

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – DOUTORADO
UEL/UEPG/UNICENTRO

ALINE MARTINS DUBOC NATAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS
ORGANOFUNCIONALIZADOS PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

PONTA GROSSA

2025

ALINE MARTINS DUBOC NATAL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS
ORGANOFUNCIONALIZADOS PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

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.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof^a Dr^a Christiana Andrade Pessoa e
Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (*In memoriam*)

Coorientadora: Prof^a Dr^a Karen Wohnrath

PONTA GROSSA

2025

N271 Natal, Aline Martins Duboc
Síntese e caracterização de silsesquioxanos organofuncionalizados para aplicações tecnológicas / Aline Martins Duboc Natal. Ponta Grossa, 2025.
131 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa.
Coorientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath.

1. Silsesquioxano. 2. Método sol-gel. 3. Adsorção de íons metálicos. 4.
Nanopartículas de ouro. 5. Sensor eletroquímico. I. Pessoa, Christiana Andrade.
II. Wohnrath, Karen. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

Aline Martins Duboc Natal

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS PARA APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

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:

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANA ANDRADE PESSOA**
Data: 18/08/2025 15:43:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa (Presidente – Orientadora)

UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **KAREN WOHNATH**
Data: 20/08/2025 14:49:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Profa Dra Karen Wohnrath (Coorientadora)

UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **ERYZA GUIMARAES DE CASTRO**
Data: 14/08/2025 17:11:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

Membro- UNICENTRO/PR

Documento assinado digitalmente
 **MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA**
Data: 14/08/2025 09:31:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira

Membro- UTFPR-PR UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **EMERSON SCHWINGEL RIBEIRO**
Data: 12/08/2025 22:28:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro UFRJ-RJ

Membro- UFRJ-RJ

Documento assinado digitalmente
 **FAUZE JACO ANAISSI**
Data: 12/08/2025 15:26:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Membro- UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 12 de junho de 2025

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara/Prof^a Dr^a Christiana Andrade Pessôa e coorientadora Dr^a Karen Wohnrath, pela orientação, ensinamentos e contribuições que foram fundamentais para a realização deste trabalho e para a minha formação acadêmica.

À minha Família (Isadora, Luísa e Sérgio) e aos meus pais e irmão (Vera, Yelson e Nicolai), que nunca mediram esforços para me apoiar e incentivar à não desistir.

Ao prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro (Departamento de Química – UEPG) pela colaboração com os cálculos computacionais molecular.

Ao prof. Dr. Lucas Stori de Lara (Departamento de Física – UEPG) pela colaboração com os estudos computacionais de dinâmica molecular.

Ao prof. Dr. Jarem Raul Garcia e grupo de pesquisa, pelas amostras de óxido de grafeno disponibilizadas.

Ao prof. Dr. Ruben Aucasse Estrada (Departamento de Física – UEPG) pelas análises e discussões de resultados de RMN de sólidos.

Ao prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira (Departamento de Química – UFSCar) pelas orientações nas análises de RMN e fornecimento da base deuterada.

À profa. Dra. Bárbara Celânia Fiorin (Departamento de Química – UEPG) e seu grupo de pesquisa pelas análises e discussões de resultados de RMN de líquido.

Ao prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos (Instituto de Química – UFRGS) e a Técnica de Laboratório Msc. Gabriela Negrini Wentz (Rede de Laboratórios de RMN-UFRGS), pelas análises de RMN de sólidos.

Aos integrantes do GDMIT, pelas discussões e pela companhia no laboratório, e a professora Dra Elaine Regina Lopes Tiburtius, pelo acolhimento e disponibilidade do espaço para trabalhar.

Aos integrantes do GDEM, pelas conversas, discussões e pela companhia no laboratório. Principalmente aos colegas André Victor Bassani, Arianne C. Ribicki, Dhésmon Lima, Felipe Zahrebelnei, e Priscila B. Rutka, pelas ajudas e orientações que foram de grande valia para realização desse trabalho em eletroquímica.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira, Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro e Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi pelo interesse e disponibilidade.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG (C-LABMU), em especial aos técnicos pelas orientações e realização das análises necessárias.

À Coordenação do Programa de Pós Graduação em Química da UEPG.

Aos órgãos de fomento, CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

No presente trabalho, os materiais híbridos silsesquioxanos foram obtidos por duas rotas de sínteses distintas pelo método sol-gel e organofuncionalizados por meio de reação SN_2 com os ligantes orgânicos 2-aminopirimidina, 4-vinilpiridina, 4-mercaptopiridina, obtendo-se respectivamente o cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) (Si2am2py), cloreto de 3-n-propil(4-vinilpiridina) ($\text{Si4vinylpy}^+\text{Cl}^-$) e o cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina) ($\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$). Uma das rotas sintéticas foi realizada em duas etapas, onde primeiramente o precursor (xerogel) foi preparado por método sol-gel a partir da catálise por íons fluoreto e posteriormente este foi organofuncionalizado. A outra rota sintética consistiu em uma única etapa (síntese direta), onde no mesmo meio reacional realizou-se a organofuncionalização e a síntese sol-gel com catálise ácida (HCl), obtendo-se diretamente os materiais finais (designados com um ou dois asteriscos para a proporção 1:1 e 2:1 2ampy/CPTMS, respectivamente). Na síntese direta foram obtidos o Si2am2py^* , $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-*$ na proporção 1:1 e Si2am2py^{**} , na proporção 2:1 (2ampy/CPTMS). Os silsesquioxanos sintetizados foram caracterizados por FTIR, RMN ^{13}C e ^{29}Si , DRX, e MEV-FEG para confirmação de suas estruturas. Nos materiais $\text{Si4vinylpy}^+\text{Cl}^-$ e $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$, verificou-se ligação do carbono $-\alpha$ do grupo n-propil ao nitrogênio do anel pirimidínio, o que conferiu carga positiva aos materiais tendo o íon cloreto como contra-íon. Para os materiais Si2am2py , Si2am2py^* e Si2am2py^{**} , a ligação do carbono $-\alpha$ do grupo n-propil acontece no grupo amina ligado ao anel pirimidínico. As duas rotas de síntese proporcionaram aos materiais Si2am2py , Si2am2py^* e Si2am2py^{**} diferentes capacidades de troca: $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$, $0,60 \text{ mmol g}^{-1}$ e $2,09 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Tais resultados indicam que a rota de síntese direta apresentou uma melhor organofuncionalização por apresentar maior quantidade de íons cloreto na estrutura. Devido a hidrofobicidade e a maior capacidade de troca, o Si2am2py^* foi destinado à adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} . Os resultados mostraram a viabilidade do uso do Si2am2py^* como material adsorvente. As isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} seguiram os modelos de Freundlich e Sips, indicando adsorção heterogênea e em multicamadas. O Si2am2py^* foi capaz de adsorver em $1,21 \text{ mmol Cu}^{2+}$ e $0,27 \text{ mmol}$ para o Cr^{3+} , por grama de material. O Si2am2py^{**} apresentou-se solúvel em água, portanto foi estudado sua capacidade como estabilizador de nanopartículas de ouro (AuNPSi2am2py) com tamanhos de $\sim 12 \text{ nm}$ e esféricas. Este material também foi empregado como agente de adesão na superfície do eletrodo de carbono vítreo oxidado (ECV-OX). Ao incorporar o óxido de grafeno neste material (AuNPSi2am2py-GO), este foi aplicado como um sensor eletroquímico para detecção de nitrito. O sensor ECV-OX/ AuNPSi2am2py-GO demonstrou um limite de detecção de $3,7 \text{ }\mu\text{M}$ para faixa de detecção linear de $0,25\text{-}5,00 \text{ mM}$. O desempenho de detecção do eletrodo também foi investigado usando água da torneira, engarrafada e de lago enriquecida com diferentes concentrações de nitrito com uma excelente recuperação de 93% a 102,4%, demonstrando potencial material para monitorar a qualidade da água.

Palavras-chave: silsesquioxano, método sol-gel, adsorção de íons metálicos, nanopartículas de ouro, óxido de grafeno, sensor eletroquímico, nitrito.

ABSTRACT

In the present work, the silsesquioxane hybrid materials were obtained by two distinct synthesis routes, by the sol-gel method and organofunctionalized by means of SN2 reaction with the organic ligands 2-aminopyrimidine, 4-vinylpyridine, 4-mercaptopyridine, obtaining respectively 3-n-propyl(2-aminopyrimidine) chloride (Si2am2py), 3-n-propyl(4-vinylpyridine) chloride (Si4vinylpy⁺Cl⁻) and 3-n-propyl(4-mercaptopyridine) chloride (Si4merpy⁺Cl⁻). One of the synthetic routes was carried out in two steps, where first the precursor (xerogel) was prepared by the sol-gel method from the catalysis by fluoride ions and subsequently it was organofunctionalized. The other synthetic route consisted of a single step (direct synthesis), where in the same reaction medium the organofunctionalization and sol-gel synthesis were carried out with acid catalysis (HCl), directly obtaining the final materials (designated with one or two asterisks for the 1:1 and 2:1 2ampy/CPTMS ratios, respectively). In the direct synthesis, Si2am2py*, Si4merpy⁺Cl⁻* in the 1:1 ratio and Si2am2py**, in the 2:1 ratio (2ampy/CPTMS) were obtained. The synthesized silsesquioxanes were characterized by FTIR, ¹³C and ²⁹Si NMR, XRD, and SEM-FEG to confirm their structures. In the materials Si4vinylpy⁺Cl⁻ and Si4merpy⁺Cl⁻, the bond of the -α carbon of the n-propyl group to the nitrogen of the pyrimidinium ring was verified, which conferred a positive charge to the materials with the chloride ion as counterion. For the materials Si2am2py, Si2am2py* and Si2am2py**, the bond of the -α carbon of the group n-propyl occurs in the amine group linked to the pyrimidine ring. The two synthesis routes provided the materials Si2am2py, Si2am2py* and Si2am2py** with different exchange capacities: 0.30 mmol g⁻¹, 0.60 mmol g⁻¹ and 2.09 mmol g⁻¹, respectively. These results indicate that the direct synthesis route presented a better organofunctionalization due to the greater amount of chloride ions in the structure. Due to its hydrophobicity and greater exchange capacity, Si2am2py* was applied for the adsorption of Cu²⁺ and Cr³⁺ ions. The results showed the feasibility of using Si2am2py* as an adsorbent material. The adsorption isotherms of Cu²⁺ and Cr³⁺ ions followed the Freundlich and Sips models, indicating heterogeneous and multilayer adsorption. Si2am2py* was able to adsorb 1.21 mmol g⁻¹ of Cu²⁺ and 0.27 mmol g⁻¹ of Cr³⁺. Si2am2py** was water-soluble, therefore its capacity as a stabilizer of gold nanoparticles (AuNPSi2am2py) was studied, obtaining spherical AuNPs with sizes of ~12 nm. This material was also used as an adhesion agent on the surface of the oxidized glassy carbon electrode (ECV-OX). By incorporating graphene oxide into this material (AuNPSi2am2py-GO), it was applied as an electrochemical sensor for nitrite detection. The ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO sensor demonstrated a detection limit of 3.7 μM with a linear detection range of 0.25-5.00 mM. The detection performance of the electrode was also investigated using tap, bottled and lake water spiked with different nitrite concentrations with an excellent recovery of 93% to 102.4%, demonstrating potential material for monitoring water quality.

Keywords: silsesquioxanes, sol-gel method, organic-inorganic hybrid, metal ion adsorption, gold nanoparticles, graphene oxide, electrochemical sensor, nitrite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classes dos materiais híbridos e a importância da interface entre a matriz e a fase dispersa (L).	16
Figura 2: Estrutura dos silsesquioxanos: (a) As unidades T e Q formadoras de sua estrutura dos silsesquioxanos, onde o sobrescrito representa o número de ligações siloxanos (Si-O-Si) e R ¹ a ligação covalente entre a fase inorgânica e orgânica.	17
Figura 3: Estruturas dos silsesquioxanos.	19
Figura 4: Síntese por processo sol-gel: gel obtido por catálise ácido/nucleófilo (a), formando gel polimérico; e por catálise básica (b), formando gel coloidal.	21
Figura 5: Mecanismo de reação de hidrólise em meio ácido (a), em meio básico (b) e ataque nucleofílico do ânion fluoreto (c).	22
Figura 6: Esquema dos principais componentes de um sensor eletroquímico.	28
Figura 7: Esquema da polarização provocada pelo campo elétrico incidente nas nanopartículas metálicas gerando um campo elétrico induzido em sua superfície.	34
Figura 8: Representação comparativa da estrutura do grafeno e do óxido de grafeno.	39
Figura 9: Rota de síntese do precursor TEOS/CPTMS.	49
Figura 10: Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados com 2am2py, 4merpy e 4vinylpy via precursor.	50
Figura 11: Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados com 2am2py e 4merpy.	51
Figura 12: Representação da construção ECV modificado por drop-casting com: (a) AuNPSi2am2py; (b) AuNPSi2am2py-GO.	56
Figura 13: Espectros de FTIR de (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ ; (d) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ ; (e) Si2am2py* (1:1) e Si2am2py** (2:1); e (f) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ *.	61
Figura 14: Equilíbrio tautomérico do ligante 4merpy.	62
Figura 15: Espectro de RMN de ¹³ C de sólido VACPMAS: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ .	64
Figura 16: Espectro de RMN de ²⁹ Si de sólido VACPMAS: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ .	66
Figura 17: Espectros de RMN de ¹³ C de sólido VACPMAS: (a) Si2am2py*; (b) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ *.	67
Figura 18: Espectros de RMN de ²⁹ Si de sólido VACPMAS: (a) Si2am2py* (1:1); (b) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ *.	68
Figura 19: Espectros de RMN de ¹³ C de Si2am2py em NaOD/D ₂ O (cerca de 4%): Si2am2py* 1:1 (linha azul) e Si2am2py** 2:1 (linha vermelha) 2am2py/CPTMS.	69
Figura 20: Espectros de RMN de ¹ H de Si2am2py em NaOD/D ₂ O (cerca de 4%): Si2am2py* 1:1 (linha azul) e Si2am2py** 2:1 (linha vermelha) 2am2py/CPTMS.	70

Figura 21: Difrátogramas de raios X: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ ; (d) Si2am2py* e (e) Si4merpy ⁺ Cl ⁻	71
Figura 22: Imagens de MEV-FEG, escala 20 µm: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ ; (d) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ ; (e) Si2am2py* e (f) Si4merpy ⁺ Cl ⁻	73
Figura 23: Imagens de MEV-FEG, escala 2 µm: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy ⁺ Cl ⁻ ; (d) Si4merpy ⁺ Cl ⁻ ; (e) Si2am2py* e (f) Si4merpy ⁺ Cl ⁻	73
Figura 24: Isotermas de adsorção do Cu ²⁺ (verde) e Cr ³⁺ (vermelho) em solução aquosa à 298 K utilizando como adsorvente o Si2am2py*.....	75
Figura 25: Representação esquemática do mecanismo de adsorção dos complexos pelo adsorvente Si2am2py. (a) Cu ²⁺ e (b) Cr ³⁺	79
Figura 26: Geometrias moleculares isoeletrônicas simuladas pela abordagem DFT/B3LYP para a ligação química entre o grupo (a) propil-NH ₂ ⁺ e (b) propil-NH.....	80
Figura 27: Geometrias moleculares simuladas pela abordagem DFT/B3LYP para (a) precursor e (b) Si2am2py.	82
Figura 28: Análise do potencial eletrostático de superfície (ESP) nos modelos SSQ (a) e Si2am2py (b). O gradiente de carga é exibido RGB na faixa -0,06 e (vermelho) para 0,4 e (azul).....	83
Figura 29: Cargas atômicas calculadas pela abordagem Natural Bonding Orbital (NBO) obtidas pelo cálculo DFT/B3LYP/6-31+g(d).....	84
Figura 30: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das soluções da AuNPSi2am2py, AuNPSi2am2py-GO e de seus precursores Si2am2py (0,09 g L ⁻¹), HAuCl ₄ (3,0×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) e GO, com diluição 1:30 v/v em água destilada.	86
Figura 31: Espectros de FTIR de (a) 2am2py; (b) Si2am2py2*; (c) AuNPSi2am2py; (d) AuNP2am2py-GO ;(e) AuNP2am2py-GO em menor escala eixo y.....	87
Figura 32: Imagens de MET e distribuição do tamanho das AuNPs obtido a partir das imagens: (a) AuNPSi2am2py; e (b) AuSi2am2py GO.....	89
Figura 33: Imagens de MEV-FEG da placa de carbono vítreo contendo AuNPSi2am2py com campo de 200 µm, 5 µm, 1 µm, 500 nm, e 200 nm, respectivamente. Espectros de EDS da imagem com campo de 50 µm.....	91
Figura 34: Imagens de MEV-FEG da placa de carbono vítreo contendo AuNPSi2am2py-GO com aproximação de campo 50 µm, 10 µm, 5 µm, e 1 µm, respectivamente. Espectros de EDS da imagem com campo de 50 µm.....	92
Figura 35: Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de K ₄ [Fe(CN) ₆]/ K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmolL ⁻¹ em PBS 0,1 molL ⁻¹ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	93
Figura 36: Diagramas de Nyquist obtidos a partir de EIE em OCP, com faixa de 10 kHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV para ECV: (a) escala normal e (b) ampliado, na presença de K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmolL ⁻¹ em PBS 0,1 molL ⁻¹ , pH 7,0.	95
Figura 37: Dependência linear das correntes de pico (ip) em função da raiz quadrada da varredura (v ^{1/2}) para: (a) ECV, e (b) ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO.....	98
Figura 38: Representação dos valores de Ψ em função do termo 32,79 v ^{-1/2} para os eletrodos (a) ECV; e (b) ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO.	100

Figura 39: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos ECV e modificados obtidos na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ em PBS $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	102
Figura 40: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO obtidos na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) $0,25$ a $5,0 \text{ mmol. L}^{-1}$ (com incrementos de $0,25 \text{ mmol. L}^{-1}$) em PBS $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (a); curva analítica construída a partir dos voltamogramas (b).....	103
Figura 41: Curvas de adição padrão obtidas a partir dos voltamogramas de onda quadrada do ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO das amostras de água na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações $1,25$; $1,75$; $2,25 \text{ mmol. L}^{-1}$ em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados.	48
Tabela 2: Modelo das Isotermas de Adsorção e suas equações.	76
Tabela 3: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para aos íons metálicos em solução aquosa.	77
Tabela 4: Comparação das capacidades de adsorção máxima de Cu (II) e Cr (III) com a literatura.	77
Tabela 5: Resultados das simulações quânticas para interações de nitrogênio da molécula de 2-aminopirimidina. Energia total em unidades atômicas (u. a.), energia de ligação entre rupo propila e o 2am2py em kcal mol ⁻¹ e o comprimento de ligação entre o grupo propila e o 2am2py em Å.	81
Tabela 6: Potencial zeta obtidos dos materiais sintetizados e seus precursores.	88
Tabela 7: Imagens de MET e distribuição do tamanho das AuNPs obtido a partir das imagens: (a) AuNPSi2am2py; e (b) AuSi2am2py GO.	88
Tabela 8: Valores obtidos a partir de voltamogramas cíclicos na presença de K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmolL ⁻¹ , PBS 0,1 molL ⁻¹ (pH 7,0), com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ para os eletrodos estudados.	94
Tabela 9: Valores obtidos a partir dos elementos utilizados no circuito equivalente para os dados obtidos com EIE referente ao diagrama de Nyquist da Figura para os eletrodos estudados.	96
Tabela 10: Parâmetros analíticos obtidos na construção da curva analítica para a detecção de nitrito.	104
Tabela 11: Comparação do desempenho do ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO com outros eletrodos modificados.	105

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AuNPs	Nanopartículas de ouro
AuNPSi2am2py	Nanopartículas de ouro estabilizadas em cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano
AuNPSi2am2py-GO	Nanopartículas de ouro estabilizadas em cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano com óxido de grafeno
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxisilano
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
DLS	Dynamic Light Scattering (Espalhamento dinâmico da luz)
DRX	Difratometria de raios X (do inglês <i>X-ray Diffraction - XRD</i>)
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> (Voltametria de pulso diferencial)
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS</i>)
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
ECV-OX	Eletrodo de carbono vítrio oxidado
ECV-OX/AuNPSi2am2py	Eletrodo modificado com 2ampy
ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO	Eletrodo modificado com 2ampy e GO.
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
EQM	Eletrodos quimicamente modificados
GCV	<i>Glassy carbon electrode</i>
GO	Óxido de grafeno
GDEM	Grupo de desenvolvimento de eletrodos modificados
HOMO	<i>Highest Ocupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)
Ipa	Corrente de pico anódico
Ipc	Corrente de pico catódico
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
LbL	<i>Layer-by-layer</i> (camada por camada)
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular desocupado de Menor Energia)
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de alta resolução
MNPs	Nanopartículas metálicas
MWCNT	<i>Multiwalled Carbon Nanotubes</i> (nanotubos de carbono com paredes múltiplas)
NPs	Nanopartículas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, <i>nuclear magnetic resonance- NMR</i>)
NTC	Nanotubos de carbono
PANI/AuNPs	Matriz de polianilina contendo nanopartículas de ouro
PBS	<i>Phosphate Buffered Saline</i> (Tampão fosfato-salino)
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i> (Poliedro oligomérico silsesquioxano)
R _{ct}	Resistência à transferência de carga
R _s	Resistência da solução
SD	Desvio padrão das medidas do branco (ausência do analito)
SRP	<i>Surface Plasmon Resonance</i> (Ressonância dos <i>plasmons</i> de superfície)
SSQs	Silsesquixanos
SWV	<i>Square wave voltammetry</i> (Voltametria de onda quadrada)
Si ₂ am ₂ py	3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano
Si ₄ merc ₂ py	Cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopirimidina) silsesquioxano
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrônica de transmissão)
UV-VIS	<i>Ultraviolet-visible spectroscopy</i> (Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível)
VC	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic voltammetry</i>)
ΔE _p	Variação do potencial aplicado
ΔI _p	Variação da corrente de pico aplicada
ΔR _{ct}	Variação percentual da resistência à transferência de carga
ζ	Potencial zeta
δ	Deslocamento químico
ν	Estiramento

λ

Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	15
1.2 Silsesquioxanos	17
1.3 Processo sol-gel	19
1.4 Aplicação dos silsesquioxanos em adsorção de íons metálicos	23
1.5 Aplicação dos silsesquioxanos e seus nanocompósitos na construção de sensores eletroquímicos	27
1.5.1 Nanocompósitos de silsesquioxanos com AuNPs	33
1.5.2 Nanocompósitos silsesquioxanos com óxido de grafeno	38
1.5.3 Analito Nitrito	42
2 OBJETIVO	46
2.1 Objetivo geral.....	46
2.2 Objetivos específicos.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Materiais.....	48
3.2 Métodos	49
3.2.1 Síntese do precursor TEOS/CPTMS pelo processo sol-gel.....	49
3.2.2 Organofuncionalização do precursor.....	50
3.2.3 Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados	51
3.2.4 Caracterização dos silsesquioxanos.....	52
3.2.5 Estudo de adsorção dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+}	53
3.2.6 Metodologia teórica	54
3.2.7 Síntese das nanopartículas de ouro: AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO	54
3.2.8 Caracterização das nanopartículas de ouro: AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py- GO	55
3.2.9 Preparação e caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados	56
3.2.10 Desempenho eletrocatalítico do ECV modificados na oxidação do nitrito	57
3.2.11 Avaliação da sensibilidade na detecção de íons nitrito em solução aquosa do ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO.....	58
3.2.12 Detecção de nitrito em amostra real de água	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 Caracterização dos silsesquioxanos por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	60

4.2 Caracterização das estruturas por Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	63
4.3 Caracterização das estruturas por Difratometria de raios X (DRX)	71
4.4 Caracterização das estruturas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG)	72
4.5 Estudo de adsorção dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+}	74
4.6 Cálculos de DFT para o $\text{Si}_2\text{am}_2\text{py}$.....	80
4.7 Síntese e Caracterização das nanopartículas de ouro: $\text{AuNPSi}_2\text{am}_2\text{py}$ e $\text{AuNPSi}_2\text{am}_2\text{py-GO}$	85
4.8 Preparação e caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados	93
4.9 Desempenho eletrocatalítico do ECV modificados na oxidação do nitrito	101
4.10 Detecção de nitrito em amostra real de água	106
5. CONCLUSÕES.....	109
6. PERSPECTIVAS.....	116
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos é uma área de pesquisa atrativa em constante crescimento devido às suas diversas aplicações tecnológicas. (Liu, 2015; Takeuchi, 2017; Zhao, 2017). A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos fornece propriedades notáveis e complementares que não podem ser obtidas com um único material. (Krylova, 2017; Braga, 2014). Uma classe de materiais híbridos interessante é a dos silsesquioxanos (SSQs), que possuem uma matriz de sílica modificada com grupos orgânicos ligados covalentemente ao núcleo inorgânico. A fração orgânica escolhida desempenha um papel importante, pois influencia significativamente as propriedades físico-químicas do polímero resultante. A incorporação de grupos orgânicos funcionais na estrutura da sílica nano-estruturada pode ser conseguida de duas formas diferentes: a modificação da superfície de sílica através do enxerto de grupos orgânicos funcionais ou através do processo sol-gel utilizando alcoxisilanos e precursores orgânicos. (Walcarius, 2009; Gadenne, 2006).

