento na resposta de corrente. Alencar *et al.* (2009) também observaram um aumento na resposta de corrente com filmes de ITO-(PAH-Au-NPs/NiTsPc) crescidos até a 15ª bicamada. Esse aumento da resposta de corrente com a adição das bicamadas sugere que o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ exibiu uma ótima capacidade de adsorção da NiTsPc na superfície do eletrodo, não bloqueando o sinal da mesma, o que seria esperado para o eletrodo modificado. Sendo assim, para a caracterização do filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ e a fim de descobrir se o eletrodo modificado apresenta também sinal em diferentes faixas de pH, foi testado o eletrólito suporte KCl em pH ácido a básico, Figura 37.

Figura 37: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes pH; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

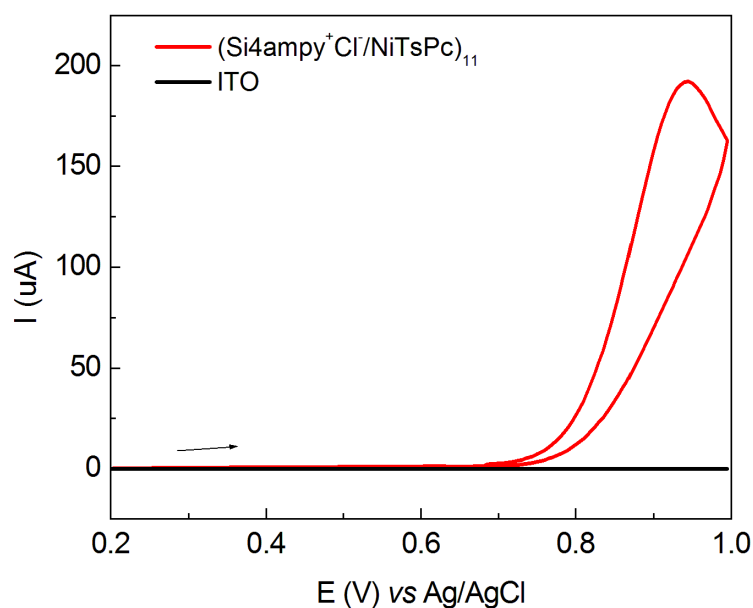


Fonte: Autor.

Como observado na Figura 37, o filme $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ apresentou resposta eletroquímica com os processos redox referentes à NiTsPc sendo visualizados apenas em pH 3, como reportado na literatura. Perez *et al.* (1998) também visualizaram resposta de corrente apenas em meio ácido para um eletrodo de pasta de carbono modificado com NiTsPc e sílica e óxido de titânio.

Com o intuito de estudar a potencialidade do eletrodo modificado como sensor eletroquímico para nitrito, foram realizados os estudos do perfil eletroquímico das espécies imobilizadas na superfície do substrato na presença de NaNO_2 . Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na presença de 2 mmol L^{-1} , mostrado na Figura 38.

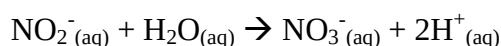
Figura 38: Voltamogramas cíclicos do ITO e (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁ em presença de 2 mmol L⁻¹ de nitrito. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ pH 3,0; v = 20 mV s⁻¹.



Fonte: Autor.

Pode - se verificar que o voltamograma do filme apresentou um potencial de oxidação em 0,95 V e um pico de corrente de 192 μA, já o voltamograma do ITO não apresentou picos de potencial nessa faixa. Wei *et al.* (2015) investigaram o comportamento eletroquímico por voltametria cíclica de 1 mmol L⁻¹ de nitrito para um sensor eletroquímico com base na polianilina/grafeno-ácido ferrocenocarboxílico (PANI/GR-FCA) em tampão BR pH 4. Os autores identificaram um pico anódico em aproximadamente 1,0 V e uma corrente de pico de 41,05 μA, enquanto que para o eletrodo não modificado, CGE encontraram um potencial anódico de 0,94 V e uma corrente de pico de 14,65 μA, mostrando que a modificação do eletrodo aumentou em aproximadamente três vezes a corrente de pico. Em contraste, Haldorai *et al.* (2016) encontraram um pico de oxidação para 20 mmol L⁻¹ de nitrito em 0,92 V com uma corrente de 195 μA para o eletrodo MWCNTs -Ti/Cit C/GC.

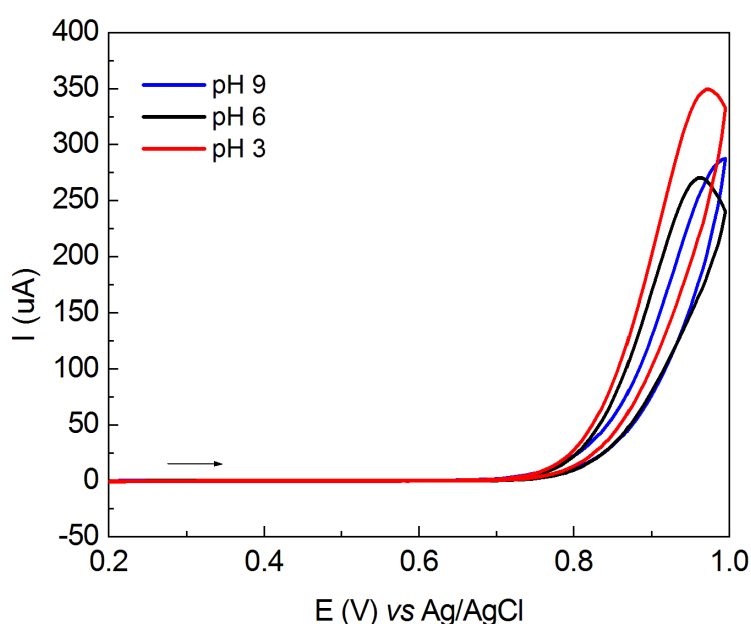
A reação que envolveu o processo de oxidação do nitrito está descrita a seguir:



Na Figura 39 pode ser observado os voltamogramas cíclicos do eletrodo (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁ em presença de 5 mmol L⁻¹ de nitrito em diferentes pH. Verificou- se uma melhor resposta de corrente anódica em pH ácido (pH = 3). Wei *et al.* (2015) verificaram para um sensor

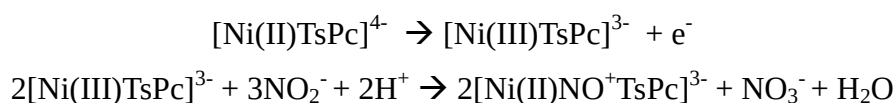
para nitrito e PANI/GR-FCA um crescimento na resposta de corrente anódica até pH 4, com o decréscimo em pH mais básico. Os autores afirmaram que o ambiente ácido foi necessário para que a melhor resposta de corrente fosse verificada, pois assim ocorre a protonação do grupamento -NH_2 da polianilina em -NH_3^+ , o qual interage mais facilmente com NO_2^- . Em trabalhos de Barley, Takeuchi e Meyer (1986) e Younathan, Wood e Meyer (1992), em pH menor que 4 ocorre à formação de NO livre e essa espécie complexa com metaloporfirinas com um rendimento de 95%. A formação desse complexo aumentou a atividade catalítica para o nitrito em aproximadamente 50 μA em comparação a outras faixas de pH.

Figura 39: Voltamogramas cíclicos do $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ em diferentes pH em presença 5 mmol L^{-1} de nitrito. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Autor.

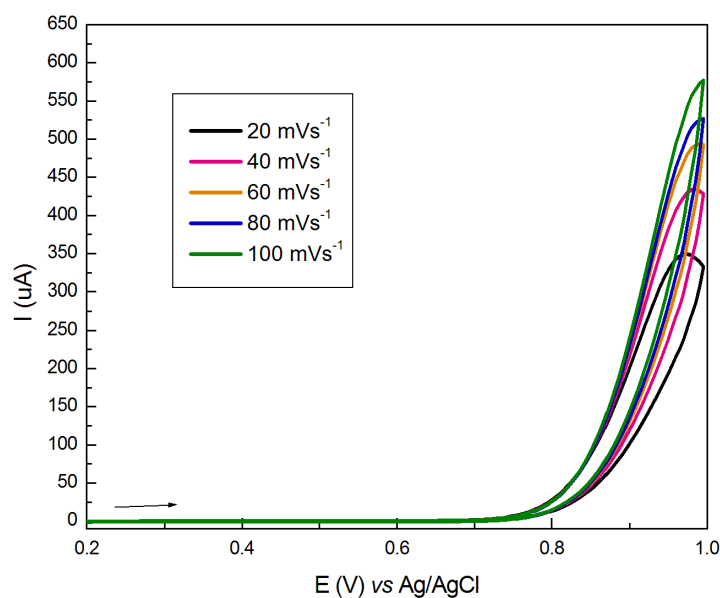
O processo eletrocatalítico para a oxidação do NO_2^- em meio ácido, ocorre com a oxidação do íon metálico $[\text{Ni(II)TsPc}]^{4-} \rightarrow [\text{Ni(III)TsPc}]^{3-}$ seguida da oxidação do NO_2^- a NO_3^- e complexação da espécie NO a espécie reduzida da ftalocianina, como descrita na reação a seguir:



O efeito eletrocatalítico proporcionado pelo eletrodo $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ é verificado pelo ganho na corrente anódica em potenciais mais baixos, quando comparado ao ITO não modificado.

Com o objetivo de evidenciar o tipo de transporte de massa que ocorre no processo de oxirredução, realizou-se o estudo da velocidade de varredura. Na Figura 40 estão ilustrados os voltamogramas obtidos com o aumento da velocidade de varredura.

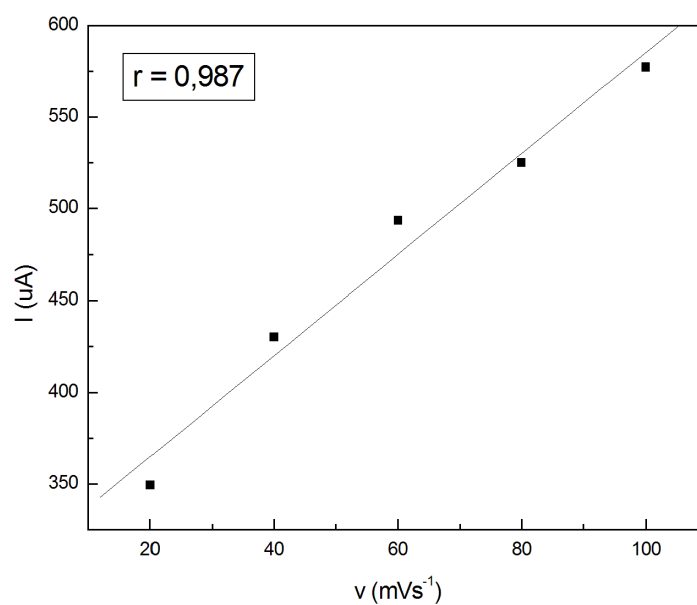
Figura 40: Voltamogramas cíclicos do eletrodo $(\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{11}$ em diferentes velocidades de varredura, $20 - 100 \text{ mV s}^{-1}$, em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 3,0$, na presença de 5 mmol L^{-1} de nitrito.



Fonte: Autor.

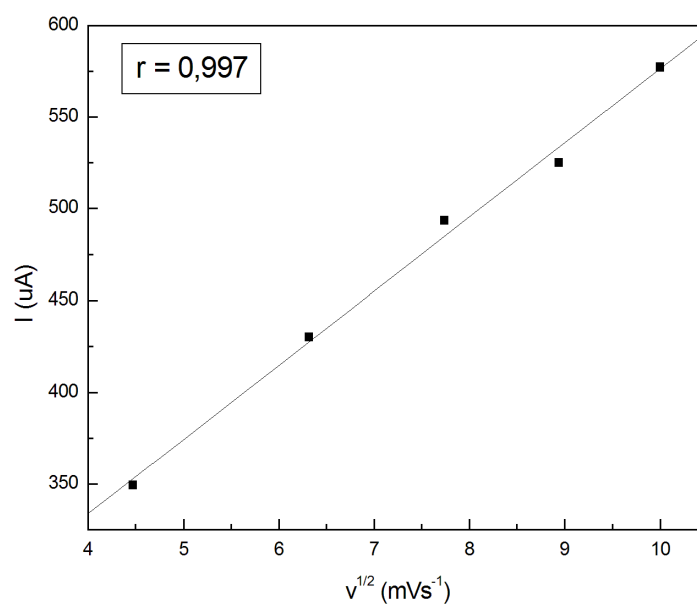
As Figuras 41 e 42 mostram a relação entre a intensidade de corrente e a velocidade de varredura e a relação entre a intensidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura, respectivamente. Esse estudo é capaz de demonstrar se o processo que está ocorrendo na superfície do eletrodo é não difusional ou adsorptivo (se a linearidade for obtida entre a intensidade de corrente e a velocidade de varredura) ou difusional (se a linearidade for obtida entre a intensidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura) (Brett e Brett, 1993; Wang, 2000).

Figura 41: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com velocidade de varredura.



Fonte: Autor.

Figura 42: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Autor.

Observou-se que corrente de pico anódico (I_{p_a}) aumentou com o aumento da velocidade da varredura. A I_{p_a} teve um comportamento linear plotando-a versus a raiz quadrada da

velocidade de varredura, $I_p \propto v^{1/2}$, (Fig. 42). A relação linear é descrita pela equação $I_{pa} (\mu A) = 40,439 v + 171,982$ ($r = 0,997$). Desta maneira, o processo é controlado por difusão, ou seja, ocorre a permeação do analito para o seio do eletrólito e vice-versa.

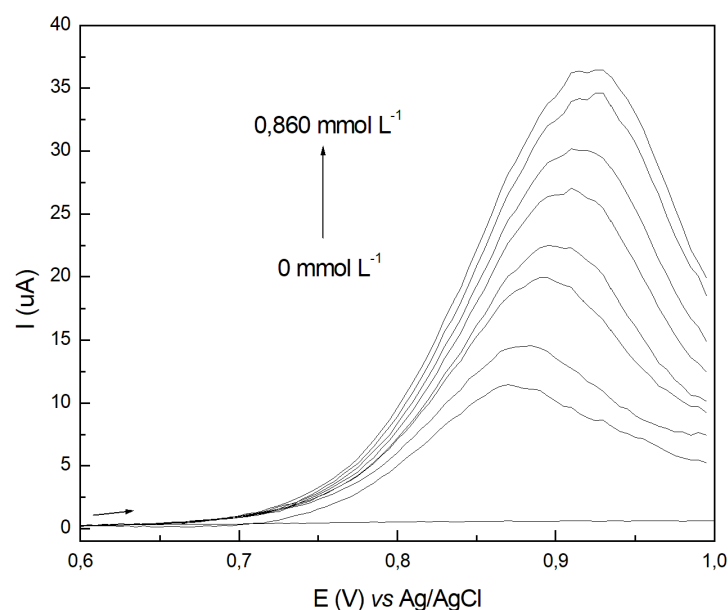
A movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse é chamada difusão. Por exemplo, considerando a reação redox do nitrito em meio ácido, à medida que a espécie reduzida começa a ser oxidada, há um decréscimo da concentração dessas espécies reduzidas na superfície do eletrodo e espontaneamente surgirá um fluxo das mesmas espécies do seio da solução para a interface eletrodo-solução devido à criação do gradiente de concentração (Pacheco, Semaan e Almeida, 2013; Wang, 2000).

3.4.9 Determinação de nitrito por voltametria de pulso diferencial

Como a aplicação do eletrodo modificado ($Si_4ampy^+Cl^-/NiTsPc$)₁₁ é na detecção do íon nitrito, ou seja, como sensor eletroquímico, foi utilizada a técnica de voltametria de pulso diferencial. Essa técnica é mais sensível do que a utilizada anteriormente, a voltametria cíclica e, portanto, mais adequada para aplicações eletroanalíticas.

Os voltamogramas de pulso diferencial estão mostrados na Figura 43, a qual apresenta as curvas de pico de corrente anódico vs a concentração de nitrito obtidas para o eletrodo ($Si_4ampy^+Cl^-/NiTsPc$)₁₁, na faixa de potencial 0,6 a 1,0 V.

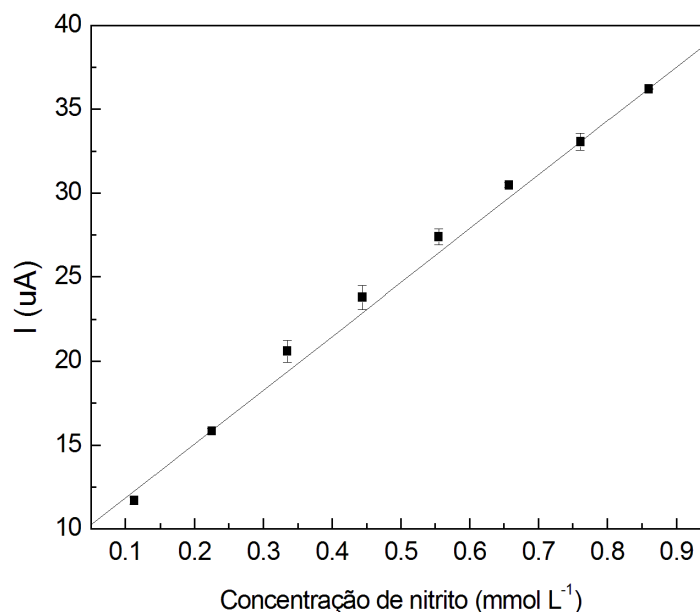
Figura 43: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁ em KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3,0. E_{cond}= 0,005 V; E_{pulse}= 0,010 V; scan= 20 mV s⁻¹; t_{pulse}= 0,05 s em diferentes concentrações de nitrito: 0; 0,113; 0,225; 0,335; 0,444; 0,555; 0,657; 0,761 e 0,860 mmol L⁻¹.



Fonte: Autor.

Foi possível construir uma curva de calibração, ilustrada na Figura 44, com $r = 0,999$ na faixa de 0,113 mmol L⁻¹ a 0,860 mmol L⁻¹. A relação linear é descrita pela equação $I_{p_a} (\mu A) = 8,645(\pm 0,412) [NO_2^-] + 32,062(\pm 0,490)$. A sensibilidade é definida como a inclinação da curva linear, dividida pela área do eletrodo (1 cm²) que foi de 32,06 μA (mmol L⁻¹), em que seu valor está acima a alguns eletrodos da literatura quando comparados (Tabela 4). O limite de detecção foi definido por três vezes o desvio padrão do coeficiente angular e a inclinação, sendo de 0,026 mmol L⁻¹ (ANVISA, 2003; Inmetro, 2010). Já o limite de quantificação foi definido por dez vezes o desvio padrão do coeficiente angular e a inclinação, sendo de 0,127 mmol L⁻¹. Wei *et al.* (2015) encontraram para o eletrodo (PANI/GRF-FCA) uma sensibilidade de 2 μA (mmol L⁻¹) em uma faixa linear de $4 \cdot 10^{-4}$ a 0,3 mmol L⁻¹ e Huang *et al.* (2016) observaram uma sensibilidade de 17,6 μA (mmol L⁻¹). Os autores julgaram essa elevada sensibilidade devido à modificação do eletrodo de carbono vítreo com cobre e ouro, os quais melhoraram a atividade catalítica para a determinação do íon nitrito.

Figura 44: Curva de calibração para o nitrito obtida entre $0,113 \text{ mmol L}^{-1}$ a $0,860 \text{ mmol L}^{-1}$, versus a corrente de pico anódica.



Fonte: Autor.

Para comparação, os desempenhos eletrocatalíticos de outros sensores utilizados na oxidação do nitrito, estão relatados na Tabela 4.

Tabela 4: Comparações dos eletrodos modificados desenvolvidos para a oxidação de nitrito.

Eletrodo	LD (mmol L^{-1})	Sensibilidade ($\mu\text{A mmol L}^{-1}$)	Faixa Linear (mmol L^{-1})	Ref.
Hb-meso- Al_2O_3 - PVA/GC	$3 \cdot 10^{-2}$	-	0,2-10	(Yu <i>et al.</i> , 2007)
SiPy^+Cl^- / $\text{CoPcTs/SiO}_2/\text{Sn}$ O_2 xerogel	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-	0,04-1,7	(Arguello <i>et al.</i> , 2008)
AuNp/et/GC	$4,5 \cdot 10^{-2}$	-	0,13-44	(Liu e Gu, 2008)
$\text{SiMetilPy}^+\text{Cl}^-$ / SiO_2 xerogel	$3 \cdot 10^{-3}$	40,00	0,04-1,7	(Arguello <i>et al.</i> , 2010)
Au-Py/AlSi	$1 \cdot 10^{-3}$	71,87	0,079-0,74	(Menezes <i>et al.</i> , 2012)

Au-Db/AlSi	3.10^{-3}	53,66	0,079-0,74	(Menezes <i>et al.</i> , 2012)
CoTsPc/PDDA-Gr/CGE	$8,4.10^{-5}$	5,30	0,002-0,036	(Cui <i>et al.</i> , 2013)
CuHSA	0,35	30,00	0,05-5	(Soares <i>et al.</i> , 2013)
AuCu NCNs/GCE	2.10^{-4}	17,60	0,01-4	(Huang <i>et al.</i> , 2016)
Au/Pani/CPE	$2,5.10^{-2}$	9,3	0,038-1	(Etesami <i>et al.</i> , 2016)
(Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁	$2,6. 10^{-2}$	32,06	0,113-0,860	Este trabalho

LD: limite de detecção;

Hb-meso-Al₂O₃-PVA/GC: eletrodo de carbono vítreo modificado com hemoglobina e Al₂O₃ mesoporosa; Au-Py/AlSi e Au-Db/AlSi: filmes de silsesquioxanos iônicos e nanopartículas de ouro imobilizados em Al/SiO₂;

SiPy⁺Cl⁻/CoPcTs/SiO₂/SnO₂ xerogel: eletrodo de carbono cerâmico modificado com SiO₂ e SnO₂, juntamente com ftalocianina tetrasulfonada de cobalto e SiPy⁺Cl⁻;

AuNp/et/GC: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro e etilenodiamino;

SiMetilPy⁺Cl⁻/SiO₂ xerogel: eletrodo de carbono cerâmico modificado com SiO₂ e SnO₂ e silsesquioxano iônico;

CoTsPc/PDDA-Gr/CGE: grafeno modificado e ftalocianina tetrasulfonada de cobalto depositados pela técnica LbL em eletrodo de carbono vítreo;

CuHSA: silsesquioxano cúbico modificado quimicamente com 4-amino-5- (4-piridil) -4H-1,2,4-triazol-3-tiol e ferrocianeto de cobre.

AuCu NCNs/GCE: eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas bimetálicas de cobre e ouro;

Au/Pani/CPE: eletrodo de pasta de carbono modificado com polianilina e partículas de ouro.

O nível de precisão foi avaliado por meio do desvio padrão relativo, com a incorporação de algumas variáveis como: leituras em diferentes dias, eletrodos variados e soluções eletrolíticas preparadas em diferentes dias. Foi calculado pela média de cinco leituras de pontos no início, meio e fim da curva e seus desvios- padrão multiplicado por cem. Os valores ficaram em aproximadamente 3% e de acordo com recomendações da ANVISA e Inmetro, esses valores não devem ultrapassar 5% (ANVISA, 2003; Inmetro, 2010).

3.5 Conclusão Parcial

Pelas caracterizações espectroscópicas do Si4ampy⁺Cl⁻ pode-se verificar que incorporação do 4-(aminometil)piridina à rede silícica obtida pelo método sol-gel foi realmente efetiva. Os sinais de RMN evidenciaram que houve a ligação do carbono -α do grupo n-propil ao nitrogênio do grupamento amino e ao nitrogênio do anel piridínio, com a proposta de dois

diferentes arranjos da cadeia carbônica na estrutura do silsesquioxano. A ligação pelos dois grupamentos nitrogenados permitiu a adsorção de maior quantidade de espécies monoméricas da NiTsPc, sendo possível a construção de filmes LbL. O eletrodo proposto no trabalho (Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)₁₁ foi caracterizado por voltametria cíclica, apresentando processos redox referentes à oxirredução do centro metálico e à oxidação do anel da ftalocianina. O novo eletrodo modificado foi aplicado na determinação de nitrito e obteve uma boa resposta de corrente anódica e redução do potencial de oxidação comparado com o eletrodo não-modificado (ITO). Com isso, foi possível obter um sensor eletroquímico para determinação de íons nitrito com o material Si4ampy⁺Cl⁻ juntamente com a NiTsPc, com $r = 0,999$ da curva de calibração, alta sensibilidade e baixo desvio-padrão relativo.

3.6 Referências

- ADROVER, M.; FRAU, J.; CALDÉS, C.; VILANOVA, B.; DONOSO, J.; MUÑOZ, F. Theoretical and experimental study of the vertical excitation energies in the ionic and tautomeric forms of 4-aminomethylpyridine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 209, n. 1, p. 19–26, 2010.
- ALBERT, K.; BAYER, E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy. **Journal of Chromatography A**, v. 544, p. 345–370, 1991.
- ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; MARTINS, M. V. A.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N.; SILVA, W. C. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 11, n. 25, p. 5086–5091, 2009.
- ALENCAR, W. S.; CRESPILO, F. N.; SANTOS, M. R. M. C.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N.; SILVA, W. C. Influence of film architecture on the charge-transfer reactions of metallophthalocyanine layer-by-layer films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 34, p. 12817–12821, 2007.
- ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y. Aluminum Oxide Coated Cellulose Fibers Modified withn-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer: Preparation, Characterization, and Adsorption of Some Metal Halides from Ethanol Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 213, n. 2, p. 438–444, 1999.
- ALLEN, J. J.; ROSENBERG, E.; JOHNSTON, E.; HART, C. Sol-Gel synthesis and characterization of silica polyamine composites: applications to metal ion capture. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1573–1584, 2012.
- ANVISA. **Resolução - RE nº 899 de maio de 2003**, 2003.
- ARENAS, L. T.; PINHEIRO, A. C.; FERREIRA, J. D.; LIVOTTO, P. R.; PEREIRA, V. P.; GALLAS, M. R.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Anisotropic self-organization of hybrid silica based xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 1, p. 96–102, 2008.
- ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 1, p. 45–52, 2008.

- ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and electroanalytical application of a new SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 1, p. 340–345, 2010.
- AULER, L. M. L. A.; SILVA, C. R.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. New stationary phase for anion-exchange chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, n. 1–2, p. 147–153, 2005.
- BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 5, p. 1409–1430, 1995.
- BARLEY, M. H.; TAKEUCHI, K. J.; MEYER, T. J. Electrocatalytic reduction of nitrite to ammonia based on a water-soluble iron porphyrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5876–5885, 1986.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- BERTONCELLO, P.; PERUFFO, M. An investigation on the self-aggregation properties of sulfonated copper(II) phthalocyanine (CuTsPc) thin films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 321, n. 1–3, p. 106–112, 2008.
- BÖHMER, A.; PICH, A.; SCHMIDT, M.; HAGHIKIA, A.; TSIKAS, D. Evidence by chromatography and mass spectrometry that inorganic nitrite induces S-glutathionylation of hemoglobin in human red blood cells. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1019, p. 72–82, 2016.
- BRAMBILLA, R.; POISSON, J.; RADTKE, C.; MIRANDA, M. S. L.; CARDOSO, M. B.; BUTLER, I. S.; SANTOS, J. H. Z. DOS. Sol-gel preparation of aminopropyl-silica-magnesia hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 135–144, 2011.
- BRETT, C. A. M.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry- Principles, Methods and Applications**. Oxford University Press, 1993.
- CAI, H.; ZHANG, L.; XIONG, Y.; QU, Q.; TANG, H. Synthesis and Characterization of High Refractive Index MT Siloxane Oligomers. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 24, n. 4, p. 780–785, 2014.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 4. ed. Virginia: Mc Graw-Hill, 2000.
- CATSBURG, C. E.; GAGO-DOMINGUEZ, M.; YUAN, J. M.; CASTELAO, J. E.; CORTESSIS, V. K.; PIKE, M. C.; STERN, M. C. Dietary sources of N-nitroso compounds and bladder cancer risk: Findings from the Los Angeles bladder cancer study. **International Journal of Cancer**, v. 134, n. 1, p. 125–135, 2014.
- CHEN, Z.; REN, Z.; ZHANG, J.; FU, W.; LI, Z.; ZHANG, R. Reactive ladder-like poly(p-decyl anilino)silsesquioxane for functional material's precursor: Synthesis, characterization and functionalization. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 8, p. 503–508, 2012.
- CHETTY, A. A.; PRASAD, S. Flow injection analysis of nitrate and nitrite in commercial baby foods. **Food Chemistry**, v. 197, p. 503–508, 2016.
- CHUANG, W. P.; SHEEN, Y. C.; WEI, S. M.; YEN, M. Y.; MA, C. C. M. Structural control of silane-grafted polymethylsilsesquioxane. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 3, p. 646–651, 2013.
- CREFF, G.; ARRACHART, G.; HERMET, P.; WADEPOHL, H.; ALMAIRAC, R.; MAURIN, D.; SAUVAJOL, J.-L.; CARCEL, C.; MOREAU, J.J.; DIEUDONNÉ, P.; CHI MAN, M. W.; BANTIGNIES, J.-L. Investigation on the vibrational and structural properties of a self-structured bridged silsesquioxane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5672–5679, 2012.

CRESPILHO, F. N.; ZUCOLOTO, V.; SIQUEIRA, J. R.; CARVALHO, A. J. F.; NART, F. C.; OLIVEIRA, O. N. Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 1, n. 4, p. 151–159, 2006.

CUI, L.; PU, T.; LIU, Y.; HE, X. Layer-by-layer construction of graphene/cobalt phthalocyanine composite film on activated GCE for application as a nitrite sensor. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 559–564, 2013.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210–211, p. 831–835, 1992.

DESHMUKH, P. K.; RAMANI, K. P.; SINGH, S. S.; TEKADE, A. R.; CHATAP, V. K.; PATIL, G. B.; BARI, S. B. Stimuli-sensitive layer-by-layer (LbL) self-assembly systems: Targeting and biosensory applications. **Journal of Controlled Release**, v. 166, n. 3, p. 294–306, 2013.

DONATO, R. K.; MIGLIORINI, M. V.; BENVEGNI, M. A.; STRACKE, M. P.; GELESKY, M. A.; PAVAN, F. A.; SCHREKKER, C. M. L.; BENVENUTTI, E. V.; DUPONT, J.; SCHREKKER, H. S. Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 71–77, 2009.

ESTEVAM, R. B.; FERREIRA, R. T.; BISCHOF, A. B. H.; SANTOS, F. S. DOS; SANTOS, C. S.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; LAZARO, S. R.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A. Preparation and characterization of LbL films based on graphene oxide nanoparticles interacting with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 2–8, 2015.

ETESAMI, M.; CHANDRAN, N. S. N. M. S.; HUSSIN, M. H.; RIPIN, A.; ADNAN, R.; SUJARI, A. N. A.; MOHAMED, N. Electrooxidation of Nitrite Ions on Gold/Polyaniline/Carbon Paste Electrode. **International Electrochemical Science**, v. 11, p. 8332–8345, 2016.

FURINI, L. N.; FEITOSA, E.; ALESSIO, P.; SHIMABUKURO, M. H.; RIUL, A.; CONSTANTINO, C. J. L. Tuning the nanostructure of DODAB/nickel tetrasulfonated phthalocyanine bilayers in LbL films. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 5, p. 2937–2946, 2013.

GONG, S-Q.; EPASINGHE, D. J.; ZHANG, W.; ZHOU, B.; NIU, L-N.; RYOU, H.; EID, A. A.; FRASSETTO, A.; YIU, C. K. Y.; AROLA, D. D.; MAO, J.; PASHLEY, D. H.; TAY, F. R. Synthesis of antimicrobial silsesquioxane–silica hybrids by hydrolytic co-condensation of alkoxysilanes. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 454, 2014.

GONZÁLEZ-CAMPO, A.; BOURY, B.; TEIXIDOR, F.; NÚÑEZ, R. Carboranyl units bringing unusual thermal and structural properties to hybrid materials prepared by sol-gel process. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4344–4353, 2006.

GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. V.; KHOLIN, Y. V. Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached organic and inorganic matrices. **Pure Applied Chemistry**, v. 80, p. 1593–1611, 2008.

HALDORAI, Y.; HWANG, S. K.; GOPALAN, A. I.; HUH, Y. S.; HAN, Y. K.; VOIT, W.; SAI-ANAND, G.; LEE, K. P. Direct electrochemistry of cytochrome c immobilized on titanium nitride/multi-walled carbon nanotube composite for amperometric nitrite biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 79, p. 543–552, 2016.

HANDKE, M.; HANDKE, B.; KOWALEWSKA, A.; JASTRZEBSKI, W. New polysilsesquioxane materials of ladder-like structure. **Journal of Molecular Structure**, v. 924–

926, n. C, p. 254–263, 2009.

HANDKE, M.; KOWALEWSKA, A. Siloxane and silsesquioxane molecules - Precursors for silicate materials. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 4, p. 749–757, 2011.

HUANG, S. S.; LIU, L.; MEI, L. P.; ZHOU, J. Y.; GUO, F. Y.; WANG, A. J.; FENG, J. J. Electrochemical sensor for nitrite using a glassy carbon electrode modified with gold-copper nanochain networks. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 2, p. 791–797, 2016.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008**, 2010.

INNOCENZI, P. Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, p. 309–319, 2017.

JESUS, C. G. DE; LIMA, D.; SANTOS, V. DOS; WOHNATH, K.; PESSÔA, C. A. Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 44–51, 2013.

JESUS, C. G. DE; SAMPAIO FORTE, C. M.; WOHNATH, K.; ANDRADE PESSÔA, C.; DE SÁ SOARES, J. E.; FUJIWARA, S. T.; DE LIMA-NETO, P.; NUNES CORREIA, A. Electroanalytical Performance of (SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc)₅ LbL Film for Detecting Promethazine Hydrochloride. **Electroanalysis**, v. 23, n. 8, p. 1814–1820, 2011.

JESUS, C. G. DE; SANTOS, V. DOS; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. Silsesquioxane as a New Building Block Material for Modified Electrodes Fabrication and Application as Neurotransmitters Sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1–10, 2011.

JUN, M.; SHI, L.; SHI, Y.; LUO, S.; XU, J. Pyrolysis of polymethylsilsesquioxane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 5, p. 1077–1086, 2002.