O processo sol-gel é uma rota mais promissora para obtenção desses materiais, pois trata-se de uma rota de síntese com baixo custo, de baixas temperaturas e que permite a obtenção de uma infinidade de materiais com propriedades diversas. (Brigo, 2016, Bevenutti, 2009; Alfaya, 2002). A reatividade da fração orgânica, combinada com as propriedades físicas da rede estrutural inorgânica permite a obtenção de materiais versáteis que podem ser utilizados nas mais diversas aplicações.

1.1 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Materiais híbridos orgânico-inorgânico são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos a nível molecular, usualmente em escala de nanômetro ou sub-micrômetro. Esses materiais são macroscopicamente homogêneos e suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais são formados. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, eles oferecem a oportunidade de combinar de forma sinérgica as propriedades físico-químicas inerentes de seus constituintes. A combinação de seus componentes permite obter novas propriedades, devido à morfologia e ao tamanho reduzido dos domínios que o compõem (José, 2005; Bevenutti, 2009).

Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa, e a natureza desta vem sendo utilizada para classificar os híbridos em diferentes classes. São elas:

Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas;

Classe II: quando os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados covalentemente ou iônico-covalente;

Classe III: baseado na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II.

Figura 1: Classes dos materiais híbridos e a importância da interface entre a matriz e a fase dispersa (L).



Fonte: a autora.

Esses materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Os híbridos mais estudados para aplicação tecnológica são os que apresentam como componente inorgânico a sílica. Isso se deve ao fato que, na preparação desses híbridos, tem-se um maior controle dos processos químicos envolvidos durante a síntese e, portanto, maior controle estrutural do material obtido (Ribicki, 2020; Kaneko, 2018; Bevenutti, 2009; José, 2005; Airoidi, 2004).

Os materiais híbridos que apresentam uma rede composta pelo silício como componente inorgânico, assim como os silsesquioxanos, se destacam por possuírem propriedades

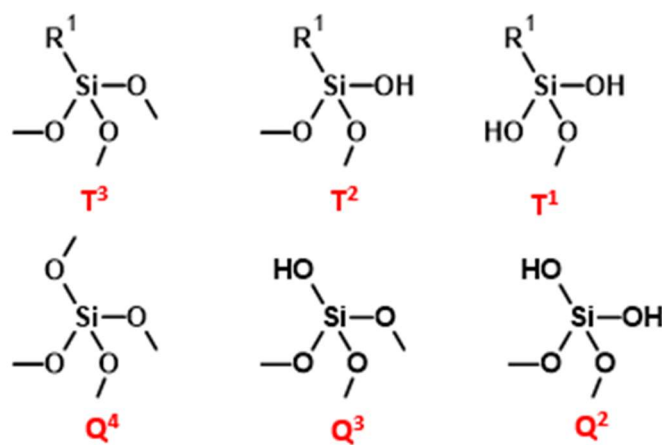
diferenciadas, o que leva uma gama variada de aplicações em diferentes áreas, tais como materiais adsorventes (Bilgic, 2022; Bivona, 2015; Kung, 2014), revestimentos contra corrosão (Gasiorek, 2021; Lin, 2020; Wu, 2019), carreadores de fármacos (Owens, 2016; Nair, 2014), sensores eletroquímicos (Zahrebelnei, 2024; Ge, 2023; Winiarski, 2020; Magossi, 2018; Ribicki, 2018), dispositivos ópticos (Pastore, 2020; Oban, 2018; Wang, 2017), catálise (Shamira, 2020; Salles, 2019; Chemtob, 2010;), dentre outros.

1.2 Silsesquioxanos

Materiais híbridos formados a partir de organosilicatos precursores, resultam em materiais de rede inorgânica com uma grande quantidade de material orgânico aprisionado a sua estrutura, são conhecidos como silsesquioxanos. Esses materiais são organosilicatos oligoméricos tridimensionais com estruturas basicamente formadas por ligações Si-O-Si (Figura 2 e 3), de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ onde diferentes grupos carbônicos R, fornece sua funcionalidade (ou aplicação) pela modificação das propriedades físico-químicas dos mesmos. (Kataoka, 2011; Trewyn, 2007).

A nomenclatura utilizada para definir as unidades formadoras da estrutura dos silsesquioxanos, os tetraedros de silício e oxigênio, são as letras T e Q (Figura 2). A unidade T

Figura 2: Estrutura dos silsesquioxanos: (a) As unidades T e Q formadoras de sua estrutura dos silsesquioxanos, onde o sobrescrito representa o número de ligações siloxanos (Si-O-Si) e R^1 a ligação covalente entre a fase inorgânica e orgânica.



Fonte: a autora.

indica átomos de silício ligados a átomos de carbono (R^1), isto é, a ligação covalente entre a fase inorgânica e orgânica. A unidade Q indica os átomos de silício ligados a átomos de oxigênios. O índice indica o número de ligações siloxanos (Si-O-Si), onde átomos de oxigênio estão interligados a dois átomos de silício. Os demais oxigênios estão ligados a uma metila ou um hidrogênio(silanol) (Silva, 2014; Protsak, 2019).

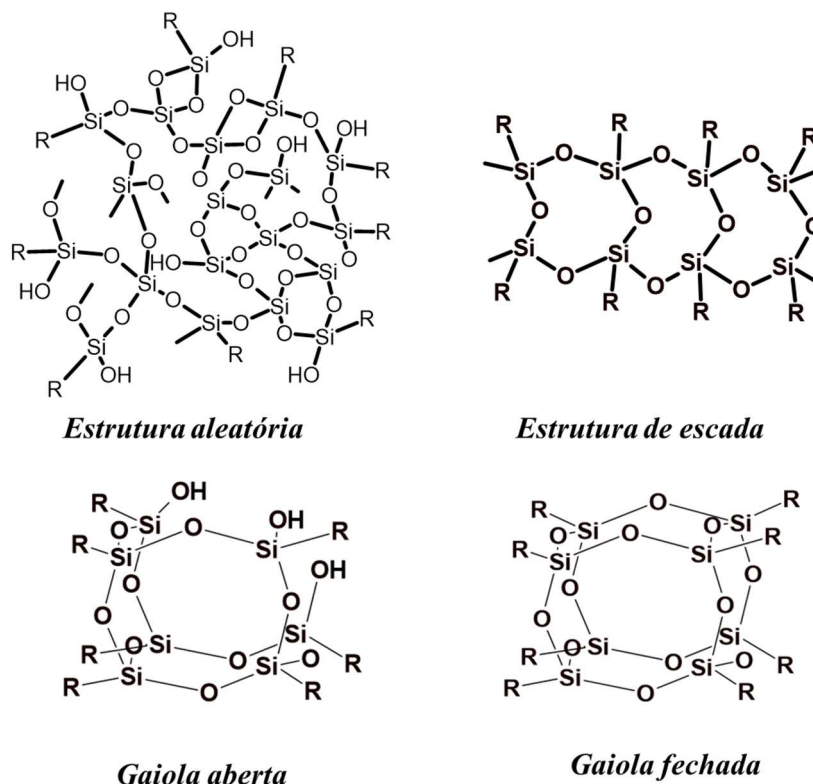
A baixa acidez de Lewis do silício leva a estabilidade da ligação Si—C e, desta maneira, há muitas possibilidades de modular as funcionalizações orgânicas no material híbrido de interesse. Esses podem ser facilmente sintetizados porque as ligações Si—C sp^3 são bastante covalentes (com alta energia de ligação) e, portanto, muito estáveis ao ataque nucleofílico de espécies tais como água, álcoois e ligantes hidroxilados. Entre os grupos funcionais mais encontrados temos: hidrocarbonetos (Jamoul, 2023), picolinas (Barros, 2021; Magosso, 2009), fenil (Chou, 2023; Zhang J, 2023; Du, 2020; Li, 2019; Du, 2018; Hong-Ji, 2007), amina (Yan, 2024; Ge, 2022; Giusto, 2021; Mohammadnezhad, 2017; Lu, 2011), imidazol (Ribicki, 2020; Calabrese, 2019; Pissetti, 2015) e piridinas (Zhang Y, 2023; Ribicki, 2018; Silva, 2014). Os grupos funcionais podem estar ligados a estrutura dos silsesquioxanos de forma pendente, quando estes estão ligados a superfície do silano, ou por ligação em ponte, na qual o material orgânico está no interior da matriz inorgânica entre dois ou mais silanos. (Bevenutti, 2009).

A nível molecular podem ser encontradas uma variedade de estruturas dos silsesquioxanos (Figura 3), dentre as mais observadas temos: aleatórias, escada, gaiola aberta e gaiola fechada. Essas diferentes estruturas podem ser obtidas controlando as condições de reação na etapa de polimerização, como por exemplo, o tipo e a concentração do catalisador, o tipo de solvente, a temperatura e umidade relativa (RO, 2011). Devido a estrutura molecular incomum e a variedade estrutural houve um crescente interesse nesses materiais, desde o início da sua comercialização no final da década de 40 (Guido, 2013; Carmo, 2010; Marangoni, 2005).

Muitos materiais híbridos orgânico-inorgânicos modificados com grupos organofuncionais ligados a matrizes de sílica têm sido descritos nos últimos anos, entre esses materiais estão os silsequioxanos de estrutura aleatória. A grande diversidade de grupos funcionais orgânicos que podem ser inseridos na estrutura resulta em inúmeras aplicações, gerando grande interesse de pesquisa. Dependendo do tipo e da quantidade de grupos funcionais presentes, alguns silsesquioxanos apresentam na forma insolúvel em água, enquanto que outros apresentam grande solubilidade em meio aquoso. (Costa, 2024; Kannan, 2023)

O método de síntese mais empregado na preparação de híbridos orgânico-inorgânicos aleatórios é o processo sol-gel, devido à alta dispersão de seus constituintes e a baixa

Figura 3: Estruturas dos silsesquioxanos.



Fonte: a autora.

temperatura necessária na síntese (Benvenuti, 2009; José, 2004; Hiratsuka, 1995). O interesse pela obtenção das partículas de SiO_2 pelo processo sol-gel não é recente, tem mais de 160 anos, por volta de 1850, quando Ebelman e Graham iniciaram os estudos sobre essas partículas. (Braga, 2014). Em 1930 foram produzidos os primeiros revestimentos de vidro de óxido e empregados em escala industrial com sucesso (Hiratsuka, 1995).

1.3 Processo sol-gel

A designação sol-gel é dada a qualquer rota de síntese onde no processo envolve uma suspensão de partículas coloidais com dimensões entre 1 a 100 nm, as forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são regidas pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas, estável em um líquido a qual é denominada como sol. (Alfaya,

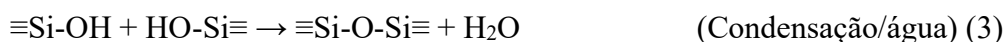
2002). A junção dessas partículas pelo crescimento e agregação proporciona uma desestabilização da dispersão coloidal, por mudanças principalmente no pH e/ou temperatura, levando à formação do gel. Este inicia com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que ocupem todo o volume do sol, que pode ser considerado uma estrutura rígida formada por partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. (Hiratsuka, 1995). Essa transformação da suspensão coloidal em gel com a formação de ligações químicas entre as partículas, conduz a formação de uma rede tridimensional. (Alfaya, 2002).

O método sol-gel é um processo muito utilizado para sintetizar diversos tipos de materiais de sílica, dependendo da finalidade da aplicação do material. (Airoldi, 2000; Schiavona, 2015). As condições de preparação podem ser alteradas para melhor ajuste da reação para a obtenção do material com a estrutura e morfologia desejada. Um fator muito importante que tem influência no material final é a escolha dos precursores. (Bakre, 2016). O objetivo dos processos sol-gel é a obtenção de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semirrígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica. Esse processo oferece vantagens, tais como a possibilidade de obtenção materiais híbridos em temperatura baixa, a incorporação de uma variedade de compostos e a síntese de materiais funcionalizados com controle do tamanho e forma das partículas. Os precursores desses materiais são ésteres ácidos silícicos, os tetraortoalcoxissilanos, de fórmula geral Si(OR)_4 . Um dos precursores mais utilizados para a formação da matriz inorgânica é o tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$, devido a formação de redes robustas com reatividade moderada, que permite o controle do tamanho das partículas, de poros e morfologia do material final. Isso é possível através do controle rigoroso das condições de síntese como pH, temperatura e concentração dos alcóxidos. (Owens, 2016).

O tamanho das partículas e a porosidade pode ser variado através da modificação do alcóxidos precursores, pois o tamanho da cadeia R ligada ao alcóxidos, é determinante para a cinética da reação de hidrólise. Verifica-se que, quanto maior é a cadeia, mais lento é a reação de hidrólise, o que por sua vez influenciará no tamanho e porosidade do material formado. (Airoldi, 2004).

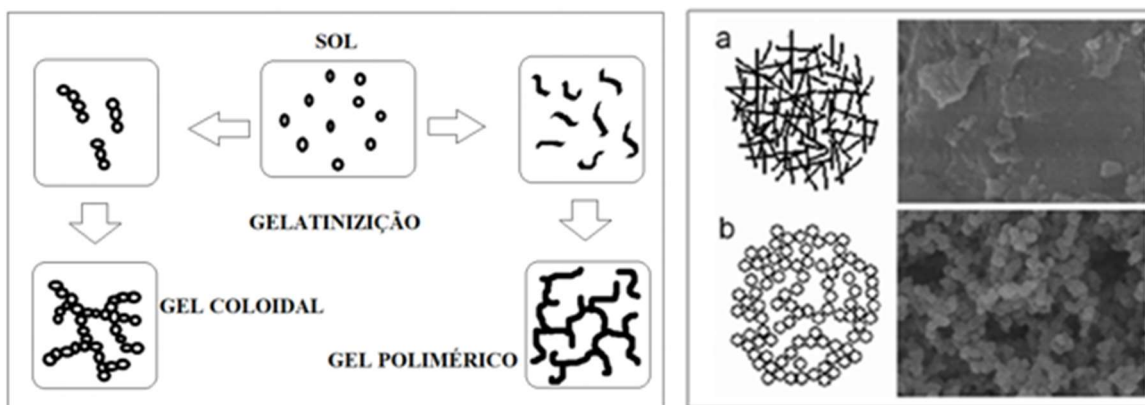
O método sol-gel é basicamente descrito pelas reações de hidrólise e condensação, utilizando precursores como alcóxidos Si(OR)_4 , em temperaturas relativamente baixas (em torno de 60°C). O produto apresenta elevada pureza e homogeneidade. (Bevenutti, 2009). Os alcóxidos de silício apresentam uma policondensação complexa com mecanismos pouco

esclarecidos. A reação de policondensação e hidrólise do átomo de silício ocorre por substituição nucleofílica bimolecular da molécula de água, formando grupos silanóis, (SiOH) e sua condensação entre grupos etóxi (SiOC₂H₅) e silanol, criam intermediários pontes siloxanos (Si-O-Si), formando a rede de silício-oxigênio. (Aioldi, 2004), de acordo com os mecanismos descritos abaixo:



Devido à baixa reatividade dos alcóxidos frequentemente são adicionados ao processo catalisadores ácidos (H₃O⁺), básicos (OH⁻) e/ou nucleofílicos (F⁻, hexametilfosforamida-HMPA). A reação de hidrólise pode ocorrer mesmo sem adição de um catalisador, porém essas reações de gelificação de alcóxidos de silício são muito lentas podendo demorar até meses. A natureza do catalisador causa grande impacto, influenciando no produto obtido, pois a reação se torna mais rápida e/ou completa, dependendo do ajuste desses fatores, podendo ser formado um gel polimérico linear (Figura 4a) ou um gel coloidal ramificado (Figura 4b) (Mehner, 2010).

Figura 4: Síntese por processo sol-gel: gel obtido por catálise ácido/nucleófilo (a), formando gel polimérico; e por catálise básica (b), formando gel coloidal.

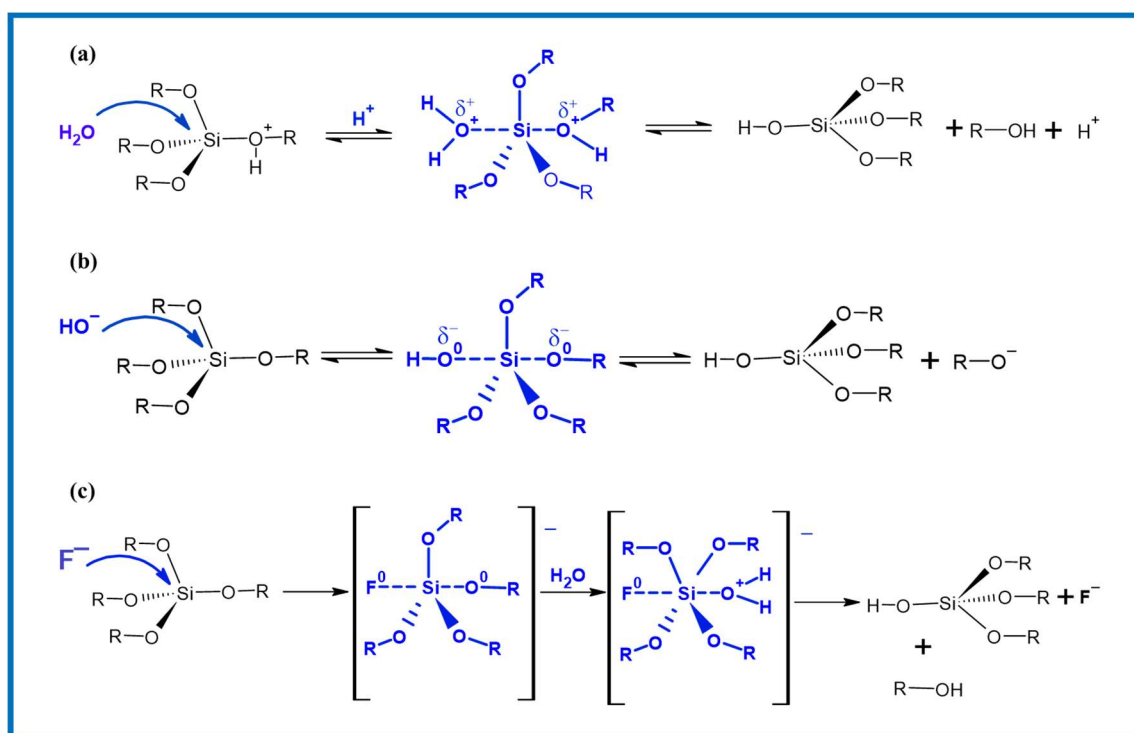


Fontes: Adaptado de HIRATSUKA, 1995 e BENVENUTTI, 2009.

Com catalisadores ácidos (Figura 4a), o crescimento ocorre por agregação de cluster-cluster resultando em cadeias mais lineares e menos ramificadas dando origem a uma estrutura compacta com baixo volume de poros, e microporosa (< 2 nm). Primeiro ocorre a hidrólise

(Figura 5a), com a protonação do grupo alcóxido, uma etapa rápida, diminuindo a densidade eletrônica do silício seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado e a formação de grupos reativos OH. (Airoldi, 2000; Bevenutti, 2009). Na catálise básica (Figura 4b), cadeias mais ramificadas são obtidas fornecendo estruturas mesoporosas, apresentam poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm (Mehner, 2010; Airoldi, 2000). Sob condições básicas (Figura 5b), o mecanismo envolve o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido, o estado de transição termina pela substituição da hidroxila acompanhada pela inversão do silício tetraédrico, formando uma estrutura mesoporosa. (Alfaya, 2002).

Figura 5: Mecanismo de reação de hidrólise em meio ácido (a), em meio básico (b) e ataque nucleofílico do ânion fluoreto (c).



Fonte: a autora.

O ânion fluoreto também tem sido bastante empregado como catalisador, já que tem se mostrado mais eficiente para a reação de hidrólise. Com relação ao efeito catalítico do F^- (Figura 5c), por ser um ânion muito pequeno e difundir facilmente no sistema, propõe-se que ocorre um deslocamento de um grupo -OR via $\text{S}_\text{N}2$, pelo ataque do nucleófilo do F^- ao silício seguido

pela preferencial hidrólise da ligação Si—F (Bevenutti, 2009), seguido da complexa policondensação do grupo silanol, por mecanismos pouco esclarecido, ocorrendo a formação do sol e após o gel. (Braga, 2014; Hiratsuka, 1995).

A força do pH da reação apresenta grande influência no processo. No caso de ácidos fracos (como por exemplo, CH_3COOH), o tempo para obter-se a mesma extensão da reação será maior comparando-se com o uso de ácidos fortes (exemplo: HF ou HCl), pois ácidos fortes aumentam a velocidade de condensação, portanto, a taxa de polimerização é proporcional a concentração de íons H^+ (Alfaya, 2002).

Na fase chamada de envelhecimento após a gelificação, as reações de condensação continuam acontecendo, elevando a conectividade da rede e consolidando o gel, a rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, em um processo denominado sinérese. (Yasakau, 2014).

Outro fator que influencia a obtenção do material final é forma de secagem. Os xerogéis são obtidos quando a suspensão coloidal é seca por evaporação ou em baixas temperaturas e pressão (em estufas com temperatura inferior a 300°C), ocasionando o aparecimento de uma pressão capilar levando ao encolhimento do gel e produzindo trincas. Neste caso, ocorre grande modificação no volume, peso e estrutura do material, proporcionando grande área superficial e tamanho pequeno de poros. (Chiappim, 2014). Os aerogéis são obtidos quando a extração do solvente ocorre acima de uma pressão crítica, ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel, obtém um material com baixa densidade e porosidade, uma vez que se evitam as forças capilares (Bukhtiyarov, 2007). Já os criogéis, são obtidos com a extração do solvente líquido por congelamento e sublimação à vácuo, impedindo também as forças de capilaridade, porém neste caso pode haver a quebra da estrutura do material. (Pajonk, 1990).

Como podemos observar são muitos os fatores que podem influenciar a obtenção do material pelo processo sol-gel, portanto, uma investigação mais detalhada do processo pode gerar conhecimento que será determinante para obter materiais mais versáteis a serem aplicados em diversas áreas tecnológicas.

1.4 Aplicação dos silsesquioxanos em adsorção de íons metálicos

Materiais híbridos baseados em SSQs podem encontrar aplicações tecnológicas interessantes como materiais sorventes. A grande área superficial acessível e os volumes de

poros na estrutura podem facilitar a adsorção por meio da difusão de moléculas na estrutura porosa. SSQs podem ser usados para adsorver gases do ambiente ou adsorver materiais poluentes de águas residuais (Dong, 2019)

Várias indústrias, incluindo metalurgia, impressão, têxteis, etc., produzem grandes quantidades de águas residuais. Essas águas são poluídas com uma variedade de produtos químicos tóxicos, normalmente corantes e íons de metais pesados, completamente indesejáveis no meio ambiente. Enquanto isso, devido ao crescimento populacional, juntamente com a melhoria dos padrões de vida, explorar estratégias eficazes para a remediação de águas tornou-se uma questão vital. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) são um apelo global à ação para acabar com a pobreza, proteger o meio ambiente e o clima e garantir que as pessoas, em todos os lugares, possam desfrutar de paz e de prosperidade. A Organização das Nações Unidas (ONU), todos os países-membros e seus parceiros no Brasil estão trabalhando para atingir os ODS até 2030. São 17 objetivos ambiciosos e interconectados que abordam os principais desafios de desenvolvimento enfrentados por pessoas no Brasil e no mundo. O ODS 6 visa assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e do saneamento para todos. Bilhões de pessoas ainda não têm acesso à água potável, ao saneamento e à higiene, e a escassez de água é um problema crescente, exacerbado por conflitos e mudanças climáticas. Além disso, a poluição da água é um desafio considerável que, em muitos países, afeta tanto a saúde das pessoas quanto o meio ambiente. Uma de suas metas é de melhorar a qualidade da água por meio da redução da poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente, visando proteger e restaurar ecossistemas relacionados à água, como aquíferos e zonas úmidas (Nações Unidas no Brasil).

A adsorção é um processo de separação muito significativo, pois apresenta custos relativamente baixos, alto desempenho e simplicidade de processamento, sendo considerada uma das técnicas mais potentes e econômicas para a aplicação no tratamento de água. Além disso, devido à característica de reversibilidade de muitos materiais, estes podem ser recuperados por abordagens aceitáveis de dessorção para uso múltiplo. A principal questão neste setor, no entanto, é a seleção de formas adsorventes inovadoras. Diversos adsorventes têm sido utilizados para reter íons metálicos pesados, como carvão ativado, zeólitas, argila e resíduos agrícolas. As principais desvantagens desses adsorventes, no entanto, são seu baixo

potencial de adsorção, sua interação comparativamente baixa com íons metálicos e a dificuldade de remover e regenerar alguns deles da água. (Aldawsari, 2022)

Mais recentemente, materiais híbridos orgânico-inorgânicos insolúveis em água ou hidrofóbicos têm atraído muita atenção pelas vantagens obtidas com a combinação de materiais orgânicos e inorgânicos, que podem melhorar características como alta capacidade de adsorção e grande área superficial. Estes materiais híbridos têm sido utilizados para a absorção de contaminantes nocivos de águas residuais, tais como, corantes orgânicos e íons de metais pesados. A variedade estrutural de substâncias orgânicas nesses materiais está associada aos benefícios de um material com bons sítios de ligação para íons metálicos específicos e, portanto, capacidade de adsorção significativamente maior. Esses materiais também exibem sinergicamente as características ideais de cada um de seus constituintes e têm excelente desempenho físico-químico e mecânico, tais como estabilidade em ambiente ácido, alta resistência e porosidade. (Aldawsari, 2022; Bilgic, 2022, Soldatov, 2021; Vieira, 2015). O controle preciso da rede de densidades de reticulação (formação das ligações siloxanos) e do número de grupos funcionais/volume unitário carregados ou polares no adsorvente também são questões importantes, que afetarão a dispersão e o intumescimento do adsorvente e influenciarão ainda mais as capacidades e taxas de adsorção. (Ge, 2022) Portanto, a seleção de nanoblocos e ligantes adequados é de grande importância para o controle da estrutura e funcionalidade de materiais porosos. (Lin, 2023) O fenômeno de adsorção de cátions e moléculas em superfícies ativas de materiais inorgânicos com grupos aminas ou grupos aminas catiônicas é muito versátil para separação de substâncias solúveis em solventes como a água, indicando uma atividade interessante dos grupos nitrogenados para capturar tais substâncias (Zhu, 2017, Salles, 2019; Pissetti, 2015).

Neste sentido, os materiais hidrofóbicos e que apresentam boa capacidade de troca, como o cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano, $\text{SiPic}^+\text{Cl}^-$, podem ser aplicados para a adsorção de íons metálicos. Esse material foi aplicado para adsorção dos íons metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , onde a isoterma de adsorção foi determinada em solução aquosa e a partir da simulação do equilíbrio de adsorção, e foi constatado que as espécies presentes na superfície do material adsorvente foram os complexos $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{CdCl}_3]^-$, e $[\text{HgCl}_3]^-$. (Magosso, 2006). Outro trabalho similar foi a utilização dos materiais cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano, $\text{Si3Py}^+\text{Cl}^-$, e cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano, $\text{Si4Py}^+\text{Cl}^-$, para adsorção de íons metálicos Zn^{2+} e Cu^{2+} . Os materiais apresentaram capacidade troca de 0,90 e 0,81 mmol. g^{-1} , respectivamente. A isoterma de

adsorção foi determinada em solução aquosa e mostraram alta afinidade entre os materiais e os íons metálicos estudados. (Magosso, 2009). Um estudo com diferentes quantidades de ligantes aminas no material foi realizado com poli(aminometil) silsesquioxanos, para aplicação na adsorção de íons metálicos Cu^{2+} e Pb^{2+} . Neste trabalho, foi possível observar que a adsorção dos íons metálicos aumenta com o aumento da quantidade de ligantes aminos, concluindo que o mecanismo de adsorção envolve a complexação do íon metálico com os grupos aminos. A capacidade de troca máxima para o material foi de $2,29 \text{ mmol L}^{-1}$ para Cu^{2+} e $1,31 \text{ mmol L}^{-1}$ para Pb^{2+} (Lu, 2011). Nos estudos realizados por Yang e colaboradores (Yang, 2018 e 2019), a síntese dos polímeros híbridos porosos, Fc-HPP e DPPF-HPP, a partir das reações de Friedel-Crafts de octavinilsilsesquioxano (HPP) com ferroceno (Fc) e 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (DPPF), respectivamente. Os polímeros híbridos porosos apresentaram alta área de superfície e forte afinidade para adsorver corantes e íons metálicos. A capacidade de adsorção do Fc-HPP dos íons Hg^{2+} e Pb^{2+} foram 191 mg g^{-1} e 328 mg g^{-1} , respectivamente. O DPPF-HPP apresentou uma capacidade de adsorção maior para o íon Hg^{2+} (300 mg g^{-1}). Ambos os polímeros não sofreram degradação após ciclos repetidos de adsorção, ou seja, após lavagens e novas aplicações, oferecendo potencial para o tratamento de águas residuais. Em continuidade, foi sintetizado um material nanoporoso fluorescente híbrido à base de silsesquioxano (THPP) (Yang, 2020). As características de poroso fluorescente híbrido insolúvel indicam esse material como um sensor promissor para adsorver Ru^{3+} . A porosidade medida foi de $620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mostrando uma área superficial alta com grande volume de poro ($0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). A adsorção de Ru^{3+} em THPP reduz drasticamente a emissão de fluorescência, permitindo a detecção eficiente de Ru^{3+} com alta seletividade, e o limite de detecção (LD) é calculado em $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a capacidade de adsorção de equilíbrio foi de 208 mg g^{-1} .

A síntese de polímero híbrido de poliuréia à base de silício (SiHPUP) (Aldawsari, 2020) mostrou alta seletividade, alta estabilidade térmica e insolubilidade total em água. Houve uma excelente atividade adsorvente para íons de metais pesados Co(II) , Pb(II) e Cr(III) a pH 7,5. O modelo de Langmuir foi a melhor descrição para a adsorção acompanhado do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os testes cinéticos forneceram resultados superiores em concentrações mais baixas de SiHPUP para Cr(III) e Pb(II) . Todavia, em concentrações mais altas, a adsorção de Co(II) foi mais favorável. Os estudos de regeneração mostraram uma perda de 9%, 10% e 16% na adsorção de Cr(III) , Co(II) e Pb(II) , respectivamente, após quatro ciclos consecutivos. De acordo com os resultados, o polímero híbrido de silício à base de poliuréia fornece uma nova perspectiva para a purificação de águas residuais com metais pesados. A

preparação de materiais nanoporosos híbridos à base de silsesquioxanos (Du, 2020) resultou em materiais que apresentaram boa estabilidade térmica e porosidade ($0,95 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Além de uma capacidade de adsorção de 301 mg g^{-1} para Pb^{2+} e 139 mg g^{-1} para Hg^{2+} com desempenho de ciclagem superior para remoção de íons de metais pesados da água. O material híbrido funcionalizado cloreto de 3-n-propilimidazólico silsesquioxano ($\text{SiImi}^+\text{Cl}^-$) foi aplicado como adsorvente de metais Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa apresentando uma excelente capacidade de troca de $2,944 \text{ mmol g}^{-1}$ com alta afinidade em pH 4 de $2,80 \text{ mmol g}^{-1}$. Os resultados de adsorção mostraram a ordem decrescente de afinidade: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Entre outras palavras, esse material se mostrou versátil para diferentes cátions com mesmo número de oxidação. (Ribicki, 2020)

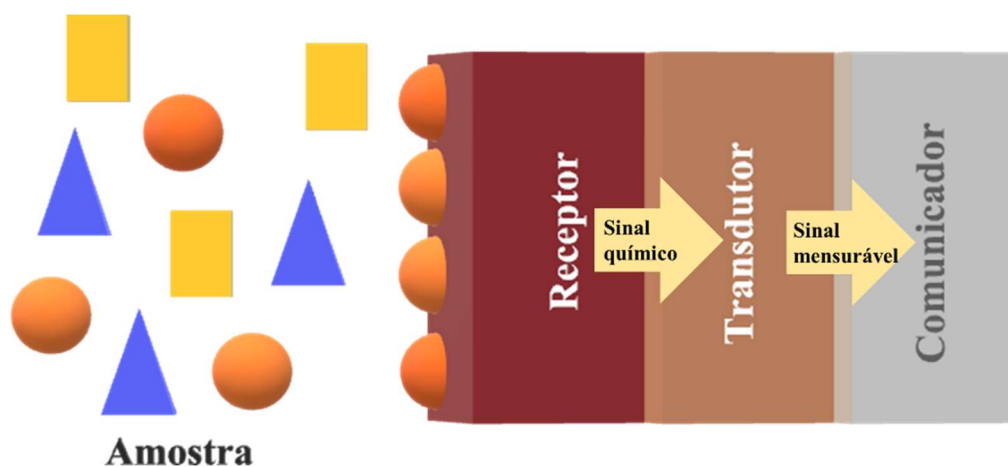
Além de serem usados como materiais adsorventes, os SSQs hidrofóbicos ou hidrofílicos também podem ser aplicados para modificação de superfície de eletrodos para obtenção de sensores eletroquímicos. A aplicação de SSQs na construção de dispositivos de detecção eletroquímica está crescendo consideravelmente devido às interessantes características físico-químicas desses materiais, como biocompatibilidade e uma rica química de superfície, que permite a imobilização de materiais condutores, biomoléculas e outras espécies eletroativas levando à criação de sítios ativos nanométricos para a detecção de diferentes espécies químicas. Esses sensores eletroquímicos contendo SSQs têm sido constantemente fabricados e aplicados com sucesso para a detecção de diversos analitos em matrizes reais (Freitas, 2023; Bai, 2016; Zapp, 2014).

1.5 Aplicação dos silsesquioxanos e seus nanocompósitos na construção de sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem determinar as concentrações das espécies químicas (analitos) presentes em uma amostra, transformando a informação química (a transferência de elétrons ou liberação de prótons) em um sinal mensurável (a variação de corrente ou potencial). Todo e qualquer sensor é composto por duas unidades básicas, um receptor e um transdutor. O receptor é a parte quimicamente ativa do sensor, ou seja, é responsável por transformar a informação química em uma corrente elétrica. No que diz respeito ao transdutor, ele é responsável por transformar a corrente elétrica gerada pelo receptor em uma informação mensurável, denominada sinal analítico útil. Um bom sensor eletroquímico

é aquele que apresenta sensibilidade, seletividade, estabilidade e resposta rápida. Geralmente alta sensibilidade se traduz como um limite de detecção baixo na concentração do analito, e a seletividade está associada à capacidade de detectar um determinado tipo de analito, independentemente da espécie concomitante presente na célula eletrolítica. A estabilidade por outro lado, é o período de tempo que o sensor pode operar nas condições experimentais sem afetar sua performance, enquanto a resposta rápida está associada ao tempo que leva para detectar uma certa quantidade de analito. (Hulanicki,1991)

Figura 6: Esquema dos principais componentes de um sensor eletroquímico.



Fonte: a autora

Os sensores eletroquímicos se destacam devido à sua simplicidade, por possibilitarem a obtenção de informações com a manipulação mínima do sistema estudado, por gerar baixo impacto ambiental e por permitirem análises em tempo real (Stradiotto, 2003). Outro fator que favorece o destaque dos sensores eletroquímicos é a possibilidade da modificação da sua superfície, o que permite pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, alterando a reatividade do sensor base para aprimorar ainda mais características como sensibilidade, seletividade e estabilidade, favorecendo, assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações (Lowinsohn, 2006; Perreira,2002). Os eletrodos obtidos a partir deste processo de modificação da superfície são denominados Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM's). Este termo foi primeiramente introduzido na eletroquímica por Murray e colaboradores, na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativa mobilizada na superfície desses dispositivos (Mose, 1975).

Nos últimos anos, EQM's têm atraído atenção devido às suas aplicações potenciais em diversas análises e relativa facilidade de fabricação e regeneração. Superfícies modificadas em geral resultam em (Sajid, 2016):

- (i) transferência de propriedades físico-químicas do modificador para o eletrodo,
- (ii) atividade eletrocatalítica aprimorada devido ao uso de materiais com grande área de superfície que por sua vez permite melhor sensibilidade,
- (iii) seletividade em relação ao analito devido a grupos funcionais imobilizados e dopantes,
- (iv) cinética de difusão rápida no caso de alguns materiais e
- (v) extração e acúmulo de um analito na superfície do eletrodo

Estas propriedades permitem que os sensores eletroquímicos tenham muitas aplicações importantes como controles de processos, controles de qualidade de produtos, monitoramento ambiental, entre outros.

A maior parte das aplicações analíticas dos EQM's envolve técnicas voltamétricas ou amperométricas. Técnicas voltamétricas, como voltametria cíclica (CV), diferencial voltametria de pulso (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV) etc. provaram ser muito sensíveis para a determinação de compostos inorgânicos e moléculas orgânicas. Os métodos voltamétricos para triagem de compostos de interesses variados tem se expandido consideravelmente nos últimos anos devido ao desenvolvimento de uma infinidade de eletrodos modificados, em particular, aqueles envolvendo nanocompósitos. Com base nos tipos de eletrodos e estratégias analíticas, os métodos voltamétricos têm vantagens distintas sobre outros métodos existentes em relação à sensibilidade, detectabilidade mínima, aplicabilidade a amostras biológicas sem qualquer pré-tratamento e economia de tempo. A determinação simultânea de compostos por voltametria oferece as vantagens de ser econômico e menos demorado, pois mais de um analito pode ser facilmente detectado no sensor fabricado. (Jadon, 2016)

Na preparação dos EQM's, a escolha do eletrodo base para a modificação da superfície, é um aspecto muito importante. Este eletrodo base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e se adequar ao método de modificação escolhido. Há vários materiais que servem como eletrodo base, tais como, ouro (Au), platina (Pt), pasta de carbono

(EPC), carbono vítreo (ECV). O ECV é o material que mais se destaca neste tipo de aplicação, pois apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica, robustez. (Souza, 1997)

Após a escolha do eletrodo base, o agente modificador pode ser introduzido por diferentes métodos como, por exemplo: adsorção direta; ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo devido à presença de alguns grupos funcionais; recobrimento com filmes poliméricos, condutores ou permeáveis, ao eletrólito suporte e à espécie de interesse; ou ainda, utilização de materiais compósitos que possibilitam a modificação interna do material eletródico (ex. pasta de carbono). Nesse sentido, os diferentes materiais do sensor base, os diversos modificadores e os variados métodos de associá-los, proporcionam aos EQM's vasta gama de aplicações importantes nas áreas de clínica, análises industriais, ambientais e agrícolas. (Souza, 1997; Pereira, 2002; Stradiotto, 2003)

Os eletrodos modificados com materiais inorgânicos praticamente formam uma nova categoria dos EQM's. Várias matrizes inorgânicas tem sido usadas como agentes modificadores de eletrodos convencionais. Estes incluem sílica-gel, óxidos e fosfatos metálicos, alumina, zeólita, entre outros tipos. A variedade de materiais a base de sílica, juntamente com a química de sua superfície, implica num grande potencial para a aplicação dessas espécies em eletroquímica. Algumas das propriedades deste material, tais como capacidade de adsorção, química ácido-base, estabilidade térmica, podem ser vantajosamente exploradas, por exemplo, no acúmulo de espécies eletroativas antes de sua detecção eletroquímica. Além disso, uma variedade de grupos funcionais pode ser ligada a sílica, levando a um considerável enriquecimento das suas propriedades de superfície. A alta área superficial de sílicas sintéticas, quando combinadas à sua química de superfície, torna esse material útil como suporte para várias catalisadores (Pereira, 2002; Walcarius, 2015).

Materiais híbridos do tipo SSQs são particularmente úteis na preparação de sensores por causa da possibilidade de ajuste das suas propriedades alterando a proporção dos seus componentes. Isso permite a personalização do desempenho do sensor, tornando-os adequados para uma variedade de métodos de detecção, como sensores eletroquímicos, calorimétricos e de fluorescência. As principais vantagens do uso dos SSQs para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos e biossensores é a alta versatilidade apresentada por esses materiais em relação aos métodos para sua imobilização em matrizes e substratos condutores. As estratégias mais utilizadas baseiam-se na incorporação dos silsesquioxanos em eletrodos de pasta de carbono e na deposição de revestimento por gota (*drop-casting*) em superfícies de eletrodos como grafite

e carbono vítreo. Outras estratégias promissoras baseiam-se na formação de filmes finos organizados, incluindo aqueles obtidos por meio de abordagens de modificação camada por camada (LbL), Langmuir-Blodgett (LB) e monocamada automontada (SAM). A escolha do melhor método para a modificação das superfícies dos eletrodos dependerá das características físico-químicas do SSQ, como sua solubilidade em água e a natureza dos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Por exemplo, SSQs organofuncionalizados, obtidos em forma solúvel em água, podem ser usados para modificar diversos substratos condutores, como ITO, carbono vítreo e grafite, na forma de LbL ou filmes de revestimento por gota. (Zahrebelnei, 2024)

A alta capacidade de troca aniônica, aliada a solubilidade em água, fez com que o cloreto de 3-n-propilridínio silsesquioxanos (SiPy^+Cl^-) fosse empregado na modificação de eletrodos, na forma de filmes finos nanoestruturados preparados pela técnica *Layer-by-Layer* (LbL). Estes filmes foram aplicados como sensores eletroquímicos de analitos diversos como AA (SANTOS, 2012), DA (SANTOS, 2012; JESUS, 2011), AU (SANTOS, 2013), H_2O_2 glicose, prometazina (Jesus, 2011). Na detecção simultânea de ácido ascórbico (AA), dopamina (DA) e ácido úrico (AU) foi utilizado um eletrodo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com grupos sulfônicos condensado com mercaptopropiltrimetoxissilano catalisado por peróxido de hidrogênio. Os limites de detecção do eletrodo para AA, DA e UA foram 9,37, 9,50 e 0,14 μM , respectivamente. O eletrodo apresentou detecção e quantificação dos analitos alvo com eficiência, seletividade e sensibilidade satisfatórias. (Castro, 2023) Ainda, usando a técnica LbL, foi construído um sensor eletroquímico no qual o cloreto de 3-n-propil(4-aminometilpiridínio) silsesquioxano foi usado como adsorvente de ftalocianina de níquel no suporte ITO. Os autores observaram uma melhora significativa na atividade eletrocatalítica desse sensor que foi utilizado para a detecção de nitrito. (Ribicki, 2018).

Winiarski e colaboradores realizaram a construção um sensor eletroquímico de carbono vítreo com ftalocianina tetrassulfonada de cobalto e utilizado cloreto de 3-n-propil(4-dimetilaminopirimidínio), $\text{Si4DMAP}^+\text{Cl}^-$. Esse sensor foi aplicado na determinação da quantidade de anti-hipertensivo nifedipina (NIF) e de seu produto do metabolismo, o diidropiridina (dHNIF) na urina e no sangue, com limite de detecção de 6,2 nmol L^{-1} e 4,5 nmol L^{-1} , respectivamente. Este sensor apresentou sensibilidade requerida para aplicação clínica devido ao baixo limite de detecção. (Winiarski, 2020). Em um trabalho mais recente, construíram um biossensor ($\text{GOx}/(\text{SiPy}^+\text{Cl}^-/\text{NiTsPc})_{5,5}/\text{FTO}$) composto por um polieletrólito de silsesquioxano, cloreto de silsesquioxano de 3-n-propilpiridínio (SiPy^+Cl^-), tetrassulfoftalocianina de níquel (II)

(NiTsPc) e uma superfície condutora de FTO (óxido de flúor e estanho) foi realizada pela técnica de *LBL*. A enzima glicose oxidase (GOx) foi, então, ancorada no silsesquioxano. Para a maior estabilidade e a reprodutibilidade do biossensor, a última camada contendo a enzima foi revestida com 0,2% do polímero Nafion®. Nessas condições, obteve-se uma resposta linear para glicose na faixa de concentração de 0,2 a 1,6 mmol L⁻¹ ($R^2 = 0,991$) com um limite de detecção de 0,022 mmol L⁻¹. O biossensor proposto foi aplicado para quantificar glicose em duas amostras diferentes de sucos de kombucha com precisão, permitindo estimar o teor de glicose das bebidas. Portanto, uma nova plataforma sensorial para determinação de glicose foi construída com sucesso, e os resultados apresentaram sensibilidade, estabilidade e limites de detecção apreciáveis, que pode ser aplicada a outras matrizes e amostras alimentares relevantes (Winiarski, 2023).

No estudo de Freitas e colaboradores, um novo material híbrido bioinorgânico nanoestruturado, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, quimicamente modificada com silsesquioxano cúbico e complexado com azul de metileno, foi usado para construção de um sensor de sulfito. Neste trabalho, o silsesquioxano serve como suporte para a levedura e material adsorvente para azul de metileno (mediador de elétrons). O eletrodo de pasta de grafite modificado com esse material na presença de sulfito, apresentou um decaimento linear da corrente de pico anódica em função do aumento da concentração de sulfito. O limite de detecção (LD) e a sensibilidade amperométrica (Sa) foram de 0,60 μmol L⁻¹ e $5,8 \times 10^{-4}$ μA/mol L⁻¹, respectivamente. Portanto, o material apresenta sensibilidade à presença de sulfito (Freitas, 2023).

Estes trabalhos mostram a eficiência dos silsesquioxanos em promover filmes estáveis, o que é altamente vantajosa para a produção de sensores e biossensores. A presença dos silsesquioxanos nos filmes permitiu a obtenção de monocamadas altamente organizadas com formação minimizada de agregados, levando a desempenhos eletroanalíticos promissores.

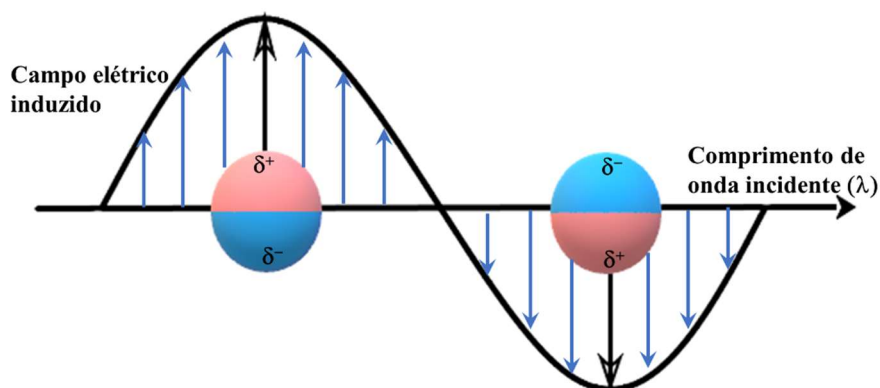
As técnicas de modificação de eletrodos são essenciais para a produção de sensores com bom desempenho. Existem dois métodos para a modificação de eletrodos, a eletrodeposição e o *drop-casting*. O método de eletrodeposição se baseia em reações de redução-oxidação para fixar uma fina camada de material à superfície de um eletrodo, utilizando instrumentos eletroquímicos como potenciostáticos e galvanostáticos. Na eletrodeposição, o eletrodo é geralmente imerso em uma solução contendo íons ou moléculas do material a ser depositado. Em seguida, uma corrente elétrica é aplicada ao eletrodo, fazendo com que os íons ou moléculas

se movam em direção à superfície do eletrodo depositando o filme. A repetição é realizada várias vezes para atingir a espessura de camada desejada. A principal vantagem do método de eletrodeposição é sua capacidade de produzir filmes finos com espessura e composição precisamente controláveis. O método de *drop-casting* os materiais modificadores são gotejados sobre a superfície do eletrodo. As principais vantagens do método são simplicidade, agilidade, flexibilidade no controle da espessura e composição da camada depositada no eletrodo. Com o simples ajuste dos parâmetros como concentração da solução, tamanho da gota e condições de secagem, pode-se adaptar as propriedades do eletrodo modificado para melhorar o seu desempenho. Tais fatores tornam esse método valioso na montagem de sensores eletroquímicos na presença de SSQs, uma vez que esses materiais promovem filmes estáveis e aderentes a superfície do eletrodo. (Karin, 2024; Kumar, 2020)

1.5.1 Nanocompósitos de silsesquioxanos com AuNPs

As nanopartículas de ouro (AuNPs) são uma dispersão de partículas cujo tamanho do material particulado é normalmente inferior a 100 nm. O tamanho e a forma das nanopartículas são os dois parâmetros principais que controlam maioria das características físico-químicas e optoeletrônicas do material. Comparado com materiais macroscópicos (*bulk*), o tamanho nanométrico de uma partícula está diretamente associado à alta área superficial e mudanças nas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas. Essas características são responsáveis por induzir alta atividade catalítica, características ópticas exclusivas, propriedades elétricas controladas e a capacidade de automontagem, demonstrando um grande potencial para diversas aplicações, como medicina, eletrônica, energia e catálise. As nanopartículas de ouro (AuNPs), são ditas plasmônicas, pois apresentam propriedades ópticas diferenciadas relacionadas ao fenômeno da ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR). O responsável por esta oscilação é o campo elétrico da onda incidente o qual provoca uma polarização da carga superficial na nanopartícula. Esta polarização gera um campo elétrico induzido que promove uma força restauradora, resultando desta maneira em uma oscilação coletiva de elétrons com certa frequência, como é apresentado na Figura 7. O fenômeno de ressonância plasmônica ocorre devido ao acoplamento desta força restauradora e o dipolo induzido. A condição para que este fenômeno seja observado é que as dimensões da nanopartícula sejam menores ou iguais ao comprimento de onda da radiação incidente. (Sarfraz, 2021; Mourdikoudis, 2018; Dionne, 2015; Notarianni, 2014)

Figura 7: Esquema da polarização provocada pelo campo elétrico incidente nas nanopartículas metálicas gerando um campo elétrico induzido em sua superfície.



Fonte: a autora.

As nanopartículas de metais nobres, por exemplo, de ouro e prata, distinguem-se dos demais metais por possuírem propriedades ópticas únicas como a alta luminescência de superfície, devido ao espalhamento de luz, facilmente observada por detecção óptica e bandas de extinção na região do visível (Mayer, 2011; Amendola, 2017). Para a formação do ouro coloidal é necessária a redução de sais de ouro por um agente redutor. Em solução, as nanopartículas metálicas são apenas cineticamente estáveis, uma vez que as nanopartículas têm tendência de se aglomerarem durante o processo de preparação, diminuindo o seu potencial de superfície. Assim, o grande desafio na obtenção AuNPs, consiste, exatamente, em preparar nanomateriais estáveis e monodispersos, tanto em relação ao tamanho quanto à forma dessas partículas. Para isso são utilizados agentes estabilizantes, tais como polímeros, dendrímeros, biopolímeros, micelas, microemulsões, líquidos iônicos, surfactantes ou tióis (Nath, 2010; Wang, 2017).