KARUPPIAH, C.; DEVASENATHIPATHY, R.; CHEN, S.-M.; ARULRAJ, D.; PALANISAMY, S.; MANI, V.; VASANTHA, V. S. Fabrication of Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes on Activated Glassy Carbon Electrode for the Detection of Dopamine. **Electroanalysis**, v. 27, n. 2, p. 485–493, 2015.

KAWANO, Y.; DENOFE, S.; GUSHIKEM, Y. Raman and infrared spectra of silica gel and niobium(V) oxide grafted on silica gel surface and their dependence on pretreatment temperatures. **Vibrational Spectroscopy**, v. 7, n. 3, p. 293–302, 1994.

KIM, J. S.; GRANSTROM, M.; FRIEND, R. H.; JOHANSSON, N.; SALANECK, W. R.; DAIK, R.; FEAST, W. J.; CACIALLI, F. Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6859–6870, 1998.

KOWALEWSKA, A.; FORTUNIAK, W.; HANDKE, B. New hybrid silsesquioxane materials with sterically hindered carbosilane side groups. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 694, n. 9–10, p. 1345–1353, 2009.

LEE, M.; GOLDBURG, W. I. Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1262–1271, 1965.

LEROUGE, F.; CERVEAU, G.; CORRIU, R. J. P. Hydrophobic induced supramolecular self-organization of tetrahedral units based on van der Waals interactions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 90–95, 2006.

LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines- Properties and Applications**. v. 3. Ontario: VCH Publishers, 1993.

- LIU, H.; ZHU, Q.; FENG, L.; YAO, B.; FENG, S. Synthesis, structural characterization and properties of a cubic octa-n-propylsilsesquioxane inorganic-organic hybrid material. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, p. 29–34, 2013.
- LIU, Y.; CAI, Q.; MA, W. Aqueous Two-Phase Extraction and Spectrophotometric Determination of Nitrite in Food Samples. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 82, n. 3, p. 470–474, 2015.
- LIU, Y.; GU, H-Y. Amperometric detection of nitrite using a nanometer- sized gold colloid modified pretreated glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, v. 162, p. 101-106, 2008.
- LOPEZ-MORENO, C.; PEREZ, I. V.; URBANO, A. M. Development and validation of an ionic chromatography method for the determination of nitrate, nitrite and chloride in meat. **Food Chemistry**, v. 194, p. 687–694, 2016.
- MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y. Preparation and Properties of the Hybrid Material n -Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. **Electroanalysis**, v. 22, n. 2, p. 216–222, 2010.
- MASILELA, N.; IDOWU, M.; NYOKONG, T. Photophysical, photochemical and electrochemical properties of water soluble silicon, titanium and zinc phthalocyanines. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, n. 2–3, p. 91–97, 2009.
- MAXIMINO, M. D.; MARTIN, C. S.; PAULOVICH, F. V.; ALESSIO, P. Layer-by-Layer Thin Film of Iron Phthalocyanine as a Simple and Fast Sensor for Polyphenol Determination in Tea Samples. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 10, p. C2344–C2351, 2016.
- MENEZES, E. W. DE; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SOUZA, F. E. DE; SANTOS, B. D. DOS; GREGÓRIO, J. R.; COSTA, T. M. H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. V. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 378, n. 1, p. 10–20, 2012.
- MENEZES, E. W. DE; NUNES, M. R.; ARENAS, L. T.; DIAS, S. L. P.; GARCIA, I. T. S.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 3703–3713, 2012.
- MOREAU, J. J. E.; VELLUTINI, L.; MAN, M. W. C.; BIED, C.; DIEUDONNÉ, P.; BANTIGNIES, J. L.; SAUVAJOL, J. L. Lamellar bridged silsesquioxanes: Self-assembly through a combination of hydrogen bonding and hydrophobic interactions. **Chemistry - A European Journal**, v. 11, n. 5, p. 1527–1537, 2005.
- MÜLLER, C. A.; SCHNEIDER, M.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Titania–Silica Epoxidation Catalysts Modified by Polar Organic Functional Groups. **Journal of Catalysis**, v. 189, n. 1, p. 221–232, 2000.
- NOWACKA, M.; KOWALEWSKA, A.; MAKOWSKI, T. Structural studies on ladder phenylsilsesquioxane oligomers formed by polycondensation of cyclotetrasiloxanetetraols. **Polymer**, v. 87, p. 81–89, 2016.
- PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K. DE. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.
- PARK, E. S.; RO, H. W.; NGUYEN, C. V.; JAFFE, R. L.; YOON, D. Y. Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p. 1548–1554, 2008.
- PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T.; TANAKA, A. A.; OLIVEIRA NETO, G. DE. Anodic oxidation of cysteine catalysed by nickel tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on silica gel modified with titanium (IV) oxide. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 97, p. 1665–1673, 1998.

PEREZ, E. F.; NETO, G. O.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. Electrochemical Sensor for Hydrazine Based on Silica Modified with Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine. **Electroanalysis**, v. 10, n. 3, p. 111–115, 1998.

RUSSO, L.; GABRIELLI, L.; VALLIANT, E. M.; NICOTRA, F.; JIMÉNEZ-BARBERO, J.; CIPOLLA, L.; JONES, J. R. Novel silica/bis(3-aminopropyl) polyethylene glycol inorganic/organic hybrids by sol-gel chemistry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 1, p. 168–175, 2013.

SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; CALIXTO, C. M. F.; RUFINO, J. L.; GARCIA, J. R.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 9, p. 1047–1058, 2014.

SANTOS, V. DOS; JESUS, C. G. DE; SANTOS, M. DOS; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTO, V.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K. Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 9, p. 3–11, 2012.

SANTOS, V. DOS; SANTOS, M. DOS; JESUS, C. G. DE; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSÔA, C. A.; WOHNATH, K. The role of a layer-by-layer film containing Pt nanoparticle on the performance of a glucose enzymatic biosensor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 8, p. 10601–10620, 2013.

SHIMOJIMA, A.; KURODA, K. Designed synthesis of nanostructured siloxane-organic hybrids from amphiphilic silicon-based precursors. **Chemical Record**, v. 6, n. 2, p. 53–63, 2006.

SHUKLA, M.; SRIVASTAVA, N.; SAHA, S.; RAO, T. R.; SUNKARI, S. Synthesis, structure, UV-Vis-IR spectra, magnetism and theoretical studies on $\text{CuII}[(2\text{-aminomethyl})\text{pyridine}](\text{thiocyanate})_2$ and comparisons with an analogous CuII complex. **Polyhedron**, v. 30, n. 5, p. 754–763, 2011.

SILVA, P. S. DA; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A.; SPINELLI, A. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 70–77, 2014.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SIQUEIRA, J. R.; CASELI, L.; CRESPILO, F. N.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N. Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, n. 6, p. 1254–1263, 2010.

SIQUEIRA, J. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; CRESPILO, F. N.; CARVALHO, A. J. F.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22690–22694, 2006.

SIQUEIRA, J. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; OLIVEIRA, O. N.; ZUCOLOTTO, V. Processing of electroactive nanostructured films incorporating carbon nanotubes and phthalocyanines for sensing. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 24, p. 9050–9055, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning Ltda, 2006.

SOARES, L. A.; SILVEIRA, T. F. S. DA; SILVESTRINI, D. R.; OLIVEIRA BICALHO, U. DE; FILHO, N. L. D.; CARMO, D. R. DO. A new hybrid polyhedral cubic silsesquioxane chemically modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) and copper

hexacyanoferrate(III) for voltammetric determination of nitrite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 4, p. 4654–4669, 2013.

TOKUNAGA, T.; KOGE, S.; MIZUMO, T.; OHSHITA, J.; KANEKO, Y. Facile preparation of a soluble polymer containing polyhedral oligomeric silsesquioxane units in its main chain. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 16, p. 3039–3045, 2015.

TRINDADE, C. M. DA; STOLL, G. C.; PEREIRA, A. S.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. An innovative series of layered nanostructured aminoalkylsilica hybrid material. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 737–743, 2009.

VILLIERS, M. M. DE; OTTO, D. P.; STRYDOM, S. J.; LVOV, Y. M. Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 701–715, 2011.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

WARD, M. H.; PAN, W. H.; CHENG, Y. J.; LI, F. H.; BRINTON, L. A.; CHEN, C. J.; HSU, M. M.; CHEN, I. H.; LEVINE, P. H.; YANG, C. S.; HILDESHEIM, A. Dietary exposure to nitrite and nitrosamines and risk of nasopharyngeal carcinoma in Taiwan. **International Journal of Cancer**, v. 86, n. 5, p. 603–609, 2000.

WEI, Y.; FANG, F.; YANG, W.; GUO, H.; NIU, X.; SUN, L. Preparation of a nitrite electrochemical sensor based on polyaniline/ graphene-ferrocenecarboxylic acid composite film modified glass carbon electrode and its analytical application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 2003–2013, 2015.

WHITE, L.; TRIPP, C. Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 232, n. 2, p. 400–407, 2000.

YOUNATHAN, J. N.; WOOD, K. S.; MEYER, T. J. Electrocatalytic reduction of nitrite and nitrosyl by iron(III) protoporphyrin IX dimethyl ester immobilized in an electropolymerized film. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 15, p. 3280–3285, 1992.

YU, J.; MA, J.; ZHAO, F.; ZENG, B.; Direct electron- transfer and electrochemical catalysis of hemoglobin immobilized on mesoporous Al₂O₃. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1995–2001, 2007.

ZHONG, H. A.; WIDENHOEFER, R. A. Kinetics and Mechanism of the Formation of Palladium Bis (benzylamine) Complexes from Reaction of Benzylamine with Palladium Tri-*o*-tolylphosphine Mono (amine) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 1669, n. 13, p. 2610–2616, 1997.

ZUCOLOTTO, V.; FERREIRA, M.; CORDEIRO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; MOREIRA, W. C.; OLIVEIRA, O. N. Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 113, n. 2, p. 809–815, 2006.

Capítulo 4. Síntese, caracterização de nanopartículas de Ag utilizando o $\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante e sua potencialidade na construção de eletrodos modificados

4.1 Nanopartículas metálicas

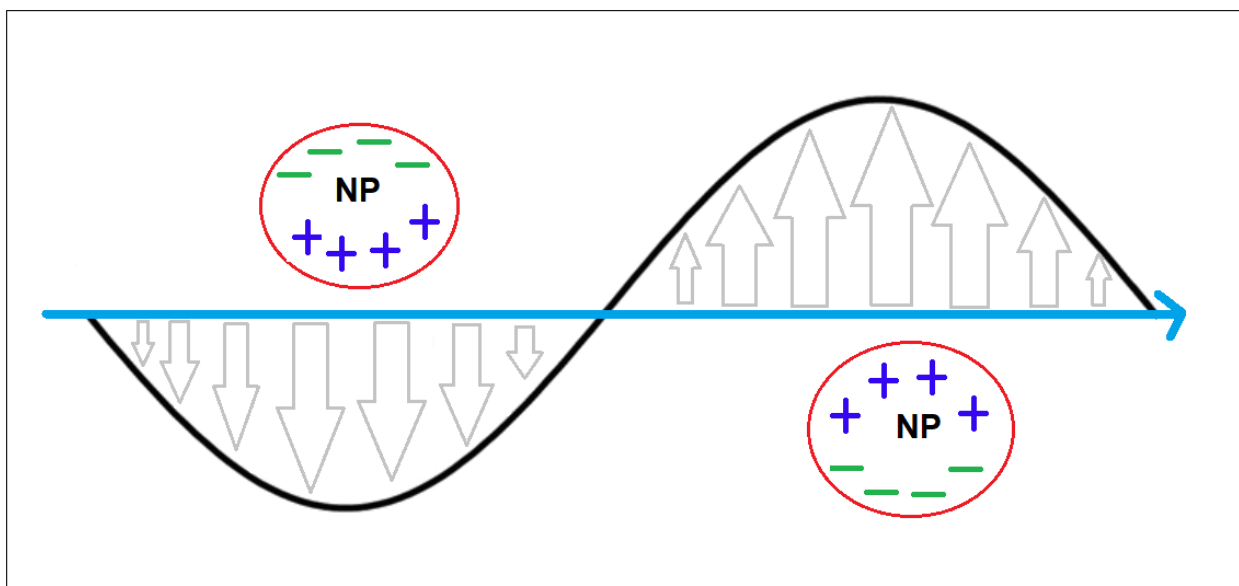
A nanotecnologia revolucionou o desenvolvimento da ciência e está evoluindo a um ritmo muito rápido com o objetivo de fabricação de materiais em nanoescala (no intervalo de tamanho de 1-100 nm) com características diferenciadas. Esses nanomateriais exibem propriedades únicas para utilização em diversos campos da ciência, tais como biotecnologia, medicina, catálise e sensores eletroquímicos, por exemplo (Liu e Lu, 2004; Liu *et al.*, 2017; McNamara e Tofail, 2017; Ragavan *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). O desenvolvimento de nanopartículas metálicas (NPs) tem sido frenético devido às propriedades óticas, eletrônicas, químicas e magnéticas que são notavelmente diferentes daquelas dos metais em maior escala. Essas propriedades são principalmente determinadas por tamanho, forma, composição, cristalinidade e estrutura das nanopartículas, permitindo amplas aplicações e consequentemente geram grande interesse tecnológico pelas indústrias e meio acadêmico (Ghosh e Pal, 2007; Haider e Kang, 2015).

Há dois fatores principais que levam as nanopartículas metálicas a apresentarem propriedades distintas. Um deles é a elevada relação superfície/volume, em que o número de átomos na superfície da nanopartícula é comparável com o número de átomos no seu interior e o confinamento quântico, que é responsável pelas propriedades óticas e eletrônicas das nanopartículas (Guo, Xie e Luo, 2014). Por exemplo, nanopartículas metálicas de prata (Ag-NPs) apresentam alta condutividade térmica e elétrica, atividade catalítica e óptica. Estas propriedades levam as Ag-NPs para o topo da lista para serem usadas em tintas, eletrônica e medicina. Além disso, são conhecidas por suas propriedades antimicrobianas e são utilizadas principalmente nas indústrias têxteis e fabricação de desinfetantes (Braga *et al.*, 2018; Matsushita *et al.*, 2012; McNamara e Tofail, 2017; Radetić, 2013; Zhou *et al.*, 2017).

As propriedades eletrônicas, óticas e catalíticas exclusivas das nanopartículas estão normalmente associadas à chamada banda de ressonância dos *plasmons* de superfície, SRP (do inglês, *Surface Plasmon Resonance*). Essa ressonância se baseia na oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução, ausente nos átomos ou aglomerados metálicos. Esta banda ocorre na região do UV-VIS e é induzida pela interação desses elétrons com o campo eletromagnético, como mostrado na Figura 45. Quando o comprimento de onda da luz incidente é cerca de dez vezes maior do que o tamanho da nanopartícula, os elétrons superficiais irão oscilar intensamente junto com a luz incidente. Por exemplo, nanopartículas de ouro (Au-NPs) exibem

cor vermelho rubi, devido à sua forte absorção da luz verde, em cerca de 520 nm (Halas *et al.*, 2011).

Figura 45: Representação esquemática do fenômeno de SPR em nanopartícula metálica esférica.



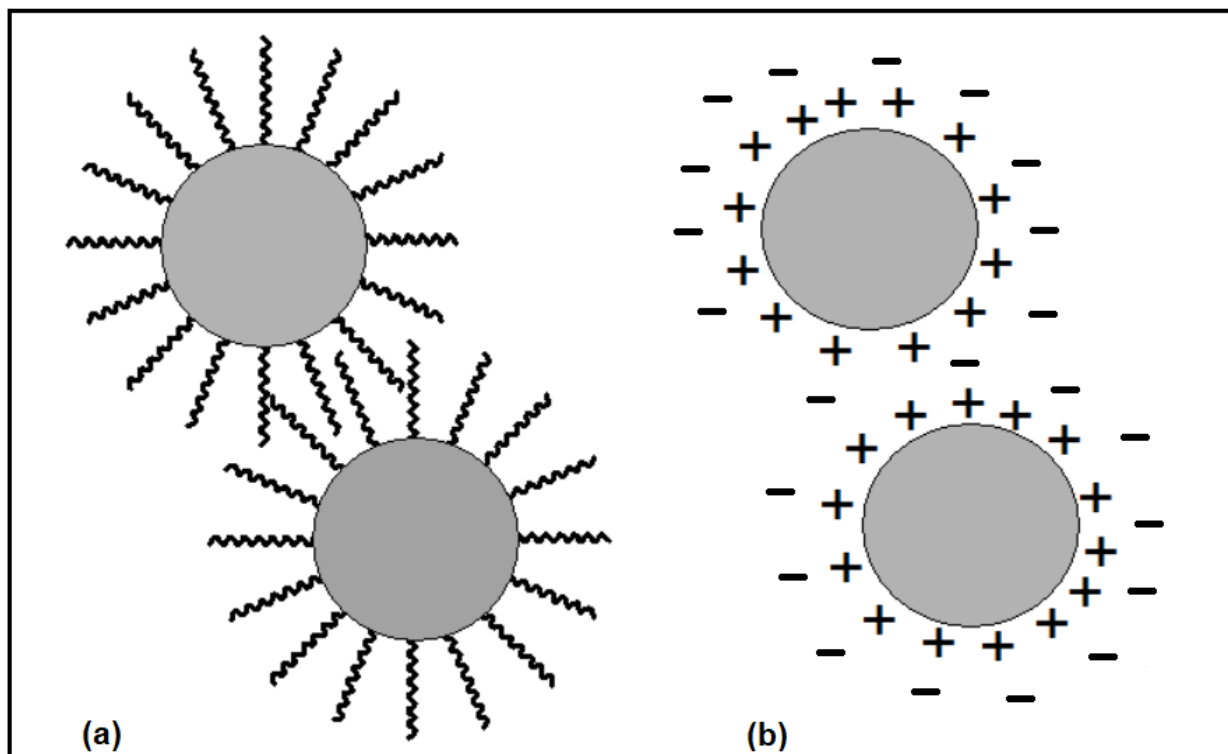
Fonte: adaptado de Halas *et al.* (2011); Olson *et al.* (2015).

As nanopartículas podem ser sintetizadas de duas diferentes maneiras, por métodos físicos ditos *top down*, em que um material de escala maior é manipulado até a escala desejada (Fang, Tang e Liu, 2018; Wang *et al.*, 2018) e por métodos químicos ditos *bottom up*, em que as nanopartículas são crescidas por meio da redução química de um precursor metálico (Kastilani, Wong e Pozzo, 2018; Schneid *et al.*, 2014; Tan e Cheong, 2013). O método por redução é o mais empregado e os agentes redutores mais utilizados neste processo de síntese são borohidreto de sódio, hidrazina, ácido ascórbico, ácido fórmico, citrato, entre outros (Bittar *et al.*, 2018; Pillai e Kamat, 2004; Shiraishi *et al.*, 2017; Tan e Cheong, 2013).

Todas as características específicas das nanopartículas estão diretamente ligadas ao seu tamanho finito, nanométrico e ao número limitado de átomos por partícula. Em consequência disso, elas são termodinamicamente instáveis, pois há uma alta energia associada à superfície e assim, as mesmas tendem a formar aglomerados. Por esta razão, pesquisadores desenvolveram métodos para impedir a agregação de nanopartículas. Os dois principais métodos são a utilização de estabilizantes que impedem estericamente ou eletrostaticamente a coalescência e a aglomeração. O impedimento estérico é baseado na modificação da superfície de nanopartículas com ligantes orgânicos ou inorgânicos (Man *et al.*, 2017; Neouze, 2013; Tigger-Zaborov e Maayan, 2017). Devido à presença de moléculas na superfície das nanopartículas, elas não conseguem interagir diretamente uma com a outra, estabilizando a nanopartícula, como mostra a

Figura 46 (a). Já o impedimento eletrostático é baseado na repulsão de cargas, forçando a manutenção de uma distância mínima entre as nanopartículas, dificultando a agregação das mesmas, como ilustra a Figura 46 (b) (Fallahi e Khayatian, 2017; Neouze, 2013; Sangfai *et al.*, 2017).

Figura 46: Tipos de estabilização de nanopartículas metálicas em suspensão (a) estérica (b) eletrostática.



Fonte: adaptado de Neouze (2013).

Dentre os estabilizantes existentes e reportados na literatura, pode-se citar polímeros; tais como porfiranas (Lima *et al.*, 2018), dendrímeros (Blanckenberg *et al.*, 2018), polietilenoglicol (PEG) (Dong *et al.*, 2018; Moczko *et al.*, 2013), líquidos iônicos (Thawarkar, Thombare e Khupse, 2017), materiais derivados do grafeno (Ruffino e Giannazzo, 2017) e alguns silsesquioxanos iônicos (Calaça *et al.*, 2017; Mossanha *et al.*, 2017; Schneid *et al.*, 2014) dentre outros diversos materiais.

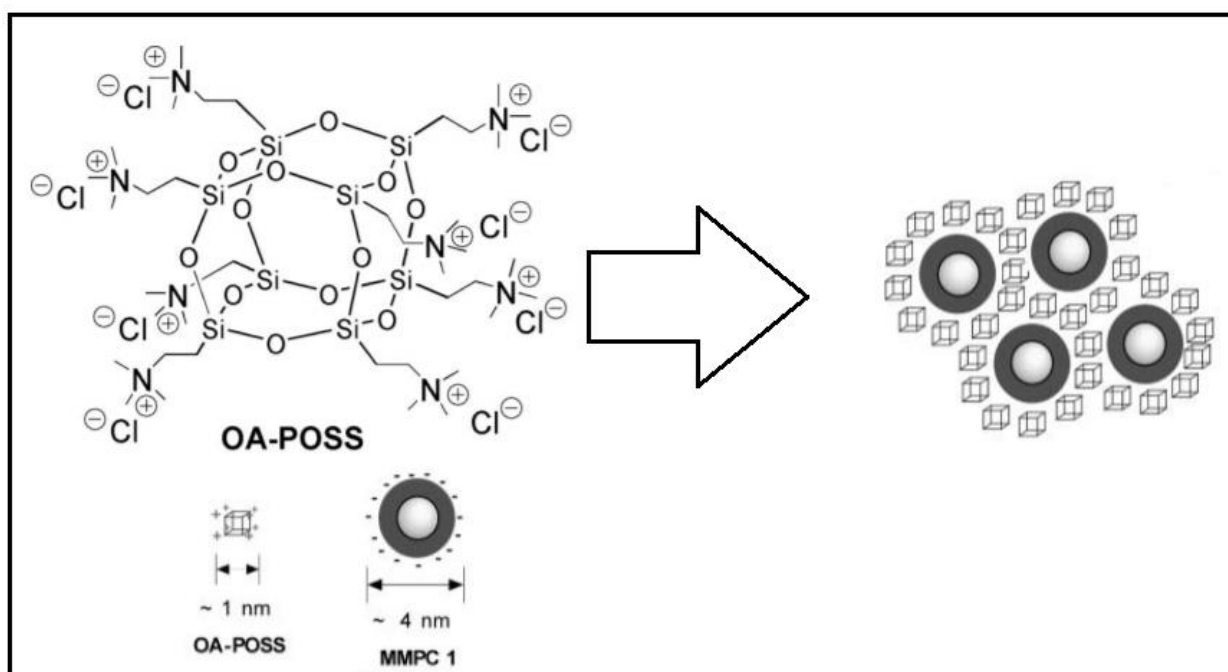
4.2 Silsesquioxanos como estabilizantes de nanopartículas metálicas

Os silsesquioxanos têm a vantagem de além de apresentar uma alta estabilidade mecânica e térmica devido à estrutura de sílica, apresentam estrutura porosa, fazendo com que a síntese de nanopartículas seja facilitada e se mantenham estáveis por mais tempo. Santos *et al.* (2012) utilizaram o SiPy^+Cl^- para a síntese de nanopartículas de platina (Pt-NPs), o qual serviu como

nanoreator e estabilizante das Pt-NPs por possuir alta solubilidade em água, elevada capacidade de troca aniônica e possuir cavidades que podem facilitar a síntese de nanopartículas. Imagens de MEV mostraram que o tamanho médio das Pt-NPs foi de 3 – 40 nm, mostrando que o polímero é eficiente como nanoreator na síntese de nanopartículas metálicas.

Silsesquioxanos altamente organizados (POSS do inglês, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*) também foram utilizados como estabilizantes para nanopartículas metálicas. Carroll *et al.* (2004) sintetizaram nanopartículas de ouro e verificaram que várias moléculas de POSS da ordem de 1 nm estabilizam a nanopartícula da ordem de 4 nm eletrostaticamente, dificultando assim sua aglomeração, como mostra a Figura 47.

Figura 47: POSS utilizado como estabilizante de Au-NPs.



Fonte: adaptado de Carroll *et al.* (2004).

Schneid *et al.* (2014) sintetizaram nanopartículas de prata estabilizadas com um silsesquioxano iônico contendo o grupamento diazoniabicyclo[2.2.2]octano com alta atividade antimicrobiana. Os autores verificaram tamanhos na faixa de 5 nm das nanopartículas e uma alta estabilidade das mesmas, mostradas por resultados de UV-VIS depois de doze meses de preparação. Oliveira também sintetizaram nanopartículas de prata da ordem de 4-5 nm, com elevada estabilidade das mesmas após 115 dias.

4.3 Eletrodos modificados a base de silsesquioxanos e nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas estabilizadas em silsesquioxanos são reportadas na literatura, pois exibem a capacidade de melhoramento da atividade eletrocatalítica na superfície de eletrodos modificados. Santos *et al.* (2013) construíram um biossensor a base de poli(2,5-metoxipropoxi-sulfonatofenilenovinileno) (PPV-SO₃), SiPy⁺Cl⁻ e Pt-NPs. O sensor apresentou uma resposta linear à detecção de glicose em uma ampla faixa entre 0,086 a 0,098 mmol L⁻¹, além de uma estabilidade em 30 dias. Esses resultados demonstraram que o novo nanocompósito PPV/Pt-SiPy⁺Cl⁻ proporcionou alta acessibilidade aos elétrons entre a enzima e o eletrodo, melhorando o comportamento eletrocatalítico. Já Oliveira *et al.* (2016) construíram eletrodos modificados pela técnica LbL com nanopartículas de prata e o silsesquioxano SiPy⁺Cl⁻. Os autores verificaram que os filmes LbL, os quais foram empregados para a determinação eletroanalítica de triiodeto, obtiveram limites de detecção de $5,56 \cdot 10^{-3}$ e 0,015 mmol L⁻¹ e limites de quantificação 0,018 e 0,050 mmol L⁻¹.

Silva *et al.* (2014) aplicaram um silsesquioxano parecido ao SiPy⁺Cl⁻ para a fabricação de nanopartículas de ouro. O cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano (Si4Pic⁺Cl⁻) foi utilizado como agente estabilizante na síntese das Au-NPs. O material foi depositado pelo método *drop-coating* na superfície de um eletrodo de pasta de carbono para a construção de um sensor de o-nitrofenol e p-nitrofenol, obtendo-se baixos limites de detecção para os isômeros, 46 e 55 nmol L⁻¹, respectivamente. Winiarski *et al.* (2017) também sintetizaram nanopartículas de ouro e Si4Pic⁺Cl⁻ como agente estabilizante. Os autores construíram eletrodos de pasta de carbono para a determinação de sulfito em amostras da água de coco e vinho branco. Verificou-se que o eletrodo modificado com Au-NPs estabilizadas em silsesquioxano apresentou menor resistência à transferência de carga, tornando-o mais condutivo e mais adequado para aplicações analíticas.

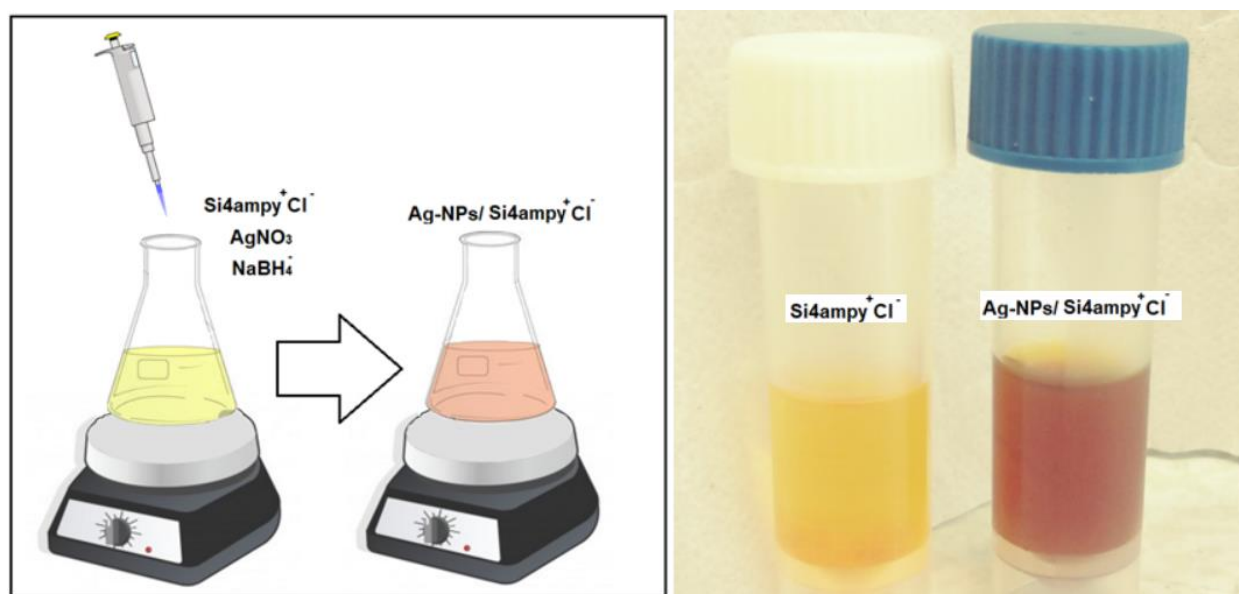
4.4 Metodologia

4.4.1 Síntese das nanopartículas de prata estabilizadas no silsesquioxano (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻)

A síntese das nanopartículas de prata estabilizadas no polímero (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻) foi realizada a partir de 2 mL de uma solução 9 g L⁻¹ de Si4ampy⁺Cl⁻ e adição de 2 mL gota a gota de solução 6 mmol L⁻¹ de AgNO₃ mantidos sob agitação magnética e temperatura abaixo de 10 °C. Posteriormente, 2 mL de NaBH₄ 7,5 mmol L⁻¹ foram adicionados gota a gota à mistura.

Após esse procedimento, o sistema foi deixado em agitação durante 3 horas mantendo a baixa temperatura. Verificou-se a mudança de coloração, de amarela (coloração característica da solução de $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$) para um tom avermelhado, indicando a formação das nanopartículas de prata, como mostrado no esquema da Figura 48.

Figura 48: Esquema do preparo das Ag-NPs utilizando o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante e NaBH_4 como agente redutor.



Fonte: Autor.

4.4.2 Caracterização por UV-VIS

O espectro da suspensão foi obtido por um espectrofotômetro UV- VIS NIR Varian Cary 50®. Foi feita uma varredura de 200 nm a 800 nm e foi utilizada uma cubeta de quartzo (CLABMU-UEPG).

4.4.3 Caracterização por Dynamic Light Scattering (DLS) e potencial ζ

As análises foram realizadas em equipamento da marca MALVERN INSTRUMENTS®, Zetasizer Nano Serie, modelo Nano ZS90, empregando uma cubeta de plástico.

4.4.4 Caracterização por MEV

Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo da TESCAN®, modelo MIRA3 LM (CLABMU-UEPG). A amostra foi previamente metalizada em “sputter” Quorum®, modelo SC7620 com ouro a fim de se tornar condutora. Sua superfície foi registrada com tensão de 15 kV e distância de trabalho com aproximadamente 9,80 mm.

4.4.5 Construção dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n utilizando a técnica LbL

Primeiramente, realizou-se a limpeza dos substratos segundo procedimento relatado na literatura (Kim *et al.*, 1998). Preparou-se uma solução oxidante básica com proporção 1NH₄OH: 1H₂O₂: 5H₂O, onde os substratos de quartzo ou ITO foram imersos. Aqueceu-se esta solução a 80 °C durante 10 min e após esta etapa lavou-se com álcool isopropílico a quente.

Preparou-se a suspensão de Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ mantendo seu pH e uma solução aquosa de NiTsPc com o pH 8, fazendo-se o ajuste de pH com HCl 1,00 mol L⁻¹ e NaOH 1,00 mol L⁻¹ também para as soluções de lavagem.

O crescimento dos filmes foi feito por meio da técnica LbL e a deposição das camadas foi feita manualmente. Para tanto, num béquer contendo a suspensão de Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻, um substrato foi imerso a fim de que a primeira monocamada fosse depositada. Em seguida o substrato foi imerso em uma solução de lavagem de mesmo pH, para a retirada do excesso da suspensão coloidal. Após isso, foi seco em fluxo de ar. Fez-se o mesmo procedimento com a NiTsPc concluindo a primeira bicamada. As outras bicamadas foram obtidas sucessivamente.

4.4.6 Caracterização dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n por UV-VIS

A deposição das bicamadas sobre substrato de quartzo foi monitorada por um espectrofotômetro de UV-VIS da marca VARIAN®, modelo CARY BIO 50, de feixe simples, em modo absorbância, pertencente ao Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados da UEPG (GDEM – UEPG).

4.4.7 Caracterização dos filmes (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n por técnicas voltamétricas

Em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o Ag/AgCl como eletrodo de referência; como contra-eletrodo, foi utilizado um fio de platina e os eletrodos de trabalho ITO (1cm²) modificado com os filmes (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n foram caracterizados por voltametria cíclica no eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ fazendo a varredura de -0,2 a +1,6 V. Para isso, utilizou-se um potenciostato PALMSENS® (GDEM – UEPG).

4.5 Resultados e Discussão

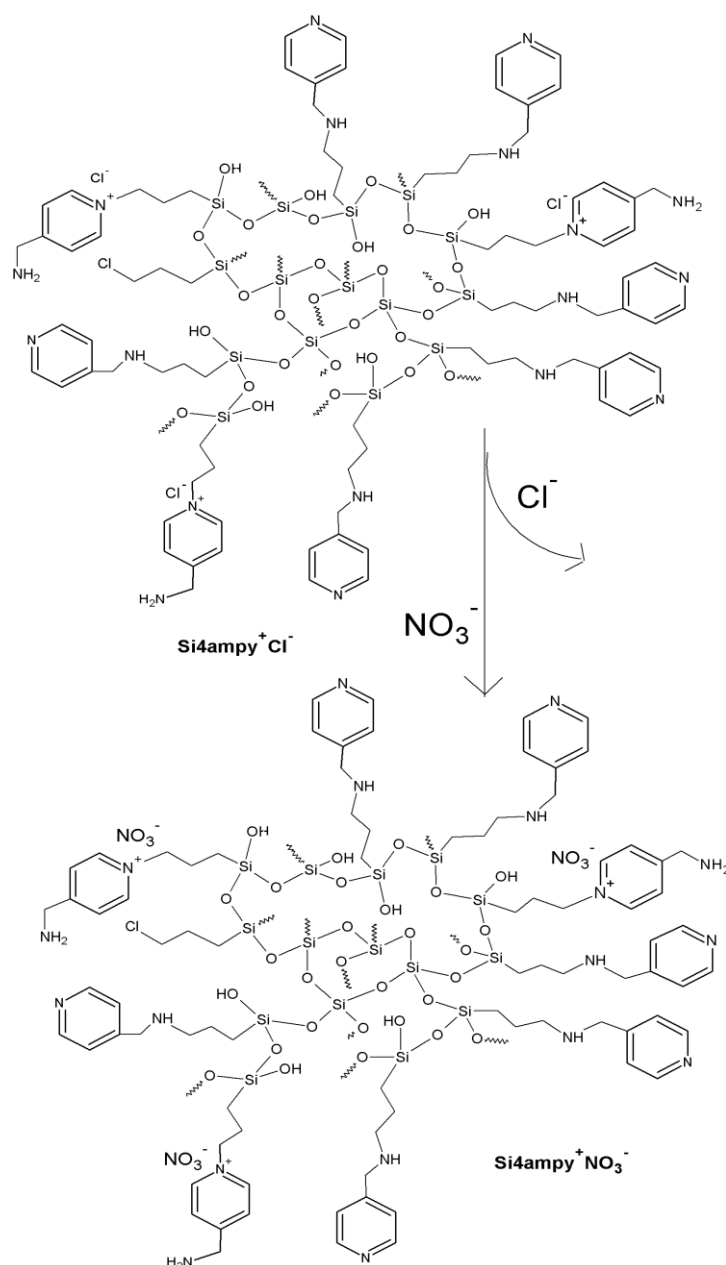
4.5.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de prata utilizando o Si4ampy⁺Cl⁻ como estabilizante

Já é conhecido que alguns silsesquioxanos iônicos podem estabilizar nanopartículas metálicas para utilização em eletrodos modificados (Calaça *et al.*, 2017; Menezes *et al.*, 2012;

Mossanha *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2012; Winiarski *et al.*, 2017) e como o $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ foi aplicado no capítulo 3 na construção de um sensor eletroquímico para nitrito com a ftalocianina tetrasulfonada de níquel (NiTsPc), o presente capítulo propõe a aplicação deste na estabilização de nanopartículas e construção de eletrodos modificados também com a NiTsPc .

Na síntese das nanopartículas de prata, segundo Schneid *et al.* (2014), quando se adiciona nitrato de prata em um sistema com cloretos de silsesquioxanos, há a troca do Cl^- pelo NO_3^- , conforme representado na Figura 49.

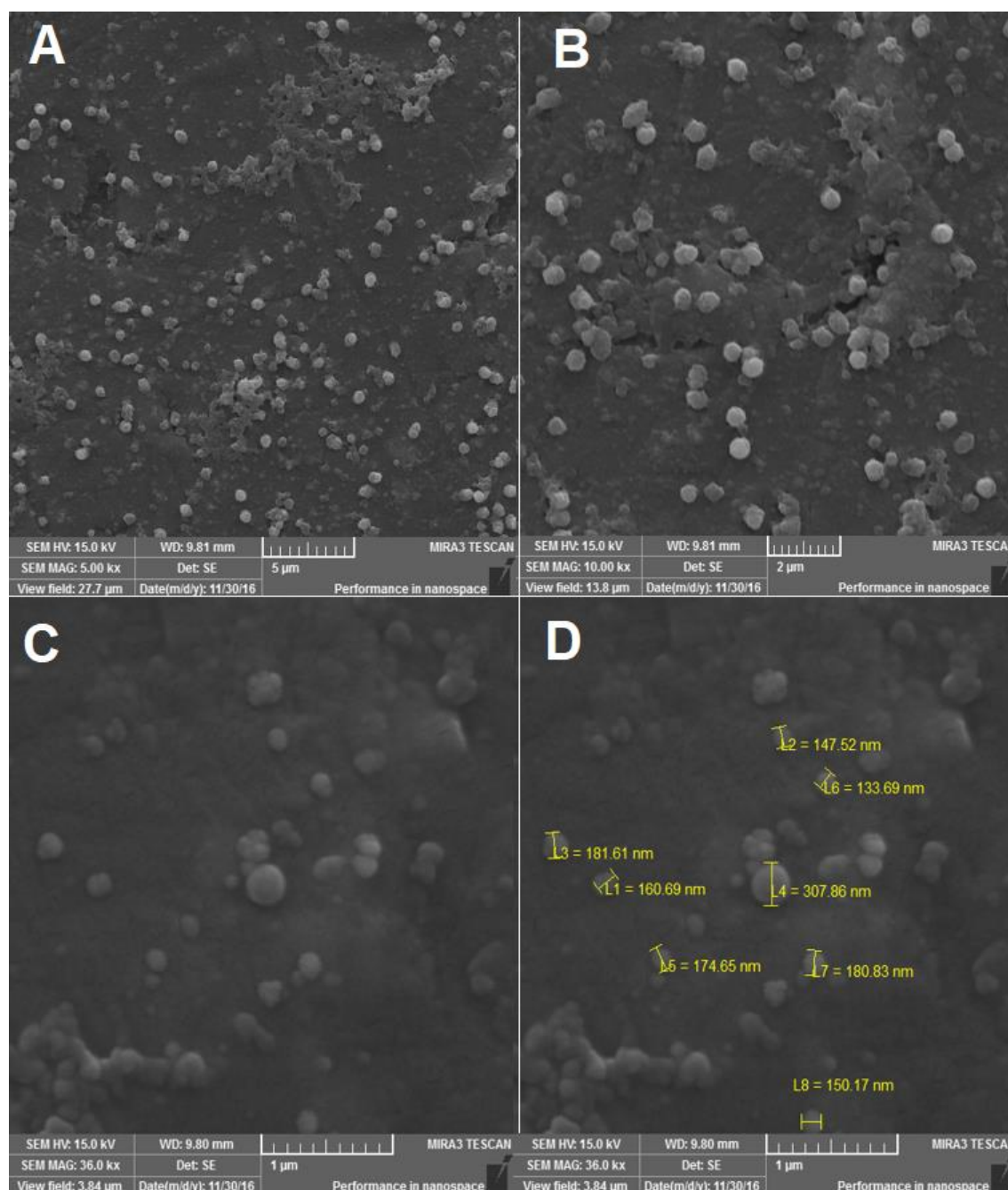
Figura 49: Representação esquemática da troca dos contra-íons cloreto pelo nitrato no $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$.



Fonte: Autor.

Ao adicionar o agente redutor, íon prata é reduzido de Ag^+ para Ag^0 na forma nanoparticulada, sendo o silsesquioxano o agente estabilizante para evitar a aglomeração das nanopartículas. A Figura 50 A ilustra a imagem de MEV das nanopartículas sintetizadas. Verifica-se que as nanopartículas têm formato esférico e encontram-se dispersas no silsesquioxano. O tamanho médio das nanopartículas pelas micrografias foi de aproximadamente 130 nm, de acordo com a Figura 50 D.

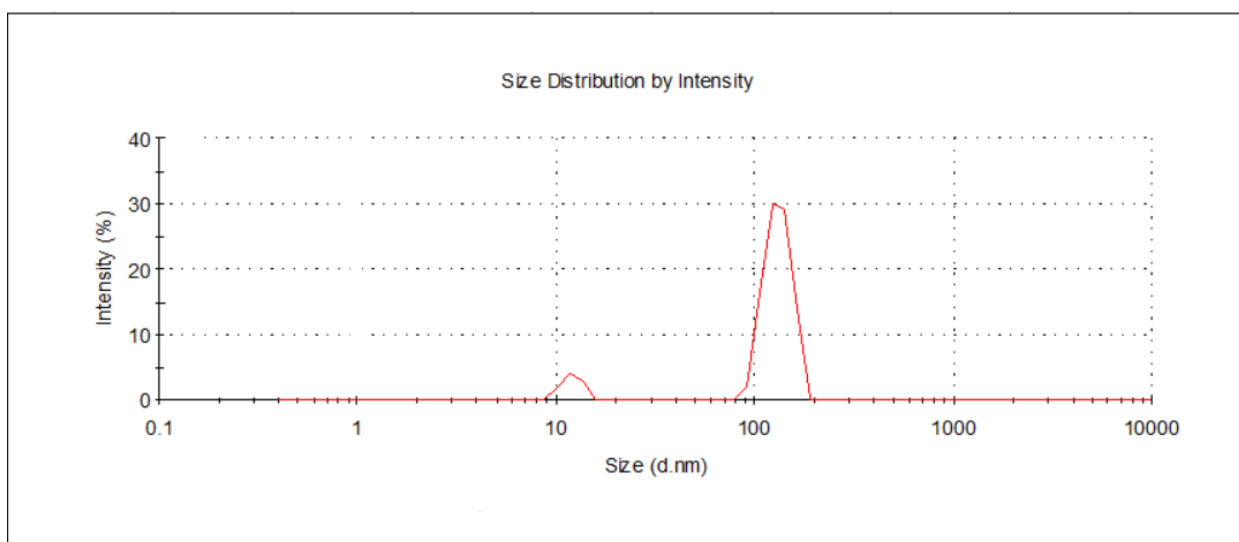
Figura 50: Micrografias (A) Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ a 5µm (B) Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ a 2µm (C) (D) Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ a 1µm.



Fonte: Autor.

De acordo com o DLS (Fig. 51), o tamanho médio das nanopartículas se encontra de acordo com as imagens de FEG, com 91,3% das nanopartículas em aproximadamente 131 nm. A porcentagem de 8,7% que corresponde a tamanhos na faixa de 12,0 nm não foram possíveis serem visualizadas por MEV devido à sensibilidade do aparelho, para isso deveriam ser feitas imagens por um microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

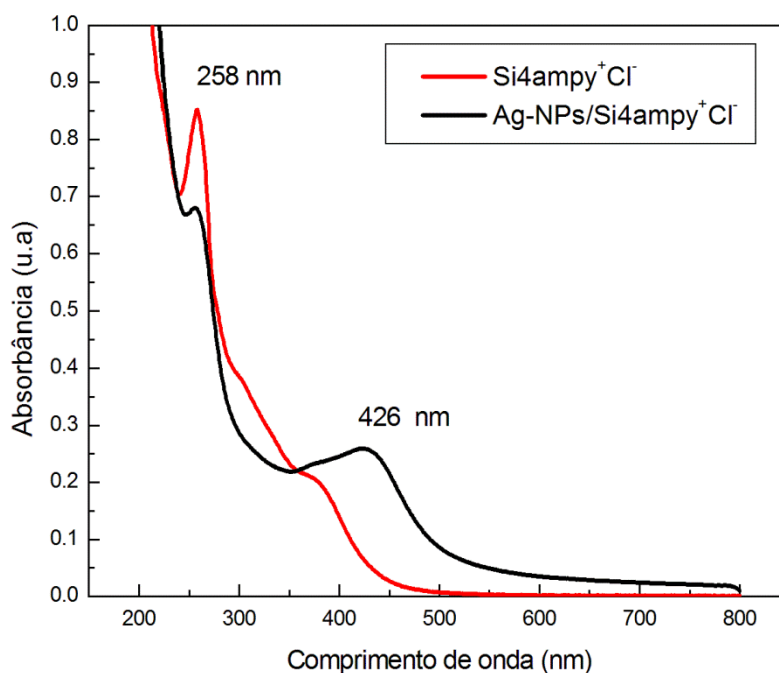
Figura 51: Distribuição de tamanho da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻.



Fonte: Autor.

A formação de Ag-NPs foi monitorizada por espectroscopia de absorção UV-VIS (Fig. 52) e o espectro ilustra uma banda a 426 nm que é atribuída à banda *plasmon*. De acordo com a teoria de Mie, apenas uma banda de ressonância plasmônica de superfície é esperada na absorção dos espectros de nanopartículas esféricas, como mostrada pelas imagens de MEV. Por outro lado, partículas anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais bandas, dependendo da forma das partículas (Schneid *et al.*, 2014). Já a banda em 258 nm é característica as transições internas dos ligantes correspondendo a ligações π - π^* do anel aromático da molécula do Si4ampy⁺Cl⁻, como visto anteriormente no capítulo 3.

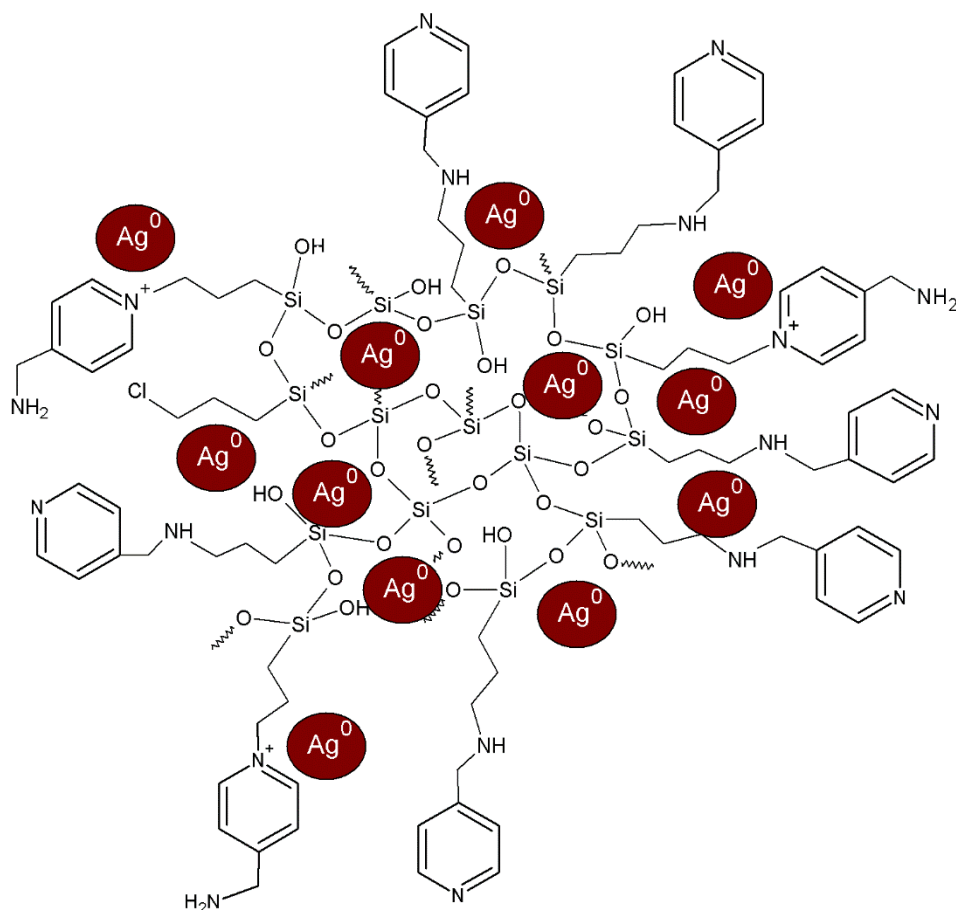
Figura 52: Espectros eletrônicos de UV-VIS da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ e da solução de Si4ampy⁺Cl⁻.



Fonte: Autor.

Com a realização de medidas de potencial- ζ pode-se estimar o tipo de estabilização que ocorre entre o agente estabilizante e as nanopartículas. Desta maneira, realizou-se as medidas de potencial ζ do Si4ampy⁺Cl⁻ e da suspensão Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻. Os valores obtidos foram de +22,4 mV para o Si4ampy⁺Cl⁻ e +43,4 mV para a suspensão das nanopartículas. Estes resultados sugerem que as nanopartículas estão com cargas positivas em sua superfície, e desta maneira podem minimizar a agregação devido à repulsão eletrostática. O potencial ζ fornece a medida da magnitude da interação eletrostática entre partículas coloidais e é, portanto, uma medida da estabilidade coloidal da dispersão. Foi obtida uma suspensão estável e como seu valor em módulo foi maior que 40 mV, pode-se afirmar segundo Schneid *et al.* (2014), que a estabilização é puramente eletrostática. Quanto maior seu valor, maior é a dispersão das partículas, ou seja, mais afastadas umas das outras, evitando a aglomeração. A estabilização das nanopartículas além de ocorrer por meio da repulsão dos grupamentos nitrogenados positivos ocorre também pelas ligações Si-O-Si da rede de sílica e dos grupos aminos do silsesquioxano, como representada na Figura 53.

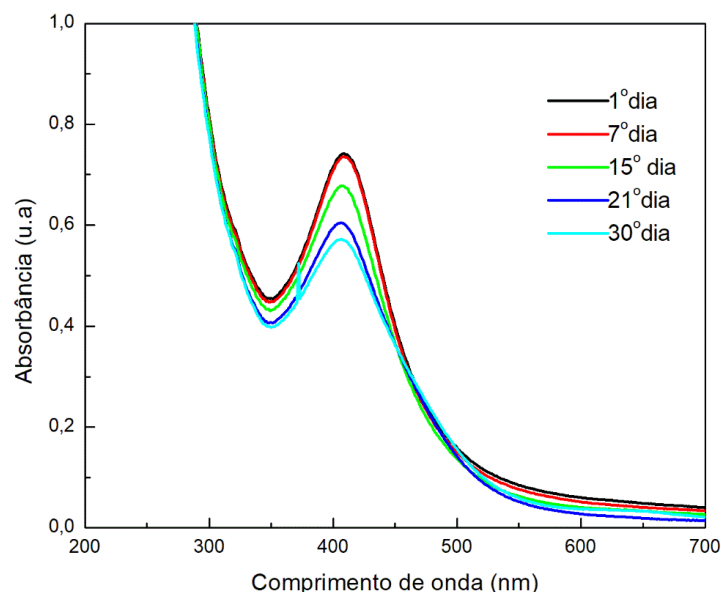
Figura 53: Desenho representativo da forma de estabilização das Ag-NPs utilizando o Si4ampy⁺Cl⁻ como agente estabilizante.



Fonte: Autor.

A estabilidade da dispersão coloidal das nanopartículas também foi avaliada pela espectroscopia molecular na região de UV-VIS monitorando a banda plasmônica (Fig. 54). Quando as nanopartículas sofrem agregação, a banda plasmônica sofre um deslocamento. As dispersões coloidais de Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ preparadas foram mantidas sob refrigeração em frascos protegidos da luz.

Figura 54: Espectros de absorção na região do UV-VIS da dispersão coloidal Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻ obtidos em diferentes dias.



Fonte: Autor.

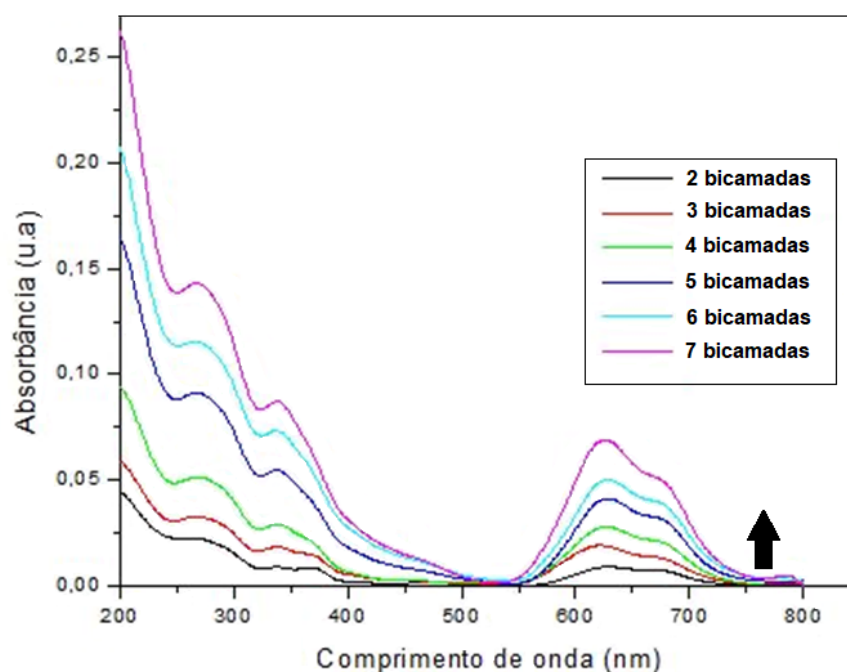
Pelos resultados de estabilidade, não houve deslocamento da banda *plasmon*, conforme Figura 54, durante um mês. Este resultado corrobora com o resultado de potencial ζ , o qual indicou a estabilidade da dispersão.

4.5.2 Construção de eletrodos modificados com Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻

No capítulo anterior foi feito um estudo prévio por planejamento fatorial 2^3 seguindo a literatura, para verificação das melhores condições dos parâmetros como concentração do Si4ampy⁺Cl⁻ e da NiTsPc, pH da ftalocianina e tempo de imersão dos substratos. Nesse capítulo foram utilizadas as mesmas condições de concentração (2 mg/mL), pH da NiTsPc (pH= 8) e tempo de imersão (5 min), garantindo assim a efetividade proporcionada pelo planejamento fatorial na construção dos filmes.

Na Figura 55 são ilustrados os espectros de UV-VIS do filme LbL (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl⁻/NiTsPc)_n de 2 a 7 bicamadas, devido a saturação do mesmo frente a um maior número de bicamadas. Como esperado, a absorbância aumenta com o número de bicamadas indicando o crescimento sobre o substrato e o sucesso da modificação do eletrodo. Ao longo do crescimento das bicamadas, o eletrodo modificado apresentou maior valor de absorbância, indicando que uma maior quantidade de NiTsPc foi adsorvida.

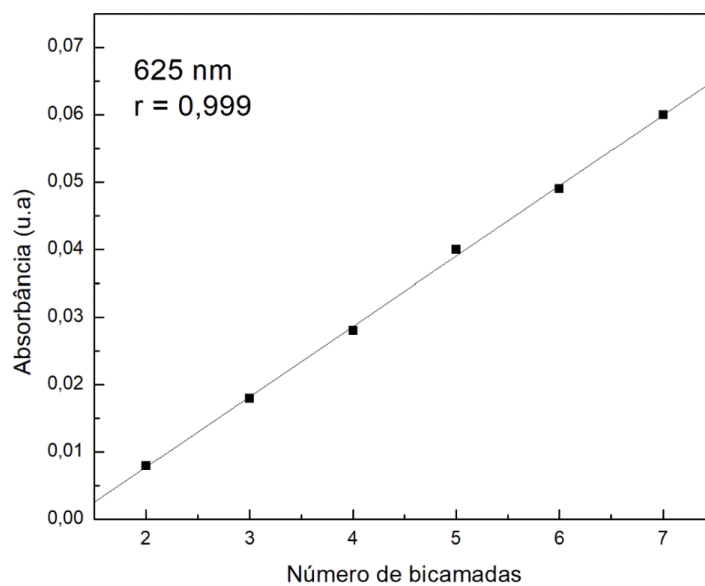
Figura 55: Espectros UV-VIS dos filmes $(\text{Ag-NPs}/\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ depositados sobre quartzo, com n variando de 2 a 7, durante 5 minutos de imersão na dispersão de $\text{Ag-NPs}/\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e solução NiTsPc $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.



Fonte: Autor.

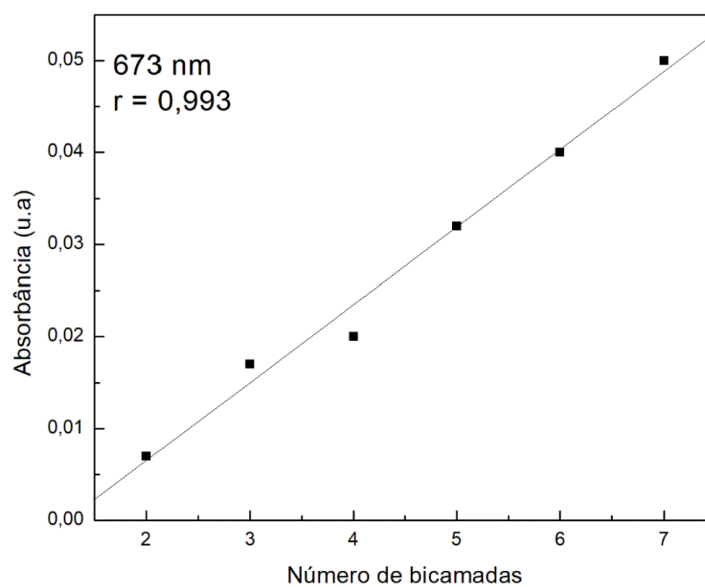
As Figuras 56 e 57 mostram a linearidade obtida pela banda Q da ftalocianina em 625 e 673 nm. A banda das espécies diméricas (625 nm) teve coeficiente de correlação (r) de 0,993, enquanto que o da banda das espécies monoméricas (673 nm) foi de 0,999. Esses resultados representam que a mesma quantidade de NiTsPc foi adsorvida em cada deposição, proporcionada pelas interações entre as nanopartículas metálicas estabilizadas em $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e a ftalocianina. Santos *et al.* (2012) avaliaram o crescimento do filme de SiPy^+Cl^- com Pt-NPs como polycation e PVS-SO_3 como poliânion. Os autores também encontraram alto coeficiente de correlação para o filme ($r = 0,992$) em 258 nm, mostrando que a mesma quantidade de PVS-SO_3 foi adsorvida durante cada deposição. Resultados similares também foram conquistados com nanopartículas como Ag-NPs e Au-NPs , ambas com o polieletrólito SiPy^+Cl^- como estabilizante (Calaça *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2016).

Figura 56: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (625 nm) do filme $(\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ sobre o substrato quartzo, com n de 2 a 7.



Fonte: Autor.

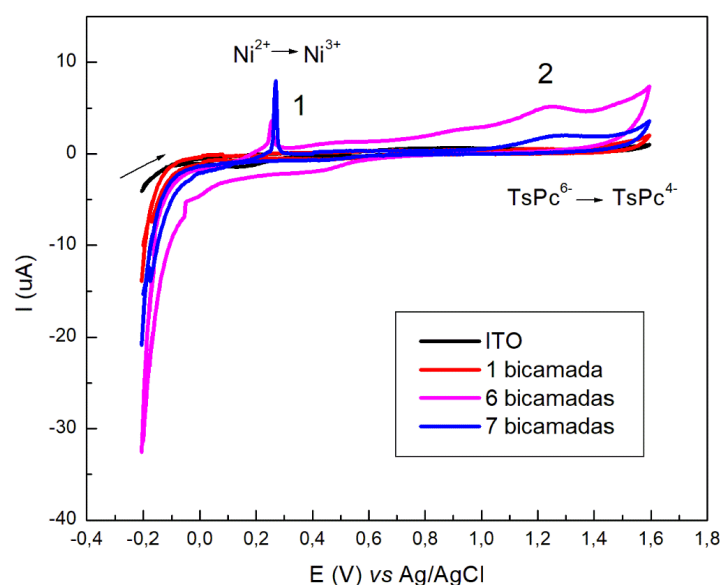
Figura 57: Relação entre o valor de absorbância e número de bicamadas para as espécies diméricas (673 nm) do filme $(\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ sobre o substrato quartzo, com n de 2 a 7.



Fonte: Autor.

Com o intuito de avaliar as propriedades eletroquímicas dos filmes, foram obtidos voltamogramas cíclicos do substrato ITO e diferentes bicamadas do eletrodo modificado com arquitetura $(\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$, utilizando os mesmos parâmetros do capítulo anterior, como eletrólito suporte $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e janela de potencial entre -0,2 e 1,6 V, mostrados na Figura 58.

Figura 58: Voltamogramas cíclicos obtidos após 10 ciclos dos eletrodos de $(\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_n$ de 1 a 7 bicamadas. Eletrólito suporte $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.



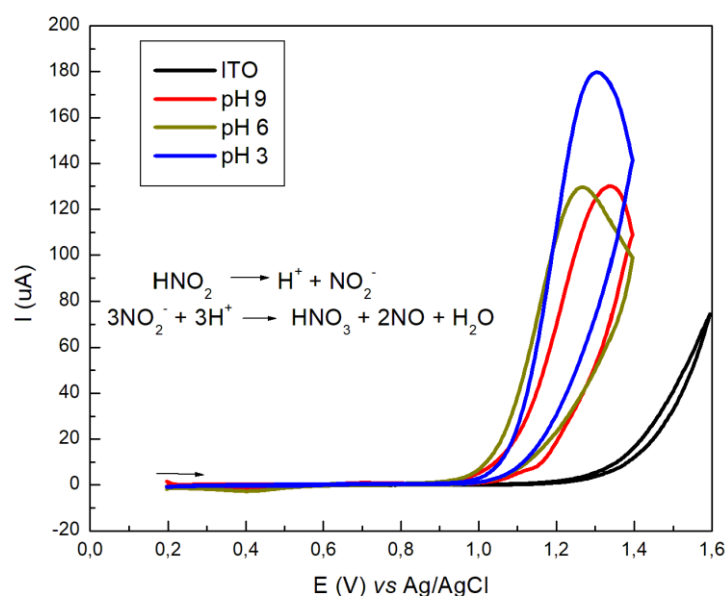
Fonte: Autor.

Observou-se na Figura 58 um processo oxidativo em +0,27 V (pico 1) referente à oxidação do centro metálico da ftalocianina ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$) (Perez *et al.*, 1998). De acordo com Okhokhonin *et al.* (2017) e Palisoc *et al.* (2018), esse pico refere-se ao processo oxidativo da Ag^0 a Ag^+ , mas como os processos redox da prata e níquel estão no mesmo potencial, então pode-se inferir que há uma sobreposição de picos. Em 1,25 V observou-se um processo oxidativo e irreversível, que pode ser atribuído a oxidação do anel da ftalocianina referente ao processo redox $\text{Ni(II)TsPc}^{6-} \rightarrow \text{Ni(II)TsPc}^{4-} + 2e^-$ (pico 2) (Perez *et al.*, 1998). Pode-se observar também uma queda da corrente relativa ao pico de oxidação do anel da sexta para a sétima bicamada, o que pode justificar o começo da saturação da superfície do eletrodo com esse número de bicamadas. Oliveira *et al.* (2016), cresceram filmes $(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{AgNPs})$ até nove bicamadas, mas o filme LbL de cinco bicamadas foi escolhido para os estudos eletroquímicos pois apresentou

valor de corrente mais elevado. De acordo com os autores, a corrente tende a ser menor com o aumento de bicamadas devido à resistência do filme, que inibe o processo de transferência de elétrons. Jesus *et al.* (2011) observaram o mesmo comportamento com filmes ($\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{CuTsPc}$) com mais de dez bicamadas e também justificaram pela dificuldade no acesso de espécies químicas na superfície do eletrodo que contém maiores bicamadas e, conseqüentemente, a transferência de carga do processo não é eficaz.

Com o propósito de avaliar a potencialidade do eletrodo modificado em eletrocatalisar espécies químicas, foram feitos voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$ em presença de 2 mmol L^{-1} de nitrito em diferentes faixas de pH, com as mesmas condições especificadas no capítulo anterior (Fig. 59).

Figura 59: Voltamogramas cíclicos do $(\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_7$ e ITO sem modificação em diferentes pH em presença de nitrito. Eletrólito suporte $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



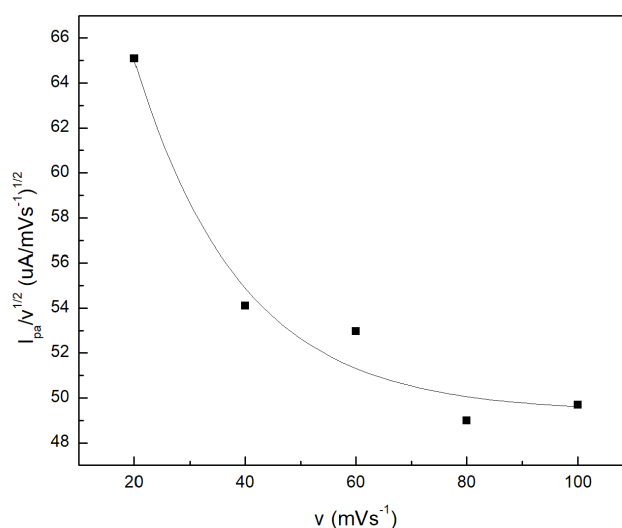
Fonte: Autor.

Verificou-se um aumento na resposta de corrente anódica em pH 3, como observado no capítulo 3. Como visto anteriormente, uma explicação é que o meio ácido se faz necessário pela protonação dos grupamentos aminos, os quais interagem mais facilmente com o nitrito, aumentando assim a resposta de corrente. Também em meio ácido ($\text{pH} < 4$) houve a formação de NO livre, o qual complexa com metaloporfirinas (Barley, Takeuchi e Meyer, 1986; Wei *et al.*, 2015; Younathan, Wood e Meyer, 1992).

Pode - se verificar que o voltamograma do filme em pH 3 apresentou um potencial de oxidação em +1,30 V e uma corrente de pico em 181 μA , já o voltamograma do eletrodo sem modificação (ITO) apresentou pico de oxidação em aproximadamente +1,60 V e corrente de pico em 74 μA . Esse aumento na resposta de corrente e diminuição do potencial significou que a modificação do eletrodo foi eficaz para a determinação de nitrito e que o eletrodo modificado tem potencialidade em eletrocatalisar espécies químicas.

Com o propósito de comprovar a atividade eletrocatalítica na superfície do eletrodo modificado com as nanopartículas no processo de oxidação dos íons nitrito, foi construído um gráfico plotando o valor da razão de $I_{pa}/v^{1/2}$ em função de v , ilustrado na Figura 60. Para isso, foi utilizada a teoria polarográfica do eletrodo estacionário proposta por Nicholson e Shain (1964), em pode ser observada uma curva exponencial típica de processo eletrocatalítico.