As AuNPs são amplamente aplicadas em sensores devido às suas características físico-químicas, tais como, ópticas, eletrônicas, eletroquímicas e catalíticas. Quando aplicado em sensores eletroquímicos, constituem excelentes plataformas para uma ampla gama de detecção. Isso acontece pelo aumento da área de superfície ativa, que possibilita uma interação mais efetiva com a espécie em solução, levando à melhoria do transporte de massa e, conseqüentemente à atividade catalítica. (Simon, 2013). Para ampliar as aplicações das AuNPs em sensores eletroquímicos, maior atenção tem sido dada à sua síntese, com o intuito de melhorar a compatibilidade biológica, a condutividade elétrica e térmica, a estabilidade química e a relação superfície-volume. Além disso, as AuNPs podem ser facilmente

multifuncionalizadas com uma variedade de ligantes orgânicos ou biológicos. Vários nanocompósitos à base de Au foram desenvolvidos para aplicações eletroquímicas, como nanocompósitos de nanotubos de ouro-carbono (Au-CNT) (FERRAG, 2020), nanocompósitos de ouro-grafeno/óxido de grafeno (Zang, 2015), nanocompósitos de polímero de ouro (FENG, 2006), nanocompósitos de biomolécula-ouro (Zapp, 2014; Zang, 2013), nanocompósitos de ouro-metal/óxido de metal (Quintana, 2010), e assim por diante.

Nos últimos anos, o uso de materiais de sílica mesoporosa ordenada tem sido extensivamente investigado como um estabilizante eficiente para a síntese de nanopartículas metálicas. A aplicação dos silsesquioxanos solúveis em água como metodologia para preparação de nanopartículas metálicas suportadas tem como vantagens: 1) inibir o crescimento das nanopartículas; 2) reduzir a agregação das mesmas controlando o seu tamanho e forma. A presença de área superficial grande, alta porosidade, tamanho bem definido e grande volume de poro, permite dispersar e estabilizar as nanopartículas, evitando a agregação e a coalescência de partículas (Didó, 2018, Lima, 2022). O uso de SSQs contendo grupos amina, tiol ou imidazólio como estabilizadores de nanopartículas já era relatado (Shibata, 2004; Chang, 2008; Flavel, 2009; Shah, 2019;). Dentre o conjunto de organossilanos, encontram-se SSQs que possuem grupos orgânicos carregados, isto é, organossilanos iônicos. A alta solubilidade em água desses silsesquioxanos carregados permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estabilizar e dispersar nanopartículas de ouro no meio aquoso. Uma característica importante dos silsesquioxanos solúvel com carga é gerar materiais com porosidade uniforme, organização anisotrópica imposta pela carga da porção orgânica, e com capacidade de formar filmes finos estáveis em superfícies de matriz sólida como óxido de alumínio, sílica ou vidro, imobilizando e estabilizando as AuNPs nas superfícies. (Arenas, 2008; Menezes, 2012; Nunes, 2012, Fattori, 2013; Lima, 2022; Costa, 2024). Além disso, materiais formados por sílica exibem uma atividade eletroquímica excelente (Gupta, 2017) e funcionalizá-lo com nanopartículas de ouro, a propriedade de transferência de elétrons é favorecida. A presença de poros acomoda mais espécies eletroativas auxiliando com a atividade eletrocatalítica promovendo a seletividade para um catalisador promissor (Kannan, 2021; Costa, 2024; Karim, 2024).

Nanopartículas de ouro com diferentes morfologias foram sintetizadas em um material híbrido orgânico-inorgânico à base de sílica para aplicações catalíticas. As formações das nanopartículas de ouro (AuNPs) ocorreram por meio da redução química *in situ* dos ânions AuCl_4^- previamente adsorvidos no substrato estabilizador 3-(1-imidazolil)propil-silsesquioxano utilizando dois agentes redutores distintos, o citrato de sódio e o borohidreto de

sódio. Posteriormente, eletrodos de pasta de carbono modificados a partir desses materiais investigaram o comportamento eletroquímico usando ferrocianeto de potássio e 4-nitrofenol. Ambos os eletrodos modificados com AuNPs diminuíram em cerca de 90 mV o sobrepotencial de redução em 4-nitrofenol comparado com o eletrodo não modificado. No entanto, as nanopartículas de menor diâmetro obtidas pela redução com borohidreto produziram um efeito catalítico mais significativo devido à sua grande área superficial. Em relação aos parâmetros de detecção, a sensibilidade é maior para as AuNPs reduzidas com borohidreto, enquanto os valores do limite de detecção são da mesma ordem de grandeza. Assim, o limite de detecção e a sensibilidade são de $70,0 \pm 0,6$ nM e 187 mA/mM para as AuNPs reduzidas com citrato; e $75,0 \pm 2,2$ nM e 238 mA/mM para as AuNPs reduzidas com borohidreto (SIMON, 2013). Um outro material híbrido solúvel em água, cloreto de 3-n-propil-4-picolínio silsesquioxano, foi usado na síntese de AuNPs ($\text{AuNP-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) para a construção de um imunossensor nanoestruturado baseado no cristal líquido brometo de (E)-1-decil-4-[(4-deciloxifenil)diazetil]piridínio (Br-Py) para a detecção de troponina T (cTnT), o qual é um marcador cardíaco para infarto do miocárdio agudo (IAM). A superfície nanoestruturada funcionalizada, $\text{AuNP-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, foi usada para conectar anticorpos monoclonais anti-cTnT através de interação eletrostática. Os autores observaram que a combinação da molécula cristalina líquida Br-Py e AuNPs estabilizadas em uma matriz de silsesquioxano forneceram importantes vantagens na busca por um método analítico altamente sensível para cTnT. Os resultados indicaram que o imunossensor é capaz de detectar um nível clínico de cTnT tornando-se uma ferramenta útil para o diagnóstico de IAM e podendo ser utilizado como complemento de ensaios laboratoriais ou testes no local de atendimento. O imunossensor forneceu um limite de detecção de $0,076 \text{ ng mL}^{-1}$ e uma faixa linear entre 0,1 e $0,9 \text{ ng mL}^{-1}$. (Zapp, 2014)

Silva e colaboradores desenvolveram um outro sensor eletroquímico para detecção de isômeros de nitrofenol, onde o cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano foi utilizado como agente estabilizante na síntese de AuNPs, obtendo uma suspensão com tamanho de partículas 4,5 nm de $\text{nAu-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. As $\text{AuNP-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ foram depositadas sobre um eletrodo de carbono vítreo (ECV) e aplicadas para detecção de isômeros com limite de detecção de 46 nmolL^{-1} e 55 nmolL^{-1} para *o*-nitrofenol e *p*-nitrofenol, respectivamente. Para a detecção simultânea, a separação entre os picos de redução para *o*-NP e *p*-NP foi de 144 mV, indicando o reconhecimento seletivo de ambos os isômeros de nitrofenol. Assim, $\text{nAu-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ representa um material muito promissor para a construção de sensores para a determinação de

isômeros de nitrofenol em água (Silva, 2014). Utilizando o mesmo silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$) como agente estabilizador das AuNPs, Winiarski e colaboradores, obtiveram suspensões dispersas e estáveis de nanopartículas com diâmetro médio de 45 nm. Este material $\text{Au-Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ foi utilizado para a construção de eletrodos de pasta de carbono (CPE/ $\text{Au-Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$) e aplicados na detecção e quantificação de sulfito em vinho branco e água de coco. Os valores LOD e LOQ calculados para o sulfito foram 0,88 e 2,68 mg L^{-1} , respectivamente. O método foi aplicado com sucesso a amostras vinho branco e água de coco e nenhum efeito de matriz foi observado (Winiarski, 2017). O 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano também foi capaz de estabilizar AuNPs, e o nanohíbrido formado foi depositado sobre ECV e modificado com um oligonucleotídeo sintético específico do genoma do vírus Zika e aplicado como biossensor para a detecção do mesmo. Devido à área superficial e aos efeitos eletrocatalíticos das AuNPs, a cinética de transferência de elétrons do nanohíbrido foi amplificada resultando em resposta eletroquímica significativamente melhorada do biossensor desenvolvido (Steinmetz, 2019). Em outro trabalho do grupo, onde o material híbrido orgânico-inorgânico de silsesquioxano, cloreto de 3-n-propil(2-amino-4-metil)pirídio ($\text{SiAMPy}^+\text{Cl}^-$), foi sintetizado e aplicado com sucesso na síntese de nanoconjugados estáveis com nanopartículas de ouro (AuNPs-SiAMPy^+). A caracterização dos nanoconjugados mostraram que estes apresentam morfologia esférica com diâmetro médio de 5,8 nm. Os nanoconjugados foram posteriormente aplicados na construção de dispositivos de imunossensores eletroquímicos, visando a detecção de anticorpos anti-Trypanosoma cruzi no soro como biomarcadores da doença de Chagas. As AuNPs-SiAMPy^+ aumentaram significativamente a sensibilidade do biodispositivo, que foi capaz de discriminar entre amostras de soro positivas e negativas para anti-T. cruzi. Assim, o biossensor baseado em AuNPs-SiAMPy^+ demonstrou grande potencial para ser utilizado como uma nova ferramenta para realizar o diagnóstico rápido e preciso da doença de Chagas. Os resultados promissores aqui descritos confirmam fortemente o notável potencial do $\text{SiAMPy}^+\text{Cl}^-$ para a obtenção de nanomateriais, que podem apresentar propriedades e aplicações biomédicas notáveis (Lima, 2022).

As novas propriedades desses nanocompósitos formados por silsesquioxanos permitem aos pesquisadores desenvolver novas estratégias de detecção eletroquímica com aumento de sensibilidade, seletividade e estabilidade.

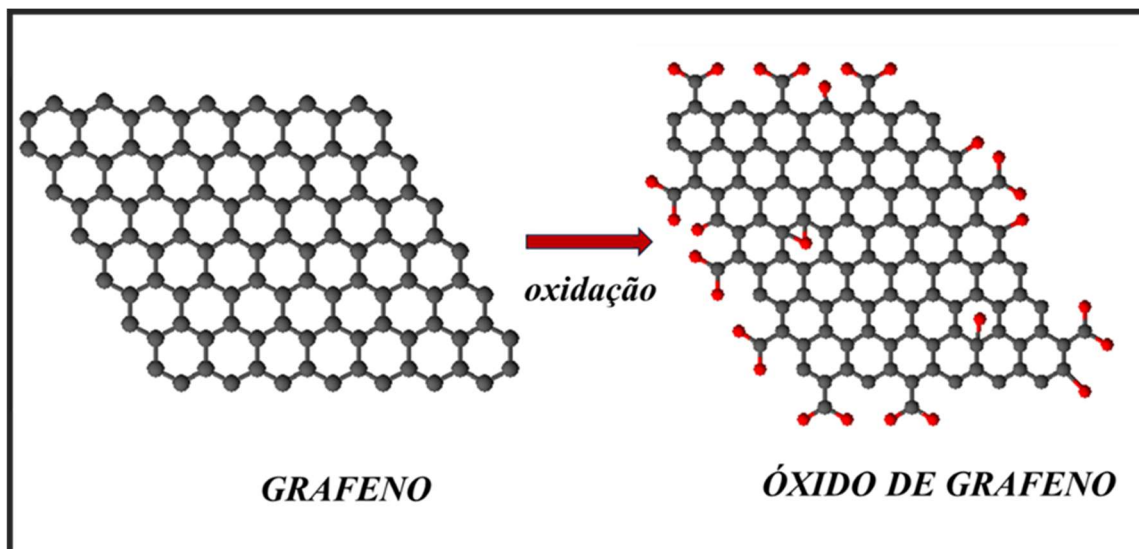
Outra proposta de aplicação para esses materiais é a detecção de poluição da água com medicamentos. Um estudo específico construiu um sensor eletroquímico para detecção de flutamida na água. A flutamida é um medicamento antiandrogênico não esteroide sintético

amplamente utilizado no tratamento do câncer de próstata. Entretanto, ele atua como poluente ambiental trazendo danos aos organismos aquáticos e interferindo em seu ciclo reprodutivo sendo uma preocupação para o seu efeito na vida aquática. Para a determinação eficaz da flutamida, utilizou-se um material híbrido orgânico-inorgânico à base de Silsesquioxano Oligomérico Poliédrico modificado com AuNPs (POSS-S-Au). O sensor apresentou excelente atividade eletrocatalítica para detectar flutamida com LD de 0,12 μM e maior sensibilidade em torno de 0,048 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. A adaptação do POSS-S-Au como nanomaterial de interface demonstra a excelente capacidade de detectar flutamida seletivamente com alta sensibilidade. Este nanomodificador de sílica híbrida com AuNPs, proporcionou transferência de elétrons mais rápida e eficiente devido aos seus efeitos sinérgicos indicando uma boa sensibilidade, seletividade e o menor limite de detecção devido à sua alta área de superfície. O sensor desenvolvido também demonstrou boa reprodutibilidade, repetibilidade, estabilidade e precisão na detecção de flutamida com uma resposta de corrente catódica aprimorada em comparação ao POSS-SH e o GCE puro (Kannan, 2021).

1.5.2 Nanocompósitos silsesquioxanos com óxido de grafeno

Nas últimas décadas, várias formas de materiais de carbono têm sido usadas para desenvolver diferentes tipos de sensores eletroquímicos, devido às suas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas excepcionais (Godja, 2024). Dentre os materiais estão o C60 (Zang, 2009; Jaiswal, 2018), ordenados mesoporosos de carbono (You, 2009, Wang, 2012; Nankya, 2019), nanofibra de carbono (Tang, 2011; Upadhyay, 2020), nanotubos de carbono (Rezaei, 2010; Rong, 2022; Li, 2022), grafeno e óxido de grafeno (Czepa, 2020; Ajdari, 2020; Huang, 2019; Vinodha, 2019; Xu, 2019). Os sensores eletroquímicos com nanotubos de carbono foram os mais investigados, no entanto, aplicação do grafeno apresenta melhor desempenho eletroanalítico do que os nanotubos (Yin, 2011). A aplicação do derivado do grafeno na forma de óxido ou o óxido de grafeno (GO) mostrou atividade eletroquímica relacionada à presença dos grupos funcionais através da mudança da superfície eletroquimicamente ativa. O GO é uma alternativa para aplicação em eletrodos de carbonos vítreos por causa do revestimento molecular proporcionando dispositivos eletrônicos como sensores eletroquímicos e biossensores (Nepane, 2022). O GO é a forma oxidada do grafeno (Figura 8) produto da oxidação e esfoliação do grafite. O GO possui estrutura lamelar e alta funcionalização com

Figura 8: Representação comparativa da estrutura do grafeno e do óxido de grafeno.



Fonte: a autora.

grupos contendo oxigênio. Possui carbonos hibridizados na forma sp^3 e vários grupos como epóxidos (C – O – C), hidroxilas (–OH), carbonilas (–C = O) e carboxilas (–COOH). Os epóxidos estão localizados principalmente no meio da rede de carbonos, já as carbonilas e carboxilas estão nas extremidades, enquanto que as hidroxilas podem estar em toda a estrutura (Lerf, 1998). Os grupos de oxigênio aumentam a solubilidade deste material em água, bem como, a funcionalização com outras substâncias químicas e ainda, permite interações como a de ligação de hidrogênio com polímeros e materiais biológicos. A natureza exata dos grupos funcionais em GO depende fortemente nas condições de reação, como tempo de preparação e temperatura, bem como no procedimento de processamento. Tipicamente, o GO consiste em cerca de 45% em massa de carbono. Embora vários modelos de estrutura foram propostos, o GO é um material polidisperso, cuja estrutura exata é muito difícil para definir com precisão. Além disso, os defeitos no âmbito do esqueleto de carbono podem se formar facilmente após superoxidação e são difíceis de caracterizar com precisão, porém podem alterar as propriedades eletrônicas e químicas do material. A presença de locais oxigenados no GO fornece sua polaridade, podendo ser facilmente dispersas em solventes com maior estabilidade, proporciona estrutura em camadas e afinidade com vários precursores orgânicos-inorgânicos (Eigler, 2014). O GO tem chamado muita atenção de cientistas devido às suas propriedades e aplicações. Assim como o grafeno, o GO também possui uma grande área superficial, excelente condutividade e forte resistência/estabilidade mecânica conduzindo à uma infinidade de aplicações como

fabricação de supercapacitores, células de combustível, sensores eletroquímicos e processos de tratamento ambiental. (Chua, 2015; Phuc, 2023)

As combinações de materiais apresentam mais vantagens do que monomateriais, pois possuem uma área eletroativa mais ampla. Por exemplo, materiais de metais nobres (ouro, prata, platina e níquel) foram combinados com materiais de carbono (nanotubos de carbono, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido) para produzir melhor desempenho catalítico (Karin, 2024). Recentemente, sensores eletroquímicos baseados em GO foram desenvolvidos para a determinação de diferentes analitos, incluindo compostos orgânicos, inorgânicos e moléculas biológicas. A detecção da exposição humana a hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) é um problema a ser abordado. O 1-hidroxipireno (1-OHP) foi detectado por um sensor eletroquímico composto por filmes de nanofitas de óxido de grafeno (GON)/octa(3-aminopropil)octasilae quioxano octacloridrato (OA-POSS) (GON/OA-POSS). O silsesquioxano torna as camadas de GON estruturadas para melhorar o contato entre GON e 1-OHP e, portanto, pré-concentrar (adsorver) o analito. Após a adsorção, o sinal de resposta e a estabilidade foram significativamente aprimorados. A voltametria de pulso diferencial foi utilizada para a determinação direta de 1-OHP e a curva de calibração do sensor eletroquímico apresentou um intervalo entre 0,1 a 12,55 μM ($R = 0,995$) com um limite de detecção de 0,04 μM . Os resultados mostraram que o eletrodo modificado com estruturas de GON/OA-POSS estabeleceu um novo modo de analisar de forma simples e sensível o 1-OHP (Shen, 2012). Em outro trabalho, nanopartículas de prata (AgNPs) com morfologia homogênea cresceram na interface entre GO na presença de silsesquioxano oligomérico poliédrico hidrofóbico (POSS), por meio da redução química de solução de nitrato de prata (AgNO_3). Esse novo método para a síntese baseado na regulação da interface hidrofóbica conduziu à AgNPs com morfologia homogênea e tamanhos entre 10 a 20 nm. O compósito AgNPs-POSS/rGO foi utilizado para fabricar o sensor eletroquímico para detecção de nitrobenzeno, p-nitroanilina e ácido p-nitrobenzóico. O sensor apresentou boa capacidade para catalisar compostos nitroaromáticos com amplas faixas lineares de 0,5 a 155 ppm, 0,1 a 77 ppm e 0,05 a 330 ppm, e baixos limites de detecção de 0,1, 0,05 e 0,02 ppm, respectivamente. O novo método forneceu uma nova plataforma para a síntese de nanomateriais (BAI, 2015). O óxido de grafeno (GO) obtido pelo método de esfoliação eletroquímica foi utilizado para preparar um compósito com o polímero inorgânico cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy^+ . Este compósito, $\text{SiPy}^+(\text{GO})$, foi aplicado como polieletrólito para formar filmes de LbL com tetrasulfoftalcianina de níquel (NiTsPc4^-). A partir dos gráficos de absorbância em função do número de bicamadas observou

que a quantidade de NiTsPc^{4-} depositada no substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) é maior nos filmes de $\text{SiPy}^+(\text{GO})$ do que em filmes de SiPy^+ , por causa da interação $\pi-\pi$ efetiva entre as moléculas de grafeno e ftalocianina. Estudos voltamétricos cíclicos mostraram que a presença de nanopartículas de GO aumentou consideravelmente a condutividade elétrica e a rugosidade em comparação ao filme sem GO ($\text{SiPy}^+/\text{NiTsPc}^{4-}$), favorecendo a aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A diminuição da resistividade elétrica do filme permitiu uma maior deposição de material na superfície do substrato, possibilitando o aumento da sensibilidade do eletrodo para sensores e biossensores (Estevam, 2015). O sensor construído com GCE/f-MWCNT- $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ foi usado para determinar ácido fólico ou vitamina B9. A síntese seguiu um compósito fMWCNT- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ disperso em um material híbrido iônico de silsesquioxano ($\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) e usado para modificar um GCE. O eletrodo GCE/f-MWCNT- $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ apresentou desempenho superior na detecção do ácido fólico quando comparada ao GCE puro e ao GCE/f-MWCNT- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. O emprego do GCE/f-MWCNT- $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ permitiu uma ampla faixa de detecção linear de 0,5 a 26 μM e um baixo limite de detecção de 0,095 μM , fornecendo uma abordagem analítica fácil e eficaz para a determinação de ácido fólico em produtos de farinha de trigo e amostras de suplementos alimentares (Winiarski, 2020).

Além da alta aplicabilidade, o processo de produção de GO é fácil de implementar e de baixo custo, facilitando a produção deste material em escala industrial para atender às demandas de pesquisa e aplicação. O óxido de grafeno é sintetizado principalmente por processos químicos, em que, o processo adesão dos grupos funcionais de oxigênio faz aumentar o espaçamento entre camadas de carbono, diminuindo a força de Van der Waals, e com isso, facilitando a processo de esfoliação. (Phuc, 2023). Diferentes métodos foram relatados para produzir grafenos, como deposição de vapor de carbono (CVD), esfoliação mecânica de grafite, métodos epitaxiais, esfoliação eletroquímica e moagem de bolas (Bychko, 2022; Phuc, 2023).

Por ser um material que apresenta baixo custo, excelente biocompatibilidade, possibilitando a detecção de uma grande variedade de analitos, elevada área superficial e ótima estabilidade e condutividade elétrica, o grafeno é um material que vem sendo amplamente descrito na literatura no desenvolvimento de sensores e biossensores com excelente sensibilidade e seletividade.

1.5.3 Analito Nitrito

Os íons nitrito (NO_2^-) ocorrem naturalmente e fazem parte do ciclo do nitrogênio nos ecossistemas. A presença de excesso íon NO_2^- no ambiente pode causar toxicidade aos animais e prejudicar a saúde humana. (Noor, 2016). Na indústria, o nitrito é amplamente utilizado como conservante de alimentos (conservante agente contra microrganismos intoxicantes alimentares de *Clostridium botulinum* em produtos cárneos, tais como, bacon, salame, salsicha e presunto), inibidor de corrosão em água industrial, síntese de corantes, fertilizantes, aromatizantes antimicrobianos e corantes (aditivo aprovado para produtos cárneos). Especificamente, possui propriedades significativas, como a capacidade de conter o crescimento do ranço durante o armazenamento, evitar mudança de sabor da carne após o aquecimento e capacidade de retardar peroxidação lipídica. (Kumar, 2017; Noor, 2016)

Devido aos resíduos industriais e o uso como fertilizante, o íon NO_2^- tornou-se um poluente inorgânico onipresente apresentado nos alimentos, solo, meio ambiente sistemas fisiológicos e na água potável. A principal preocupação decorrente da presença de nitritos nos alimentos e na água potável são os efeitos tóxicos e a formação de N-nitroso (NOCs), como a nitrosamina, com efeitos teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos. Uma alta ingestão de nitrito representa risco para a saúde humana através dos possíveis efeitos alergênicos, efeitos vasodilatadores, produção de metamioglobina, aborto espontâneo, defeitos congênitos no sistema nervoso central e a produção de nitrosaminas carcinogênicas (Abasse, 2022; Biasi, 2010; Titov, 2005). No corpo humano, quanto maior concentração de íons nitrito presentes no sangue humano (alta concentração na água potável/ou nos alimentos ingeridos), maior a chance desses interagirem com a amina para formar nitrosaminas, que causam carcinomas gastrointestinais e hipertensão. Além disso, quando o NO_2^- está presente em alta concentração no sangue, pode reagir com o ferro (II) da hemoglobina, formando metemoglobina que não possui capacidade de ligação ao oxigênio; esta condição médica é chamada de metemoglobinemia ou “síndrome do bebê azul”. Portanto, muitos países e organizações impuseram restrições estritas à dosagem de uso de nitrito. No Brasil, a ANVISA determina 0,015g/100 g como máximo permitido de nitrito como corantes e conservantes em alimentos curados, pois níveis acima do permitido pode causar sérios riscos à saúde, como diminuição da pressão arterial, aumento da frequência cardíaca, redução capacidade do sangue de transportar

oxigênio para os tecidos, dores de cabeça, cólicas abdominais, vômitos e até morte devido ao alta toxicidade do nitrito. (Kumar, 2017; Jasmam, 2017; Adarsh, 2013; Silva, 2014; Li, 2019)

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou o nitrito como provável carcinógeno humano quando ingerido sob condições que resultam em nitrosação endógena. A nitrosação endógena ocorre quando nitrito ingerido através da dieta ou água potável reagem com aminas ou amidas dietéticas para formar compostos N-nitroso (NOC). Os NOCs causam câncer em vários tecidos em animais. Carnes vermelhas processadas contêm nitrito adicionado e também contêm altos níveis de ferro heme, o que aumenta a formação de NOC no trato gastrointestinal. Água potável pode ser uma fonte significativa em áreas agrícolas devido ao alto potencial de contaminação, devido a aplicações próximas de fertilizantes e esterco de criação de animais.

Pelas razões acima mencionadas, é muito importante detectar íons nitrito no solo, na água/líquidos e nos alimentos. Até o momento vários métodos analíticos foram desenvolvidos para a detecção de íons nitrito, incluindo cromatografia, espectrofotometria, quimioluminescência, eletroforese capilar, espectroscopia de Raman e de Fluorescência. Essas técnicas são bem comprovadas e amplamente aceitas, mas geralmente envolvem procedimentos complexos e demorados que exigem pessoal técnico e equipamentos caros. Comparados com outras técnicas, os métodos eletroquímicos tem vantagens consideráveis, como um método rápido e análise altamente seletiva, simples, barata, sensível, confiável e em tempo real para a detecção de íons nitrito. Os métodos eletroquímicos podem realizar a oxidação eletrocatalítica direta do nitrito na superfície do eletrodo. Portanto, é necessário desenvolver um sensor confiável e sensível para detectar o NO_2^- em alimentos, águas residuais, amostras ambientais e a qualidade da fonte de água potável (Kumar, 2017; Adarsh, 2013; Liu, 2013; Jasmam, 2017, Li, 2019).

Dentre muito sensores desenvolvidos para a determinação nitrito (NO_2^-), estão os desenvolvidos por Menezes e colaboradores, que aplicaram dois silsesquioxanos carregados solúveis em água contendo o cloreto de propilpiridínio e cloreto de 3-*n*-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano como agente estabilizador de AuNPs. Os materiais Au-Py/AlSi e Au-Db/AlSi foram utilizados para preparar CPEs para a eletrooxidação de nitrito (NO_2^-), e mostraram alta sensibilidade. Segundo os autores, os sistemas nanopartículas/silsesquioxano que apresenta grupos aromáticos (Au-Py/AlSi) aumentou ainda mais a condutividade e área de

superfície eletroativa do eletrodo devido os elétrons π aromáticos presentes no silsesquioxano. Os LDs foram $1,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ Au-Py/AlSi e $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Au-Db/AlSi. (Menezes, 2012)

Nanopartículas de ouro (AuNPs)/nanocompósitos de grafeno foram utilizados na modificação de GCE e detecção de nitrito em solução. Caracterizações morfológicas mostraram que as AuNPs estavam bem dispersas na superfície das nanofolhas de grafeno com tamanhos de partícula em torno de 12 nm, e os resultados confirmaram a combinação de grafeno e AuNPs (AuNPs/grafeno/GCE) exibiram excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de nitrito. As investigações eletroquímicas indicaram que o eletrodo de AuNPs / nanocompósitos de grafeno apresentou maior atividade catalítica comparado aos AuNPs/GCE e o GCE original para a oxidação do nitrito e resultados satisfatórios em amostras reais de salsicha. O filme apresentou alta estabilidade, boa repetibilidade e capacidade anti-interferência durante os experimentos amperométricos. A alta recuperação mostrou que este método simples e confiável provavelmente poderia ser aplicado na área de análise e teste em amostras reais (Zhang, 2015).

Um novo sensor eletroquímico de nitrito controlado por interface hidrofóbica, baseado em nanocompósito poliédrico oligomérico de silsesquioxano/óxido de grafeno reduzido (POSS/rGO) foi preparado pelo método de síntese hidrotérmica de etapa única. Os resultados experimentais mostraram que sob controle da força hidrofóbica, o pico de corrente é deslocado para um potencial mais baixo (0,72 V) e, a possível razão, está na presença de POSS. A área superficial foi aumentada e mais sítios ativos foram fornecidos para adsorção de NO_2^- . Além disso, a interface hidrofóbica formada entre a superfície do eletrodo modificado e a solução diminuem a concentração local de NO_2^- facilitando a oxidação. Além disso, o sensor baseado em POSS/rGO, também tem ampla faixa linear (0,5 μM a 120 mM), baixo limite de detecção (0,08 μM) e boa seletividade (Bai, 2016).

Um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de Ag/Cu e nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi fabricado usando o método de eletrodeposição para detectar nitrito em solução. O sensor Ag/Cu/MWNTs/GCE desenvolvido exibiu notável atividade eletrocatalítica, boa estabilidade, alta sensibilidade, baixo limite de detecção ($2 \times 10^{-7} \text{mol L}^{-1}$) e ampla faixa de detecção, bem como desempenho satisfatório na detecção de nitrito em água de lago, água potável e água do mar. Os resultados deste estudo indicaram que o sensor se apresentou como um método simples e eficiente, e, portanto, com grande potencial para aplicações na análise de amostras reais na detecção de nitrito (Zhang, 2018).

Em outro trabalho, foi construído um sensor do tipo *Nanoraspberry* de cobre imobilizado no óxido de grafeno reduzido (NRCu-rGO) para determinação simultânea de

isômeros de benzenodióis (hidroquinona/HQ, catecol/CC, resorcinol/RS) e nitrito como poluentes da água. O modo de preparo foi simples, barato e o eletrodo modificado proposto apresentou-se muito estável. Os resultados mostraram uma faixa de concentração linear adequada, baixo limite de detecção (49 nM/HQ, 52 nM /CC, 60 nM/ RS e 100 nM/ NO_2^-) e alta seletividade. O NRCu/rGO/GCE não só incrementou as atividades eletrocatalíticas para a oxidação de HQ, CC, RS e NO_2^- , mas também separou os picos de oxidação os quais estavam sobrepostos, em quatro picos bem definidos. Finalmente, o eletrodo modificado proposto (NRCu/rGO/GCE) foi utilizado com sucesso para determinação simultânea a determinação de HQ, CC, RS e NO_2^- em amostras reais como método proposto e comparado com o método padrão (HPLC). (Sabbaghi, 2019)

O estudo de eletrodeposição potencioestática de AuNPs em eletrodo de carbono vítreo (GCE) a partir de solução ácida contendo cloreto de ouro (III) tri-hidratado foi realizada por Hou e colaboradores, onde observaram a contribuição do efeito dos parâmetros de deposição (tempo e potencial de deposição) na atividade eletrocatalítica de AuNPs. Verificou-se que o eletrodo AuNPs/GCE apresentou excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação eletroquímica de nitrito, ou seja, esse eletrodo apresentou uma corrente de pico muito maior que o do eletrodo GCE sem modificação (Hou, 2021).

Diante do exposto até o momento, fica clara a importância dos estudos relacionados com a síntese de SSQs organofuncionalizados para aplicação em purificação de água e detecção de analitos poluentes da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos do tipo silsesquioxano, o cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) (Si2am2py), cloreto de 3-n-propil(4-vinilpiridina) (Si4vinylpy⁺Cl⁻) e o cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina)(Si4merpy⁺Cl⁻), pelo processo sol-gel, para aplicação em adsorção de íons metálicos e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com AuNPs.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar novos silsesquioxanos organofuncionalizados, Si2am2py, Si4vinylpy⁺Cl⁻ e Si4merpy⁺Cl⁻; via método sol-gel.
- Sintetizar via método sol-gel o Si2am2py por duas rotas sintéticas diferentes, a fim de comparar os produtos resultantes das sínteses e melhorar a organofuncionalização;
- Caracterizar esses compostos por diferentes técnicas, tais como, Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ²⁹Si (RMN), Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG);
- Aplicar o Si2am2py* como adsorvente de íons metálicos Cu(II) e Cr (III);
- Aplicar o Si2am2py** como estabilizador de nanopartículas metálicas e agregar o óxido de grafeno para desenvolvimento de sensores eletroquímicos;
- Caracterizar as AuNPSi2am2py e AuNP2am2py-GO por diferentes técnicas, tais como, Espectroscopia de absorção na região do UV-vis, Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG);

- Avaliar as respostas eletroquímicas dos sensores desenvolvido, ECV-OX/AuNP2am2py e ECV-OX/AuNP2am2py-GO, pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, onda quadrada e impedância;
- Aplicar o ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO para detecção de nitrito em diferentes fontes de água.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento desse trabalho estão listados na Tabela

1. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Reagente e Solventes	Fórmula molecular	Procedência	Pureza
2-aminopirimidina	C ₄ H ₅ N ₃	Sigma-Aldrich	97%
3-cloropropiltrimetóxisilano	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Sigma-Aldrich	97%
4-mecaptopiridina	C ₅ H ₅ NS	Sigma-Aldrich	95%
4-vinilpiridina	C ₇ H ₇ N	Sigma-Aldrich	95%
Ácido clorídrico	HCl	Moderna	37%
Ácido fluorídrico	HF	Fmaia	50%
Ácido nítrico	HNO ₃	Dinâmica	65%
Ácido tetracloroáurico(III)	HAuCl ₄	Sigma-Aldrich	> 99,9
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	98,0%
Cloreto de cobre II	CuCl ₂ .2H ₂ O	Dinâmica	99%
Cloreto de cromo III	CrCl ₂ .6H ₂ O	Dinâmica	99%
Cloreto de potássio	KCl	Synth	P.A.
Cloreto de sódio	NaCl	Dinâmica	P.A.
Etanol	C ₂ H ₆ O	Sigma-Aldrich	≥99,5%
Ferricianeto de potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Synth	P.A.
Ferrocianeto de potássio	K ₄ [Fe(CN) ₆]. 3H ₂ O	Synth	P.A.
Fosfato de sódio dibásico	Na ₂ HPO ₄	Synth	P.A.
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	Synth	P.A.
Nitrato de prata	AgNO ₃	Perquim	99,8%
Nitrito de sódio	Na NO ₂	Dinamica	P.A.
Tetraetilortosilicato	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Sigma-Aldrich	98%
Tolueno	C ₇ H ₈	Sigma-Aldrich	99,8%

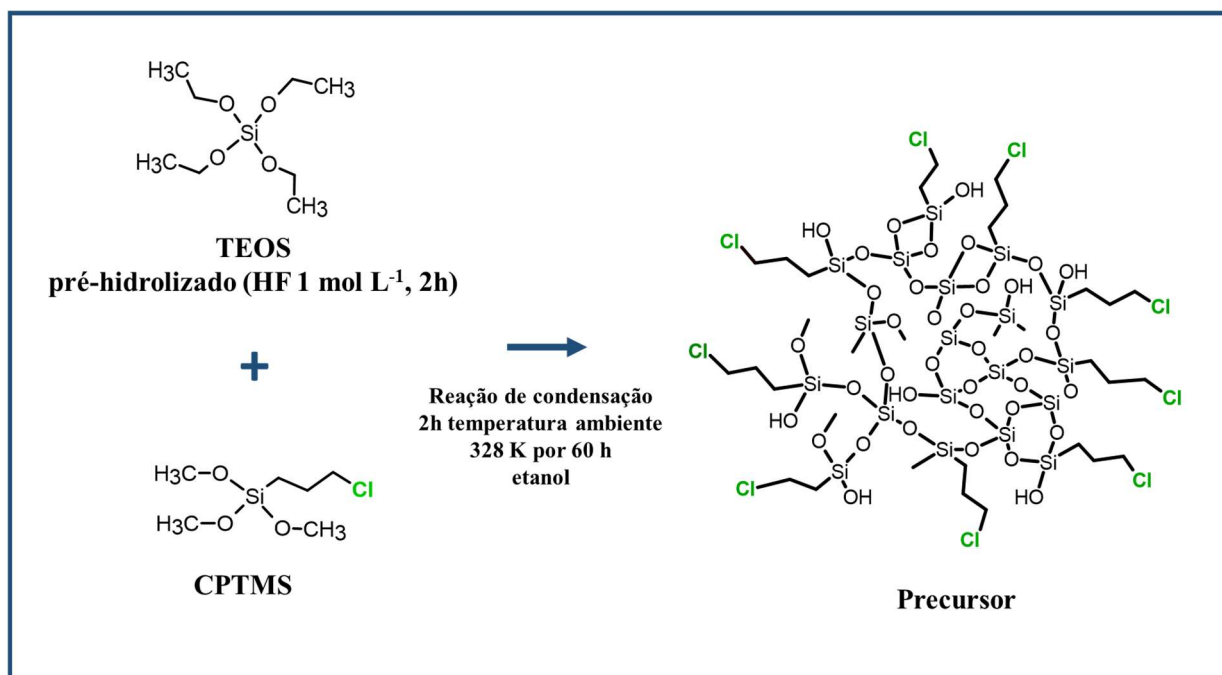
Fonte: a autora.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do precursor TEOS/CPTMS pelo processo sol-gel

Primeiramente, em um balão de fundo redondo foi realizada a pré-hidrólise TEOS (80 mL) com HF 1 mol L⁻¹ (30 mL), em etanol (150 mL). A mistura foi agitada, com o auxílio de um agitador mecânico, por duas horas e meia à temperatura ambiente. Então, adicionou-se CPTMS (131 mL) a mistura, deixando reagir por mais 2 horas à temperatura ambiente. Após esse tempo, aumentou-se a temperatura para 328 K por 60 horas (ou até a evaporação de todo o solvente). O sólido precursor TEOS/CPTMS (xerogel) obtido foi triturado, passado em peneira de 60-200 mesh e seco em estufa 383 K por 52 horas (Figura 9).

Figura 9: Rota de síntese do precursor TEOS/CPTMS.



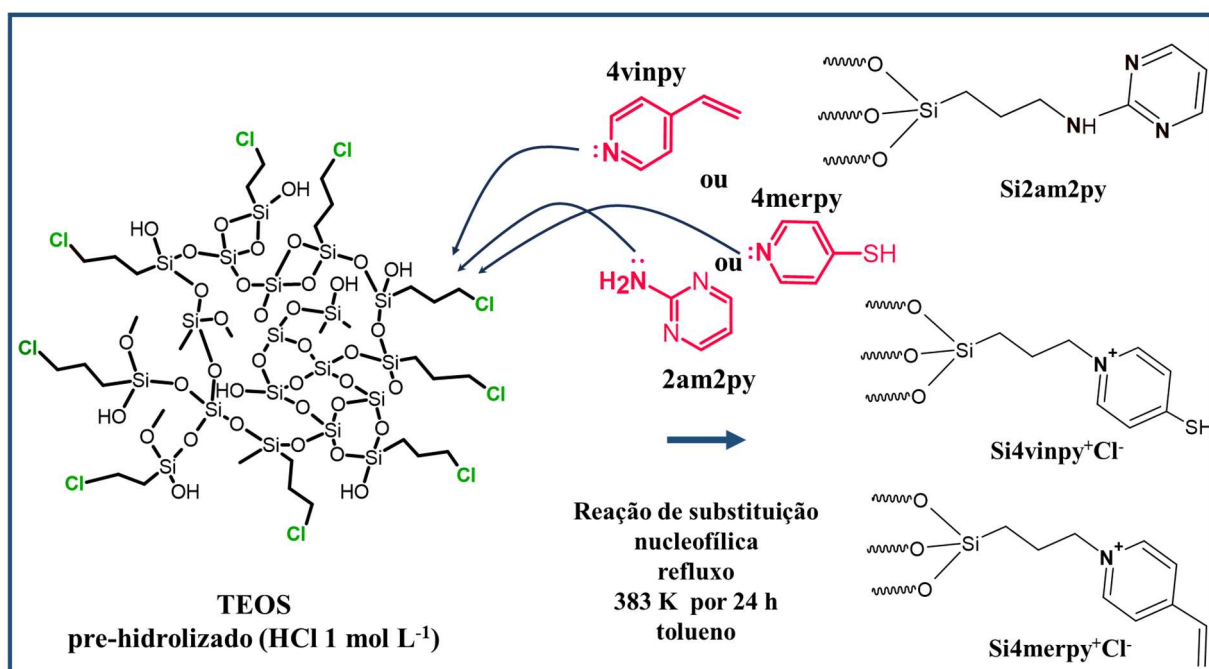
Fonte: a autora.

3.2.2 Organofuncionalização do precursor

Após a formação do material precursor designado como TEOS/CPTMS, este foi organofuncionalizado com os reagentes orgânicos 2-aminopirimidina (2am2py) (Figura 10), 4-vinilpiridina (4vinylpy) e 4-mercaptopiridina (4merpy), separadamente. Formando cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano (Si2am2py), cloreto de 3-n-propil(4-vinilpiridina) silsesquioxano (Si4vinylpy⁺Cl⁻) e cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina) silsesquioxano (Si4merpy⁺Cl⁻), respectivamente.

Em balão de três bocas, adicionou-se o reagente orgânico, 7,750 g do material previamente sintetizado TEOS/CPTMS e 80,00 mL de tolueno. Deixou-se em refluxo durante 24h, em temperatura de 383 K. Lavou-se o sólido com etanol para a retirada do excesso de reagente orgânico e do tolueno, rotaevaporou-se o solvente e secou-o em estufa a 383 K (Alfaya, 1998). Após a secagem, o pó foi novamente lavado em extrator de soxhlet com etanol e ácido nítrico, e seco novamente em estufa a 383 K.

Figura 10: Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados com 2am2py, 4merpy e 4vinylpy via precursor.



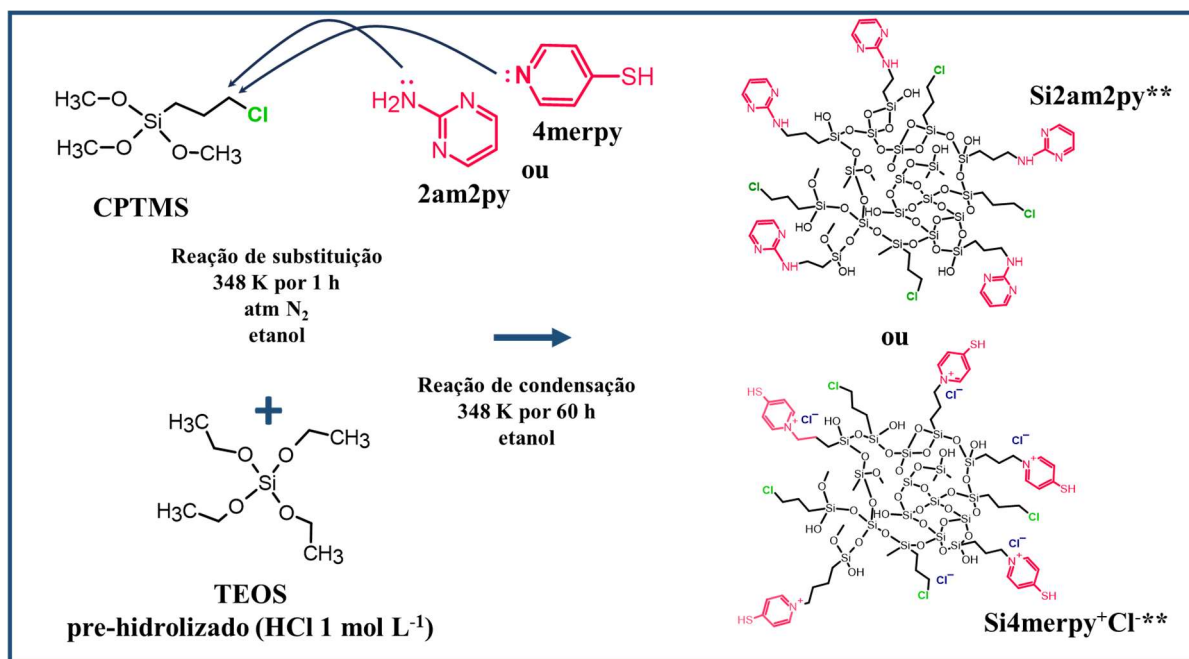
Fonte: a autora.

3.2.3 Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados

Realizou-se as sínteses (Figura 11) com os reagentes orgânicos de maior interesse 2-aminopirimidina(2am2py) e 4-mercaptopiridina (4merpy), separadamente, de modo a formar cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano (Si2am2py* 1:1 e Si2am2py** 2:1) e cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina) silsesquioxano (Si4merpy⁺Cl⁻*), respectivamente.

Conforme esquema ilustrado na Figura 11, em um balão de três bocas, adicionou-se 40 mmol do reagente orgânico, 40 mmol de CPTMS e 20 mL de etanol (1:1 de ligante/CPTMS). A mistura foi agitada em atmosfera de nitrogênio durante 1h a 348 K. A essa mistura foi adicionado 5,95 mL TEOS pré-hidrolisado com 3 mL HCl 1 mol L⁻¹ e 10 mL de etanol. Ao sólido formado, adicionou-se mais etanol e manteve a reação por agitação durante 60 horas até a secagem e formação do xerogel. O sólido foi lavado com etanol, triturado, passado em peneira de 60-200 mesh e seco em estufa a 383 K.

Figura 11: Síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados com 2am2py e 4merpy.



Fonte: a autora.

Para o material Si2am2py** foi realizada a síntese 2:1 de ligante/CPTMS, onde adicionou-se 80 mmol do reagente 2am2py e 40 mmol de CPTMS. As demais etapas foram as mesmas descritas acima para a síntese do 1:1 de ligante/CPTMS.

3.2.4 Caracterização dos silsesquioxanos

Os espectros de infravermelho (FTIR) do precursor e do material organofuncionalizados foram coletados em um espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu IR Prestige 21®, na região de 4000 a 450 cm^{-1} no modo transmitância, a partir de pastilha com 1% em massa do material e 0,1g de KBr (CLABMU-UEPG).

Para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, foi utilizada uma sonda de 4mm com amostra sólida em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da marca Bruker, modelo Ascend 400 MHz a partir da técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP/MAS (do inglês, *Cross Polarization Magic Angle Spinning*) acoplada. A frequência de rotação para a atribuição das *sidebands* foi de 12 kHz para o carbono e 8 kHz para o silício. O tempo de contato, o intervalo de pulso aplicados e o tempo de reciclagem foi de 1 ms, 16,32 ms e 0,5 s para carbono (Glicina) e 9,5 ms e 17,9 ms e 5,0 s para obtenção dos espectros de silício (Caolinita) (CLABMU-UEPG/ UFRGS). A aquisição dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C no estado líquido foi feita no mesmo espectrômetro, com o material solubilizado em NaOD/H₂O (cerca de 4%), com a sonda em condições típicas de temperatura de operação.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Ultima IV®, com radiação emitida pelo Cu K α 0,15418 nm e intervalo angular 2 θ entre 3° e 80° (CLABMU-UEPG).

Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura com efeito de campo (MEV/FEG) da TESCAN®, modelo Vega 3 para obtenção das imagens dos materiais (CLABMU-UEPG). A amostra foi previamente metalizada com ouro em sputter Quorum®, modelo SC7620, a fim de se tornar condutora. Sua superfície foi registrada com tensão de 15 kV e distância de trabalho com aproximadamente 104 mm.

3.2.5 Estudo de adsorção dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+}

Os estudos de adsorção foram iniciados com a determinação da capacidade de troca (CT) de íons cloreto do material adsorvente, para a definição da faixa de concentração de metais utilizada nas isothermas de adsorção.

A determinação da capacidade de troca dos polímeros Si2am2py, Si2am2py* e Si2am2py** foi avaliada via titulação potenciométrica de íons cloreto presentes nos materiais. Para isso, foi pesado 0,1 g de cada material, colocado em um bécker com 25 mL de água destilada, 3 mL de HNO_3 20%, e deixado em agitação na mesa agitadora orbital por 12h. Os íons cloreto foram titulados com AgNO_3 0,01 mol L^{-1} previamente padronizado.

Em seguida, para a obtenção das isothermas de adsorção, foram colocados 50 mL de soluções dos metais (1,8; 1,5; 1,2; 0,9; 0,6; 0,45; 0,30; 0,15 mmol L^{-1}) em contato com 0,01 g do polímero inorgânico em um tubo de centrifugação. Esses tubos foram agitados na mesa agitadora orbital a 298 K. Após o tempo estabelecido (30, 60, 120 e 180 min), foram retiradas alíquotas de 5 mL do sobrenadante. Essas alíquotas foram filtradas em filtro de seringa R45-celulose e diluídas para a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica de chama, Varian, modelo AA20FS (CLABMU-UEPG).

A capacidade de adsorção foi calculada pela equação 4:

$$N_f = \frac{(N_i - N_s) \cdot V}{m} \quad (4)$$

onde N_f (mmol. g^{-1}) é a capacidade de adsorção, N_i (mmol L^{-1}) e N_s (mmol L^{-1}) são as concentrações inicial e de equilíbrio das soluções dos metais, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios foram considerados, sendo o erro das medidas calculado a partir do desvio padrão (equação 5).

$$Dp = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n}} \quad (5)$$

onde x_1 é o valor individual, $\bar{x}$ é a média dos valores e n é o número de valores.

O ajuste das isotermas para obtenção dos parâmetros foi baseado nos modelos de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1906) e SIPS (Sips, 1948) na sua forma linearizada.

3.3.6 Metodologia teórica

Um modelo Si2am2py foi desenvolvido a partir da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) no nível quântico aplicando os três funcionais de Becke parametrizados por Lee-Yang-Parr, B3LYP (Becke, 1988 e 1993; Lee, 1988). Os conjuntos de bases gaussianas de Pople no formato 6-31g com polarização de orbitais de funções difusas (Hariharan, 1973) descreveram a configuração eletrônica dos átomos de Cl, Si, C, N, O e H. As aproximações termoquímicas foram zero Kelvin, vácuo e fase gasosa. O procedimento de otimização da energia total foi totalmente relaxado em relação às posições atômicas em um nível de precisão de 10^{-6} u.a. e 10^{-8} u.a. para o campo autoconsistente (SCF).

3.3.7 Síntese das nanopartículas de ouro: AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO

A síntese das AuNPSi2am2py foi baseada no procedimento reportado por Calaça e colaboradores (2017), onde foram misturados em volumes iguais em um balão de fundo redondo imerso em banho de gelo, o precursor metálico HAuCl_4 ($9,0 \text{ mmol L}^{-1}$), o Si2am2py** ($0,09 \text{ g L}^{-1}$) como agente estabilizante das nanopartículas e gota a gota o agente redutor NaBH_4 ($18,0 \text{ mmol L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação por 3 horas e monitorou-se o final da síntese por espectroscopia de UV-vis. Em seguida, a suspensão de nanopartículas obtida (AuNPSi2am2py) foi acondicionada em frasco âmbar e mantida sob refrigeração (Calaça, 2017).

Para a obtenção do AuNPSi2am2py-GO, foram pesados 0,5 mg de óxido de grafeno e adicionados 1 mL de AuNPSi2am2py, a mistura foi mantida em ultrassom por 30 minutos para interação entre os materiais e dispersão do óxido de grafeno. O material obtido foi acondicionado em recipiente opaco e mantido sob refrigeração. A proporção entre GO e AuNPSi2am2py foi definida visando a modificação de eletrodos de carbono vítreo com base nas respostas de resistência de transferência de carga (R_{ct}).