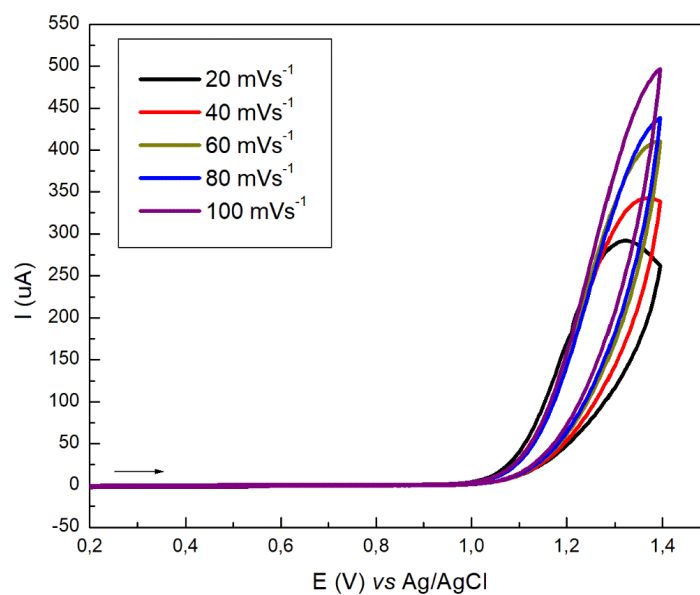
Figura 60: Gráfico da razão de $I_{pa}/v^{1/2}$ em função de v do eletrodo (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl-/NiTsPc)₇ em diferentes velocidades de varredura, 20 – 100 mV s^{-1} .



Fonte: Autor.

Com a finalidade de se evidenciar o tipo de transporte de massa envolvido no processo de oxidação do nitrito, foi feito um estudo de variação de velocidade de varredura, utilizando a técnica de voltametria cíclica. As velocidades de varredura foram variadas de 20 a 100 mVs^{-1} , em KCl 0,5 mol L^{-1} (pH = 3), contendo 5 mmol L^{-1} de nitrito. Os voltamogramas obtidos em função da velocidade de varredura podem ser observados na Figura 61.

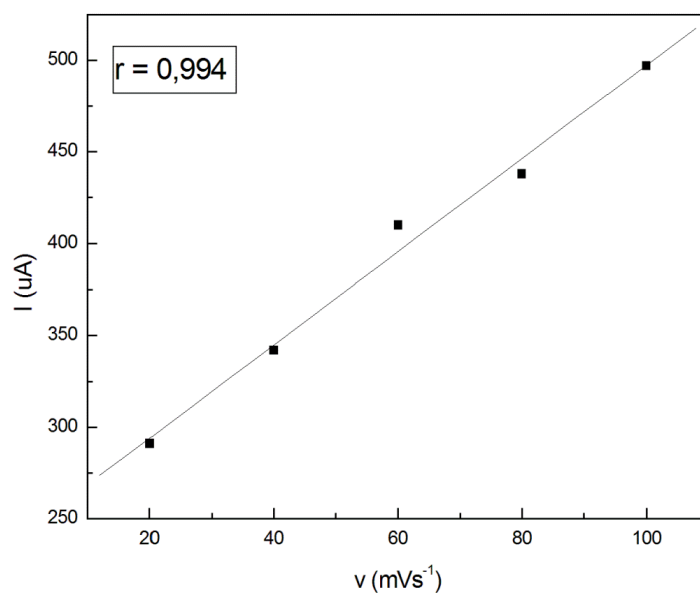
Figura 61: Voltamogramas cíclicos do eletrodo (Ag-NPs/Si4ampy⁺Cl-/NiTsPc)₇ em diferentes velocidades de varredura, 20 – 100 mV s⁻¹, em KCl 0,5 mol L⁻¹, pH 3,0.



Fonte: Autor.

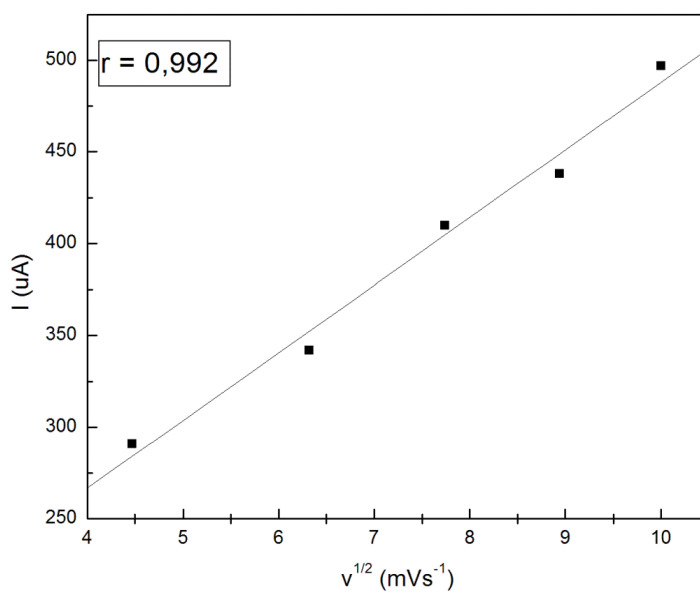
Observou-se um aumento na corrente de pico anódica, bem como os potenciais deslocam-se para regiões mais positivas à medida que aumenta a velocidade de varredura. As Figuras 62 e 63 mostram a variação da corrente de pico anódica como função da velocidade de varredura (Fig. 62) e raiz quadrada da velocidade de varredura (Fig. 63)

Figura 62: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com velocidade de varredura.



Fonte: Autor.

Figura 63: Variação da intensidade da corrente de pico anódico com raiz quadrada da velocidade de varredura.

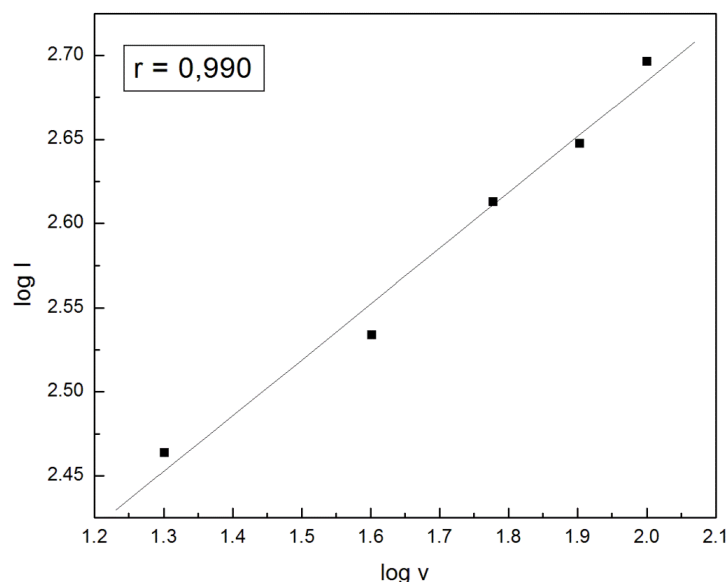


Fonte: Autor.

A relação linear, entre as correntes de pico anódica I_{p_a} e a velocidade de varredura, é

descrita pelas equações: $I_{p_a} (\mu A) = 2,579 v + 243,252$ ($r = 0,994$) e $I_{p_a} (\mu A) = 36,835 v + 119,552$ ($r = 0,992$). Devido à alta linearidade apresentada para os processos, tanto para v como para $v^{1/2}$ não foi possível evidenciar o processo de transporte de massa. Nesse sentido, a relação do duplo logarítmo entre I_{p_a} e v foi aplicado, como mostra a Figura 64.

Figura 64: Dependência entre o duplo logarítmo da corrente de pico anódica e a velocidade de varredura.



Fonte: Autor.

A relação do duplo logarítmo entre a corrente de pico anódica versus a velocidade foi adotada para compreender a natureza exata do mecanismo de oxidação do nitrito. Para sistemas onde ocorre adsorção de produto ou reagente, a relação entre o logarítmo da corrente de pico em função do logarítmo da velocidade de varredura, apresenta coeficiente angular igual a 1 e para sistemas onde o transporte de massa é controlado por difusão, o coeficiente angular é igual a 0,5. Caso o valor do coeficiente se encontre entre 0,5 e 1, a reação é controlado por um processo misto de adsorção e difusão (Bard e Faulkner, 1944; Gösler, 1993).

Nesse sentido, por meio da regressão linear obteve-se a equação da reta: $I_{p_a} (\mu A) = 0,331 v + 2,021$ ($r = 0,990$). Por este comportamento, pode-se afirmar que o transporte de massa que ocorre na superfície do eletrodo é controlado por difusão, devido à proximidade do coeficiente angular (0,331) a 0,5.

4.6 Conclusão Parcial

A síntese de nanopartículas de prata incorporadas no $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ foi realizada com êxito de acordo com o UV-VIS e FEG, comprovada pela banda atribuída à ressonância plasmática de superfície e imagens de nanopartículas esféricas da ordem de 130 nm. Essa síntese foi possível devido a redução da prata pelo agente redutor NaHB_4 e estabilizada pelo $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$. O novo sistema mostrou uma magnitude da contribuição eletrostática indicada para a estabilidade das nanopartículas de prata do potencial- ζ (+43,4 mV) e o sinal mostrou que as nanopartículas têm uma superfície carregada positivamente. Filmes LbL em ITO com as nanopartículas e a ftalocianina de níquel (NiTsPc) com diferentes bicamadas foram construídos e analisados por UV-VIS apresentando crescimento linear, indicando o sucesso da modificação do eletrodo. O eletrodo proposto foi caracterizado por voltametria cíclica com diferentes bicamadas e foi possível comprovar a presença de AgNPs devido ao pico de oxidação da Ag que possivelmente está se sobrepondo ao pico do centro metálico da ftalocianina, mostrando assim a potencialidade do eletrodo quimicamente modificado em eletrocatalisar espécies químicas, como o nitrito. O eletrodo modificado ($\text{Ag-NPs/Si4ampy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc}$)₇ apresentou potencial de oxidação em +1,30 V e um pico de corrente de 181 μA , enquanto que o eletrodo sem modificação (ITO) apresentou pico de oxidação em aproximadamente +1,6 V e pico de corrente em 74 μA , ambos para o íon nitrito. Esse aumento na resposta de corrente e diminuição do potencial significou que a modificação do eletrodo foi eficaz para a determinação do analito e que o eletrodo modificado apresenta potencial para ser utilizado como sensor para íons nitrito e consequentemente pode também apresentar eficácia para outros analitos.

4.7 Referências

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1944.
- BARLEY, M. H.; TAKEUCHI, K. J.; MEYER, T. J. Electrocatalytic reduction of nitrite to ammonia based on a water-soluble iron porphyrin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5876–5885, 1986.
- BITTAR, D. B.; CATELANI, T. A.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. A fast method for the determination of lead in honey samples using stabilizer-free silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 189, p. 221–226, 2018.
- BLANCKENBERG, A.; KOTZE, G.; SWARTS, A. J.; MALGAS-ENUS, R. Effect of nanoparticle metal composition: mono- and bimetallic gold/copper dendrimer stabilized nanoparticles as solvent-free styrene oxidation catalysts. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 2, p. 1–15, 2018.
- BRAGA, L. R.; RANGEL, E. T.; SUAREZ, P. A. Z.; MACHADO, F. Simple synthesis of active

films based on PVC incorporated with silver nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial properties. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 122–129, 2018.

CALAÇA, G. N.; ERDMANN, C. A.; SOARES, A. L.; PESSÔA, C. A.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; VIDOTTI, M.; WOHNATH, K. Layer-by-Layer AuNPs⁻SiPy⁺/Prussian blue nanoparticles modified electrodes: characterization and electrocatalytic effects. **Electrochimica Acta**, v. 249, p. 104–112, 2017.

CARROLL, J. B.; FRANKAMP, B. L.; SRIVASTAVA, S.; ROTELLO, V. M. Electrostatic self-assembly of structured gold nanoparticle/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 690–694, 2004.

DONG, H.; DAI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, Z.; FU, S. The influence of amine structures on the stability and catalytic activity of gold nanoparticles stabilized by amine-modified hyperbranched polymers. **Nanotechnology**, v. 29, p. 1–9, 2018.

FALLAHI, M. R.; KHAYATIAN, G. Cadmium determination based on silver nanoparticles modified with 1,13-bis(8-quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 14, n. 7, p. 1469–1476, 2017.

FANG, M.; TANG, C. M.; LIU, Z. W. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Cu-Doped ZnO Single Crystal Nanoparticles with Modified Photoluminescence and Confirmed Ferromagnetism. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 2, p. 1390–1396, 2018.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 4797–4862, 2007.

GUO, D.; XIE, G.; LUO, J. Mechanical properties of nanoparticles: Basics and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 1–25, 2014.

GÖSSER, D. K. **Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: VCH, 1993.

HAIDER, A.; KANG, I.-K. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–16, 2015.

HALAS, N. J.; LAL, S.; CHANG, W. S.; LINK, S.; NORDLANDER, P. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3913–3961, 2011.

JESUS, C. G. DE; SANTOS, V. DOS; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. Silsesquioxane as a New Building Block Material for Modified Electrodes Fabrication and Application as Neurotransmitters Sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 1–10, 2011.

KASTILANI, R.; WONG, R.; POZZO, L. D. Efficient Electrostatic Assembly of Nanoparticle Heterodimers and Linear Heteroassemblies. **Langmuir**, v. 34, n. 3, p. 826–836, 2018.

KIM, J. S.; GRANSTROM, M.; FRIEND, R. H.; JOHANSSON, N.; SALANECK, W. R.; DAIK, R.; FEAST, W. J.; CACIALLI, F. Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6859–6870, 1998.

LIMA, D.; CALAÇA, G. N.; VIANA, A. G.; PESSÔA, C. A. Porphyrin-capped gold nanoparticles modified carbon paste electrode: a simple and efficient electrochemical sensor for the sensitive determination of 5-fluorouracil. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 742–753, 2018.

LIU, J.; LU, Y. Colorimetric biosensors based on DNAzyme-assembled gold nanoparticles. **Journal of Fluorescence**, v. 14, n. 4, p. 343–354, 2004.

- LIU, L.; ZHANG, X.; YANG, L.; REN, L.; WANG, D.; YE, J. Metal nanoparticles induced photocatalysis. **National Science Review**, v. 4, n. 5, p. 761–780, 2017.
- MAN, R. W. Y.; LI, C.-H.; MACLEAN, M. W. A.; ZENKINA, O. V.; ZAMORA, M. T.; SAUNDERS, L. N.; ROUSINA-WEBB, A.; NAMBO, M.; CRUDDEN, C. M. Ultra Stable Gold Nanoparticles Modified by Bidentate N-Heterocyclic Carbene Ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p. 1576–1579, 2017.
- MATSUSHITA, A. F. Y.; INABA, J.; FUGIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A. Síntese E Caracterização De Nanopartículas De Prata No Polieletrólito Cloreto De 3-N-Propilpiridínio Silsesquioxano Para Aplicação Em Materiais Têxteis. **Publicatio UEPG - Ciencias Exatas e da Terra , Agrarias e Engenharias**, v. 18, n. 1, p. 39–50, 2012.
- MCNAMARA, K.; TOFAIL, S. A. M. Nanoparticles in biomedical applications. **Advances in Physics: X**, v. 2, n. 1, p. 54–88, 2017.
- MENEZES, E. W. DE; NUNES, M. R.; ARENAS, L. T.; DIAS, S. L. P.; GARCIA, I. T. S.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 3703–3713, 2012.
- MOCZKO, E.; GUERREIRO, A.; PILETSKA, E.; PILETSKY, S. PEG-stabilized core-shell surface-imprinted nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, n. 31, p. 9891–9896, 2013.
- MOSSANHA, R.; ERDMANN, C. A.; SANTOS, C. S.; WOHNATH, K.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A. Construction of a biosensor based on SAM of thiolactic acid on gold nanoparticles stabilized by silsesquioxane polyelectrolyte for catechol determination. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 252, p. 747–756, 2017.
- NEOUZE, M. A. Nanoparticle assemblies: Main synthesis pathways and brief overview on some important applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 21, p. 7321–7349, 2013.
- NICHOSLON, R. S.; SHAIN, I. Teory of Stationary Electrode Polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n.4, p. 706-723, 1964.
- OKHOKHONIN, A.V.; SARAIEVA, S.Y.; MATERN, A.I.; KOZITSINA, A.N. Enzymeless Determination of Cholesterol Using Gold and Silver Nanoparticles as Electrocatalysts. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 72, n. 4, p. 354–361, 2017.
- OLIVEIRA, R. D. DE; CALAÇA, G. N.; SANTOS, C. S.; FUJIWARA, S. T.; PESSÔA, C. A. Preparation, characterization and electrochemistry of Layer-by-Layer films of silver nanoparticles and silsesquioxane polymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 638–647, 2016.
- OLSON, J.; DOMINGUEZ-MEDINA, S.; HOGGARD, A.; WANG, L.-Y.; CHANG, W.-S.; LINK, S. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 40–57, 2015.
- PALISOC, S.T.; NATIVIDAD, M.T.; JESUS, N.; CARLOS, J. Highly Sensitive AgNP/MWCNT/Nafion Modified GCE-Based Sensor for the Determination of Heavy Metals in Organic and Non-organic Vegetables. **Scientific Reports**, v. 8, n. 17445, p. 1-13, 2018.
- PEREZ, E. F.; NETO, G. O.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. Electrochemical Sensor for Hydrazine Based on Silica Modified with Nickel Tetrasulfonated Phthalocyanine. **Electroanalysis**, v. 10, n. 3, p. 111–115, 1998.
- PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 3, p. 945–951, 2004.
- RADETIĆ, M. Functionalization of textile materials with silver nanoparticles. **Journal of**

Materials Science, v. 48, n. 1, p. 95–107, 2013.

RAGAVAN, K. V.; KUMAR, S.; SWARAJ, S.; NEETHIRAJAN, S. Advances in biosensors and optical assays for diagnosis and detection of malaria. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 105, p. 188–210, 2018.

RUFFINO, F.; GIANNAZZO, F. A Review on Metal Nanoparticles Nucleation and Growth on/in Graphene. **Crystals**, v. 7, n. 7, p. 2–40, 2017.

SANGFAI, T.; DONG, F.; TANTISHAIYAKUL, V.; JANDT, K. D.; LÜDECKE, C.; BOONRAT, O.; HIRUN, N. Layer-by-layer gelatin/chitosan polyelectrolyte coated nanoparticles on Ti implants for prevention of implant-associated infections. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 1, p. 73–82, 2017.

SANTOS, V. DOS; JESUS, C. G. DE; SANTOS, M. DOS; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K. Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 9, p. 3–11, 2012.

SANTOS, V. DOS; SANTOS, M. DOS; JESUS, C. G. DE; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSÔA, C. A.; WOHNATH, K. The role of a layer-by-layer film containing Pt nanoparticle on the performance of a glucose enzymatic biosensor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 8, p. 10601–10620, 2013.

SCHNEID, A. C.; ROESCH, E. W.; SPERB, F.; MATTE, U.; SILVEIRA, N. P. DA; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; MENEZES, E. W. DE. Silver nanoparticle–ionic silsesquioxane: a new system proposed as an antibacterial agent. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 8, p. 1079–1086, 2014.

SHIRAISHI, Y.; TANAKA, H.; SAKAMOTO, H.; HAYASHI, N.; KOFUJI, Y.; ICHIKAWA, S.; HIRAI, T. Synthesis of Au Nanoparticles with Benzoic Acid as Reductant and Surface Stabilizer Promoted Solely by UV Light. **Langmuir**, v. 33, n. 48, p. 13797–13804, 2017.

SILVA, P. S. DA; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A.; SPINELLI, A. Gold nanoparticles hosted in a water-soluble silsesquioxane polymer applied as a catalytic material onto an electrochemical sensor for detection of nitrophenol isomers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 70–77, 2014.

TAN, K. S.; CHEONG, K. Y. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, p. 3–29, 2013.

THAWARKAR, S.; THOMBARE, B.; KHUPSE, N. D. Plasmonic behavior of ionic liquid stabilized gold nanoparticles in molecular solvents. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 21, p. 12989–12995, 2017.

TIGGER-ZABOROV, H.; MAAYAN, G. Nanoparticles assemblies on demand: Controlled aggregation of Ag(0) mediated by modified peptoid sequences. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 508, p. 56–64, 2017.

WANG, L.; DONG, L.; LI, L.; WENG, Z.; XU, H.; YU, M.; WANG, Z. Fabrication of periodically micropatterned magnetite nanoparticles by laser-interference-controlled electrodeposition. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 5, p. 3239–3249, 2018.

WEI, Y.; FANG, F.; YANG, W.; GUO, H.; NIU, X.; SUN, L. Preparation of a nitrite electrochemical sensor based on polyaniline/ graphene-ferrocenecarboxylic acid composite film modified glass carbon electrode and its analytical application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 2003–2013, 2015.

WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R. DE; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode.

Electrochimica Acta, v. 251, p. 522–531, 2017.

YOUNATHAN, J. N.; WOOD, K. S.; MEYER, T. J. Electrocatalytic reduction of nitrite and nitrosyl by iron(III) protoporphyrin IX dimethyl ester immobilized in an electropolymerized film. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 15, p. 3280–3285, 1992.

ZHANG, R.; RU, Y.; GAO, Y.; LI, J.; MAO, S. Layer-by-layer nanoparticles co-loading gemcitabine and platinum (IV) prodrugs for synergistic combination therapy of lung cancer. **Drug Design, Development and Therapy**, v. 11, p. 2631–2642, 2017.

ZHOU, Q.; LV, J.; REN, Y.; CHEN, J.; GAO, D.; LU, Z.; WANG, C. A green in situ synthesis of silver nanoparticles on cotton fabrics using Aloe vera leaf extraction for durable ultraviolet protection and antibacterial activity. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 19, p. 2407–2419, 2017.

Capítulo 5. Síntese, caracterização do SiIm^+Cl^- e a sua utilização em adsorção de íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+}

5.1 Adsorção

A adsorção é um processo onde um componente na fase gasosa ou líquida é transferido para uma fase sólida, ou seja, um ou mais constituintes de uma fase fluida (adsorvato) passam por um processo de transferência para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (Cussler, 2009; Masel, 1996; Thommes *et al.*, 2015).

A adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). A fisissorção é causada principalmente por forças de van de Waals, ou seja, pela atração de dipolos permanentes ou induzidos ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõe a superfície do adsorvente, ou seja, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície. A quimissorção ocorre quando há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido (Airoidi e Farias, 2000; Thommes *et al.*, 2015).

O sistema adsorvente-adsorvato normalmente é avaliado pela capacidade de adsorção do material adsorvente, em que a quantidade adsorvida de adsorvato é função da interação entre eles, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies. Essa capacidade é analisada por meio da construção de isotermas, as quais determinam quanto um adsorvente pode adsorver de adsorvato e indicam a efetividade da adsorção.

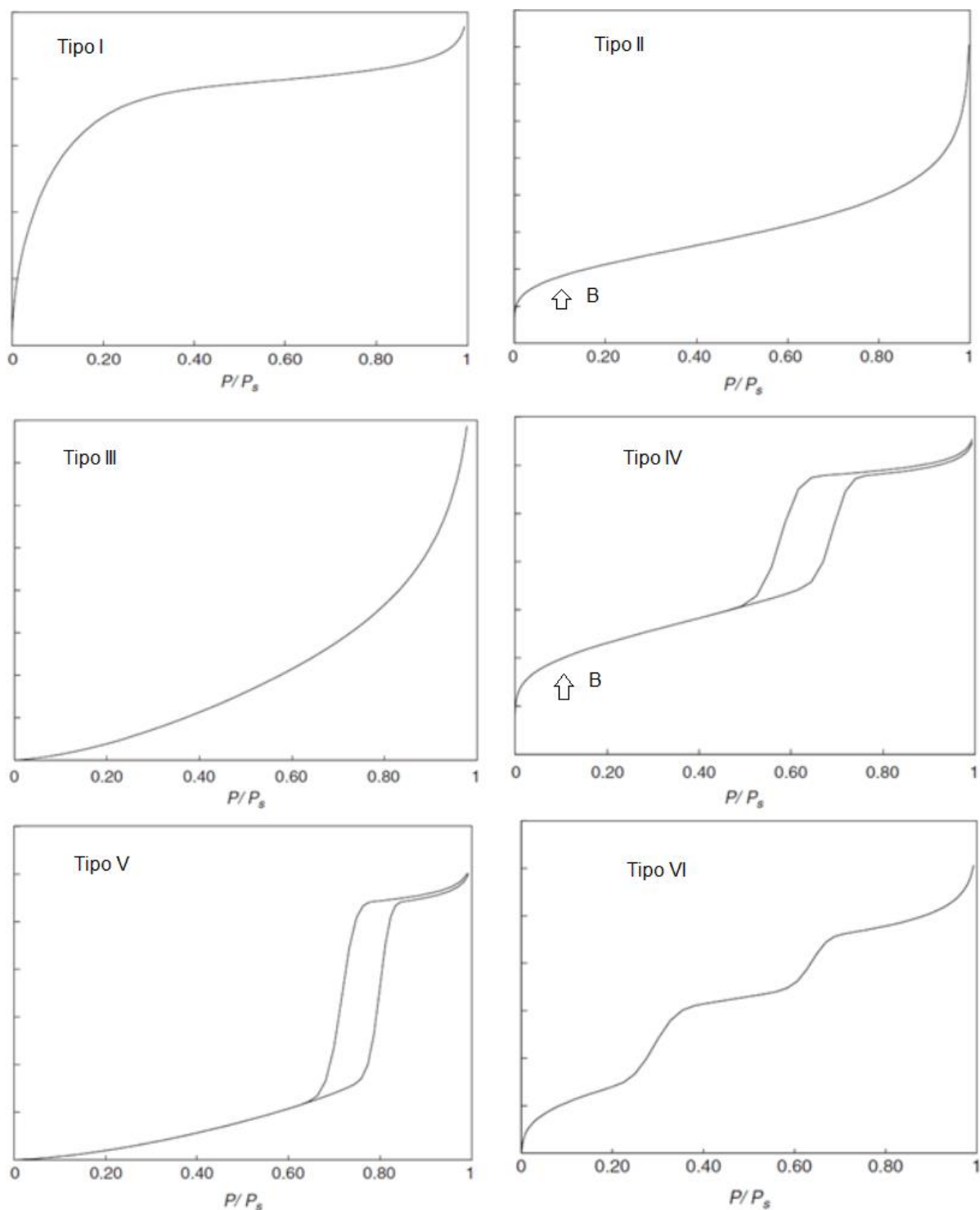
Isotermas de adsorção

A adsorção de gás (N_2) é comumente utilizada na caracterização de materiais adsorventes por métodos como Brunauer, Emmett e Teller (BET), o qual permite a determinação da área superficial, volume dos poros, distribuição do tamanho dos poros, bem como estudar propriedades de superfície do material. Esse método se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção, permitindo a construção de um gráfico chamado isoterma de adsorção (Cychosz *et al.*, 2017; Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. A maioria das isotermas de fisissorção pode ser agrupada em seis tipos de acordo com a IUPAC (do inglês,

International Union of Pure and Applied Chemistry) mostradas na Figura 65 (Sing *et al.*, 1985; Thommes *et al.*, 2015).

Figura 65: Classificação da IUPAC das isotermas de fisissorção.



Fonte: adaptado de Sing *et al.* (1985).

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas foi estabelecida uma classificação dos poros em função de

seu diâmetro, já que este é seu principal parâmetro dimensional segundo a IUPAC (Tabela 5) (Sing *et al.*, 1985; Thommes *et al.*, 2015).

Tabela 5: Classificação da IUPAC dos poros de acordo com o tamanho.

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\varnothing < 2$
Mesoporo	$2 < \varnothing < 50$
Macroporo	$\varnothing > 50$

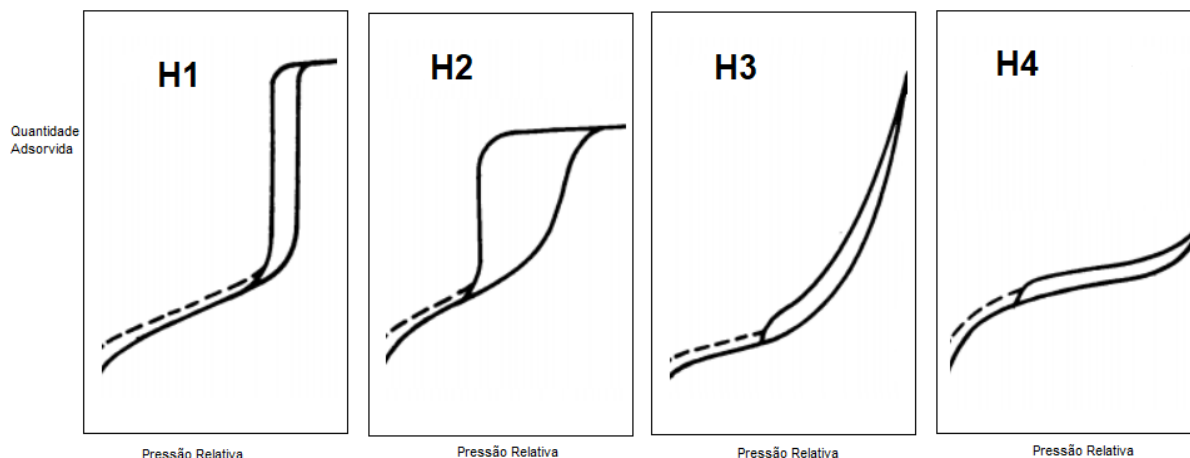
Fonte: Sing *et al.* (1985).

A isoterma reversível de Tipo I é côncava para o eixo p/p° . As isotermas do tipo I são isotermas para sólidos microporosos (carbonos ativados, zeólitas e certos óxidos porosos). A isoterma reversível de Tipo II é a forma normal de isoterma obtida para um adsorvente não-poroso ou macroporoso. A isoterma Tipo II representa a adsorção de monocamadas-multicamadas. Nesse tipo de isoterma há um ponto de inflexão (B), o qual indica o estágio no qual a cobertura de monocamada é completa e a adsorção multicamada está prestes a começar. A isoterma reversível do tipo III é convexa para o eixo p/p° , não exibindo um ponto B. As isotermas deste tipo não são comuns e nesses casos, as interações são muito fracas. A característica da isoterma Tipo IV é o loop de histerese, que está associado à condensação capilar que ocorre nos poros e a adsorção limitante em uma faixa de alta p/p° . A parte inicial da isoterma Tipo IV é atribuída à adsorção monocamada- multicamada, uma vez que segue o mesmo padrão que a parte correspondente de uma isoterma Tipo II e é típica de materiais mesoporosos. A isoterma Tipo V é incomum e está relacionada à isoterma Tipo III, que apresenta interações fracas. A isoterma Tipo VI é característica de sólidos não-porosos com uma superfície quase completamente uniforme (Cychoz *et al.*, 2017; Kruk e Jaroniec, 2001; Sing *et al.*, 1985; Sing e Williams, 2005; Thommes *et al.*, 2015).

Quando a isoterma possui o loop de histerese, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção não coincidem devido ao fenômeno da condensação capilar, essas podem ser encontradas de quatro diferentes formas segundo a IUPAC, representadas na Figura 66: H1 apresentam poros em canais cilíndricos bem definidos; H2 apresentam poros desordenados; H3 apresentam agregados não-rígidos de partículas em placas (poros em formato de fenda) e H4 apresentam poros de fendas estreitas incluindo poros na região dos microporos (Cychoz *et al.*, 2017; Sing *et al.*, 1985; Sing e Williams, 2004). Por exemplo, Khataee, Arefi-Oskoui e Samaei (2018) observaram na isoterma de adsorção-dessorção de um material a base de Zn-Fe que a mesma pode ser classificada como tipo V com loop de histerese tipo H3, indicando um material mesoporoso com poros em forma de fenda, enquanto que Zhao *et al.* (2012) observaram que o

híbrido de sílica tri-amino-funcionalizado apresentou isoterma tipo IV com forma H1, típica de materiais mesoporosos.

Figura 66: Classificação da IUPAC dos loops de histerese.

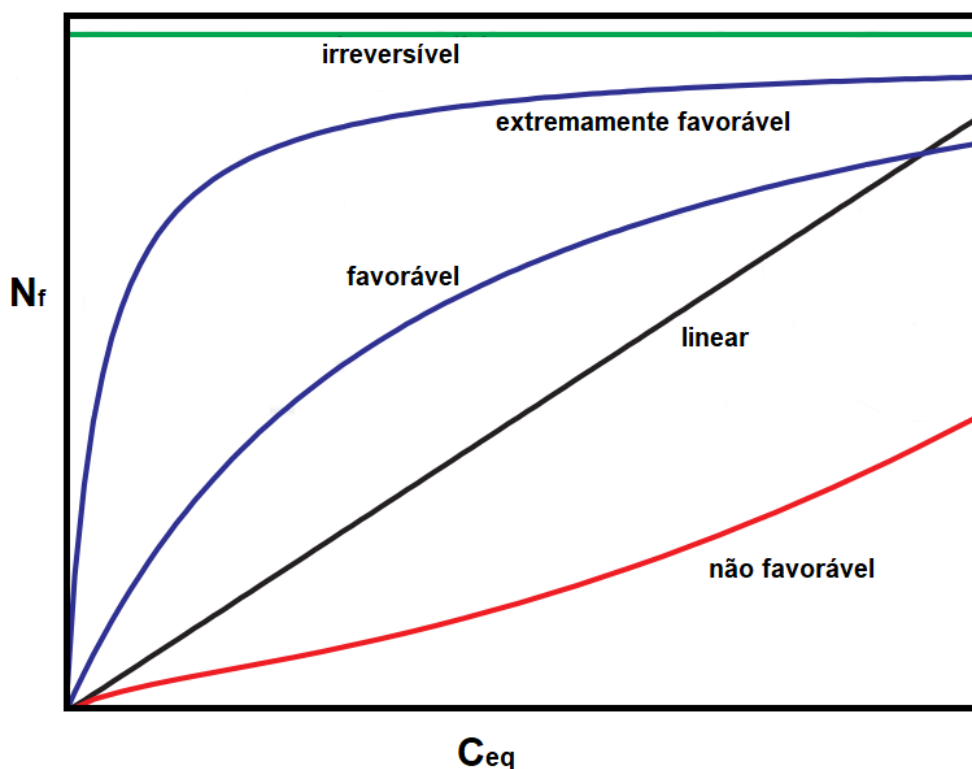


Fonte: adaptado de Sing *et al.* (1985).

Com o objetivo de se obter informações sobre os processos adsorptivos, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos, como Langmuir, Freundlich, Sips, Henry, Temkin, Redlich-Peterson e Brunauer, Emmett, Teller (BET) (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017; Jeirani, Niu e Soltan, 2017; Nethaji, Sivasamy e Mandal, 2013). Os mais utilizados são Langmuir e Freundlich devido à simplicidade e bom ajuste aos dados experimentais e serão esses os modelos utilizados na sequência do trabalho.

Como já foi colocado anteriormente, as isotermas de adsorção descrevem as relações entre a concentração de equilíbrio adsorvato na fase sólida e líquida a temperatura constante e os dados experimentais podem fornecer diferentes formas de isotermas, tais como: linear, favorável, fortemente favorável, irreversível e não favorável, como mostrado na Figura 67.

Figura 67: Formas comuns das isotermas de adsorção de íons metálicos.



Fonte: adaptado de (Barros, Arroyo e Silva, 2014).

O perfil de uma isoterma de adsorção de íons metálicos (Fig. 66) é aquele em que a parte inicial mostra que há uma proporcionalidade entre as quantidades em mol adsorvidos (N_f) crescente em relação ao aumento de concentração (C_{eq}), ou seja, há sítios de adsorção ainda a serem preenchidos. O aumento da concentração dos íons metálicos faz com que os sítios do adsorvente fiquem saturados, fazendo com que a isoterma atinja um patamar constante independentemente da quantidade de íons metálicos adicionada no sistema.

Modelos para isotermas de adsorção

O modelo de Langmuir é o modelo mais simples de adsorção, o qual foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. Ele assume a formação de monocamadas na superfície adsorvente sem qualquer interação entre as moléculas do adsorvente. Além disso, um número fixo de locais de adsorção está disponível na superfície do adsorvente. A forma linearizada da equação de Langmuir é

$$N_c/N_f = 1/N_f^{\text{máx}} K_L + N_c/N_f^{\text{máx}}$$

sendo N_f e N_c são a quantidade adsorvida e a concentração de adsorvente em solução, respectivamente, no equilíbrio; K_L é a constante de Langmuir e $N_f^{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção quando a monocamada é formada no adsorvente (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017). Os valores K_L e $N_f^{máx}$ podem ser calculados por meio da interceptação e inclinação da reta N_c/N_f versus N_c .

Além disso, a característica essencial da isoterma de Langmuir é o parâmetro R_L , o qual indica a favorabilidade da mesma:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_o)$$

O valor de R_L indica se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017; Ghorbani *et al.*, 2016).

Em contrapartida, o modelo de Freundlich para isotermas de adsorção assume uma adsorção não ideal e reversível sobre a superfície heterogênea de multicamadas com distribuição não uniforme. O modelo assume que há interação entre as moléculas de adsorvente (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017). A forma linearizada da equação de Freundlich é

$$\ln(N_f) = \ln(K_F) + 1/n \ln(N_c)$$

sendo N_f é a quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio. K_F e n são constantes experimentais de Freundlich, as quais indicam a capacidade da adsorção do adsorvente e o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção, respectivamente. Os valores K_F e n podem ser calculados a partir da interceptação e inclinação da reta $\ln N_f$ versus $\ln N_c$ (Ayawei, Ebelegi e Wankasi, 2017).

O expoente n também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (Sá da Rocha *et al.*, 2012).

Zhu *et al.* (2017) aplicou os modelos de Langmuir e Freundlich na investigação da adsorção de íons metálicos por meio de uma sílica mesoporosa. Os autores afirmaram que a isoterma de Langmuir assume um processo homogêneo de adsorção, enquanto que a isoterma de adsorção de Freundlich é uma equação empírica empregada para descrever sistemas heterogêneos. Os resultados mostraram que o modelo de Langmuir foi melhor do que o modelo Freundlich no processo de adsorção. Isso sugeriu que o processo de adsorção foi um processo homogêneo.

Por outro lado, Mohammadnezhad *et al.* (2017) demonstrou que o modelo de Freundlich descreveu melhor os dados experimentais com $r^2 > 0,98$ para a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} por um nanocompósito de sílica aminada e nylon. Os autores concluíram que a adsorção ocorreu heterogeneamente, com adsorção em multicamadas.

5.2 Adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos por silsesquioxanos nitrogenados

A liberação de metais tóxicos no ambiente tem sido motivo de preocupação devido à sua falta de degradação, bioacumulação e consequentemente toxicidade para a saúde humana e outros seres vivos. Várias emissões, como resíduos industriais, agricultura e desastres ecológicos, são responsáveis pela presença desses compostos na atmosfera e nas águas subterrâneas, por exemplo (Farzin, Shamsipur e Sheibani, 2017; Grigoropoulou *et al.*, 2008; Repo *et al.*, 2011). O cádmio e o níquel são metais tóxicos comumente liberados no meio ambiente pela combustão de combustíveis fósseis, mineralização, produção de cimento, galvanoplastia e fabricação de baterias e pigmentos, enquanto que o cobre é liberado por indústrias de pintura, elétrica, fertilizantes, madeira, fabricação e produção de pigmentos (Bian *et al.*, 2015; Jin *et al.*, 2017; Lam, Yeung e McKay, 2007). Esses compostos, quando bioacumulados em nosso corpo pela ingestão de alimentos, água e ar contaminados induzem a produção de radicais livres e espécies de nitrogênio reativo que causaram danos ao DNA, vários danos aos tecidos vivos e podem iniciar uma série de doenças, como o câncer (Larsson e Wolk, 2015; Romaniuk *et al.*, 2017; Rzymiski *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2017). Portanto, é extremamente importante o desenvolvimento de métodos mais sensíveis e confiáveis para a detecção, monitoramento e tratamento de metais tóxicos em amostras ambientais e biológicas.

Entre os vários métodos disponíveis para a remoção de metais tóxicos, como a precipitação química, troca iônica, adsorção e filtração de membrana, a adsorção parece ser o método mais efetivo e econômico devido à sua simplicidade e baixo custo (Carro *et al.*, 2015; Chethan e Vishalakshi, 2013; Culita *et al.*, 2017; Ezzeddine *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2017; Li, L. *et al.*, 2017; Li, Y. *et al.*, 2017; Nemati, Hosseini e Shabani, 2017; Ozcelik *et al.*, 2012; Yin *et al.*, 2017; Zamri *et al.*, 2017; Zhao, Yu e Chen, 2016; Zhu *et al.*, 2016).

Há relatos de uma série de adsorventes, mas os compostos à base de sílica como silsesquioxanos geram interesse considerável devido à sua estabilidade mecânica e térmica, tamanhos de partículas bem estabelecidos, porosidade bem definida e alta área de superfície (Carmo *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2018; Da'na e Sayari, 2011; Fattori *et al.*, 2012; Iler, 1979; Ismail *et al.*, 2010; Magosso *et al.*, 2009; Nagarajah *et al.*, 2017; Parambadath *et al.*, 2016; Ren, Ding, Fu, *et al.*, 2017; Sayar *et al.*, 2013). Além de apresentar alta reatividade química devido à

existência de grupos silanóis (Si-OH), esses compostos quando modificados com grupos funcionais, principalmente ligantes nitrogenados, melhoram a seletividade e capacidade de adsorção de adsorventes (Dias Filho *et al.*, 2007; Tzvetkova, Vassileva e Nickolov, 2010; Zhao *et al.*, 2012). Tzvetkova, Vassileva e Nickolov (2010) relataram que o composto à base de sílica modificado com 5-amino-1,3,4-tiadiazole-2-tiol foi caracterizado por uma maior capacidade de adsorção de metais do que o material não modificado. Por exemplo, a capacidade de adsorção de Hg^{2+} para o composto à base de sílica modificada foi de $8,44 \text{ mg g}^{-1}$ enquanto que a sílica não modificada era $2,67 \text{ mg g}^{-1}$.

Um dos ligantes nitrogenados utilizados em processos adsortivos descrito na literatura é o imidazol e seus derivados (Pissetti *et al.*, 2015). O imidazol possui dois átomos de nitrogênio doadores que podem coordenar-se a uma variedade de íons metálicos de transição, assim adsorventes confeccionados por meio de materiais à base de silício funcionalizados com imidazol são adequados para a adsorção de metais tóxicos, por exemplo. Pissetti *et al.* (2015) determinaram a capacidade de adsorção de dois materiais com grupos funcionais imidazol e benzimidazol, as quais foram $35,74 \text{ mg g}^{-1}$ e $66,09 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente para o Cu^{2+} . Esses resultados de capacidade de adsorção são considerados satisfatórios comparados com outros adsorventes da literatura (Futalan *et al.*, 2011; Wu, Jia e Luan, 2011).

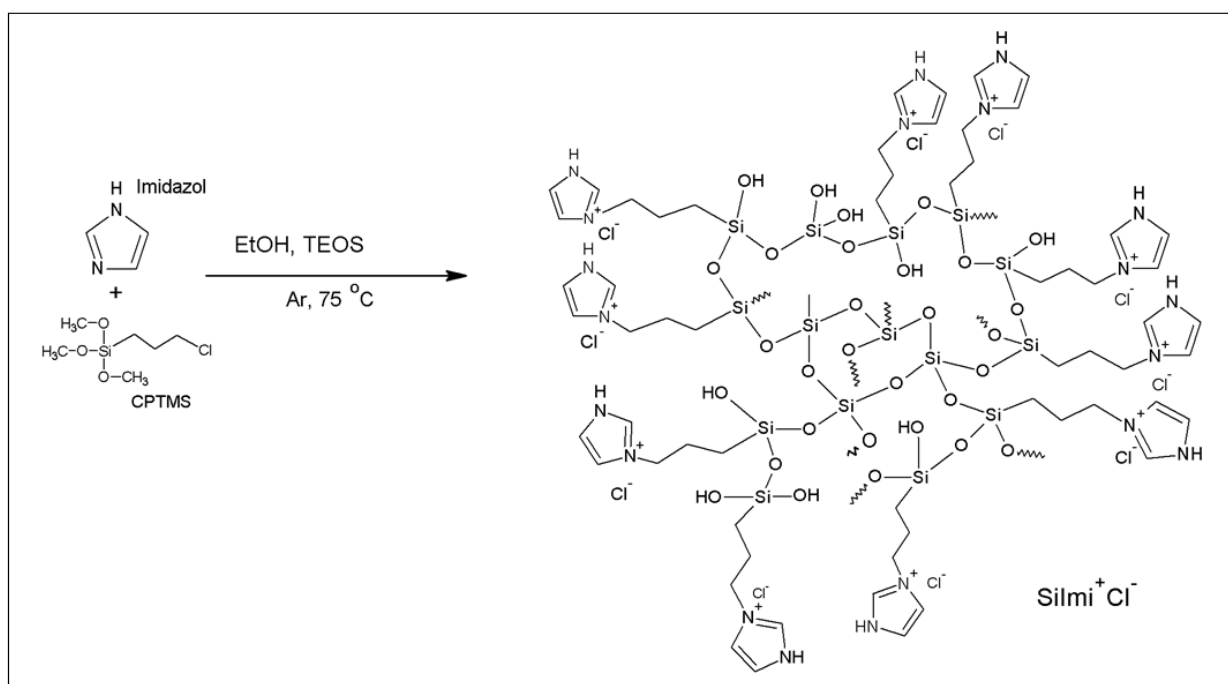
5.3 Metodologia

5.3.1 Síntese do cloreto de 3-n-propil-(imidazol) silsesquioxano ($\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$)

Um novo silsesquioxano tendo como grupo funcional o imidazol foi obtido por meio do processo sol-gel. Os reagentes utilizados para a síntese foram de pureza analítica Sigma Aldrich e usados como recebidos. Esse composto inédito foi sintetizado para posterior utilização em processos adsortivos em solução, devido à sua insolubilidade em água.

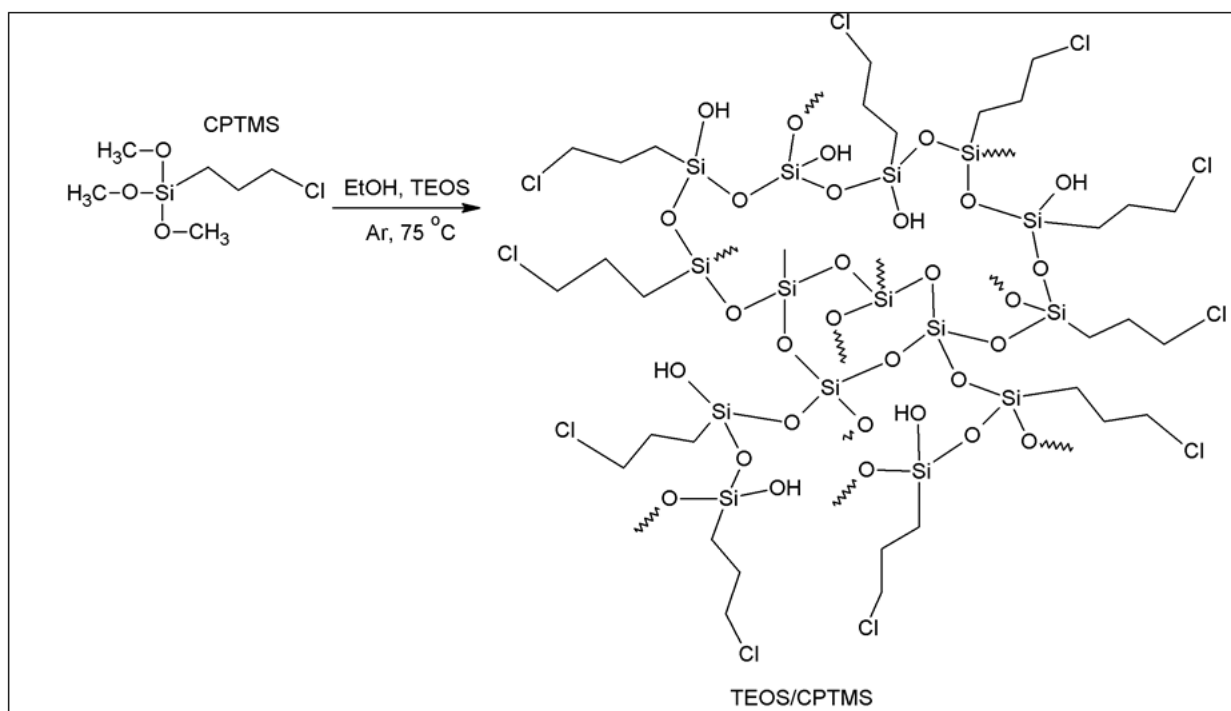
Num balão de fundo redondo, foram dissolvidos 40 mmol de imidazol em 20 mL de etanol e adicionou-se 40 mmol de CPTMS. A mistura foi agitada sob atmosfera de argônio a cerca de 348,15 K durante 1 hora. Depois disso, adicionou-se TEOS (5,95 mL) dissolvido em etanol no balão e agitou-se até formar um sólido. Na Figura 68 está apresentado o produto da reação $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$, que em seguida foi rotavaporado. O sólido obtido foi macerado e passado através de peneiras de malha de 60 a 250 mesh. O mesmo procedimento foi feito para obter o material à base de sílica não modificado com imidazol, TEOS/CPTMS (Fig. 68).

Figura 68: Esquema de reação para obtenção do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.



Fonte: Autor.

Figura 69: Esquema de reação para obtenção do TEOS/CPTMS.



Fonte: Autor.

5.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN de estado sólido foi obtida num espectrômetro Bruker Advance III 400, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG (CLABMU-UEPG). A sequência de pulso giratória de ângulo mágico de amplitude variável (VACP-MAS do inglês, *Variable Amplitude Cross-Polarization Magic Angle Spinning*) foi implementada usando uma sonda MAS padrão de 4 mm à temperatura ambiente. Para os sinais ^{13}C e ^{29}Si foram estabelecidas amostras de glicina e caulinita como padrões, respectivamente. As amostras foram colocadas em um rotor Kel-F e foram centrifugadas a 12 kHz (^{13}C) e 8 kHz (^{29}Si). A sequência de pulso de polarização cruzada foi realizada com um valor de tempo de contato de 1 ms e um tempo de aquisição de 17,9 ms para ^{13}C enquanto as medidas de ^{29}Si eram 9,5 ms de tempo de contato e 24,9 ms de tempo de aquisição. Durante este tempo, uma sequência de pulso SPINAL-64 foi realizada para o processo de desacoplamento entre núcleo de hidrogênio e núcleo de carbono/silício (Lee e Goldberg, 1965). O atraso do tempo de reciclagem foi de 0,5 s para ^{13}C e de 5,0 s para ^{29}Si .

5.3.3 Caracterização por Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro de Raios X Rigaku Ultima IV®, com radiação emitida pelo Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), intervalo angular 2θ entre 3° e 80° e velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$ (CLABMU-UEPG).

5.3.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo da TESCAN®, modelo MIRA3 LM (CLABMU-UEPG). A amostra foi previamente metalizada em “sputter” Quorum®, modelo SC7620 com ouro a fim de se tornar condutora. Sua superfície foi registrada com tensão de 20 kV e distância de trabalho com aproximadamente 15 cm.

5.3.6 Caracterização por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro FTIR Shimadzu IR Prestige 21®. Foram utilizadas pastilhas de 0,1 g de KBr e 1% em massa do material. A resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} e foram realizados 64 *scans* (CLABMU-UEPG).

5.3.7 Isoterma de fisissorção de N_2

A isoterma foi obtida a partir de análise por fisissorção de N_2 a 77K utilizando um equipamento ASAP 2020C-Micromeritics e os dados analisados no software Quantachrome

NOVA-1200E. A área específica do material foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de poros e tamanho de poros calculada utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

5.3.8 Capacidade de troca de iônica

A capacidade de troca iônica do polímero $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ foi determinada seguinte maneira: 0,1 g do material foi imerso em 30 mL de solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e a quantidade de íons cloreto liberada foi determinada por titulação potenciométrica, sob agitação com solução padrão de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 . A capacidade de troca, obtida foi de $2,944 \pm 0,004 \text{ mmol g}^{-1}$.

5.3.9 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos íons metálicos foram obtidas a 301,15 K em soluções aquosas. Cerca de 0,01 g do adsorvente foram imersos em 10 mL de solução de halogenetos metálicos, CuCl_2 , NiCl_2 e CdCl_2 , (97-99%) de concentrações variáveis, 0,0735 a $8,82 \text{ mmol L}^{-1}$, agitando-se a mistura durante 8 h em incubadora shaker SPLabor modelo SP222. A quantidade de íons metálicos adsorvidos pela fase sólida (N_f) foi calculada aplicando a equação $N_f = (N_a - N_c) / m$, sendo que N_a é o número inicial de mols dos íons metálicos e N_c o número de mols dos íons metálicos em equilíbrio com a fase sólida, e m é a massa utilizada de adsorvente. Em seguida, os íons metálicos em solução foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (FAAS) VARIAN, modelo AA240FS (CLABMU- UEPG).

Na Figura 70 está representada a imagem do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ depois da adsorção de íons Cu^{2+} .

Figura 70: Fotografia do material $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ depois da adsorção dos íons Cu^{2+} .



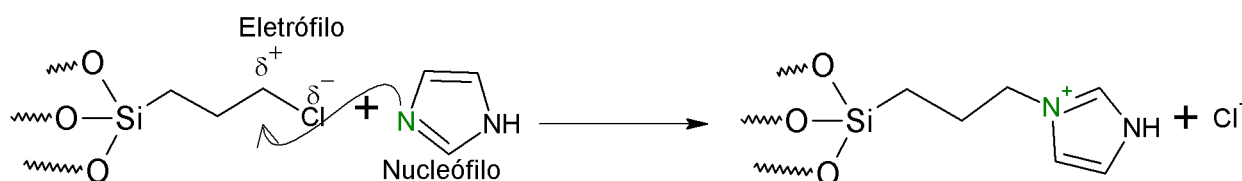
Fonte: Autor.

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 RMN VACP-MAS ^{13}C e ^{29}Si

O mesmo mecanismo de reação $\text{S}_{\text{N}}2$ também ocorre para o $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$, ou seja, a polarização ente a ligação carbono-cloro do precursor CPTMS e a existência de uma molécula com par de elétrons disponíveis que age como um nucleófilo (imidazol), permite que a reação aconteça (Carey, 2000). Sendo assim, a reação e a proposta a estruturação da cadeia carbônica na matriz de silício estão apresentadas na Figura 71.

Figura 71: Mecanismo de reação proposto para obtenção do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.

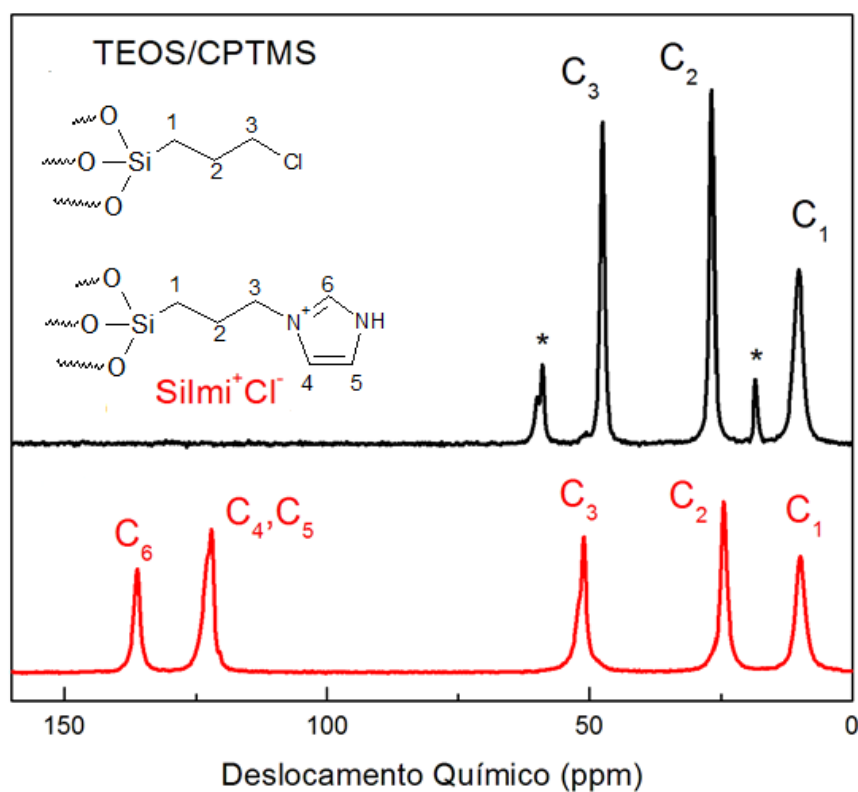


Fonte: Autor.

As Figuras 72 e 73 apresentam os espectros de RMN VACP/MAS ^{13}C e ^{29}Si , respectivamente para $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ e a amostra não modificada com imidazol, TEOS/CPTMS. Foram adquiridos esses espectros para obtenção de informações estruturais sobre as moléculas funcionais ligadas às superfícies.

Os espectros de RMN ^{13}C mostraram picos específicos atribuídos de acordo com a numeração mostrada na Fig. 72. Os resultados apresentam sinais em 10,44, 26,79 e 47,73 ppm para TEOS/CPTMS atribuídos a C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente. Os picos em 10,05, 24,27 e 47,73 ppm para o $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ são atribuídos a C_1 , C_2 e C_3 , respectivamente. Por outro lado, $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ apresentou picos em 122,28 e 136,24 ppm que são atribuídos aos $\text{C}_{4,5}$ e C_6 do anel imidazólico, respectivamente. Os altos deslocamentos químicos em $\text{C}_{4,5}$ e C_6 para $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ indicam a presença de carbonos ligados a um grupo de alta densidade de carga, como o nitrogênio. Outra evidência de reação da matriz silícica com o imidazol é o deslocamento do C_3 de 47,73 para 50,85 ppm, indicando a mudança de ligante, provavelmente pela troca do átomo de Cl pelo átomo de N. Os pequenos picos a 18,44 e 58,78 ppm observados, são atribuídos a grupamentos n- propil não reagentes. (Albert e Bayer, 1991; Auler *et al.*, 2005; Gushikem, Benvenutti e Kholin, 2008).

Figura 72: Espectros de RMN VACP/MAS ^{13}C do TEOS/CPTMS e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.



Fonte: Autor.

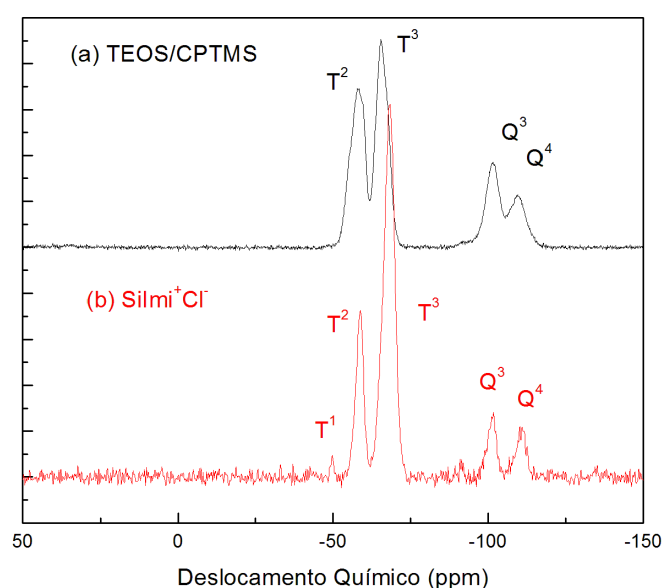
Os valores de deslocamento químico e as atribuições correspondentes são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Deslocamentos Químicos VACP/MAS ^{29}Si e ^{13}C RMN de TEOS/CPTMS e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.

Híbrido	^{29}Si (ppm)	Atribuição	^{13}C (ppm)	Atribuição
TEOS/CPTMS	-58,04	$\text{T}^2 \text{RSi}(\text{OSi})_2\text{OH}$	10,44	C_1
	-65,34	$\text{T}^3 \text{RSi}(\text{OSi})_3$	26,79	C_2
	-102,28	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	47,73	C_3
	-109,32	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	-	-
$\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$	-49,52	$\text{T}^1 \text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$	10,05	C_1
	-59,05	$\text{T}^2 \text{RSi}(\text{OSi})_2\text{OH}$	24,27	C_2
	-68,49	$\text{T}^3 \text{RSi}(\text{OSi})_3$	50,85	C_3
	-101,81	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	122,28	C_4
	-110,62	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	122,28	C_5
	-	-	136,24	C_6

A Figura 73 apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si para TEOS/CPTMS e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$. Os sinais em -109,32 e -110,62 ppm são atribuídos a espécies de $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ou Q^4 . Os picos em -102,28 e -101,81 ppm correspondem a espécies de $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ ou Q^3 . As unidades Q são atribuídas aos átomos de Si de ligação siloxano na matriz de sílica sem grupos hidroxila (Q^4) ou apresentam um grupo silanol isolado (Q^3). Além disso, os sinais em -65,34 e -68,49 ppm podem ser atribuídos ao átomo de silício das estruturas $\text{RSi}(\text{OSi})_3$ ou T^3 . Os picos em -58,04 e -59,05 ppm são atribuídos a $\text{RSi}(\text{OSi})_2\text{OH}$ e correspondem aos sinais T^2 . O outro pico a -49,52 ppm é atribuído às unidades $\text{RSi}(\text{OSi})(\text{OH})_2$ ou T^1 . A presença de sinais T^3 , T^2 e T^1 confirma que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente à superfície da sílica.

Figura 73: Espectros de RMN VACP/MAS ^{29}Si (a) TEOS/CPTMS (b) $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.



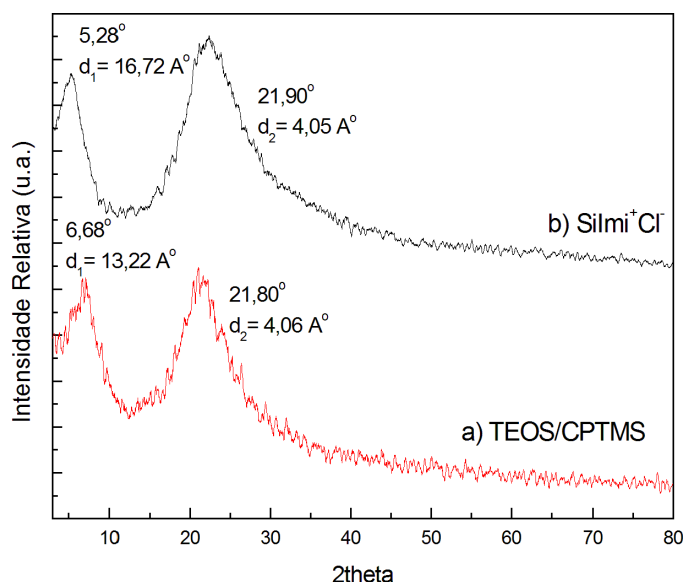
Fonte: Autor.

5.4.2 DRX

Conforme ilustrado na Figura 74, os difratogramas das amostras TEOS/CPTMS (a) e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ (b) apresentaram dois picos característicos em $6,68^\circ$; $5,28^\circ$ e $21,80^\circ$; $21,90^\circ$ que correspondem as distâncias interplanares d 13,22 Å; 16,72 Å e 4,06 Å; 4,05 Å, respectivamente. Com base na literatura, os materiais são amorfos, mas o pico de difração nítido d_1 que foi atribuído à distância intramolecular periódica de cadeia a cadeia, indica compostos de silsesquioxano em camadas ou sílica lamelar (Nowacka, Kowalewska e Makowski, 2016; Trindade *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2007). O pico d_2 é bastante extenso nos dois materiais e, embora

seja bastante difícil determinar seu máximo, ele pode ser atribuído à contribuição das unidades Si-O-Si (Lerouge, Cerveau e Corriu, 2006). No entanto, foi permitido um aumento do espaçamento de d_1 , aproximadamente 3,5 Å, devido à incorporação do imidazol na estrutura da matriz de sílica observada pela alteração do pico de 13,22 Å a 16,72 Å. Estes resultados indicaram que a síntese do material final foi bem-sucedida.

Figura 74: Difratogramas dos materiais (a) TEOS/CPTMS (b) SiImi⁺Cl⁻.



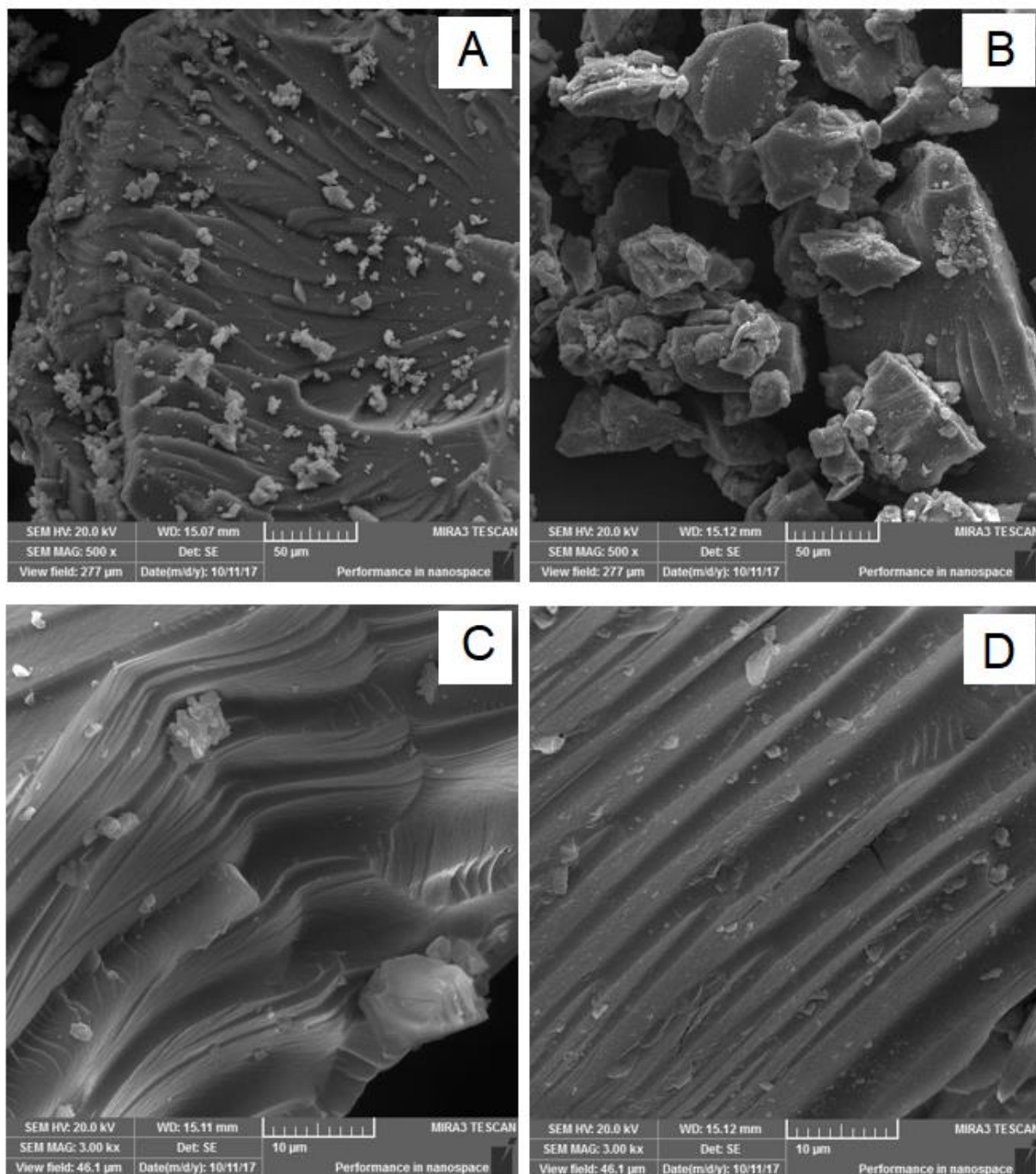
Fonte: Autor.