3.2.8 Caracterização das nanopartículas de ouro: AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO

Para a caracterizações das nanopartículas de ouro foram realizadas diferentes técnicas espectroscópicas e microscópicas. Os espectros de infravermelho (FTIR) por transmitância do precursor e do material foram coletados em um espectrofotômetro FTIR da marca Shimadzu IR Prestige 21®, na região de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 *scans*, a partir de pastilha com 1% em massa do material e 0,1g de KBr (CLABMU-UEPG).

A Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis das amostras Si2am2py**, GO, AuNPSi2am2py**, AuNPSi2am2py**-GO, NaBH₄ e HAuCl₄ foram obtidos no equipamento Varian (GDEM/UEPG), modelo Cary 50, de feixe simples, operando no modo de absorbância. As amostras de foram diluídas em meio aquoso na proporção de 100 μL de amostra para 3mL de água milliQ. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo, numa faixa de 200 a 700 nm.

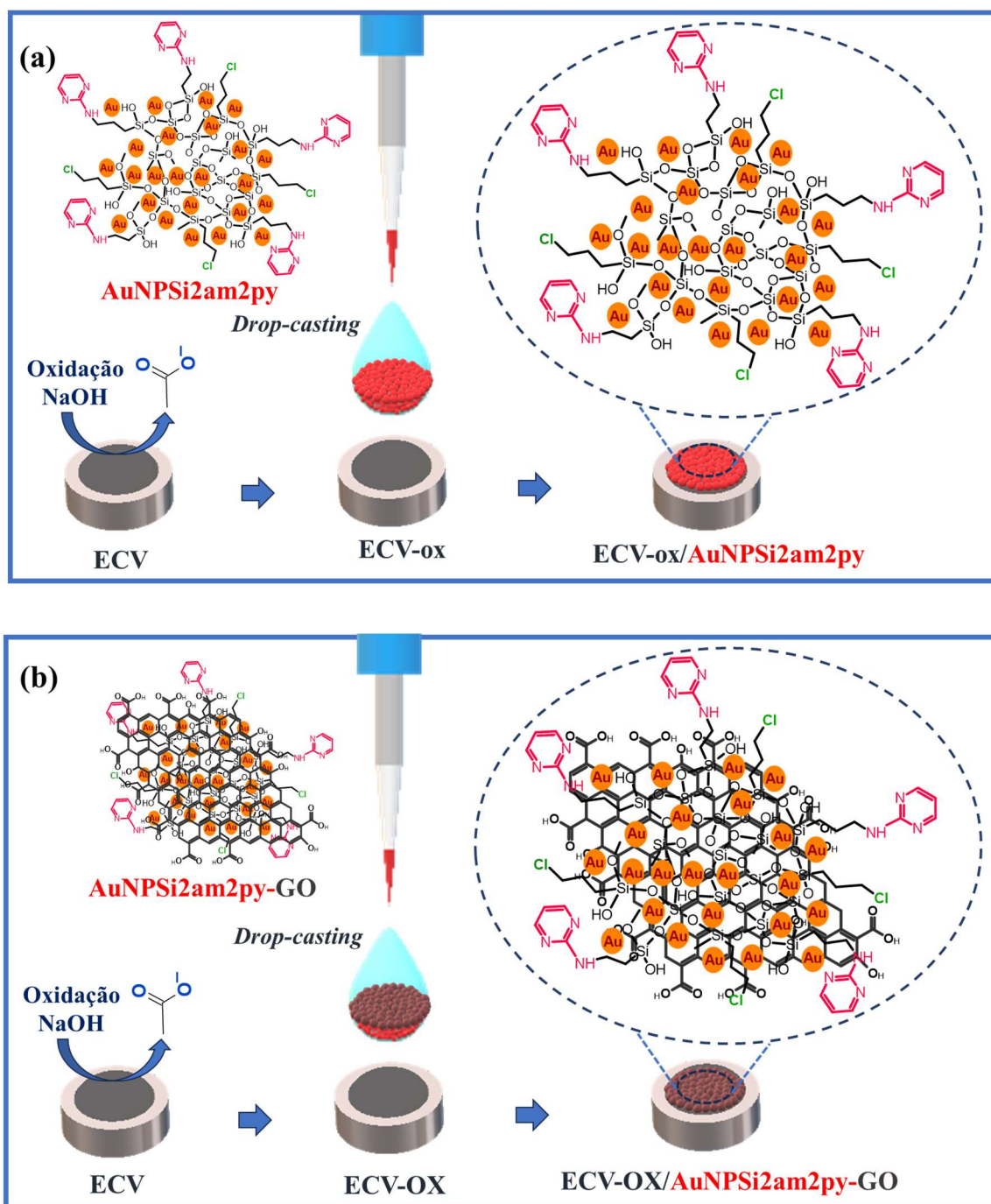
Para determinar o tamanho e morfologia dos materiais foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET ou TEM – do inglês *Transmission Electron Microscopy*) no equipamento JEOL, modelo JEM 1200EX-II operado a 120 kV, com as amostras de AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO em suspensão, gotejados em porta amostra com grade metálica. O tamanho médio das nanopartículas de ouro foi obtido pela análise da imagem no *software* Image-J. Foi utilizado também a Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (MEV-FEG ou SEM-FEG – do inglês *Scanning Electron Microscopy – Field Emission Gun*) da TESCAN®, modelo Vega 3 para obtenção das imagens dos materiais com aproximação de 500 nm, 200nm, 200 μm , 5 μm e 1 μm (CLABMU-UEPG). As amostras foram depositadas sob placa de carbono vítreo sem metalização das amostras. Sua superfície foi registrada com tensão de 15 kV e distância de trabalho com aproximadamente 104 mm.

As medidas de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS – do inglês *Dynamic Light Scattering*) e Potencial Zeta (PZ) das amostras de Si2am2py, AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento Malvern, modelo Nano ZS90, com as amostras dispersas em meio aquoso, com concentrações e pH igual ao qual a amostra se encontrava quando utilizada nas sínteses e modificações de eletrodo.

3.2.9 Preparação e caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

Os eletrodos de carbono vítreo (ECV) utilizados para modificação, de área de 3,14 mm², foram previamente imersos em solução de H₂SO₄ (1 molL⁻¹) por 2 minutos e posteriormente

Figura 12: Representação da construção ECV modificado por drop-casting com: (a) AuNPSi2am2py; (b) AuNPSi2am2py-GO.



Fonte: a autora.

lavado com água destilada. Realizou-se o polimento do ECV utilizando suspensões de alumina com granulometria de 1,0 μm , 0,5 μm e 0,3 μm para polimento metalográfico. O polimento aconteceu da maior granulometria para a menor e o eletrodo polido até adquirir aparência espelhada. Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água destilada, imerso em álcool isopropílico e mantido em ultrassom por 1 minuto, e lavado novamente com água destilada.

Após a limpeza do ECV, este foi oxidado pela técnica de cronoamperometria, onde o eletrodo foi imerso em uma solução de hidróxido de sódio-NaOH 1,0 mol L⁻¹ e aplicou-se 0,5 V por 310 segundos (CANALES et al, 2014; ZHANG et al, 2014; ATOGUCHI et al, 1991) e seco sob N₂ gasoso, o qual foi nomeado como ECV-OX. A modificação da superfície do ECV-OX com Si2am2py, AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO, foi realizada pela técnica de *drop-casting*, onde foi gotejado 5 μL dos modificadores na superfície do eletrodo e mantido para secagem primeiramente em temperatura ambiente e depois em estufa à 70 °C por 30 minutos (Figura 12).

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados com Si2am2py (ECV/Si2am2py), AuNPSi2am2py (ECV-OX/AuNPSi2am2py) e AuNPSi2am2py-GO (ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO) foram realizadas por medidas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em um Multipotenciostat Autolab MAC90149 conectado a um computador com *software* Nova 2.1.4 (GDEM/UEPG). Para as análises, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de Ag/AgCl(KCl salt) foi usado como eletrodo de referência e um eletrodo espiral de platina de elevada área superficial como contra eletrodo e ECV modificado como eletrodo de trabalho. Na célula eletroquímica foi colocada uma solução 5,0 mmol L⁻¹ da sonda eletroquímica K₄Fe(CN)₆/K₃Fe(CN)₆, preparada em solução 0,50 mol L⁻¹ de tampão PBS como eletrólito suporte. Antes de todas as medições, purgou-se N₂ no eletrólito por 10 min para remover o O₂ dissolvido em solução.

3.2.10 Desempenho eletrocatalítico do ECV modificados na oxidação do nitrito

O desempenho eletrocatalítico dos eletrodos modificados ECV, ECV-OX, ECV-OX/AuNPSi2am2py e ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO na detecção de íons nitrito foram feitas por VC com velocidade de varredura de 50 mV/s em um Multipotenciostat Autolab® MAC90149 conectado a um computador com *software* Nova 2.1.4 (GDEM). Para as análises foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, onde o eletrodo de

Ag/AgCl_(KCl salt) foi usado como eletrodo de referência e um eletrodo espiral de platina como contra eletrodo e ECV modificado como eletrodo de trabalho. Na célula eletroquímica, foi adicionada uma solução 5,0 mmol L⁻¹ de NaNO₂ preparada em solução 0,50 mol L⁻¹ de tampão PBS como eletrólito suporte.

Para o eletrodo ECV-OX-AuNPSi2am2py-GO, foi realizado estudo por VC variando-se a velocidade de varredura de 10 até 100 mV/s em um Multipotenciostat Autolab® MAC90149 conectado a um computador com *software* Nova 2.1.4 (GDEM/UEPG).

3.2.11 Avaliação da sensibilidade na detecção de íons nitrito em solução aquosa do ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO

Os íons nitritos foram analisados utilizando uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de referência de Ag/AgCl_(KCl salt), um contra eletrodo espiral de platina e o eletrodo de trabalho ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão PBS. Na sequência, foram adicionadas alíquotas de 50 µL de solução 0,05 mol L⁻¹ NaNO₂ e as medidas foram realizadas por voltametria de onda quadrada (SWV- do inglês Square Wave Voltammetry) em frequência de 25 Hz em um Multipotenciostat Autolab® MAC90149 conectado a um computador com *software* Nova 2.1.4 (GDEM). As concentrações de nitrito variaram na faixa de concentração de 0,25 a 5 mmol L⁻¹. A partir desses resultados, foi obtida a curva analítica a partir das variações dos valores de corrente de pico anódico (ipa). Cada análise de detecção foi realizada em triplicata, sendo utilizado sempre o mesmo ECV para evitar discrepância nos valores de ipa. Os valores obtidos foram plotados em um gráfico em função do logaritmo da concentração de nitrito, obtendo-se a equação de correlação linear. A partir da equação de correlação linear foram obtidos os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de acordo com as normas da IUPAC (Currie, 1999). Parâmetros analíticos como o limite de detecção (LD) e estabilidade foram determinados seguindo as diretrizes da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Mocak, 1997).

3.2.12 Detecção de nitrito em amostra real de água

Para a análise de amostras de água de torneira (água tratada SANEPAR- Ponta Grossa-PR), água mineral engarrafada (Royal Fit – Fonte San Martin-Ponta Grossa PR) e água de rio

(Arroio-Sítio Ukrainski, Irati-PR) foi empregado o método da adição padrão. As amostras foram submetidas a estudos de adição e recuperação, sendo cada uma das amostras enriquecidas com três níveis de concentração de nitrito (1,25; 1,75; 2,25 μmolL^{-1}) e em tampão PBS (0,1 molL^{-1}). Para tanto, dissolvendo-se os reagentes necessários (nitrito e reagentes do tampão PBS) diretamente na amostra de água. As análises foram feitas, em triplicata, por voltametria de onda quadrada (SWV), em frequência de 25 Hz em um Multipotenciostat Autolab® MAC90149 conectado a um computador com *software* Nova 2.1.4 (GDEM), obtendo-se da curva de adição de padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese em duas etapas inicia-se com hidrólise e condensação dos precursores TEOS e CPTMS em catálise por íons fluoreto em meio ácido (Figura 9). Nesta etapa da síntese, há a formação de uma rede sílica que servirá de matriz inorgânica para a incorporação da parte orgânica no material (xerogel). O xerogel formado sofre reação de substituição nucleofílica SN_2 com os ligantes 2am2py, 4vinylpy e 4mercpy (Figura 10), obtendo-se os produtos cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano (Si_2am_2py), cloreto de 3-n-propil(4-vinilpiridina) silsesquioxano ($Si_4vinylpy^+Cl^-$) e cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina) silsesquioxano ($Si_4merpy^+Cl^-$), respectivamente.

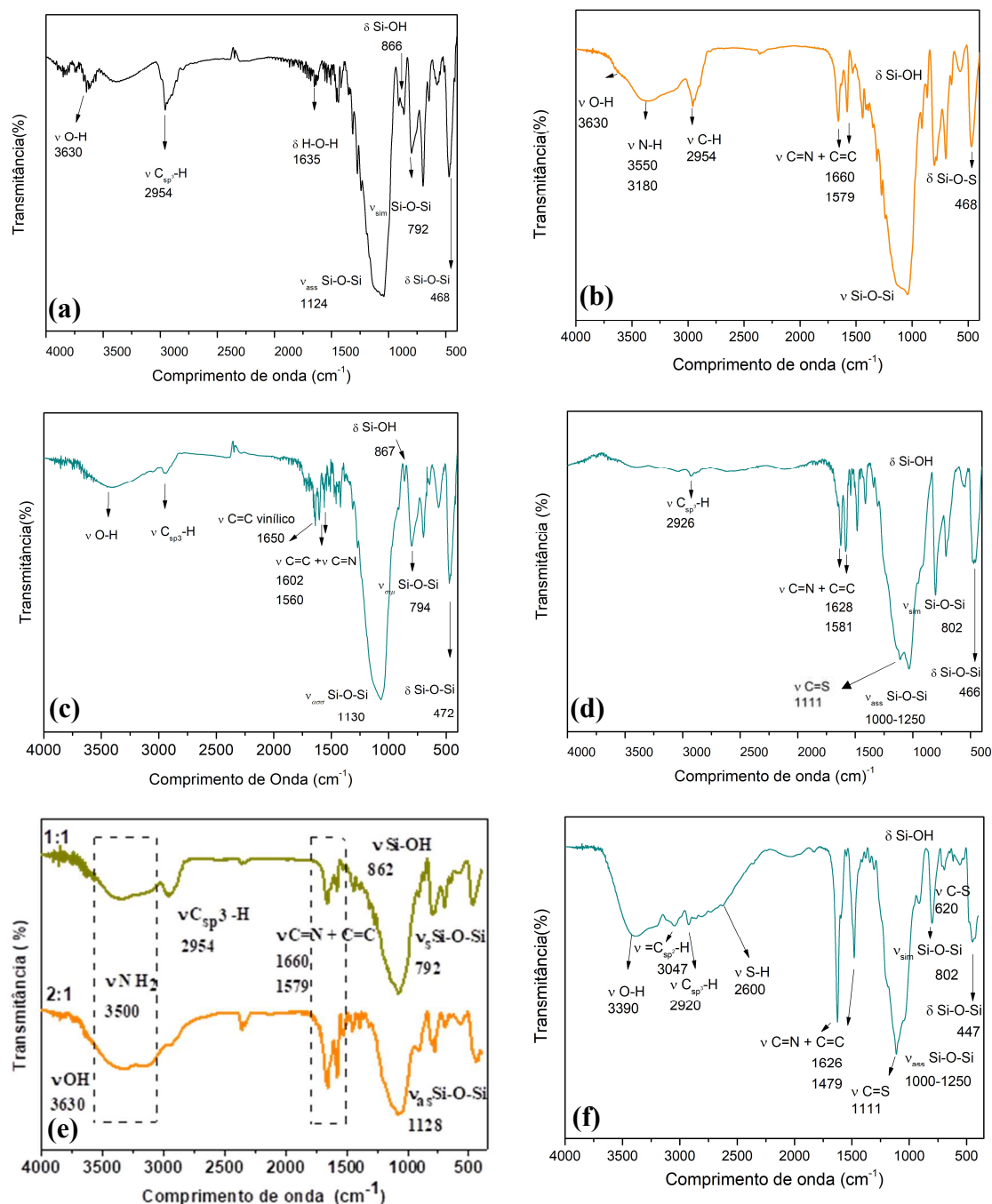
Na síntese direta, diferentemente da síntese em duas etapas, primeiramente acontece a reação de substituição nucleofílica entre o CPTMS e os ligantes 2am2py e 4mercpy. Posteriormente, no mesmo meio reacional, é adicionado o TEOS pré-hidrolizado em meio ácido, acontecendo as reações de hidrólise e condensação para a formação da matriz inorgânica (Figura 11). Os produtos formados foram cloreto de 3-n-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano em duas proporções molares ligantes/CPTMS ($Si_2am_2py^*$ 1:1 e $Si_2am_2py^{**}$ 2:1) e cloreto de 3-n-propil(4-mercaptopiridina) silsesquioxano ($Si_4merpy^+Cl^*$).

Esses produtos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e de imagem que são mostradas na sequência.

4.1 Caracterização dos silsesquioxanos por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizados os estudos de FTIR dos polímeros silsesquioxanos sintetizados (Figura 13). As principais bandas foram atribuídas com base na literatura (Ribicki, 2018; Barros, 2021; Pavia, 2010). No espectro do precursor TEOS/CPTMS (Figura 13 (a)), observa-se a presença de uma banda em 468 cm^{-1} atribuída à deformação angular Si-O-Si ($\delta Si-O-Si$), e uma banda em 866 cm^{-1} referente à deformação angular dos grupos Si-OH ($\delta Si-OH$). As bandas em 792 cm^{-1} e 1124 cm^{-1} , foram atribuídas ao estiramento simétrico Si-O ($n_{sim}Si-O-Si$) e

Figura 13: Espectros de FTIR de (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy⁺Cl⁻; (d) Si4merpy⁺Cl⁻; (e) Si2am2py* (1:1) e Si2am2py** (2:1); e (f) Si4merpy⁺Cl⁻ *.



Fonte: a autora.

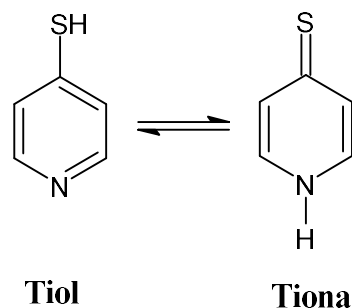
assimétrico Si-O (ν_{as}Si-O-Si) dos grupos Si-O-Si. A presença da banda em 1635 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular da água adsorvida (δ H-O-H), enquanto a banda em 2954 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos -C_{sp}³-H. A região que aparece em torno de 3600 cm⁻¹ se deve

às vibrações dos grupos terminais –OH dos silanóis e a presença de água adsorvida (Ribicki, 2018; Barros, 2021).

Após a organofuncionalização do precursor com 2am2py, Figura 13 (b), há o aparecimento da banda de estiramento em 1660 cm^{-1} referente à ligação C=N, e em 1579 cm^{-1} relacionada à ligação C=C do anel pirimidínico. Observa-se também uma banda alargada entre $\sim 3650 - 3000\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída à sobreposição da água adsorvida (vO-H) e estiramento N-H, que ocorre na faixa 3550 a 3180 cm^{-1} . As mesmas bandas são observadas no espectro do polímero feito via síntese direta (designado como Si2am2py* e Si2am2py**); ilustrado na Figura 13 (e)), indicando a presença do ligante no material final.

Na Figura 13 (c), onde o precursor foi organofuncionalizado com 4vinylpy, observa-se além do aparecimento das bandas de estiramento em 1602 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} referente às ligações C=N e C=C do anel piridínico, também na mesma região, um estiramento em 1650 cm^{-1} referente à ligação C=C vinílica (Pavia, 2010). Essas bandas indicam a ligação 4vinylpy à matriz inorgânica.

Figura 14: Equilíbrio tautomérico do ligante 4merpy.



Fonte: a autora.

Com a organofuncionalização com o 4merpy, Figura 13 (d), tem-se no espectro do Si4merpy⁺Cl⁻ o aparecimento das bandas de estiramento C=N e C=C do anel piridínico em 1628 e 1581 cm^{-1} , e da banda de estiramento em 1111 cm^{-1} referente à ligação C=S. No espectro não foi possível observar o estiramento da ligação S-H (tiol) presente na estrutura do ligante. Isso se deve, ao fato de o ligante apresentar duas formas tautoméricas (Figura 14) em equilíbrio, a forma tiol (C-SH) e tiona (C=S), sendo a tiona a forma tautomérica mais estável

(STOYANOV, 1990). Porém, no espectro da síntese direta $\text{Si}_4\text{merpy}^+\text{Cl}^-$ (Figura 13 (f)), podemos observar a presença das bandas de estiramentos em 2600 cm^{-1} (n S-H), em 1111 cm^{-1} (n C=S) e em 620 cm^{-1} (n C-S), indicando a presença das duas formas tautoméricas no material final. (Pavia, 2020; Azzam, 2015; Spinner, 1960).

4.2 Caracterização das estruturas por Espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

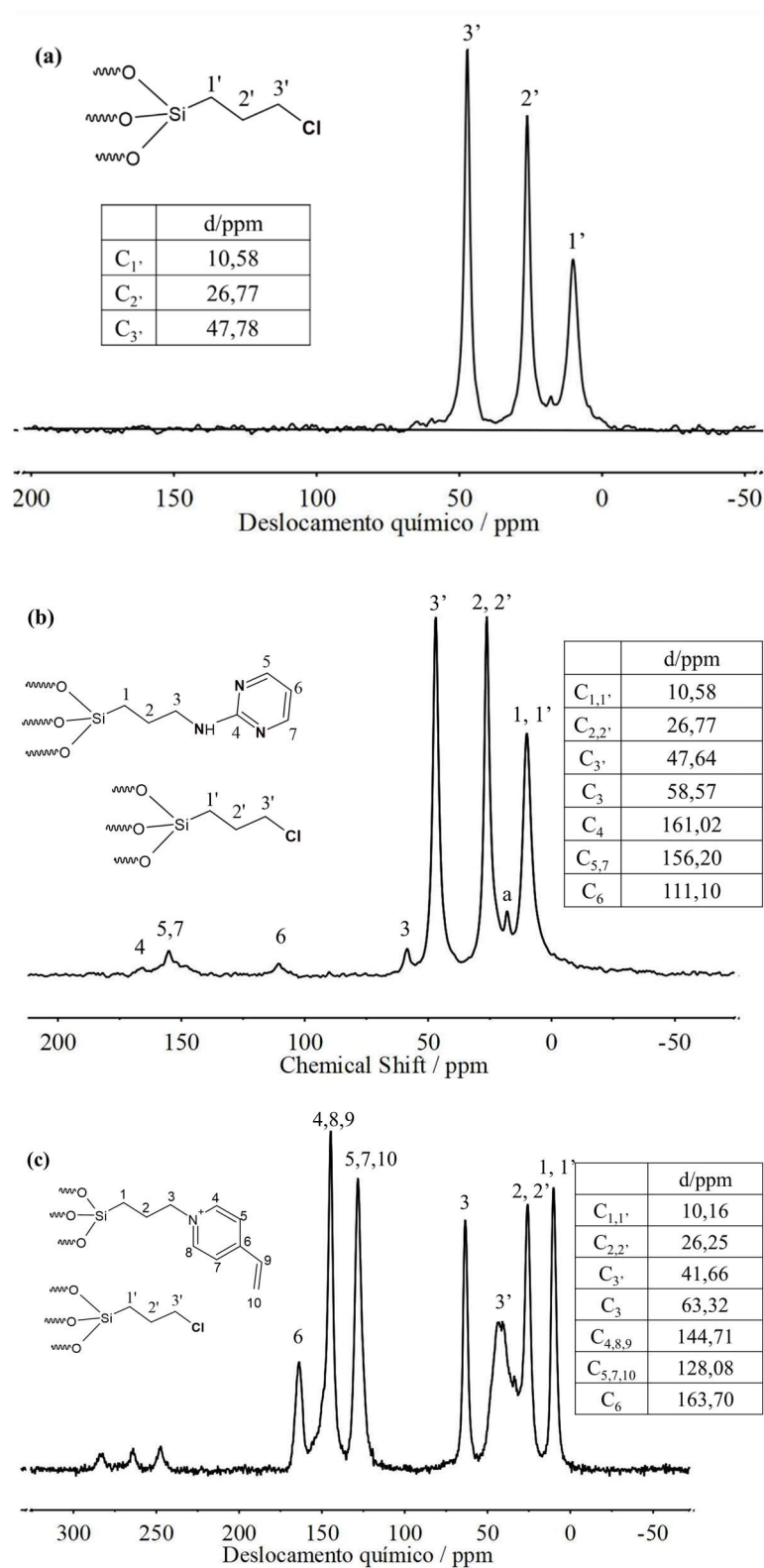
O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido do precursor TEOS/CPTMS e dos silsesquioxanos organofuncionalizados estão apresentados na Figura 15.

A Figura 15 (a) mostra o espectro do precursor TEOS/CPTMS, e nele é possível observar os deslocamentos característicos da cadeia carbônica ligada a matriz de silício, tendo o cloro como grupo terminal, como possível região de substituição nucleofílica. Os deslocamentos observados no espectro são 10,58 ppm para o carbono 1 (C_1) ligado ao silício, 26,77 ppm para o carbono 2 (C_2) e em região mais desblindada (47,78 ppm) para o carbono 3 (C_3), o qual está ligado ao cloro (Ribicki, 2020; Barros, 2021).