5.4.3 MEV

A análise das imagens de MEV forneceu a estrutura morfológica de TEOS/CPTMS e SiImi⁺Cl⁻ mostrada na Figura 75. A morfologia de TEOS/CPTMS (Fig. 75 A) mostrou partículas irregulares maiores que 50 µm e morfologia granular enquanto SiImi⁺Cl⁻ (Fig. 75 B) apresentou também morfologia granular, mas com menores tamanhos comparados ao TEOS/CPTMS. Além disso, essas micrografias mostraram (Fig. 75 C e Fig. 75 D) que ambos os materiais apresentaram estrutura de sílica lamelar, comprovada pelo DRX. Donato *et al.* (2009) sintetizaram pelo método sol gel três diferentes híbridos orgânicos- inorgânicos contendo três diferentes líquidos iônicos imidazólicos, com um deles também apresentando estrutura lamelar. O processo sol gel pode permitir a formação de estruturas em camadas (lamelares) devido às reações de hidrólise e condensação de precursores com estruturas hidrofóbicas unidas

covalentemente que são hidrolisadas para formar moléculas anfifílicas contendo grupos silanóis (Gong *et al.*, 2014).

Figura 75: Micrografias (A) TEOS/CPTMS (B) $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ a 50 μm (C) TEOS/CPTMS (D) $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ a 10 μm .

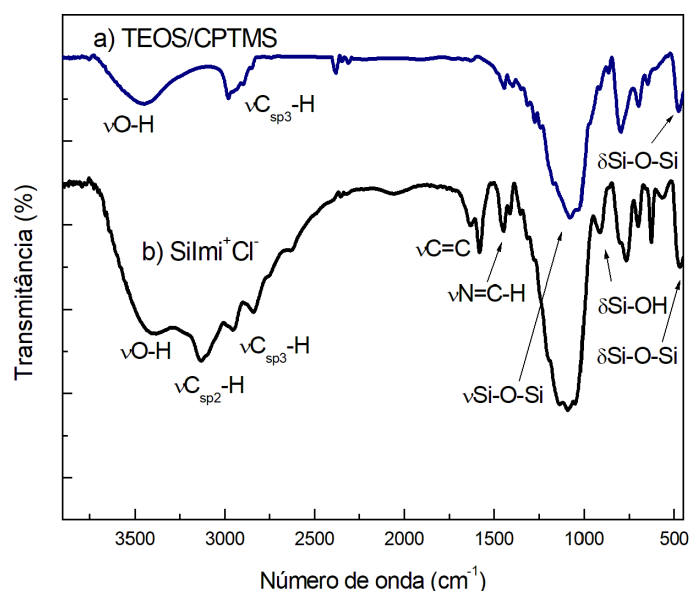


Fonte: Autor.

5.4.4 FTIR

Os espectros FTIR (Fig. 76) de TEOS/CPTMS (a) e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ (b) apresentaram bandas características do esqueleto silsesquioxano, com as bandas a 1100 e 790 cm^{-1} atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos siloxanos (Si-O-Si), respectivamente. As bandas a 3500 cm^{-1} são respectivas à deformação de ligação do grupo silanol Si-OH e em 470 cm^{-1} aproximadamente foi atribuída à deformação de ligação Si-O-Si. As bandas em 2900 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de estiramento C-H dos grupos propil. Além disso, todas as vibrações mencionadas apareceram para ambos os materiais e foram formadas durante a reação de hidrólise e de condensação de TEOS/CPTMS. No espectro de $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ foi atribuída uma banda na região entre $1411\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$, devido à vibração do estiramento do anel do ligante imidazol, correspondendo ao estiramento C=N, C-N e C=C do anel heterocíclico. Além disso, a banda em 3130 cm^{-1} se refere à vibração C-H do anel de imidazol (Creff *et al.*, 2012; Innocenzi, 2017; Kawano, Denofre e Gushikem, 1994; Silverstein, Webster e Kiemle, 2005; White e Tripp, 2000).

Figura 76: Espectros de FTIR (a) precursor TEOS/CPTMS (b) $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.

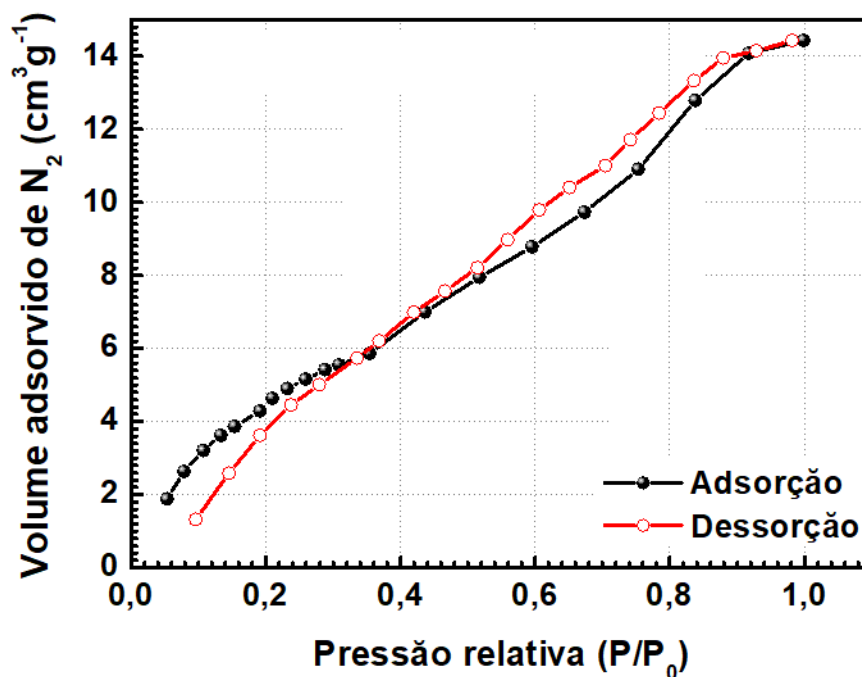


Fonte: Autor.

5.4.5 Isoterma de Fisissorção de N₂

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para SiImi⁺Cl⁻ está ilustrada na Figura 77. O material exibiu uma isoterma do tipo IV (de acordo com a classificação IUPAC), típica para materiais mesoporosos devido à histerese observada, em que adsorção prossegue através de adsorção multicamada seguido de condensação capilar. Na literatura há uma série de relatos sobre a síntese e aplicação de materiais mesoporosos. Suas características favoráveis, tais como tamanho e forma de poros bem estabelecidos, adequada área superficial e capacidade de modificação da superfície da sílica com grupamentos reativos, tornam esses materiais bons candidatos para uso como adsorventes (Ezzeddine *et al.*, 2015; Jiang *et al.*, 2007).

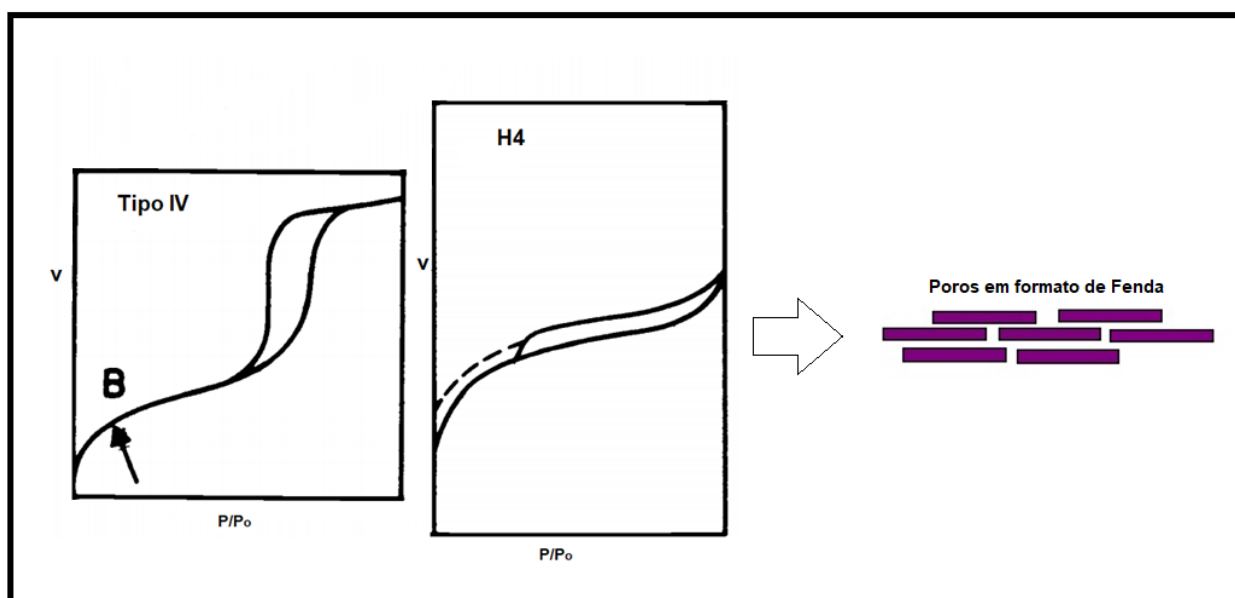
Figura 77: Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o SiImi⁺Cl⁻.



Fonte: Autor.

Outra característica importante da isoterma é o loop de histerese, que está associado a certas estruturas de poros bem definidas. É possível observar um loop de histerese H4 para amostra, com poros em formato de fenda devido à estrutura lamelar do composto, confirmado por FEG e DRX, mostrada na Figura 78 (Sing e Williams, 2004).

Figura 78: Relação entre a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio e o formato de poros do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$.



Fonte: Autor.

A área superficial do composto foi de $22,535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o diâmetro do poro médio foi de $3,18 \text{ nm}$ provando a estrutura mesoporosa. Contudo, o loop de histerese H4 além de apresentar mesoporos em formato de fenda, o material também pode apresentar poros na região de microporos devido ao diâmetro médio estar na zona limite ($\sim 3 \text{ nm}$) de microporos e mesoporos. Esses microporos podem ser formados a partir da catálise ácida, pois segundo Benvenuti *et al.* (2009) o meio ácido resulta em cadeias que se unem para formar géis poliméricos dos precursores a base de sílica, obtendo um material com baixo volume de poros e cujo tamanho é geralmente menor que 2 nm de diâmetro, característico de sólidos microporosos. Loops H4 são frequentemente encontrados em carbonos micro-mesoporosos, o que pode justificar a possibilidade dos dois tipos de porosidade do material sintetizado (Cychosz *et al.*, 2017).

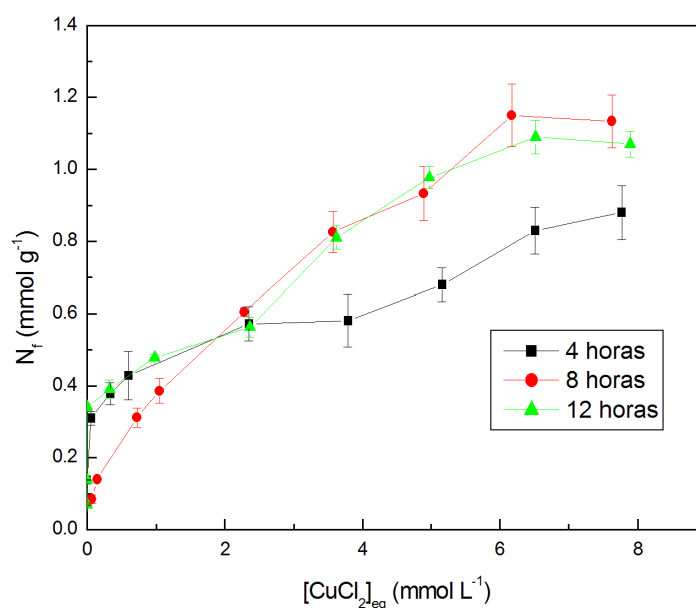
5.4.6 Isotermas de adsorção

O $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ pode ser aplicado à adsorção de metais porque é um material análogo a vários silsesquioxanos da literatura, como o SiPy^+Cl^- que já foi usado na adsorção de haletos metálicos (Alfaya *et al.*, 2004; Fujiwara, Gushikem e Alfaya, 2001; Magosso *et al.*, 2006).

Alguns parâmetros como a relação entre a massa da concentração de adsorvente e íons metálicos foram baseados na literatura e testes experimentais. Contudo para avaliação do tempo de contato, foi feita uma estimativa por meio de dados da literatura e a fim de garantir o equilíbrio das espécies nas soluções dos cloretos metálicos e a saturação do adsorvente, tempos

maiores foram testados (4, 8 e 12 horas). O experimento foi feito para o Cu^{2+} em pH 6 e aplicado para todos os outros íons (Fig. 79).

Figura 79: Isotermas de adsorção para o Cu^{2+} em diferentes tempos de contato.



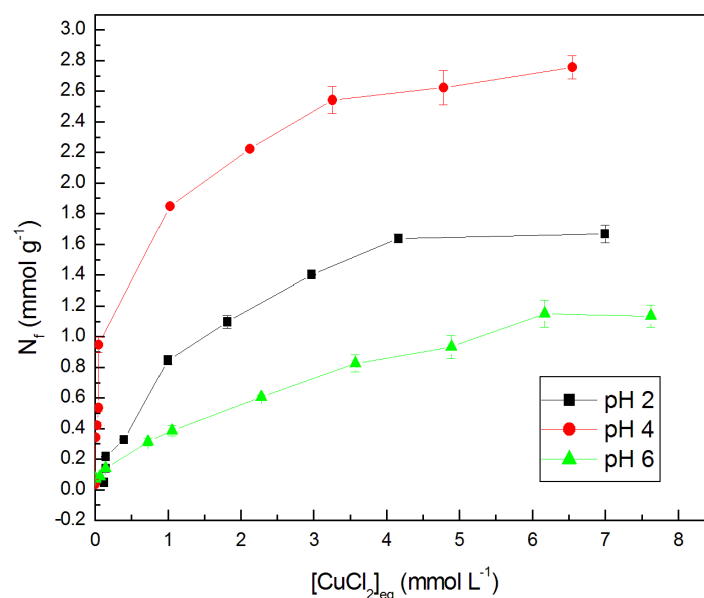
Fonte: Autor.

As maiores adsorções ocorreram nos maiores tempos de contato (8 e 12 horas), então como o intuito de otimização do tempo, foi escolhido o tempo de 8 horas para a realização dos experimentos. Trabalho similar foi obtido para um híbrido de sílica modificada com EDTA utilizado como adsorvente para os íons Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , em que o equilíbrio foi alcançado com aproximadamente 24 horas de reação. Os autores atribuíram essa lenta cinética de adsorção ao fato do material apresentar alto teor de silício e estrutura mesoporosa, o que pode ter dificultado a difusão dos íons na estrutura, aumentando assim o tempo para o alcance do equilíbrio (Repo *et al.*, 2011).

A influência do valor do pH é um fator importante, pois os experimentos foram realizados em solução aquosa. No geral, as isotermas mostram que a adsorção de íons metálicos diminui com a acidez da solução e a faixa de pH ideal para a adsorção de íons metálicos é 4,0-6,0. As experiências de adsorção a valores de pH superiores a 6,0 não foram realizadas devido ao risco de precipitação de hidróxidos metálicos.

A isoterma do Cu^{2+} está mostrada na Figura 80.

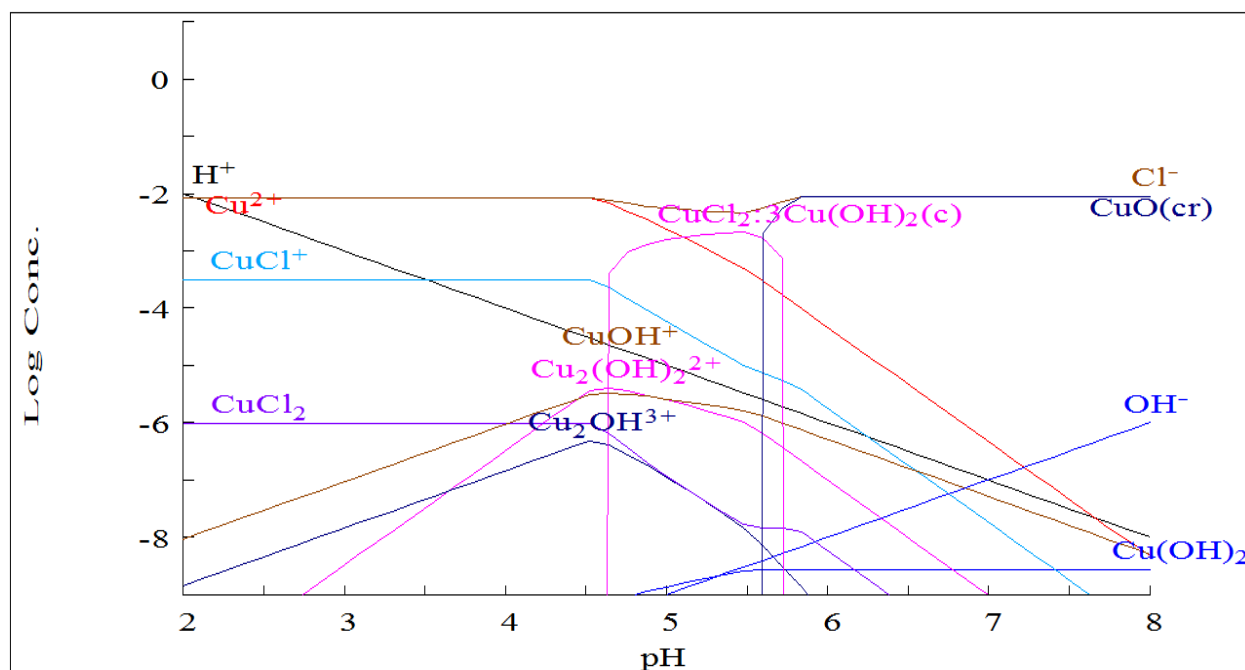
Figura 80: Isotermas de adsorção para o Cu^{2+} em diferentes pH.



Fonte: Autor.

A um pH acima de 3,0, o Cu^{2+} em meio aquoso também existe nas formas de $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ e Cu_2OH_3^+ que favorecem o processo de adsorção e pode assumir-se que os grupos nitrogênio adsorvem os íons hidroxila da solução por meio de ligações de hidrogênio, aumentando os valores de adsorção. No entanto, quando o pH é de cerca de 4,5 ocorre a precipitação gradual de $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuO na superfície do adsorvente, diminuindo significativamente a adsorção de íons de Cu^{2+} . As espécies Cu^{2+} , CuCl^+ e CuCl_2 também decrescem significativamente acima do pH 4,5, dificultando o processo de adsorção. O gráfico de distribuição de espécies para os íons Cu^{2+} correspondente a uma concentração aproximada de $7,35 \text{ mmol L}^{-1}$ está mostrado na Figura 81.

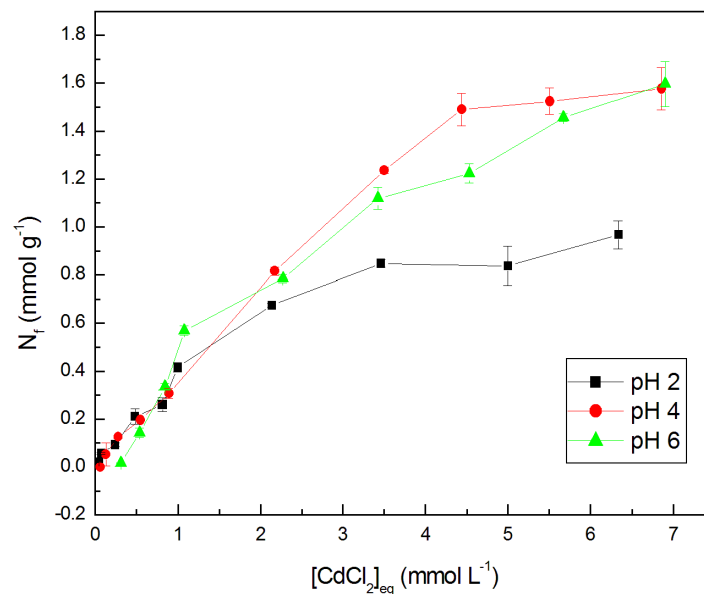
Figura 81: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Cu^{2+} .



Fonte: Autor.

As isotermas para o Cd^{2+} está mostrada na Figura 82. Em pH 2,0 foi encontrada a menor adsorção de íons Cd^{2+} , como em outros trabalhos. Este resultado pode ser devido à alta concentração de prótons que competem fortemente com os íons metálicos para interagir com os grupos de nitrogênio, diminuindo a adsorção desse íon (Parambadath *et al.*, 2016; Shariful *et al.*, 2018; Yin *et al.*, 2017).

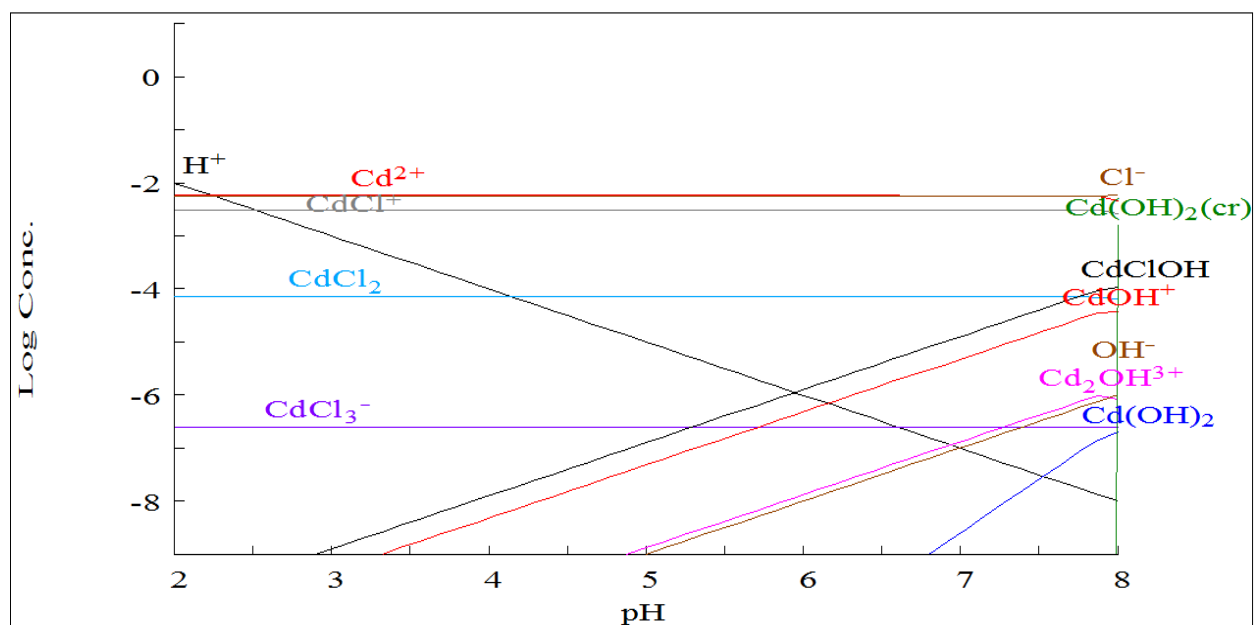
Figura 82: Isotermas de adsorção para o Cd^{2+} em diferentes pH.



Fonte: Autor.

Na faixa de pH 4-6, a adsorção de Cd^{2+} foi praticamente a mesma, possivelmente devido a concentração das espécies Cd^{2+} , CdCl^+ , CdCl_2 e CdCl_3^- serem constantes até um pH de aproximadamente 8, em que começa a precipitação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. As espécies hidroxiladas CdClOH , CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ e OH^- também aumentam nessa faixa de pH, facilitando o processo de adsorção. O gráfico de distribuição de espécies para os íons Cd^{2+} correspondente a uma concentração aproximada de $7,35 \text{ mmol L}^{-1}$ está mostrado na Figura 83.

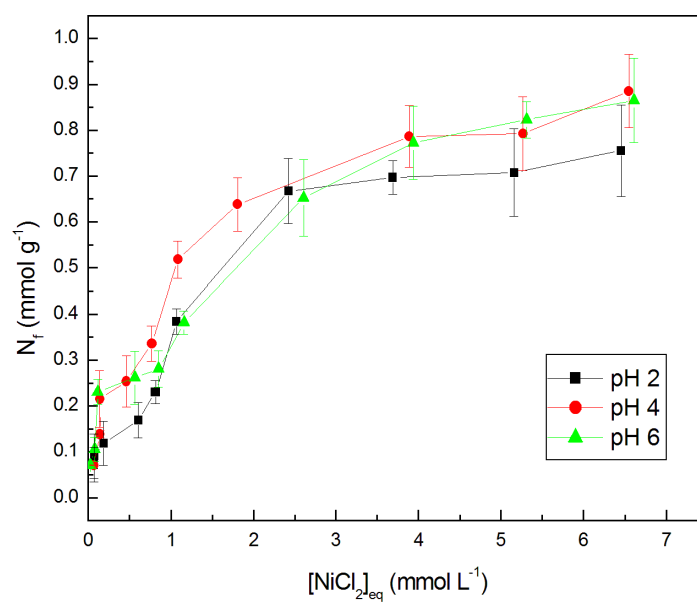
Figura 83: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Cd^{2+} .



Fonte: Autor.

A isoterma de Ni^{2+} está mostrada na Figura 84.

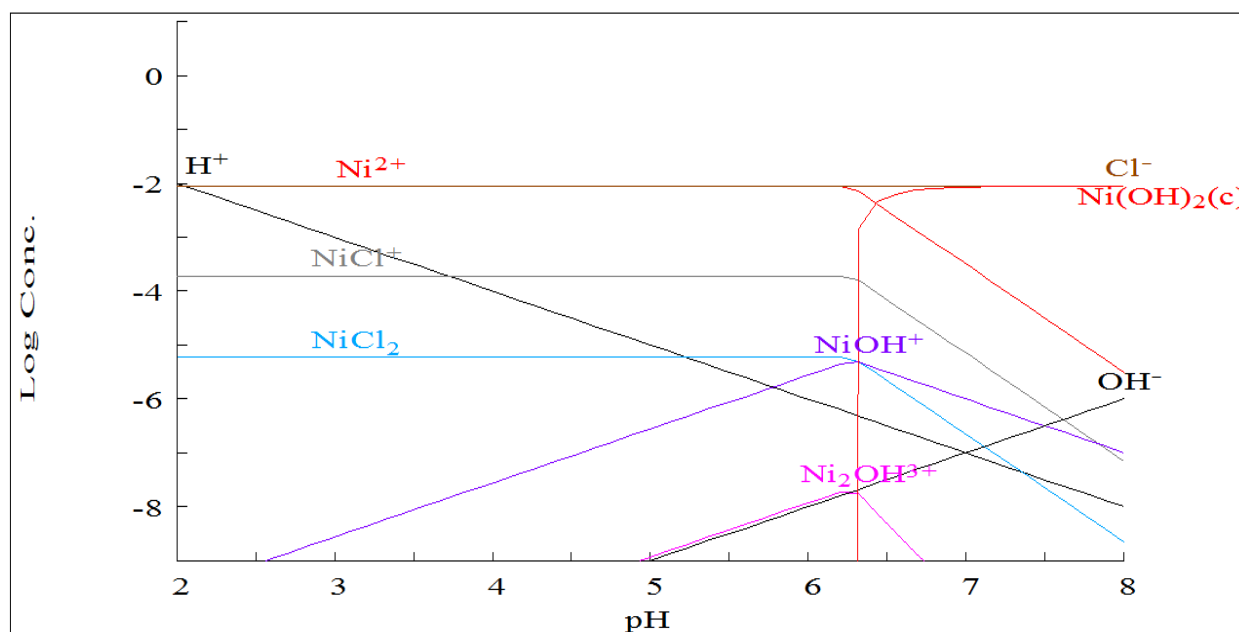
Figura 84: Isotermas de adsorção para o Ni^{2+} em diferentes pH.



Fonte: Autor.

As maiores adsorções ocorrem na faixa de pH 4-6, sem praticamente distinção entre elas. Esse resultado também é devido a concentração das espécies Ni^{2+} , NiCl^+ e NiCl_2 se manterem constantes até pH de aproximadamente 6,5 onde começa a precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O gráfico de distribuição de espécies para os íons Ni^{2+} correspondente a uma concentração aproximada de $7,35 \text{ mmol L}^{-1}$ está mostrado na Figura 85.

Figura 85: Gráfico de dispersão de espécies para os íons Ni^{2+} .



Fonte: Autor.

Na Tabela 7 de forma resumida, estão listados todos os parâmetros resultantes dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich. Cada isoterma que foi apresentada anteriormente foi ajustada aos dois modelos citados originando dois gráficos distintos de regressão linear (APÊNDICE A). Por meio do valor numérico de r^2 (coeficiente de correlação) obtido de cada curva, foi possível avaliar o modelo de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Tabela 7: Parâmetros das isotermas linearizadas por Langmuir e Freundlich.

Íon	pH	Langmuir				Freundlich		
		$N_f^{m\acute{a}x}$	K_L	r^2	R_L	K_f	n	r^2
Cu^{2+}	2	2,55	0,34	0,849	0,25	0,57	1,31	0,942
	4	2,80	3,47	0,996	0,03	1,55	2,07	0,906
	6	1,31	0,61	0,957	0,15	0,42	2,22	0,971
Cd^{2+}	2	1,38	0,36	0,967	0,24	0,30	1,31	0,983
	4	4,53	0,09	0,870	0,55	0,35	1,11	0,994
	6	2,83	0,18	0,961	0,38	0,35	1,18	0,980
Ni^{2+}	2	0,93	0,66	0,960	0,14	0,30	1,83	0,978
	4	1,02	0,76	0,974	0,13	0,36	1,99	0,965
	6	1,07	0,74	0,971	0,14	0,38	2,20	0,978

Analisando os coeficientes de correlação para o Cu^{2+} pode-se verificar que o modelo de adsorção foi dependente do pH. Em pH 2 não se levou em consideração nenhum modelo devido aos baixos coeficientes de correlação. Esses coeficientes são reflexos da competitividade entre os íons H^+ e os íons metálicos pela superfície do material. Em pH 4 teve-se a adsorção ideal do Cu^{2+} com a máxima saturação em $2,80 \text{ mmol g}^{-1}$ igualando-se ao modelo de Langmuir. Já em pH 6, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich. Esse modelo leva em consideração algum tipo de heterogeneidade do sistema. Como a adsorção do Cu^{2+} nesse pH foi menor em relação aos outros, pode-se inferir que os íons Cu^{2+} nesse pH não estão atingindo todos os sítios de reação do material devido a precipitação dos compostos de cobre, fazendo com que modelo de Freundlich que assume uma adsorção não uniforme seja o mais apropriado.

No caso dos coeficientes de correlação para os metais Ni^{2+} e Cd^{2+} , de um modo geral, se observou também a heterogeneidade do sistema devido a incompleta adsorção pelo material comparados aos íons Cu^{2+} em pH 4. Para os íons Cd^{2+} o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich e para os íons Ni^{2+} , ambos os modelos se adequaram. Resultados similares são apontados por Shariful *et al.* (2018) em que determinaram que tanto os modelos de Langmuir e de Freundlich se ajustaram as isotermas para os íons metálicos Cu^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Pb^{2+} . Os autores concluíram que o adsorvente possuiu uma superfície heterogênea e a adsorção ocorreu em mono e multicamadas.

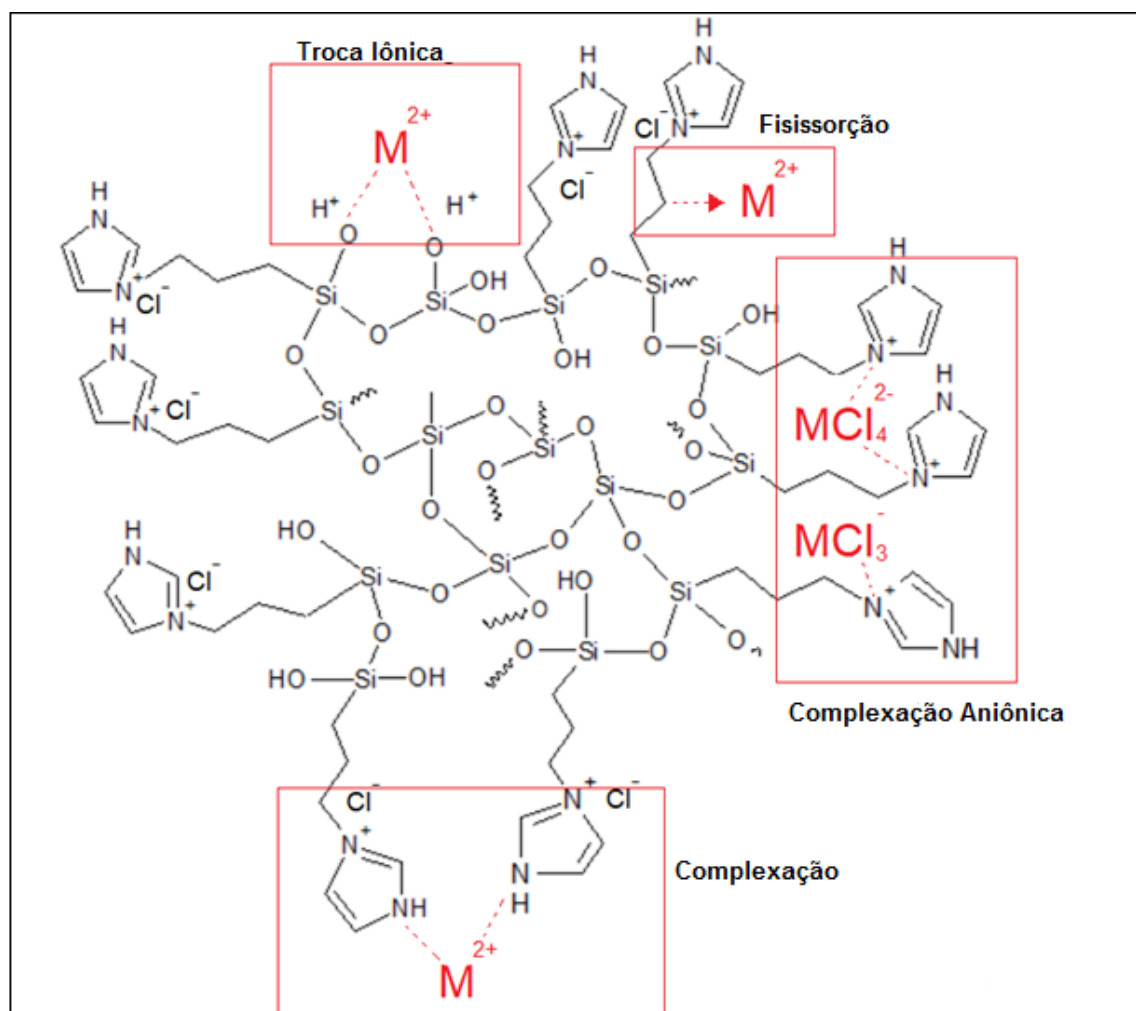
De acordo com os resultados, a adsorção dos íons metálicos acontece na ordem de $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Na literatura, levam-se em conta algumas propriedades dos íons metálicos como raio hidratado e dureza dos íons. Essas propriedades estão intimamente relacionadas com as diferentes afinidades dos materiais adsorventes e os íons metálicos. Comparando os raios hidratados do Cu^{2+} e Cd^{2+} (0,42 nm e 0,43 nm, respectivamente) e o tamanho médio dos poros do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ (3,18 nm), pode-se concluir que todos os poros eram grandes o suficiente para acomodar todos os cátions metálicos bivalentes hidratados e seu grande tamanho não poderia ter sido o motivo que causa a adsorção. Dessa forma, a maior adsorção dos íons Cu^{2+} pode ser explicada pelo princípio ácido-base de Lewis. Como regra geral, os ligantes com uma dureza mediana, como os que contêm átomos de N e O, preferem se ligar a metais que também exibem um certo grau de dureza, e vice-versa. Por exemplo, o Cd^{2+} é considerado um metal macio e cerca de 1,2 ordens de grandeza mais macio do que o Cu^{2+} , por isso sua afinidade com os grupamentos do anel imidazólico é menor (Housecroft e Sharpe, 2005; Shahbazi, Younesi e Badiei, 2013).