No espectro do $\text{Si}_2\text{am}_2\text{py}$ (Figura 15 (b)) observa-se o sinal do $\text{C}_{1,1'}$ (10,58 ppm) e $\text{C}_{2,2'}$ (26,77 ppm) aparecem na mesma região do precursor, e atribuídos aos dois primeiros carbonos da cadeia carbônica ligada a matriz de silício. O pico correspondente à ligação do nitrogênio do grupo amina ($-\text{NH}_2$) do ligante ao grupamento *n*-propil (C_3) surge em região mais desblindada (58,57 ppm) em relação ao C_3 do precursor (47,88 ppm) (Winiarski, 2020; Barros, 2021). Esse deslocamento confirma a reação do ligante com a matriz da sílica. Nota-se também a presença de mais um pico em 161,02 ppm que é atribuído ao C_4 do anel pirimidínico. Além desse, surgem mais dois picos em 156,20 e 111,10 ppm, que correspondem os carbonos $\text{C}_{5,7}$ e C_6 , respectivamente, do anel pirimidínico. Porém, a presença do pico em torno de 47 ppm mostra que nem todos os átomos de cloro das cadeias foram substituídos pelo ligante (Ge, 2022).

No espectro do polímero com o ligante 4-vinilpiridina incorporado à matriz inorgânica (Figura 15 (c)) observa-se uma grande mudança nos deslocamentos químicos. O sinal em 63,32 ppm (C_3) indica que houve a reação do nitrogênio piridínico com o C- α do grupamento *n*-propil, ocupando boa parte dos sítios de ligação. O sinal referente à ligação C-Cl, aparece em

Figura 15: Espectro de RMN de ^{13}C de sólido VACPMAS: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy $^+\text{Cl}^-$.



Fonte: a autora

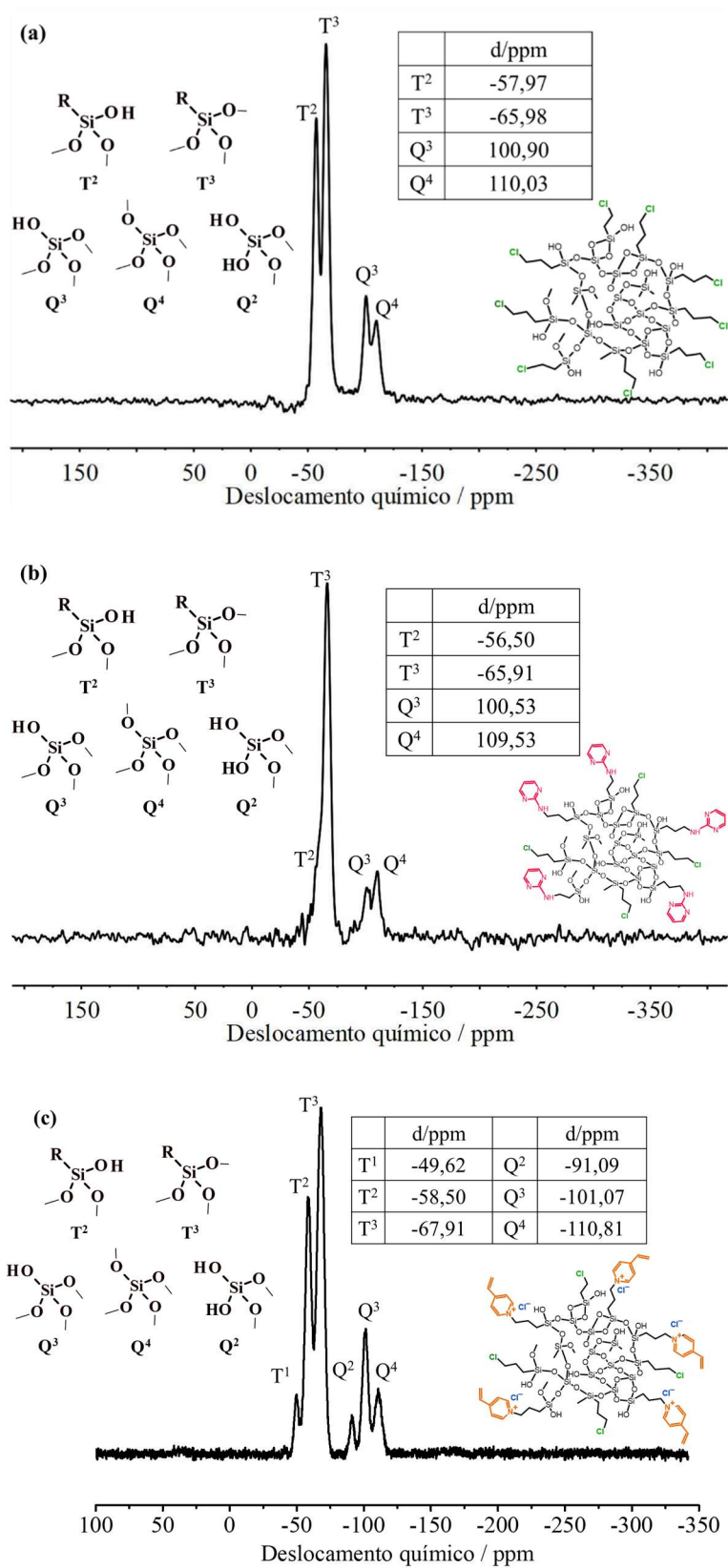
41,66 ppm (C_3'), que mostra que, similar ao Si2am2py, nem todos os átomos de cloro das cadeias foram substituídos pelo ligante. Também são observados os sinais dos carbonos do anel piridínio (C_4 , C_5 , C_7 , C_8 e C_9) na região entre 120 a 150 ppm. (Bambrilla, 2011; Menezes, 2012.). A síntese do $Si_4merpy^+Cl^-$ via precursor não pode ser analisado por RMN de sólidos, pois apresentou baixíssimo rendimento, não ocupando a sonda para análise.

Os espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido, apresentados na Figura 16, foram utilizados para elucidação da estrutura da matriz inorgânica formada no precursor TEOS/CPTMS e dos silsesquioxanos organofuncionalizados. Na Figura 16 (a), observam-se na estrutura do precursor TEOS/CPTMS os deslocamentos em -57,07 e -65,98 ppm referente as diferentes unidades T de silício presente no material, sendo elas as unidades $T^3 [C-Si(OSi\equiv)_3]$ e $T^2 [C-Si(OSi\equiv)_2OH]$, respectivamente. Essas unidades são à parte do esqueleto silsesquioxano onde o silício está ligado aos grupamentos orgânicos. Os outros dois deslocamentos, -100,90 e -110,03 ppm, são referentes às unidades $Q^3 [(=SiO)_3Si(OH)]$, que conferem o ambiente dos silanóis provenientes da condensação parcial, e as unidades $Q^4 [(=SiO)_4Si]$, ambientes siloxano. Ressalta-se que o subscrito indica o número de ligações siloxano presentes na unidade. Desta maneira, juntamente com o RMN de ^{13}C , pode-se propor a estrutura do silsesquioxano, conforme apresentado na Figura 9 (Protsak, 2019; Silva, 2014).

Após a organofuncionalização com 2-aminopirimidina (Figura 16 (b)), é observada no espectro de RMN de ^{29}Si , a presença de todas as unidades do precursor (T^2 e T^3 , Q^3 e Q^4), não havendo nenhuma mudança nos ambientes químicos de silício. Contudo, existe uma diminuição da intensidade do sinal na região T^2 e Q^3 , que pode ser explicada pela ancoragem do ligante mais volumoso (2am2py) que bloqueia os sinais nessas regiões (Protsak, 2019; Ribicki, 2018).

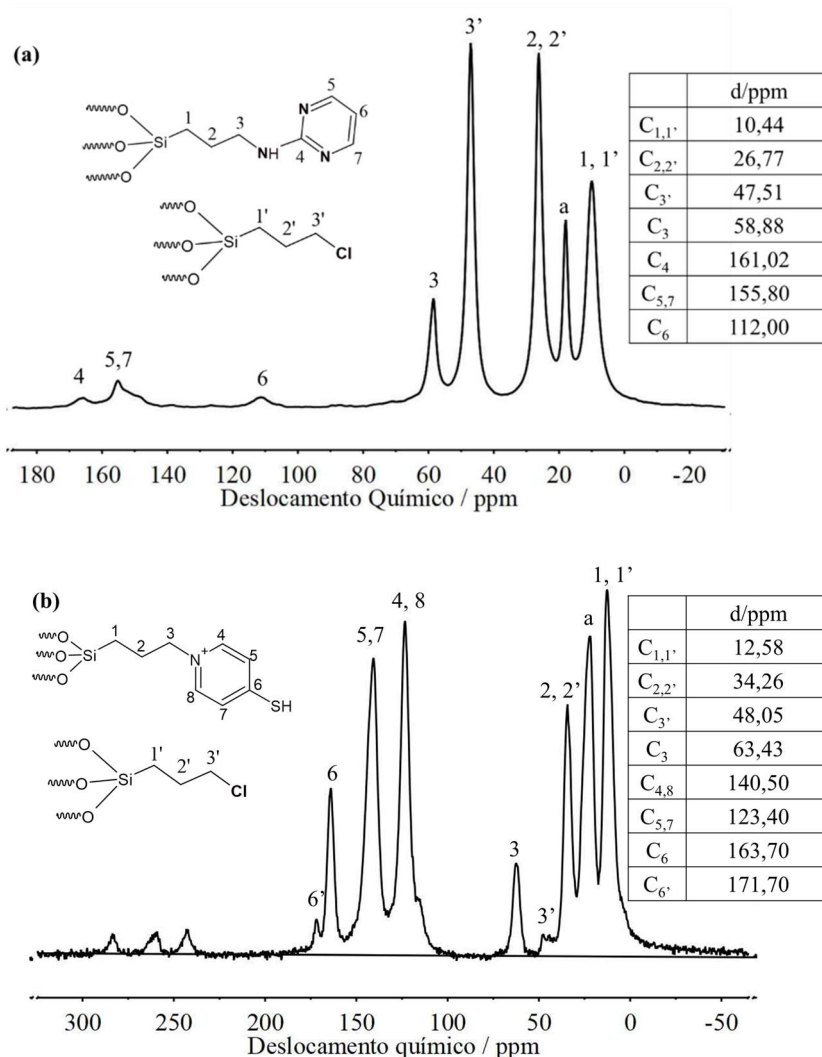
Para a organofuncionalização com 4-vinilpiridina (Figura 16 (c)), observa-se uma pequena mudança do ambiente químico do silício na matriz inorgânica após a organofuncionalização, com a quebra de ligações O-Si-O e formação de silanóis (O-Si-OH), porém essas mudanças não afetam a estrutura do silsesquioxano. Isso pode ser observado com o aparecimento de dois sinais novos, o sinal em -49,62 ppm é referente à unidade $T^1 [C-Si(OH)_2(OSi\equiv)]$, e o pico em -91,09 ppm, é atribuído à unidade $Q_2 [(=SiO)_3Si(OH)_2]$ (Protsak, 2019; Silva, 2014; Ribicki, 2020).

Figura 16: Espectro de RMN de ^{29}Si de sólido VACPMAS: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy $^+\text{Cl}^-$.



Fonte: a autora.

Figura 17: Espectros de RMN de ^{13}C de sólido VACPMAS: (a) Si2am2py*; (b) Si4merpy $^+\text{Cl}^-$.

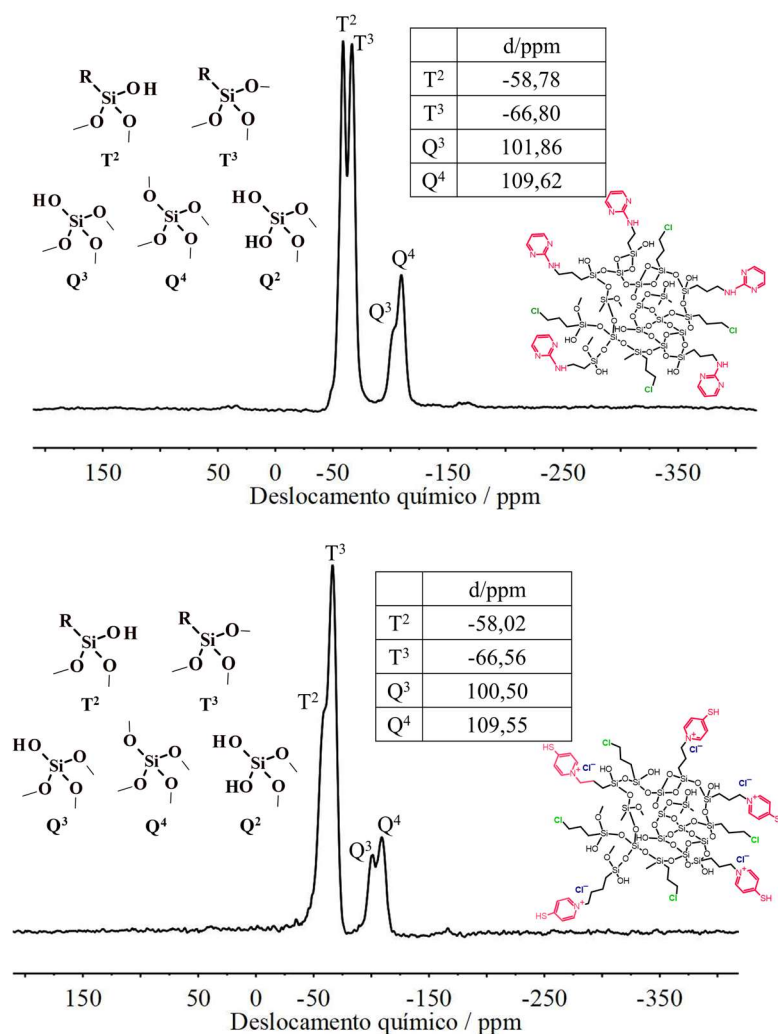


Fonte: a autora

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido dos silsesquioxanos organofuncionalizados pela síntese direta estão apresentados na Figura 17. Pode-se observar no espectro do Si2am2py* (Figura 17 (a)) os mesmos sinais que o Si2am2py, porém tem-se uma intensidade de sinal maior em 58,88 ppm, o que sugere uma maior quantidade de ligantes 2-aminopiridinina ligado ao C- α do grupamento *n*-propil (C₃) (WINIARSKI, 2020), sugerindo uma substituição nucleofílica mais favorecida. Observa-se também a presença de metilas (18,02 ppm - designado como a) na matriz inorgânica proporcionada pela hidrólise parcial do TEOS, portanto uma reticulação incompleta (BENVENUTTI, 2009), devido à baixa concentração de ácido clorídrico ou tempo de reação de pré-hidrólise (Klemm, 1998).

Nos espectros de $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$ (Figura 17 (b)) podem ser observados os sinais dos carbonos *n*-propil em 12,58 ppm ($\text{C}_{1,1'}$), 34,26 ppm ($\text{C}_{2,2'}$), 63,43 ppm (C_3) ligados ao nitrogênio do anel piridínico. O sinal em 48,05 ppm, referente ao carbono C_3 ligado ao cloro diminuiu consideravelmente em comparação ao Si2am2py^* , sugerindo que nesse caso a reação de substituição nucleofílica foi mais efetiva. A região entre 120 a 175 ppm são os sinais do carbono do anel piridínico. Observa-se também a presença de metilas (21,82 ppm) na matriz inorgânica, sugerindo uma hidrólise parcial do TEOS pela baixa concentração de ácido clorídrico (Klemm, 1998), portanto uma reticulação incompleta (Bevenutti, 2009).

Figura 18: Espectros de RMN de ^{29}Si de sólido VACPMAS: (a) Si2am2py^* (1:1); (b) $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$.

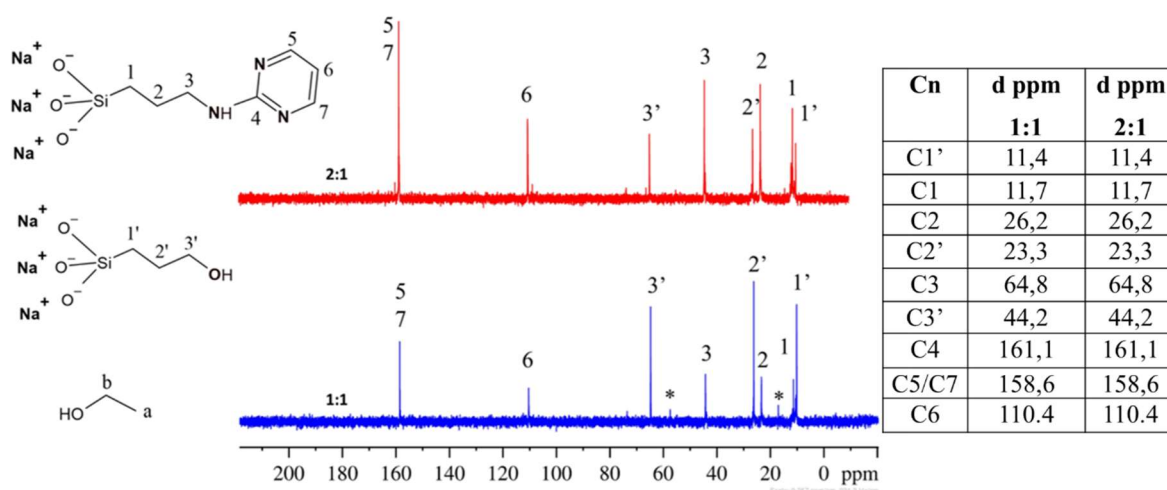


Fonte: a autora

O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido, apresentados na Figura 18, foram utilizados para elucidação da estrutura da matriz inorgânica formada na síntese direta dos silsesquioxanos organofuncionalizados, Si2am2py^* e $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^*$. Para o $\text{Si2am2py}^*(1:1)$ e o $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^*$ (Figura 18), observam-se os picos em torno de -58 e -66 ppm referente às unidades $\text{T}^3 [\text{C-Si}(\text{OSi}\equiv)_3]$ e $\text{T}^2 [\text{C-Si}(\text{OSi}\equiv)_2\text{OH}]$, respectivamente. Essas unidades constituem a parte do esqueleto silsesquioxano onde o silício está ligado aos grupamentos orgânicos. Os picos em torno de -100 e -110 ppm, são referentes às unidades $\text{Q}^3 [(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})]$, que conferem o ambiente dos silanóis, e as unidades $\text{Q}^4 [(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}]$, ambientes siloxano. A presença dessas unidades, confirmam a formação da matriz inorgânica esperada para silsesquioxano apresentados juntamente aos espectros na Figura 16 (Protsak, 2019; Silva, 2014).

Para o $\text{Si2am2py}^{**}(2:1)$ sintetizado pela síntese direta, foram adquiridos espectros de RMN de ^{13}C e ^1H em solução alcalina, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ 4%, para garantir a solubilidade das amostras e permitir uma discussão mais detalhada sobre a estrutura molecular. De modo a entender a diferença entre a síntese usando uma proporção de 1:1 e 2:1 (2am2py/ CPTMS), também foram obtidos espectros da síntese realizada na proporção 1:1, conforme ilustrados nas Figuras 19 e 20.

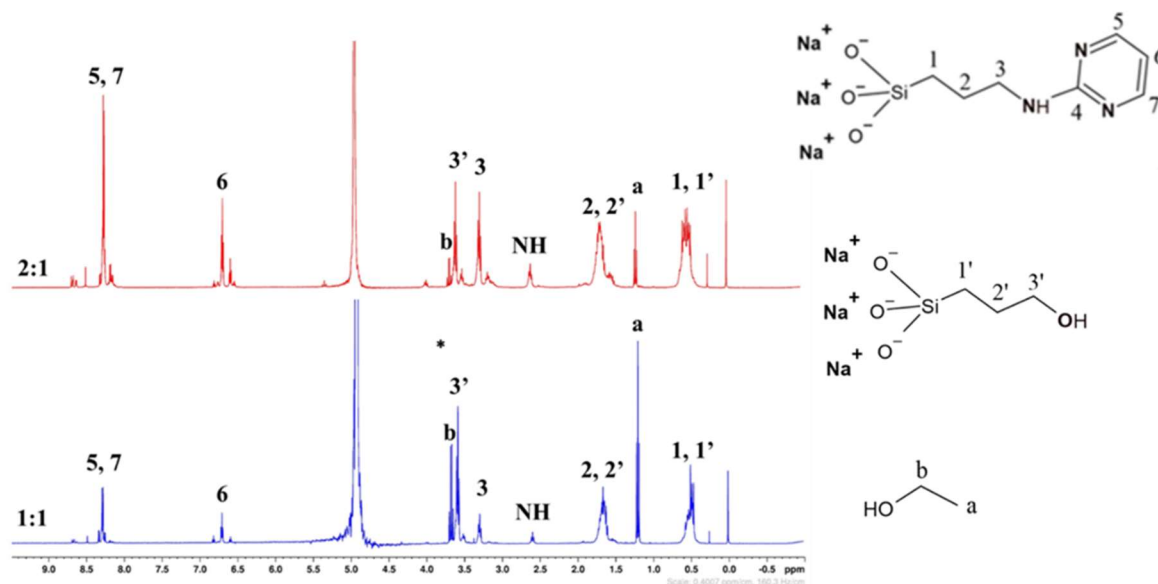
Figura 19: Espectros de RMN de ^{13}C de Si2am2py em $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ (cerca de 4%): Si2am2py^* 1:1 (linha azul) e Si2am2py^{**} 2:1 (linha vermelha) 2am2py/CPTMS.



Fonte: a autora.

Observa-se nos espectros de RMN de ^{13}C do Si2am2py (Figura 19) que a mudança de proporção de 1:1 para 2:1 não influenciou os valores dos deslocamentos químicos dos picos. No entanto, as intensidades dos sinais mudaram. Considerando a razão de integração dos sinais do C3 e C3' (44,2 ppm), a amostra 2:1 indica uma maior substituição do cloreto pelo grupo N-amina em relação a amostra 1:1. Além disso, os cloretos presentes nas amostras também foram convertidos em grupos OH por meio de hidrólise usando NaOD/D₂O, conforme corroborado pelo sinal do C3' (64,8 ppm). Adicionalmente, nota-se no espectro do Si2am2py** (razão 2:1) um aumento na intensidade dos sinais dos carbonos C5, C6 e C7 em relação ao espectro do Si2am2py* (razão 1:1). Reforça-se que os sinais de baixa intensidade com deslocamentos em 17,35 e 57,6 ppm (designado como *) correspondem ao resíduo de álcool (OCH₂-CH₃) presente na amostra.

Figura 20: Espectros de RMN de ^1H de Si2am2py em NaOD/D₂O (cerca de 4%): Si2am2py* 1:1 (linha azul) e Si2am2py** 2:1 (linha vermelha) 2am2py/CPTMS.



Fonte: a autora

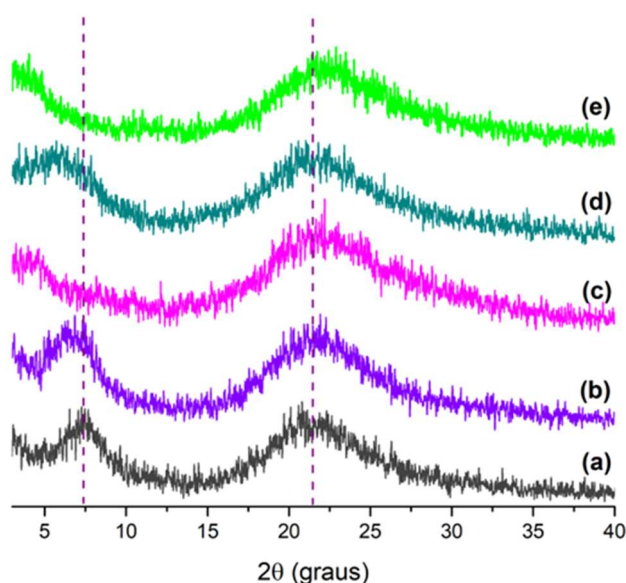
Os espectros de RMN de ^1H (Figura 20) foram obtidos como informação adicional para esclarecer o produto Si2am2py obtido pela síntese direta nas proporções 1:1 e 2:1. Ambos os

espectros apresentaram um tripleto em 0,54 ppm (H1 e H1') atribuído ao hidrogênio dos grupos metileno ligados ao silício; outro tripleto em 1,19 ppm (designado como **a**) atribuído ao resíduo de álcool; um quinteto 1,65 ppm (H2 e H2') referente ao CH₂ no meio da cadeia propílica; um tripleto em 2,58 ppm atribuído ao N-H; outro tripleto em 3,28 e 3,57 ppm (H3 e H3') do -CH₂ ligado a -NH-2py e -OH, respectivamente. O quarteto em 3,66 ppm (designado como **b**) corresponde ao CH₂ dos grupos OCH₂-CH₃ do resíduo de álcool. A presença do sinal -OH em 3,57 ppm é devido à substituição nucleofílica no átomo de Cl. O sinal em 6,69 ppm corresponde ao H6 e em 8,27 ppm aos H5 e H7 do anel pirimidínico. Tais resultados demonstram duas estruturas possíveis, ou seja, o grupo -CH₂- ligado ao -NH ou -OH. Na proporção 2:1, a estrutura onde o -CH₂- está ligado ao -NH- é predominante (Cai, 2014; Oliveira, 2013).

4.3 Caracterização das estruturas por Difratoimetria de raios X (DRX)

O difratograma do precursor TEOS/CPTMS mostrado na Figura 21 (a), apresenta os “picos” em 21,56° (4,12 Å) e 7,36° (12,00 Å), característicos de material de sílica amorfa lamelar com periodicidade na distância de ligações intramolecular (Si-O-Si) (BI, 2014). Após

Figura 21: Difratogramas de raios X: (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy⁺Cl⁻; (d) Si2am2py* e (e) Si4merpy⁺Cl⁻.*.