A maior adsorção do Cu^{2+} e a menor adsorção dos íons Ni^{2+} está de acordo com trabalhos anteriores (Chethan e Vishalakshi, 2013; Dias Filho *et al.*, 2007; Ezzeddine *et al.*, 2015; Ismail *et al.*, 2010; Tzvetkova, Vassileva e Nickolov, 2010; Vieira *et al.*, 2012). Carmo, do *et al.* (2013) revelam que é difícil generalizar a natureza química da adsorção, pois a adsorção envolve pelo menos três forças de interação: adsorvato-solvente, adsorvato-adsorvente e solvente-adsorvente. Já Cegłowski e Schroeder (2015) concluíram que houve uma forte interação entre os íons Cu^{2+} e um ligante contendo piridina e imidazol devido à elevada propriedade de complexação entre íon e ligante. Os mesmos autores também concluíram que isso não acontece com o Ni^{2+} devido à baixa propriedade de complexação, que é resultado das fracas interações entre metal-ligante, mas que segundo os autores, a origem do efeito não é bem estabelecida.

Por outro lado, as menores adsorções dos íons Cd^{2+} e Ni^{2+} em relação ao Cu^{2+} podem estar relacionadas com a labilidade dos complexos hidratados octaédricos $\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$. O complexo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ exibe maior labilidade, ou seja, as reações de substituição de seus ligantes são mais rápidas. Já os complexos $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ são menos lábeis, fazendo com que a cinética das reações fique mais lenta (Shriver e Atkins, 2003). Essa condição faz com que o Cu^{2+} elimine mais facilmente suas moléculas de água do que os outros dois íons, ficando disponível para a ligação com o material $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$. Esse efeito pode ser visto no trabalho de Ezzeddine *et al.* (2015), em que utilizaram um material mesoporoso e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e verificaram a mesma ordem de adsorção $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Os autores concluíram que o material é seletivo aos íons Cu^{2+} devido à rápida perda das moléculas de água, o que não ocorreu com os íons Cd^{2+} e Ni^{2+} .

Considerando a estrutura química do SiIm^+Cl^- (Fig. 86), vários mecanismos de adsorção dos íons metálicos podem ser envolvidos. Estudos anteriores identificaram alguns mecanismos possíveis (Fig. 85) para adsorção de íons metálicos usando materiais com grupamentos aminados ancorados à superfície da sílica. Estes incluem: complexação por meio do par de elétrons disponível do grupamento aminado; troca iônica dos prótons dos grupos Si-OH pelos cátions metálicos e fisissorção ou interações mais fracas, como as de van der Waals entre as cadeias alquil do SiIm^+Cl^- e os íons metálicos (Ghorbani *et al.*, 2016; Kudryavtsev *et al.*, 1990; Thakur *et al.*, 2017).

Figura 86: Principais mecanismos de adsorção do SiIm^+Cl^- .

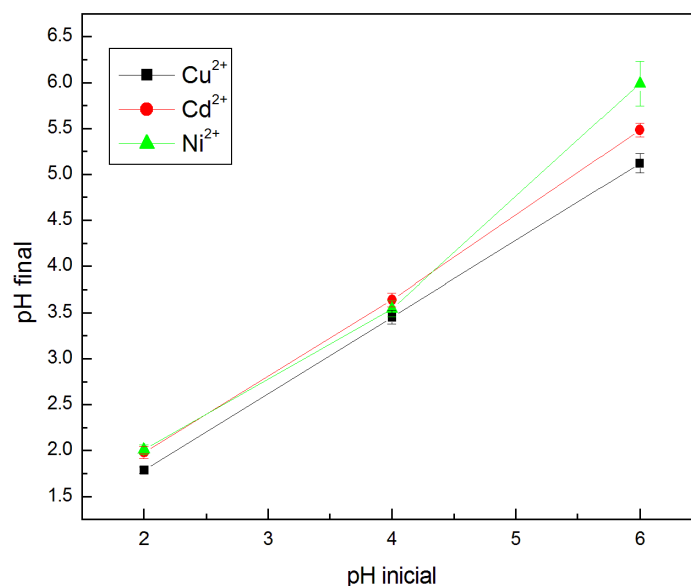


Fonte: Autor.

A possível captura dos íons via troca iônica (Fig. 87) foi qualitativamente confirmada de acordo com um método de um estudo prévio (Ghorbani *et al.*, 2016; Thakur *et al.*, 2017). O pH ajustado antes da adsorção sofreu um leve declínio ao final do processo adsorptivo, apresentado na Figura 86. Isso implica que os íons metálicos foram capturados por meio de reações de troca entre os íons metálicos e o H^+ dos grupamentos silanóis da estrutura do híbrido. Esse mecanismo

não exibe uma forte contribuição na adsorção, visto que os grupos OH têm menor afinidade com os íons metálicos, o que também ocorre no processo de fisissorção, mas essa contribuição também não pode ser descartada devido à abundância das cadeias alquil presentes na estrutura do composto (Thakur *et al.*, 2017).

Figura 87: Relação entre o pH inicial e pH final para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} .



Fonte: Autor.

Outro mecanismo presente é a complexação aniônica (Fig. 86) que ocorre por meio da complexação de cloretos dos íons metálicos aniônicos com grupamentos nitrogenados positivos do SiIm^+Cl^- (Panteleimonov *et al.*, 2015). Fattori *et al.* (2012) e colaboradores utilizaram um adsorvente à base de sílica e o ligante bipyridina para adsorção de Cu^{2+} e verificaram a formação de complexos aniônicos na estrutura do material. Outro exemplo foi do material híbrido denominado cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano, o qual apresentou uma capacidade de troca aniônica de $1,46 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ mostrando-se eficiente na adsorção de íons metálicos com configuração d^{10} , tais como ZnCl_2 , CdCl_2 e HgCl_2 . A simulação de constantes de equilíbrio de adsorção provou a fixação destes íons metálicos na superfície do híbrido na forma de complexos aniônicos (Magosso *et al.*, 2006).

A título de comparação da capacidade adsorptiva do material sintetizado com outros adsorventes, na Tabela 8 estão as capacidades adsorptivas de alguns adsorventes para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} reportados na literatura.

Tabela 8: Capacidades de adsorção para diferentes adsorventes para Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} reportados na literatura.

Adsorventes	Capacidades de Adsorção (mg g^{-1})			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Referência
$\text{NH}_2\text{-MCM-41/Nylon6}$	35,8	27,6	-	(Mohammadnezhad <i>et al.</i> , 2017)
$\text{NH}_2\text{-MCM-41}$	-	80,0	40,0	(Lam, Yeung e McKay, 2007)
MCM-41/PEI	-	156,0	139,7	(Thakur <i>et al.</i> , 2017)
PBI _m	35,74	-	-	(Pissetti <i>et al.</i> , 2015)
PIm	66,09	-	-	(Pissetti <i>et al.</i> , 2015)
KIT-6/EDTA	76,88	157,37	65,73	(Ezzeddine <i>et al.</i> , 2015)
SBA-15/EDTA	85,78	120,27	66,90	(Ezzeddine <i>et al.</i> , 2015)
SBA-15/PAMAM	110,55	109,03	-	(Shahbazi, Younesi e Badiei, 2013)
R-POSS/Nano-celulose	24,50	-	8,18	(Xie <i>et al.</i> , 2011)
CF-S-N	197,44	187,43	-	(Ren <i>et al.</i> , 2017)
T8-Pr-DPA	98,49	97,79	14,67	(Vieira <i>et al.</i> , 2012)
PMHS-g-PyPzAllyl	94,04	106,79	46,36	(Cegłowski e Schroeder, 2015)
PMHS-g-PyPz(OEt) ₂ Allyl	67,35	139,39	34,04	(Cegłowski e Schroeder, 2015)
SiImi ⁺ Cl ⁻	177,91	155,12	59,64	Este trabalho

MCM-41, SBA-15 e KIT-6: sílicas mesoporosas;

Nylon 6: poliamida 6;

PEI: polietilenoimina;

EDTA: ácido etilenodiaminotetracético;

PAMAM: Poliamidoamina;

PBI_m e PIm: redes de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com benzimidazol e imidazol;

R-POSS/nano-celulose: poliedro de silsesquioxano funcionalizado com nanocelulose;

CF-S-N: Compósito amino funcionalizado de $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$;

T8-Pr-DPA: Octakis [3-(2,2'-dipiridilamina)propil]octasilsesquioxano;

PMHS-g-PyPzAllyl e PMHS-g-PyPz(OEt)₂Allyl: redes de poli(metilhidrosiloxano) funcionalizadas com piridina-pirazol.

Dentre os adsorventes citados na literatura, o material $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ apresentou ótima capacidade adsortiva para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Comparando as capacidades adsortivas do material $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ com os materiais a base de EDTA, que é conhecido por ser um excelente complexante de íons metálicos e MCM-41, SBA-15 e KIT-6, que são materiais mesoporosos comerciais, pode-se observar a excelente capacidade adsortiva de íons Cu^{2+} e Cd^{2+} e adsorção satisfatória para os íons Ni^{2+} .

5.4.7 Caracterização por EDS do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ após a adsorção

O mapeamento dos elementos presentes na estrutura do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ após a adsorção dos metais, foi realizada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A microanálise por EDS é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos, o qual possibilita a determinação qualitativa e semiquantitativa das amostras através dos raios X emitidos pela amostra de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, com a vantagem de construção de perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo de zonas específicas ou pontuais (Dedavid, Gomes e Machado, 2007).

Nas Figuras 88 a 96 estão apresentadas as imagens juntamente com o mapeamento dos elementos do material após a adsorção de cada íon metálico nas diferentes faixas de pH. Foi possível identificar nas imagens a dispersão homogênea de cada elemento, confirmando a adsorção dos íons metálicos.

Figura 88: Mapeamento do SiIm^+Cl^- em presença de Cu^{2+} em pH 2.

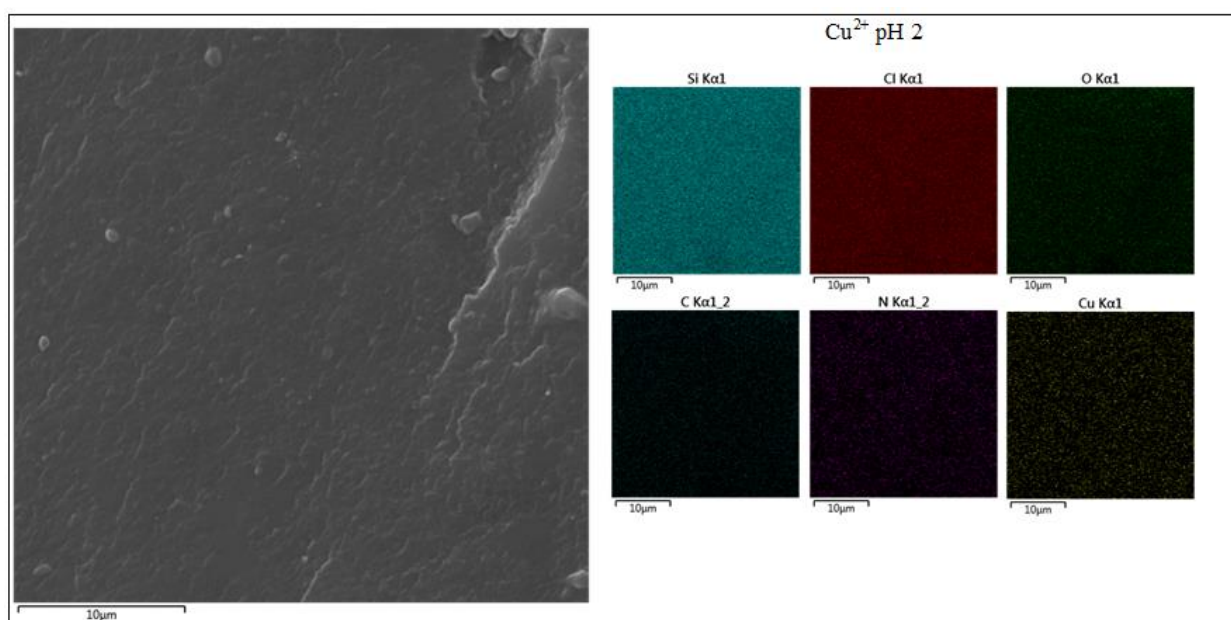


Figura 89: Mapeamento do SiIm^+Cl^- em presença de Cu^{2+} em pH 4.

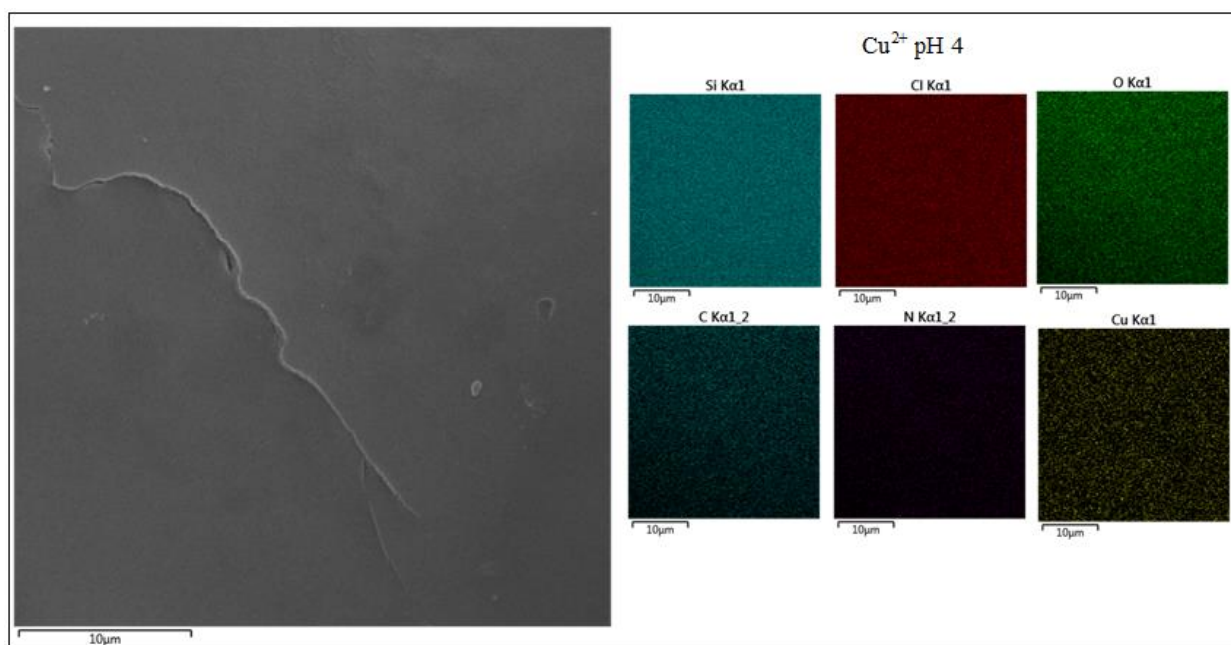


Figura 90: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cu^{2+} em pH 6.

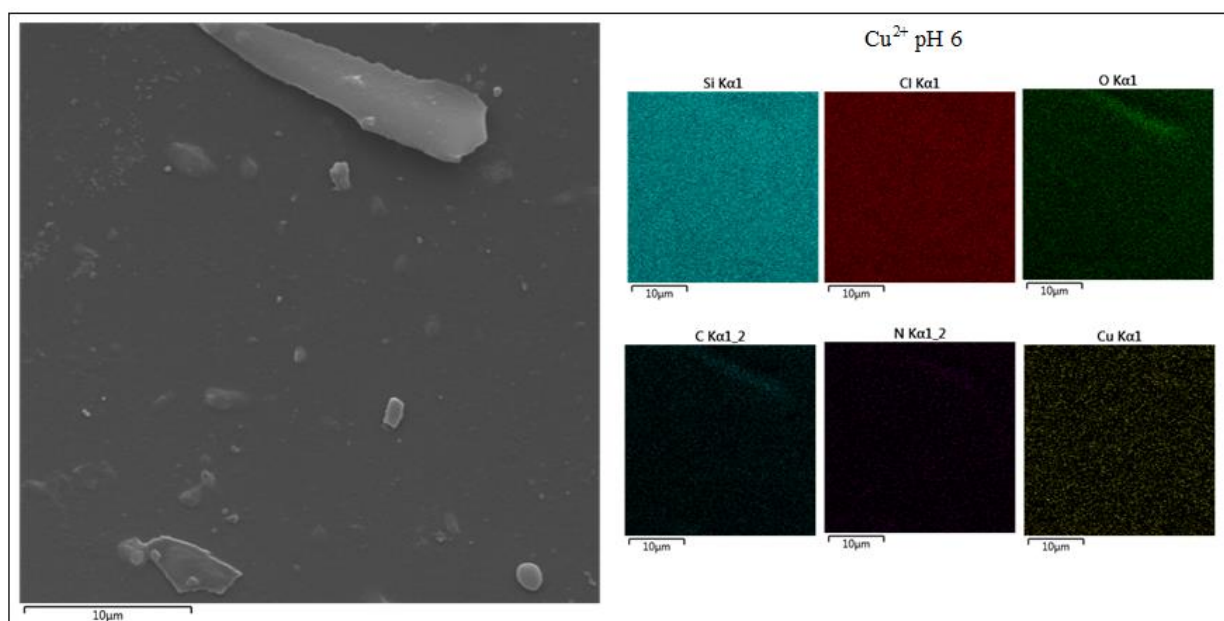


Figura 91: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Cd^{2+} em pH 2.

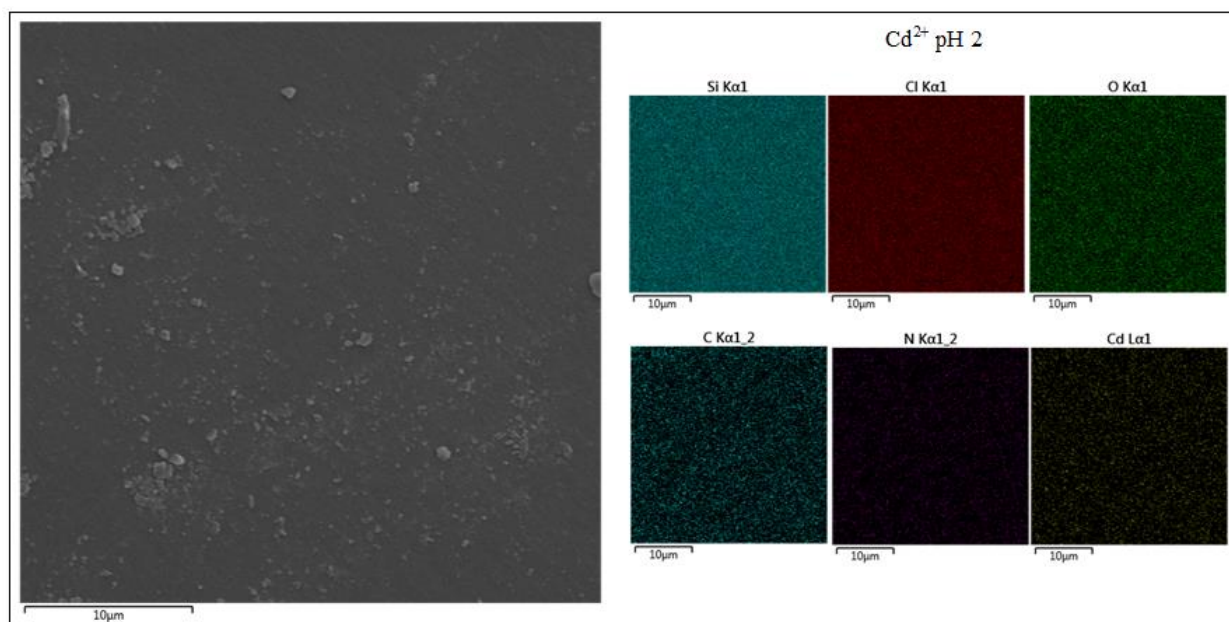


Figura 92: Mapeamento do SiImi⁺Cl⁻ em presença de Cd²⁺ em pH 4.

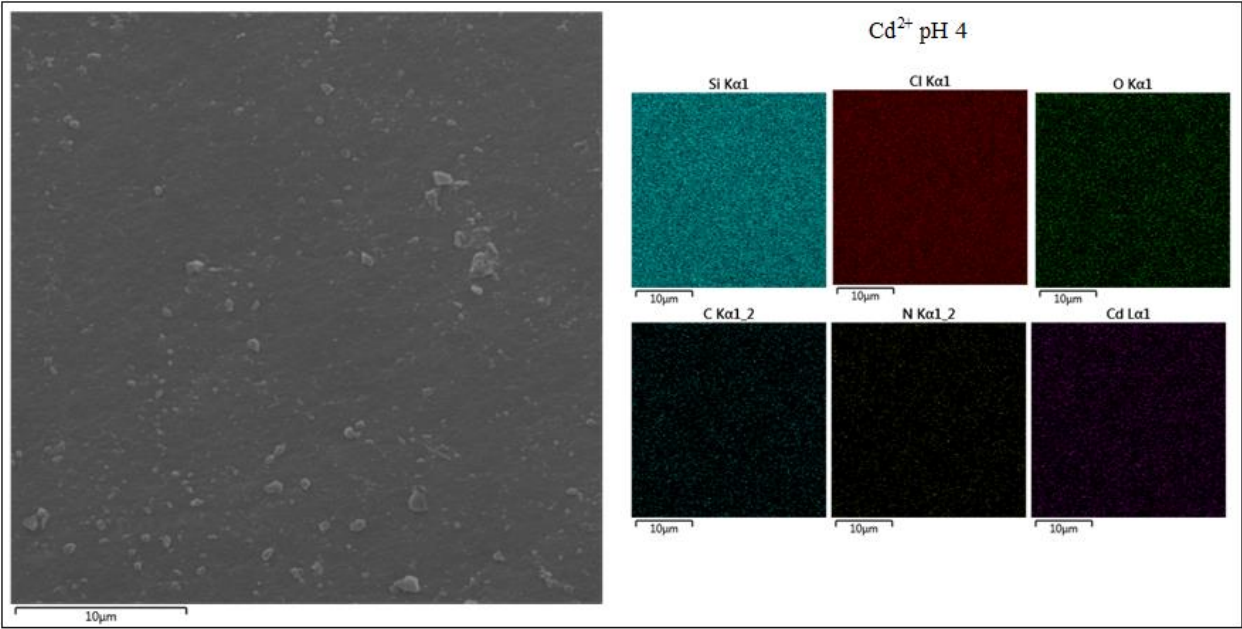


Figura 93: Mapeamento do SiImi⁺Cl⁻ em presença de Cd²⁺ em pH 6.

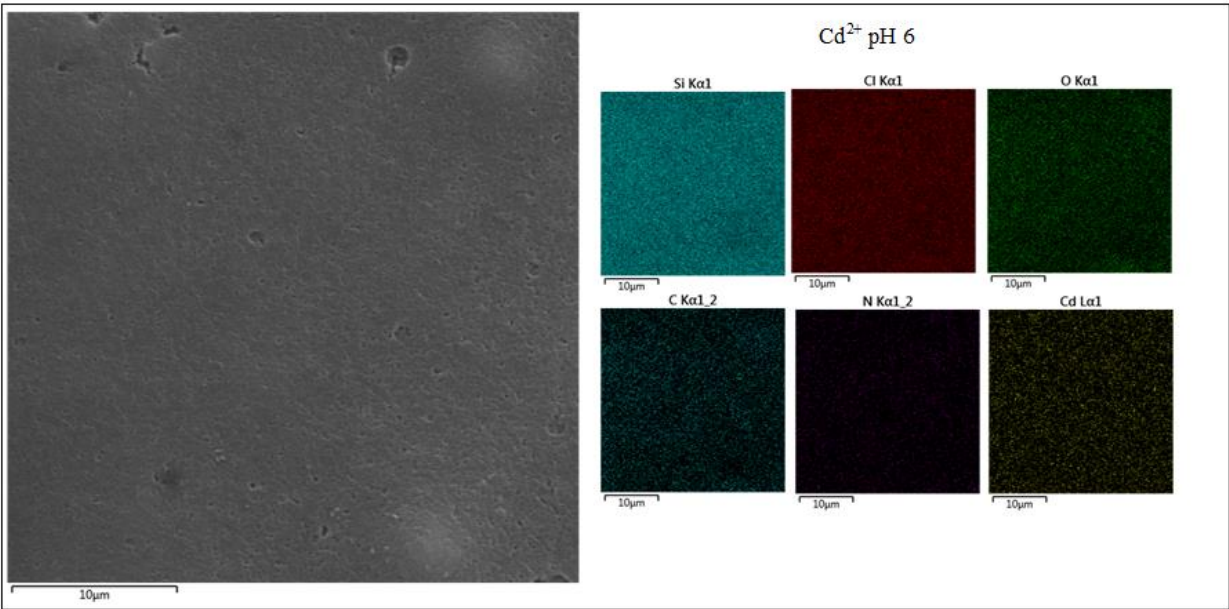


Figura 94: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 2.

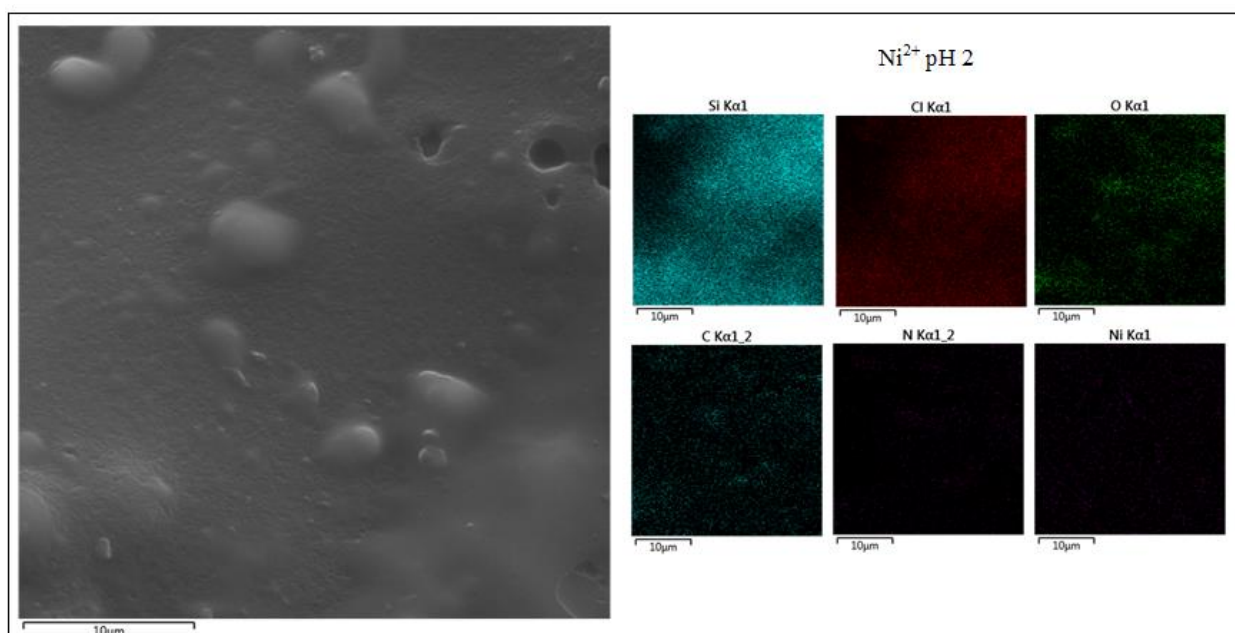


Figura 95: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 4.

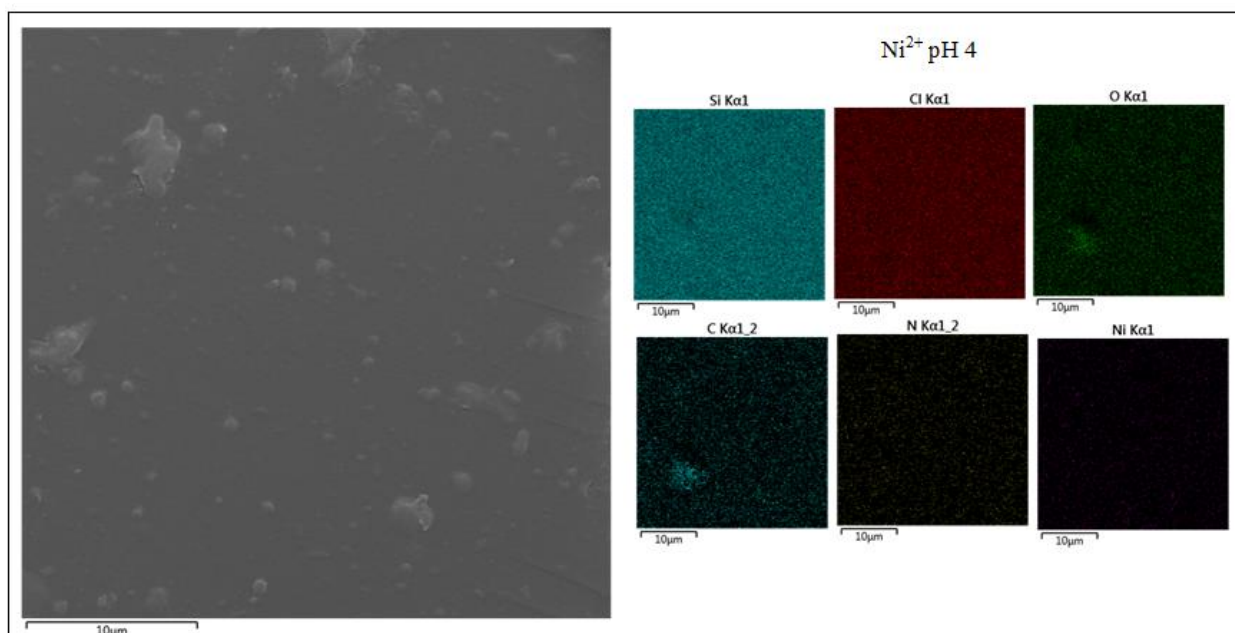
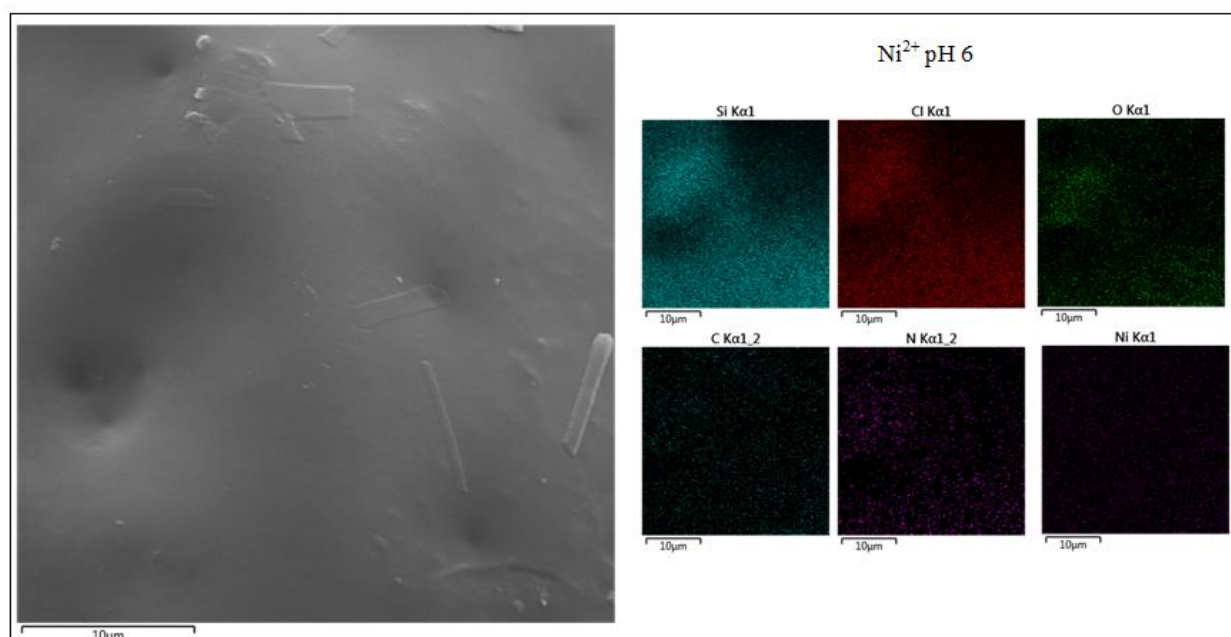


Figura 96: Mapeamento do $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ em presença de Ni^{2+} em pH 6.



5.5 Conclusão Parcial

O silsesquioxano inédito $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ foi organofuncionalizado a partir do método sol-gel por meio da reação entre o imidazol e precursores de silício (TEOS e CPTMS). Esta síntese foi obtida com sucesso, como pode ser observado principalmente pelas técnicas de análise como FTIR e RMN. O material sintetizado foi utilizado na adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , com grande êxito segundo as isotermas de adsorção. Os modelos empíricos de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para a linearização das isotermas e tanto o pH como a natureza do material influenciaram no ajustamento dos modelos. De acordo com os resultados, a adsorção dos íons metálicos acontece na ordem de $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, devido principalmente a maior afinidade do material pelos íons Cu^{2+} e menor pelos íons Ni^{2+} . Quando comparados, quanto a adsorção de íons metálicos, alguns materiais a base de sílica e grupo quelante como o EDTA, o material sintetizado demonstrou adsorver uma quantidade relativamente superior para os íons metálicos em geral.

5.6 Referências

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. The use of organofuntionalized silica gel as sequestrating agent for metals. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.

- ALBERT, K.; BAYER, E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy. **Journal of Chromatography A**, v. 544, p. 345–370, 1991.
- ALFAYA, R. V. S.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride-coated silica gel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, n. 1, p. 32–36, 2004.
- AULER, L. M. L. A.; SILVA, C. R.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. New stationary phase for anion-exchange chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1073, n. 1–2, p. 147–153, 2005.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–11, 2017.
- BARROS, M.; ARROYO, P. .; SILVA, E. . General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. In: **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modelin**. 1st. ed. InTech, 2014. p. 361–386.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.
- BIAN, Y.; BIAN, Z.; ZHANG, J.; DING, A.; LIU, S.; ZHENG, L.; WANG, H. Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions by activated carbon with oxygen-containing functional groups. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 10, p. 1705–1711, 2015.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 4. ed. Virginia: Mc Graw-Hill, 2000.
- CARMO, D. R. DO; OLIVEIRA BICALHO, U. DE; A SILVEIRA, T. F.; FILHO, N. L. D.; LATARO PAIM, L. Determination of copper in different ethanolic matrices using a chloropropyl silica gel modified with a nanostructured cubic octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–11, 2013.
- CARRO, L.; BARRIADA, J. L.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. Interaction of heavy metals with Ca-pretreated Sargassum muticum algal biomass: Characterization as a cation exchange process. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 181–187, 2015.
- CEGŁOWSKI, M.; SCHROEDER, G. Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine-pyrazole ligands onto polymethylhydrosiloxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 885–893, 2015.
- CHEN, H.; LUO, J.; WANG, X.; LIANG, X.; ZHAO, Y.; YANG, C.; BAIKENOV, M. I.; SU, X. Synthesis of Al₂O₃/carbon composites from wastewater as superior adsorbents for Pb(II) and Cd(II) removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 69–75, 2018.
- CHETHAN, P. D.; VISHALAKSHI, B. Synthesis of ethylenediamine modified chitosan and evaluation for removal of divalent metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 530–536, 2013.
- CREFF, G.; ARRACHART, G.; HERMET, P.; WADEPOHL, H., ALMAIRAC, R.; MAURIN, D.; SAUVAJOL, J-L.; CARCEL, C.; MOREAU, J.J.; DIEUDONNÉ, P.; CHI MAN, M.W.; BANTIGNIES, J-L. Investigation on the vibrational and structural properties of a self-structured bridged silsesquioxane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5672–5679, 2012.
- CULITA, D. C.; SIMONESCU, C. M.; PATESCU, R. E.; PREDA, S.; STANICA, N.; MUNTEANU, C.; OPREA, O. Polyamine Functionalized Magnetite Nanoparticles as Novel Adsorbents for Cu(II) Removal from Aqueous Solutions. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 27, n. 2, p. 490–502, 2017.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

CYCHOSZ, K. A.; GUILLET-NICOLAS, R.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; THOMMES, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 389–414, 2017.

DA'NA, E.; SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 445–453, 2011.

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

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DONATO, R. K.; MIGLIORINI, M. V.; BENVEGNI, M. A.; STRACKE, M. P.; GELESKY, M. A.; PAVAN, F. A.; SCHREKKER, C. M. L.; BENVENUTTI, E. V.; DUPONT, J.; SCHREKKER, H. S. Synthesis of silica xerogels with highly distinct morphologies in the presence of imidazolium ionic liquids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 71–77, 2009.

EZZEDDINE, Z.; BATONNEAU-GENER, I.; POUILLOUX, Y.; HAMAD, H.; SAAD, Z.; KAZPARD, V. Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, p. 125–136, 2015.

FARZIN, L.; SHAMSIPUR, M.; SHEIBANI, S. A review: Aptamer-based analytical strategies using the nanomaterials for environmental and human monitoring of toxic heavy metals. **Talanta**, v. 174, p. 619–627, 2017.

FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Highly-controlled grafting of mono and dicationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of CuCl₂ from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 384, n. 1, p. 137–142, 2012.

FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, R. V. S. Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ on silsesquioxane 3-n-propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated silica gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 178, n. 1–3, p. 135–141, 2001.

FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; HSIEN, K. J.; PASCUA, C.; WAN, M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 528–536, 2011.

GHORBANI, M.; NOWEE, S. M.; RAMEZANIAN, N.; RAJI, F. A new nanostructured material amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution. **Hydrometallurgy**, v. 161, p. 117–126, 2016.

GONG, S-Q.; EPASINGHE, D.J.; ZHANG, W.; ZHOU, B.; NIU, L-N.; RYOU, H.; EID, A.A.; FRASSETTO, A.; YIU, C.K.Y.; AROLA, D.D.; MAO, J.; PASHLEY, D.H.; TAY, F.R. Synthesis of antimicrobial silsesquioxane–silica hybrids by hydrolytic co-condensation of alkoxysilanes. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 454, 2014.

GRIGOROPOULOU, G.; STATHI, P.; KARAKASSIDES, M. A.; LOULOUDI, M.; DELIGIANNAKIS, Y. Functionalized SiO₂ with N-, S-containing ligands for Pb(II) and Cd(II) adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n.

1–3, p. 25–35, 2008.

GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. V.; KHOLIN, Y. V. Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached organic and inorganic matrices. **Pure Applied Chemistry**, v. 80, p. 1593–1611, 2008.

HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. Edinburgh: Pearson Prentice Hall, 2005.

HU, H.; LI, X.; HUANG, P.; ZHANG, Q.; YUAN, W. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1–7, 2017.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. New York: John Wiley and Sons, 1979.

INNOCENZI, P. Infrared Spectroscopy of Sol-Gel Derived Silica-Based Films: A Spectra-Microstructure Overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, p. 309–319, 2017.

ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, I. A.; KINI, G.; KOOPMAN, B. Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1–3, p. 80–87, 2010.

JEIRANI, Z.; NIU, C. H.; SOLTAN, J. Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 491–522, 2017.

JIANG, Y.; GAO, Q.; YU, H.; CHEN, Y.; DENG, F. Intensively competitive adsorption for heavy metal ions by PAMAM-SBA-15 and EDTA-PAMAM-SBA-15 inorganic-organic hybrid materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, n. 1–3, p. 316–324, 2007.

JIN, X.; LI, K.; NING, P.; BAO, S.; TANG, L. Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Magnetic Chitosan-Tripolyphosphate Modified Silica-Coated Adsorbent: Characterization and Mechanisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 8, 2017.

KAWANO, Y.; DENOFRÉ, S.; GUSHIKEM, Y. Raman and infrared spectra of silica gel and niobium(V) oxide grafted on silica gel surface and their dependence on pretreatment temperatures. **Vibrational Spectroscopy**, v. 7, n. 3, p. 293–302, 1994.

KHATAEE, A.; AREFI-OSKOUI, S.; SAMAEI, L. ZnFe-Cl nanolayered double hydroxide as a novel catalyst for sonocatalytic degradation of an organic dye. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 703–713, 2018.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3169–3183, 2001.

KUDRYAVTSEV, G. V.; MILTCHENKO, D. V.; YAGOV, V. V.; LOPATKIN, A. A. Ion sorption on modified silica surface. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 140, n. 1, p. 114–122, 1990.

LAM, K. F.; YEUNG, K. L.; MCKAY, G. Efficient approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 3329–3334, 2007.

LARSSON, S. C.; WOLK, A. Urinary cadmium and mortality from all causes, cancer and cardiovascular disease in the general population: systematic review and meta-analysis of cohort studies. **International journal of epidemiology**, v. 45, n. May 2015, p. 1–10, 2015.

LEE, M.; GOLDBURG, W. I. Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1262–1271, 1965.

LEROUGE, F.; CERVEAU, G.; CORRIU, R. J. P. Hydrophobic induced supramolecular self-organization of tetrahedral units based on van der Waals interactions. **Journal of Materials**

Chemistry, v. 16, p. 90–95, 2006.

LI, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; YANG, C. Removal of Cr (VI) with a spiral wound chitosan nanofiber membrane module via dead-end filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 544, p. 333–341, 2017.

LI, Y.; WANG, J.; YUE, Z.; TAO, W.; YANG, H.; ZHOU, Y.; CHEN, T. Simultaneous chemical oxygen demand removal, methane production and heavy metal precipitation in the biological treatment of landfill leachate using acid mine drainage as sulfate resource. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 124, n. 1, p. 71–75, 2017.

MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of Metal Ions on Novel 3-n-Propyl(Methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride Polymers Surface. Study of Heterogeneous Equilibrium at the Solid-Solution Interface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 744–752, 2009.

MAGOSSO, H. A.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 303, n. 1, p. 18–24, 2006.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

MOHAMMADNEZHAD, G.; SOLTANI, R.; ABAD, S.; DINARI, M. A novel porous nanocomposite of aminated silica MCM-41 and nylon-6: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption of Cu(II) and Cd(II). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 40, p. 1–12, 2017.

NAGARAJAH, R.; WONG, K. T.; LEE, G.; CHU, K. H.; YOON, Y.; KIM, N. C.; JANG, M. Synthesis of a unique nanostructured magnesium oxide coated magnetite cluster composite and its application for the removal of selected heavy metals. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 290–300, 2017.

NEMATI, M.; HOSSEINI, S. M.; SHABANIAN, M. Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 337, p. 90–104, 2017.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 231–242, 2013.

NOWACKA, M.; KOWALEWSKA, A.; MAKOWSKI, T. Structural studies on ladder phenylsilsesquioxane oligomers formed by polycondensation of cyclotetrasiloxanetetraols. **Polymer (United Kingdom)**, v. 87, p. 81–89, 2016.

OZCELIK, G.; IMAMOGLU, M.; YILDIZ, S. Z.; KARA, D. Chemically modified silica gel with n-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5391–5399, 2012.

PANTELEIMONOV, A. V.; ONIZHUK, M. O.; KHRISTENKO, I. V.; CHUIKO, I. I.; TKACHENKO, O. S.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Adsorption of transition metal chlorides by silica with grafted 1-n-Propyl-3-Methylimidazolium Chloride. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1160–1170, 2015.

PARAMBADATH, S.; MATHEW, A.; BARNABAS, M. J.; KIM, S. Y.; HA, C. S. Concentration-dependant selective removal of Cr(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous mixtures using 5-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde Schiff base-immobilised SBA-15. **Journal of Sol-**

Gel Science and Technology, v. 79, n. 3, p. 426–439, 2016.

PISSETTI, F. L.; ARAÚJO, P. L. DE; SILVAA, F. A. B.; POIRIER, G. Y. Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper(II) removal from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 266–272, 2015.

REN, C.; DING, X.; FU, H.; LI, W.; WU, H.; YANG, H. Core-shell superparamagnetic monodisperse nanospheres based on amino-functionalized $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for removal of heavy metals from aqueous solutions. **RSC Advances**, v. 7, n. 12, p. 6911–6921, 2017.

REN, C.; DING, X.; LI, W.; WU, H.; YANG, H. Highly Efficient Adsorption of Heavy Metals onto Novel Magnetic Porous Composites Modified with Amino Groups. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 6, p. 1865–1875, 2017.

REPO, E.; WARCHOL, J. K.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 261–267, 2011.

ROMANIUK, A.; SIKORA, V.; LYNDIN, M.; SMIYANOV, V.; SIKORA, V.; LYNDINA, Y.; PIDUBNYI, A.; GYRYAVENKO, N.; KOROBCHANSKA, A. The features of morphological changes in the urinary bladder under combined effect of heavy metal salts. **Interventional Medicine and Applied Science**, v. 9, n. 2, p. 105–111, 2017.

RZYMSKI, P.; TOMCZYK, K.; RZYMSKI, P.; PONIEDZIAŁEK, B.; OPALA, T.; WILCZAK, M. Impact of heavy metals on the female reproductive system. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 22, n. 2, p. 259–264, 2015.

SÁ DA ROCHA, O. R.; NASCIMENTO, G. E. DO; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DA; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012.

SAYAR, O.; AMINI, M. M.; MOGHADAMZADEH, H.; SADEGHI, O.; KHAN, S. J. Removal of heavy metals from industrial wastewaters using amine-functionalized nanoporous carbon as a novel sorbent. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 3–4, p. 227–233, 2013.

SHAHBAZI, A.; YOUNESI, H.; BADIEI, A. Batch and fixed-bed column adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution onto functionalised SBA-15 mesoporous silica. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 4, p. 739–750, 2013.

SHARIFUL, M. I.; SEPEHR, T.; MEHRALI, M.; ANG, B. C.; AMALINA, M. A. Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly(ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 7, p. 1–14, 2018.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3 ed. Bookman: Porto Alegre, 2003.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. S.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 10, p. 773–782, 2004.

SING, K. S. W.; WILLIAMS, R. T. Empirical Procedures for the Analysis of Physisorption Isotherms. **Adsorption Science Technology**, v. 23, n. 10, p. 839–853, 2005.

SINGH, N.; GUPTA, V. K.; KUMAR, A.; SHARMA, B. Synergistic Effects of Heavy Metals and Pesticides in Living Systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 5, p. 1–9, 2017.

- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.
- THAKUR, A. K.; NISOLA, G. M.; LIMJUCO, L. A.; PAROHINOG, K. J.; TORREJOS, R. E. C.; SHAHI, V. K.; CHUNG, W. J. Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 49, p. 133–144, 2017.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TRINDADE, C. M. DA; STOLL, G. C.; PEREIRA, A. S.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. An innovative series of layered nanostructured aminoalkylsilica hybrid material. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 737–743, 2009.
- TZVETKOVA, P.; VASSILEVA, P.; NICKOLOV, R. Modified silica gel with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol for heavy metal ions removal. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 4, p. 459–463, 2010.
- VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C. DA; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 215–222, 2012.
- WHITE, L.; TRIPP, C. Reaction of (3-Aminopropyl)dimethylethoxysilane with Amine Catalysts on Silica Surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 232, n. 2, p. 400–407, 2000.
- WU, A.; JIA, J.; LUAN, S. Amphiphilic PMMA/PEI core-shell nanoparticles as polymeric adsorbents to remove heavy metal pollutants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 180–185, 2011.
- XIE, K.; JING, L.; ZHAO, W.; ZHANG, Y. Adsorption removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from waste water using nano-cellulose hybrids containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 2864–2868, 2011.
- YIN, X. C.; LIU, X.; FAN, J. C.; WU, J. J.; MEN, J. L.; ZHENG, G. S. Preparation of gel resins and removal of copper and lead from water. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 7, p. 1–8, 2017.
- YU, F.; YAO, K.; SHI, L.; WAN, W.; ZHONG, Q.; FU, Y.; YOU, X. Investigation of acrylic acid polymerization in novel two-dimensional molecular space with regular amino groups of layered aminopropylsilica. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 14, p. 3412–3418, 2007.
- ZAMRI, M. F. M. A.; KAMARUDDIN, M. A.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A.; FOO, K. Y. Semi-aerobic stabilized landfill leachate treatment by ion exchange resin: isotherm and kinetic study. **Applied Water Science**, v. 7, n. 2, p. 581–590, 2017.
- ZHAO, D.; YU, Y.; CHEN, J. P. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by zirconium, phosphate and PVA. **Water Research**, v. 101, p. 564–573, 2016.
- ZHAO, Y.; ZHAI, S. R.; ZHAI, B.; AN, Q. DA. Heavy metal removal of tri-amino-functionalized sol-gel hybrids with tailored characteristics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 177–185, 2012.
- ZHU, W.; WANG, J.; WU, D.; LI, X.; LUO, Y.; HAN, C.; MA, W.; HE, S. Investigating the Heavy Metal Adsorption of Mesoporous Silica Materials Prepared by Microwave Synthesis. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, 2017.

ZHU, X.; LI, W.; ZHAN, L.; HUANG, M.; ZHANG, Q.; ACHAL, V. The large-scale process of microbial carbonate precipitation for nickel remediation from an industrial soil. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 149–155, 2016.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA OS ÍONS METÁLICOS Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}

Figura 97: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

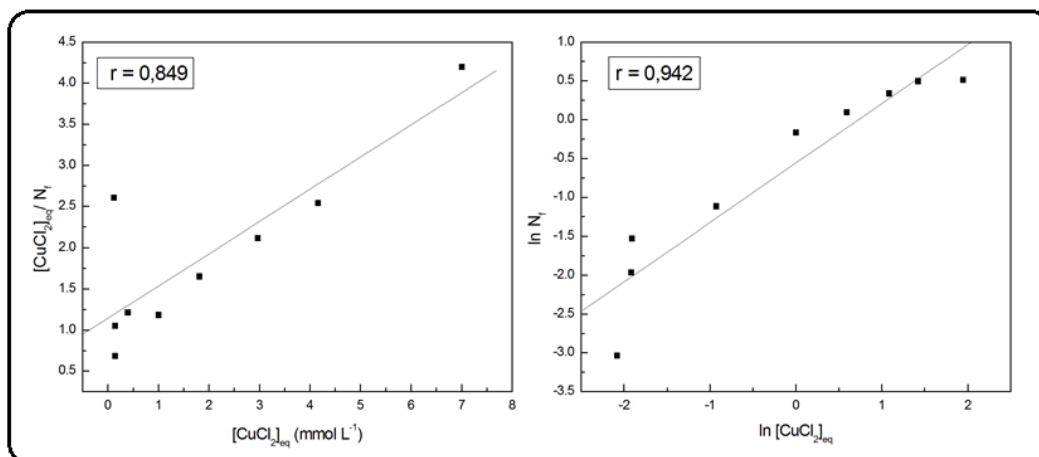


Figura 98: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

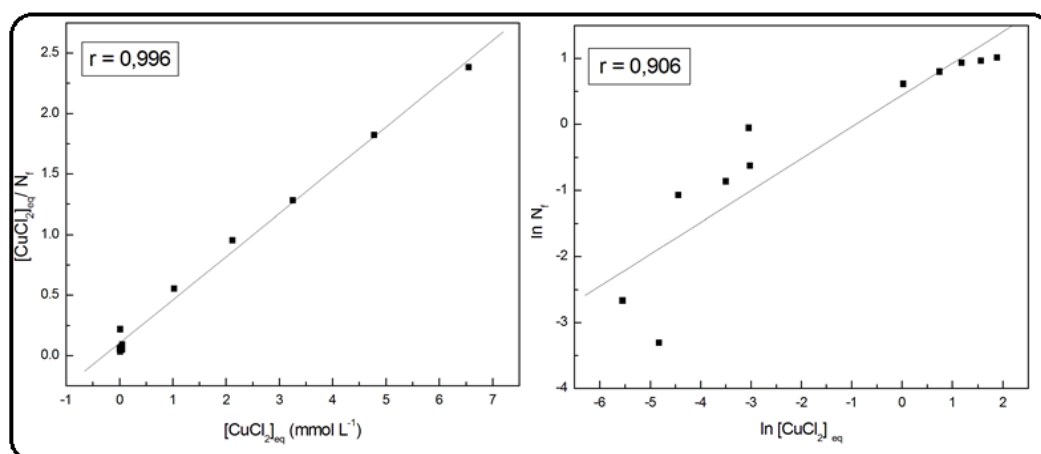


Figura 99: Isotermas linearizadas para Cu^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

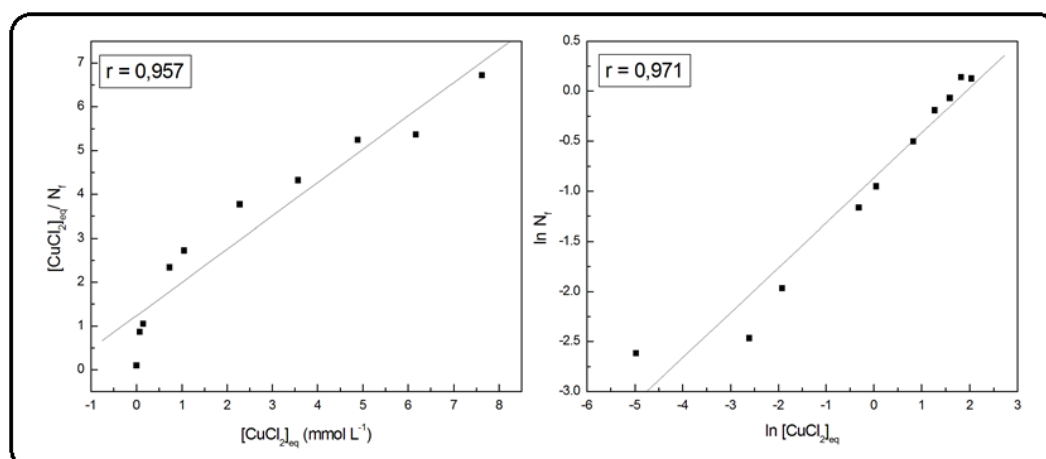


Figura 100: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

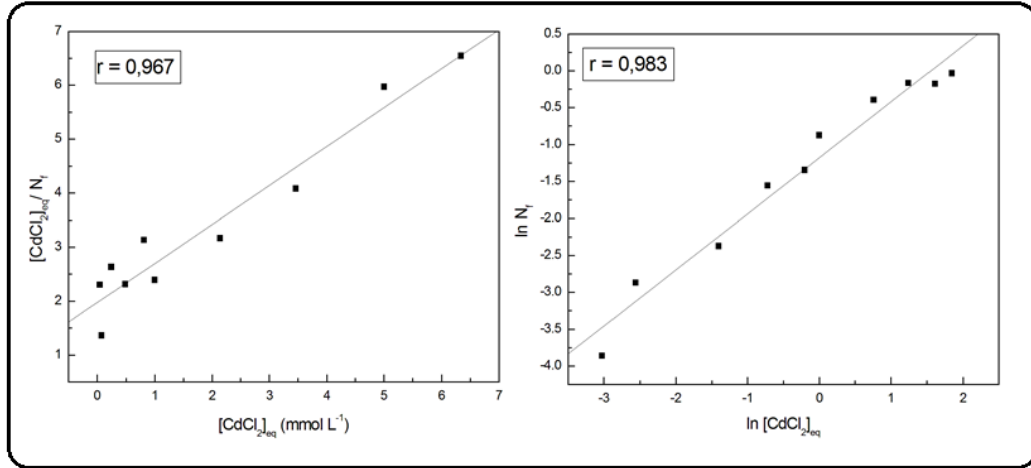


Figura 101: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

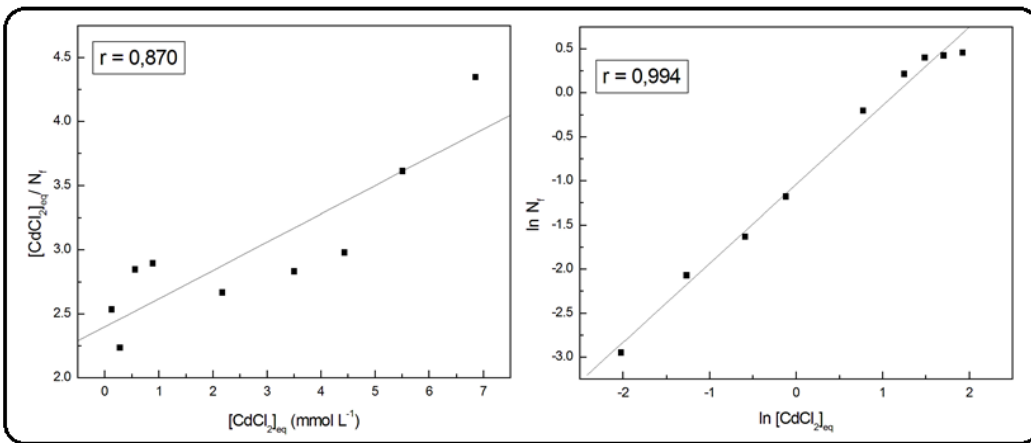


Figura 102: Isotermas linearizadas para Cd^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

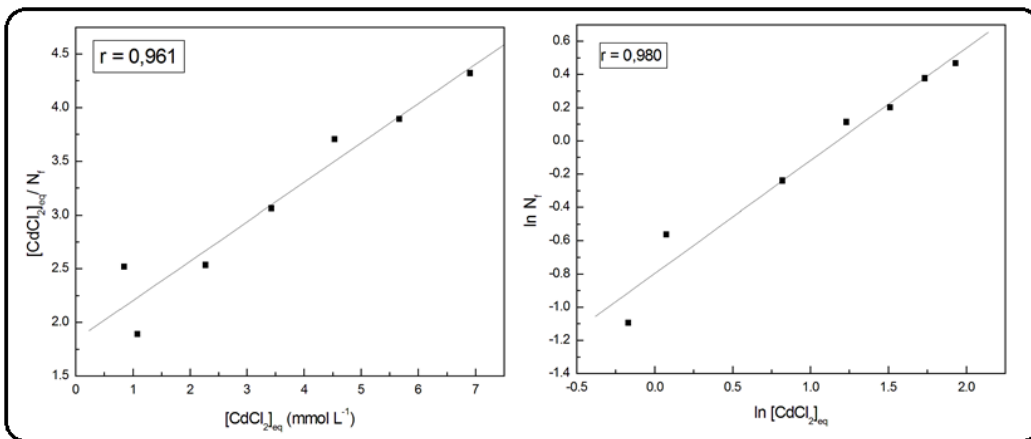


Figura 103: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 2 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

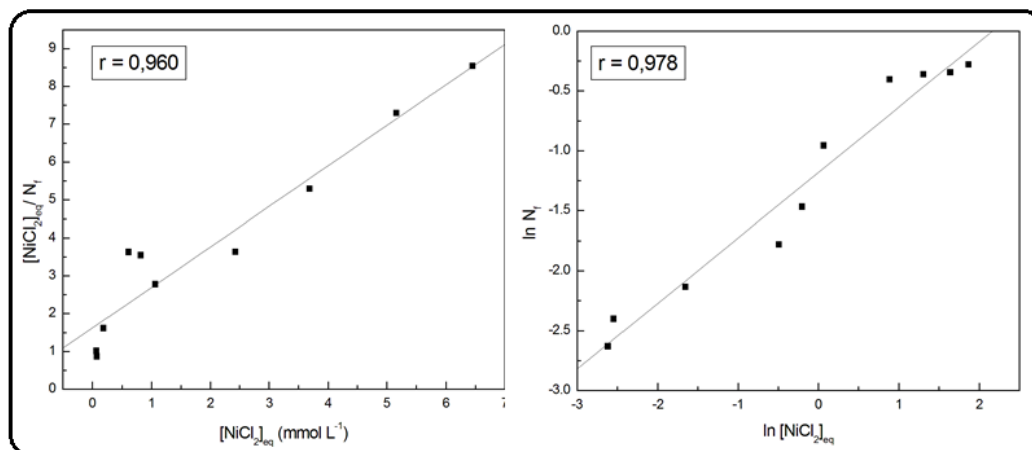


Figura 104: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 4 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.

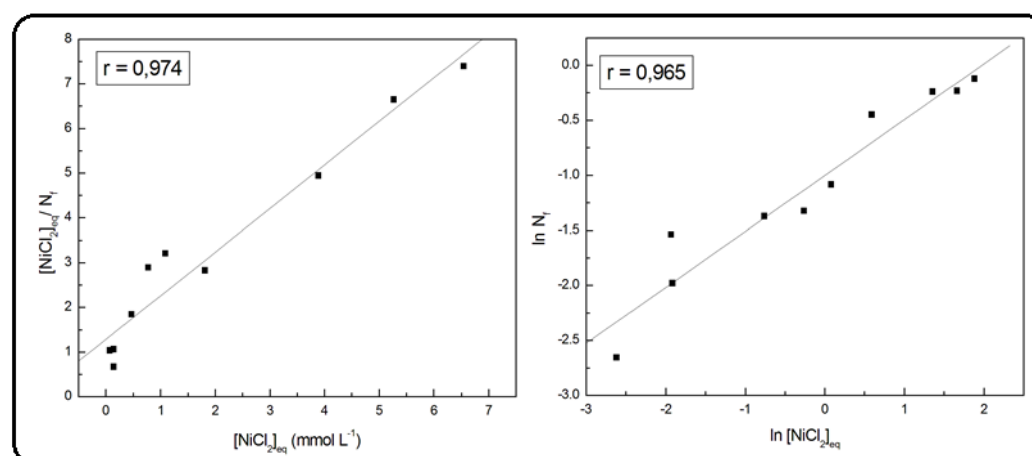
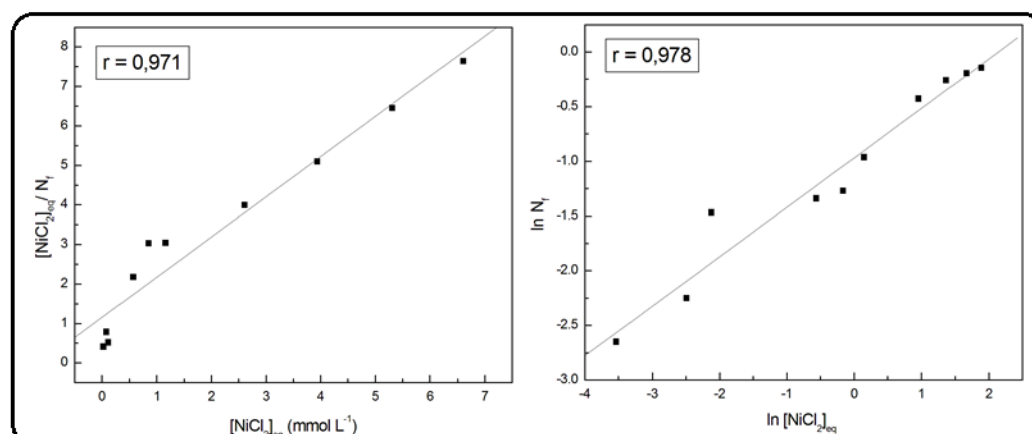


Figura 105: Isotermas linearizadas para Ni^{2+} em pH 6 à esquerda de Langmuir; à direita Freundlich.



Capítulo 6. Conclusões Finais

Os silsesquioxanos, como os que foram apresentados nesta tese, exibem grandes atuações tecnológicas devido principalmente a sua estruturação química diferenciada atribuída ao sinergismo entre a parte inorgânica e a parte orgânica. A interação única dessa classe de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos confere aos materiais estabilidade térmica, mecânica e química, permitindo o seu emprego em diferentes vertentes da ciência. A organofuncionalização desses materiais, com diferentes tipos de ligantes orgânicos pode potencializar o uso desses materiais em suas aplicações futuras, muitas vezes imputando ao material solubilidade em água, abrangendo ainda mais os diferenciados usos dos silsesquioxanos.

Neste trabalho, o foco principal da pesquisa foi a síntese e a caracterização de silsesquioxanos inéditos constatando-se que a utilização do processo sol-gel mostrou ser um excelente método para obtenção dos silsesquioxanos organofuncionalizados com os ligantes 4-(aminometil)piridina e imidazol. As caracterizações realizadas por meio das técnicas espectroscópicas e morfológicas apresentaram-se como uma ferramenta fundamental para a elucidação estrutural dos materiais sintetizados, comprovando a ancoragem dos ligantes orgânicos na estrutura de sílica. Além disso, tendo como suporte silsesquioxanos da literatura e conhecimento prévio, optou-se por aplicações que tragam benefícios a sociedade visando contribuições ao âmbito da ciência que diz respeito ao meio ambiente e a qualidade de vida.

O silsesquioxano $\text{Si}_4\text{ampy}^+\text{Cl}^-$ se mostrou viável na modificação de eletrodos com a NiTsPc e na estabilização de nanopartículas metálicas, permitindo a construção de um sensor eletroquímico para nitrito e potencial sensor para outros analitos. Já o $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ foi excelente na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} comparando com dados da literatura e de acordo com os resultados apresentados anteriormente. Os ótimos resultados obtidos para ambos silsesquioxanos são efeito do sinergismo originado da organofuncionalização da superfície da sílica com os ligantes nitrogenados, os quais exibem a capacidade de doação de pares de elétrons possibilitando a adsorção de moléculas como a NiTsPc na superfície de eletrodos e coordenação com espécies metálicas.

Capítulo 7. Perspectivas Futuras

Os materiais $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ e $\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$ mostraram-se promissores na determinação eletrocatalítica de nitrito, estabilização de nanopartículas metálicas e em processos de adsorção de espécies metálicas como Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Esta versatilidade apresentada pelos silsesquioxanos favorece a continuidade de trabalho no intuito de se testar outros tipos de metais tóxicos para adsorção, como Cr^{6+} , Pb^{2+} , entre outros, no intuito de se estabelecer um possível sistema para separação e determinação destes elementos em águas contaminadas em nível de traços. No que diz respeito ao sensor para nitrito, é viável a determinação do analito em amostras reais como as ambientais e biológicas.

Outra possibilidade no campo eletroanalítico, é utilizar o eletrodo modificado construído com nanopartículas de prata e estabilizado em $\text{Si4ampy}^+\text{Cl}^-$ visando possíveis estudos eletrocatalíticos para determinação de moléculas biologicamente importantes empregando para isso técnicas mais sensíveis, como pulso diferencial ou onda quadrada, que permitam quantificar traços de substâncias, além de fornecer com maior precisão as informações sobre processos que acontecem na superfície do eletrodo. Com o intuito de aperfeiçoar a síntese das AgNPs, pode-se fazer uso de planejamento fatorial e calibração multivariada para auxiliar na síntese das nanopartículas de modo a diminuir o tamanho das mesmas.

Como o principal objetivo do trabalho foi expandir a classe desses materiais silsesquioxanos baseados em compostos heterocíclicos nitrogenados, pode-se dar andamento sintetizando outros silsesquioxanos com diferentes ligantes nitrogenados, já que essa área da pesquisa está em contínua expansão, visto que a sociedade busca materiais cada vez tecnológicos.