Fonte: a autora.

a organofuncionalização, o “pico” em $7,36^\circ$ é deslocado para ângulos menores, sendo $6,86^\circ$ ($12,87 \text{ \AA}$) para o Si2am2py (Figura 21 (b)) e $3,96^\circ$ ($22,29 \text{ \AA}$) para o Si4vinylpy⁺Cl⁻ (Figura 21 (c)), indicativo do aumento do espaçamento interplanar. Esse aumento ocorreu, provavelmente, devido ao volume do grupo orgânico ligado, caracterizando a organofuncionalização. Essa observação pode ser confirmada pela estimativa da quantidade de grupos orgânicos volumosos que foram inseridos na matriz polimérica. Nos materiais, que supostamente a reação de substituição nucleofílica foi mais efetiva, temos um aumento maior da distância interplanar (Ribicki, 2018).

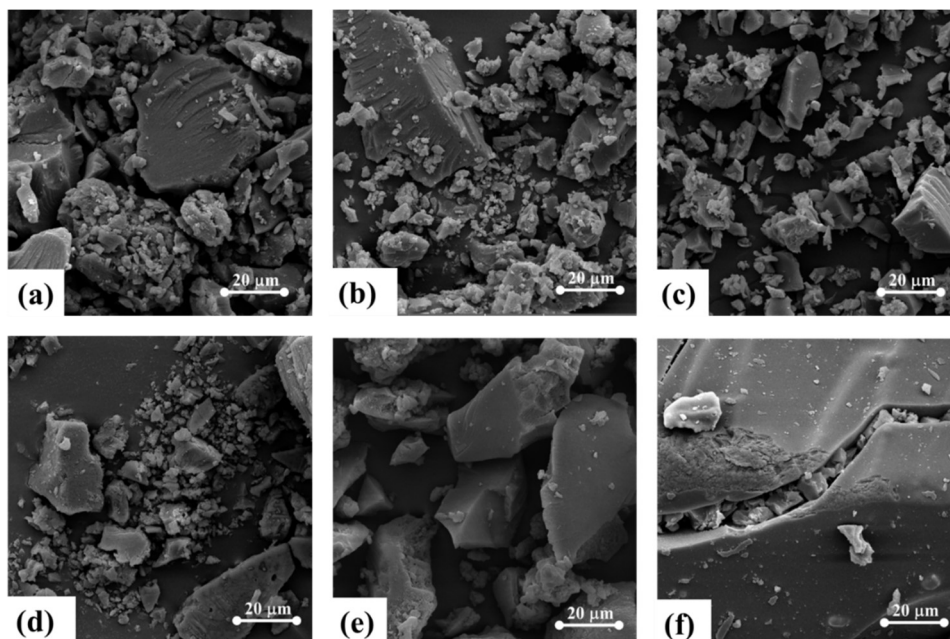
4.4 Caracterização das estruturas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG)

Os resultados de MEV-FEG (Figuras 22 (a-f)) mostram grãos de morfologia e tamanho irregular com bordas assimétricas, característico de agregação de partículas e posterior maceração para obtenção do pó após a formação do gel seco (xerogel). Não foram observadas muitas mudanças morfológicas do precursor (Figura 20(a)) com relação aos materiais organofuncionalizados (Figura 22 (b e c)), indicando preservação das características da matriz inorgânica do precursor.

Para os materiais obtidos via síntese direta (Figura 22 (e f)), observa-se também a presença irregularidades de tamanhos de partículas e bordas assimétricas com prevalência de partículas maiores comparado aos materiais sintetizados em duas etapas. O maior tamanho de partículas pode ser associado à etapa de maceração da amostra (Barros, 2021).

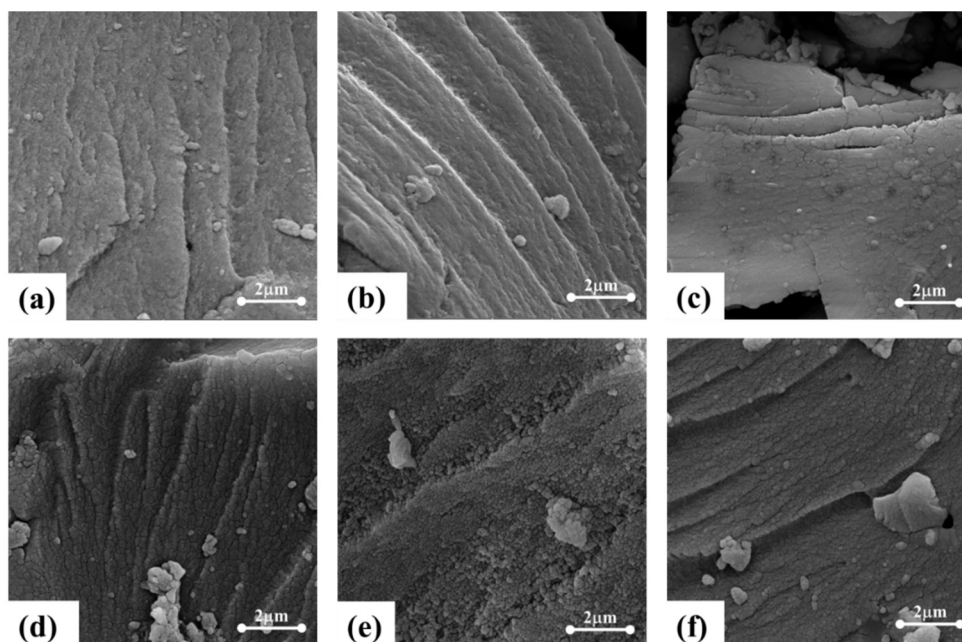
Com o aumento da magnificação, imagens ilustradas na Figura 23, constatou-se a presença de lamelas e a aparente baixa porosidade nos materiais. Essas características indicam uma estrutura compacta de agregação de *cluster-cluster* com baixo volume de poros, corroborando com a metodologia de hidrólise utilizada para a formação dos silsesquioxanos (Ribicki, 2018). A partir das imagens na escala de aproximação de $2 \text{ }\mu\text{m}$ é possível observar que os materiais sintetizados pelas duas rotas de síntese possuem características morfológicas semelhantes. A presença de trincas nos materiais está relacionada a forma de secagem que ocasionou o aparecimento de uma pressão capilar levando ao encolhimento do gel produzindo trincas. (Chiappim, 2014).

Figura 22: Imagens de MEV-FEG, escala 20 μm : (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy⁺Cl⁻; (d) Si4merpy⁺Cl⁻; (e) Si2am2py* e (f) Si4merpy⁺Cl⁻.*.



Fonte: a autora.

Figura 23: Imagens de MEV-FEG, escala 2 μm : (a) precursor TEOS/CPTMS; (b) Si2am2py; (c) Si4vinylpy⁺Cl⁻; (d) Si4merpy⁺Cl⁻; (e) Si2am2py* e (f) Si4merpy⁺Cl⁻.*.



Fonte: a autora.

4.5 Estudo de adsorção dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+}

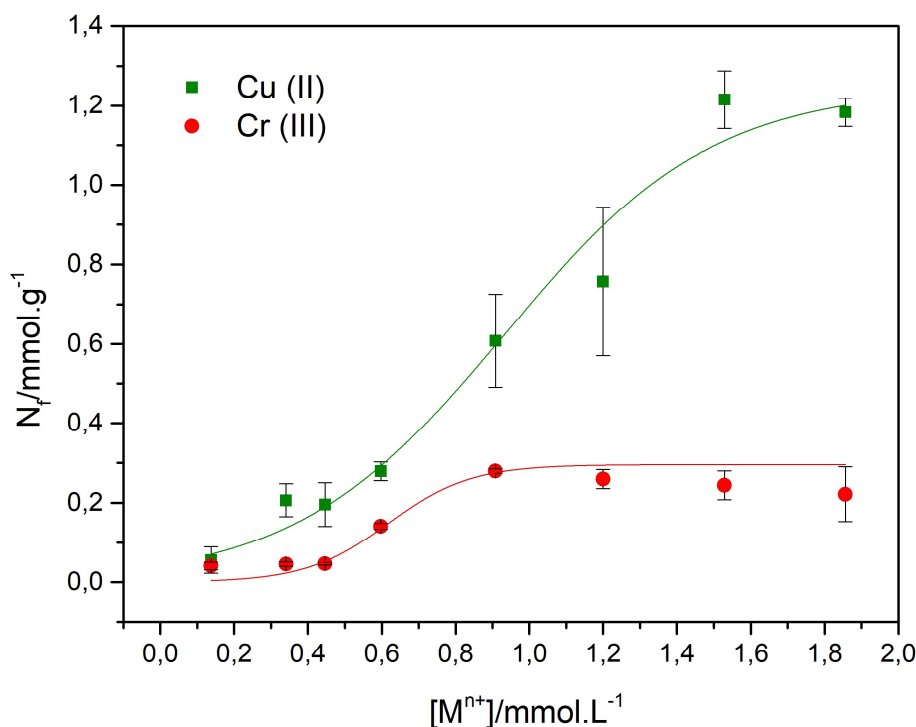
Um dos maiores problemas ambientais é a contaminação no ar, água e solo pelos metais pesados oriundos dos dejetos industriais e domésticos, devido ao seu efeito tóxico e de bioacumulação nos organismos vivos. Dentre os íons metálicos mais prejudiciais e mais abundantes em efluentes são Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , são considerados substâncias persistentes e extremamente tóxicas por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular no meio ambiente e nos organismos vivos, o que faz com que permaneçam em caráter cumulativo ao longo da cadeia alimentar (Pissetti, 2015; Ribicki, 2020; Mohammadnezhad, 2017; Mashhadizadeh, 2011).

Uma forma de avaliar a viabilidade de empregar o silsesquioxano como material adsorvente, é determinar sua capacidade de troca de íons. A determinação da capacidade de troca iônica (CTI) envolve a medição da quantidade de íons que um material pode adsorver ou liberar, dependendo da natureza do mesmo. No caso dos silsesquioxanos sintetizados, a CTI foi determinada por titulação potenciométrica com AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, para determinar a quantidade de íons cloreto. Com os resultados da CTI, é possível definir a faixa de concentração de metais utilizada nas isotermas de adsorção. Os materiais Si2am2py e Si2am2py^* foram os silsesquioxanos que apresentaram maior capacidade de troca iônica, sendo $0,38$ e $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. O $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$ apresentou capacidade de troca de $0,18 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto o $\text{Si4vinylpy}^+\text{Cl}^-$ não apresentou capacidade de troca. Com o intuito de melhorar ainda mais a capacidade de troca do material, foi realizado o estudo com o Si2am2py^{**} . Este novo material apresentou capacidade de troca de $2,09 \text{ mmol g}^{-1}$, porém apresentou solubilidade em solução aquosa, impossibilitando seu uso como material adsorvente em fase heterogênea. Portanto, avaliou-se a aplicação do Si2am2py^* como adsorvente de íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} (adsorvatos) em solução aquosa, por apresentar uma maior capacidade de troca e hidrofobicidade.

A aplicação do material Si2am2py^* como adsorvente de íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} foi realizada a partir das variações da concentração dos íons metálicos em solução aquosa, para determinar a concentração das espécies no equilíbrio. As concentrações iniciais dos metais (adsorvatos) foram variadas ($0,15$; $0,30$; $0,45$; $0,60$; $0,9$; $1,2$; $1,5$; $1,8 \text{ mmol. L}^{-1}$), o pH foi mantido próximo de 5 (pH das soluções originais) e as isotermas de adsorção experimental foram construídas (Figura 24). De acordo com os resultados obtidos no equilíbrio, pode-se

observar que com o aumento da concentração do adsorvato, temos um aumento da capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} até saturação, com o máximo de adsorção em 1,21 e 0,27 mmol g^{-1} para Cu^{2+} e o Cr^{3+} , respectivamente.

Figura 24: Isotermas de adsorção do Cu^{2+} (verde) e Cr^{3+} (vermelho) em solução aquosa à 298 K utilizando como adsorvente o Si2am2py*.



Fonte: a autora.

Nas isotermas é possível associar com curvas sigmóides para adsorção dos metais até as concentrações estudadas. As isotermas que tem formato sigmoidal são chamadas de isotermas do tipo “S” e sugere a formação de duas camadas superficiais no plano da superfície ou em poros que são muito maiores do que o raio molecular do adsorvato. Esse tipo de isoterma mostra que na etapa inicial da adsorção a interação dos cátions metálicos com o solvente é maior que a interação com os sítios de adsorção. Após a formação da primeira camada, temos os efeitos de atração entre os íons solvatados, onde a interação da primeira camada do adsorvato com o adsorvente é mais fraca do que as interações entre as outras camadas formadas na

superfície. Portanto, a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. (Giles, 1960).

Na Tabela 2 estão mostrados os modelos de isothermas de adsorção e suas respectivas equações.

Tabela 2: Modelo das Isothermas de Adsorção e suas equações.

Modelo	Equação
Langmuir	$\frac{N_e}{N_f} = \frac{1}{Q} \cdot K_L + \frac{N_e}{Q_{m\acute{a}x}}$
Freundlich	$\ln(N_f) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(N_e)$
Sips	$N_f = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot (K \cdot N_e)^n}{1 + (K \cdot N_e)^n}$

N_f (mmol g⁻¹): capacidade de absorção no equilíbrio; N_e (mmol. L⁻¹): concentração de soluto em equilíbrio; K (L mmol⁻¹): são as constantes de equilíbrio dos modelos; $Q_{m\acute{a}x}$ (mmol g⁻¹): capacidade de adsorção; n : intensidade de adsorção.

Fonte: a autora.

A partir da obtenção destas isothermas, foram realizados tratamentos matemáticos para ajustar a curva obtida nos modelos de adsorção de Langmuir (linearizado) (Langmuir, 1918), Freundlich (linearizado) (Freundlich, 1906) e Sips (Sips, 1948), comumente encontrados na literatura. O modelo de adsorção de Langmuir assume monocamada de adsorvato, adsorção uniforme e adsorvente com superfície uniforme. Já o modelo de Freundlich, assume multicamadas de adsorvato, adsorção não ideal e reversível, e adsorvente com superfície heterogênea. O modelo de isoterma de Sips é uma combinação das isothermas de Langmuir e Freundlich, onde a baixas concentrações de adsorvato a isoterma se comporta como a isoterma de Freundlich, porém em elevadas concentrações de adsorvato, se comporta como a isoterma de Langmuir.

Os dados foram submetidos ao ajuste pelos modelos descritos, utilizando as equações apresentadas na Tabela 2. Na Tabela 3 estão mostrados os valores dos parâmetros para os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

Tabela 3: Parâmetros das Isotermas de Adsorção para aos íons metálicos em solução aquosa.

Modelo	K		R ²		Q _{máx}		n	
	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺
Langmuir	-3,41	0,35	0,4610	0,0252	-1,65	0,71	-	-
Freundlich	0,73	0,21	0,9701	0,7130	-	-	0,81(1,2)	1,03(0,97)
Sips	0,88	2,41	0,9461	0,8366	1,9	0,25	2,0	4,4

K (L mmol⁻¹): são as constantes de equilíbrio dos modelos; R^2 : coeficiente de regressão da curva; $Q_{máx}$ (mmol g⁻¹): capacidade de adsorção; n: intensidade de adsorção.

Fonte: a autora.

Observando-se os valores dos coeficientes de regressão (R^2) das curvas obtidas para cada modelo (Tabela 3), o modelo de Freundlich foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para os íons Cu²⁺ ($R^2 = 0,9701$), seguido do modelo de Sips ($R^2 = 0,9461$), que indica uma adsorção heterogênea e em multicamadas na superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir não apresentou um bom coeficiente de correlação ($R^2 = 0,4610$), já que o material não possui as características de adsorção do modelo em todas as concentrações estudadas. No caso da adsorção do íon Cr³⁺, o modelo que melhor se ajustou a curva foi o Sips ($R^2 = 0,8366$) e depois o Freundlich ($R^2 = 0,7130$), que indica uma adsorção heterogênea e em multicamadas na superfície do adsorvente. Novamente, o modelo de Langmuir não se ajustou a adsorção do íon Cr³⁺ em todas as concentrações de adsorvatos estudadas. Os modelos de Freundlich e Sips apresentaram capacidade máxima de adsorção de 1,2 e 1,9 mmol g⁻¹ para o íon Cu²⁺ e 0,97 e 0,25 mmol g⁻¹ para o íon Cr³⁺, respectivamente.

Tabela 4: Comparação das capacidades de adsorção máxima de Cu (II) e Cr (III) com a literatura.

Material Adsorvente	Capacidade de adsorção (mmol g ⁻¹)		Referência
	Cu ²⁺	Cr ³⁺	
<i>Si2am2py⁺Cl⁻**</i>	1,2	0,25	<i>Neste trabalho</i>
Octakis[3-(3-amino-1,2,4-tiazole)propyl]octasilsesquioxane	0,25	-	Dias Filho, 2007(Fe ³⁺ (0,02))
Cloreto de 4-amino-5- (4-piridil) - 4H-1,2,4-triazole-3-tiol silsesquioxano	0,31	-	Soares, 2013
Cloreto de 3-n-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano	0,41	-	Magosso, 2009
Octakis[3-(2,2'-dipyridilamine)propyl]octasilsesquioxane	2,50	1,25	Vieira, 2012
Cloreto de 3-n-propil-(imidazoil) silsesquioxano	2,80	-	Ribicki, 2020

Fonte: a autora.

Analisando os resultados e comparando com alguns dados da literatura (Tabela 4) pode-se considerar que o material teve boa capacidade de adsorção em relação aos íons de Cu²⁺ e Cr³⁺, apresentando uma melhor adsorção dos íons Cu²⁺. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como por exemplo, o solvente utilizado (raio hidratado e energia de hidratação), o número de centros básicos ancorados (aminas), o número de centros ácidos (silanóis) e a relação metal-adsorvente para os complexos formados (Equações 6 e 7). A

capacidade de adsorção aumenta à medida que aumenta o número de centros básicos e diminui a relação metal:adsorvente (sítios) (Espíndola, 1994). A relação metal:adsorvente para Cu^{2+} (Equação 6) é de 1:1 para o complexo $(\text{Si2am2py})_2\text{CuCl}_2$ e para o Cr^{3+} (Equação 7), a relação metal:adsorvente é 1:3 para o complexo formado $(\text{Si2am2py})_3\text{CrCl}_3$. Portanto, a menor adsorção dos íons Cr^{3+} em relação aos íons Cu^{2+} , pode estar relacionada com a relação metal:adsorvente, devido ao maior número de oxidação do cromo necessitar de mais sítios para a adsorção (Equação 7) (Dias Filho, 2008).

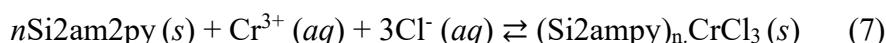
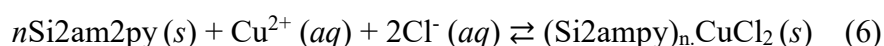
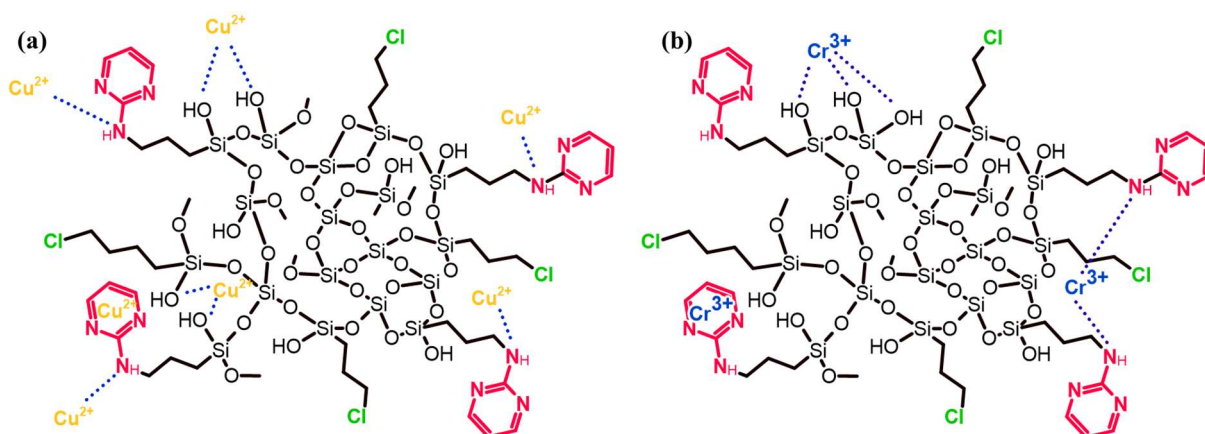


Figura 25: Representação esquemática do mecanismo de adsorção dos complexos pelo adsorvente Si2am2py. (a) Cu^{2+} e (b) Cr^{3+}



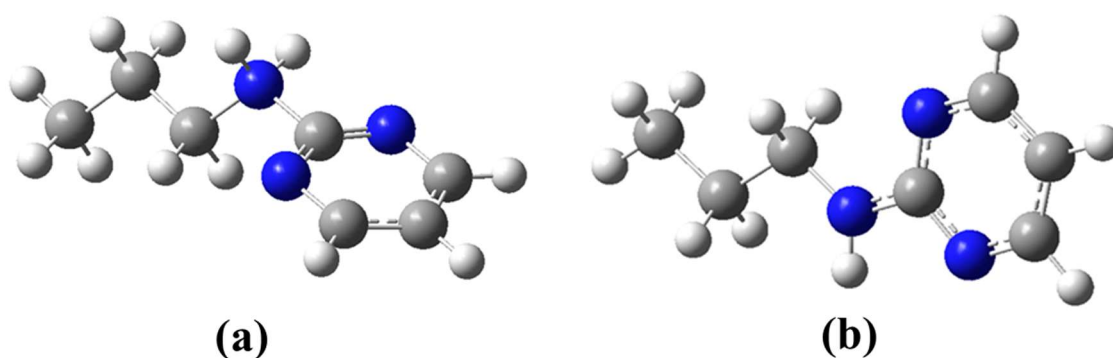
Fonte: a autora.

Apesar da rede híbrida não apresentar porosidade, possui boa capacidade de adsorção para os íons de metais pesados estudados. Duas explicações razoáveis são as seguintes. Uma delas é sua alta hidrofiliicidade, que facilita a dispersão eficiente e/ou o intumescimento em soluções aquosas, auxiliando na adsorção. Mais importante ainda, redes baseadas em SSQs modificadas com amina podem oferecer múltiplos sítios ativos para coordenar ou realizar a troca iônica com íons de metais pesados, o que favorece ainda mais a adsorção (como mostrado na Figura 25). A sinergia entre esses dois fatores ajuda a aumentar a capacidade de adsorção (Ge, 2022).

4.6 Cálculos de DFT para o Si2am2py

Com base nos resultados discutidos nos espectros de RMN ^{13}C do Si2am2py nas Figuras 17 (a) e 19, existe uma funcionalização do silsesquioxano por meio de uma reação do tipo substituição nucleofílica sobre o grupo cloro-propila, onde o nucleófilo é o grupo $-\text{NH}_2$ da 2am2py devido ao par de elétrons isolados sobre o nitrogênio e o grupo abandonador é o átomo de cloro. Para contribuir com tal discussão, a Figura 26 mostra as geometrias moleculares para analisar a ligação química entre 2am2py e a cadeia propila.

Figura 26: Geometrias moleculares isoeletrônicas simuladas pela abordagem DFT/B3LYP para a ligação química entre o grupo (a) propil-NH_2^+ e (b) propil-NH .



Fonte: a autora.

A simulação em nível quântico entre o grupo ancorador propil e a molécula funcional 2am2py é importante para discutir as propriedades estruturais e de cargas locais. Essas moléculas são sistemas isoeletrônicos, ou seja, têm o mesmo número de elétrons, possibilitando uma comparação direta entre as energias totais. O produto da substituição nucleofílica é a estrutura molecular da Figura 26a indicando que a nova ligação entre o grupo $-\text{NH}_2$ e o propil formam um grupo carregado positivamente, propil-NH_2^+ , com quatro ligações sobre o nitrogênio. Essa geometria molecular é suscetível a um equilíbrio ácido convertendo a propil-NH_2^+ para a propil-NH (Figura 26 (b)) com a eliminação de um hidrogênio ácido, H^+ .

A Tabela 5 mostra as energias totais das moléculas, as energias de ligação e os comprimentos de ligação entre o grupo propil e o 2am2py para as moléculas simuladas (Figura

26). A energia total da geometria propil-NH₂⁺ (Figura 26 (a)) é menor em relação à geometria da propil-NH (Figura 26 (b)) indicando que o ataque nucleofílico ocorre pelo grupo -NH₂. Após a desprotonação, a energia de ligação (Tabela 5) da estrutura propil-NH é maior em relação à estrutura propil-NH₂⁺ criando uma estrutura molecular mais estável. Consequentemente, o comprimento de ligação entre o grupo propil e o 2am2py diminuiu seguindo o aumento da energia de ligação e determinando o aumento da estabilidade molecular.

Tabela 5: Resultados das simulações quânticas para interações de nitrogênio da molécula de 2-aminopirimidina. Energia total em unidades atômicas (u. a.), energia de ligação entre o grupo propila e o 2am2py em kcal mol⁻¹ e o comprimento de ligação entre o grupo propila e o 2am2py em Å.

Moléculas	Energia total (u.a.)	Energia de ligação (kcal mol ⁻¹)	Comprimento de ligação (Å)
propil-NH ₂ ⁺	-438,004437	-1,23	1,533
propil-NH	-437,651577	-93,73	1,456

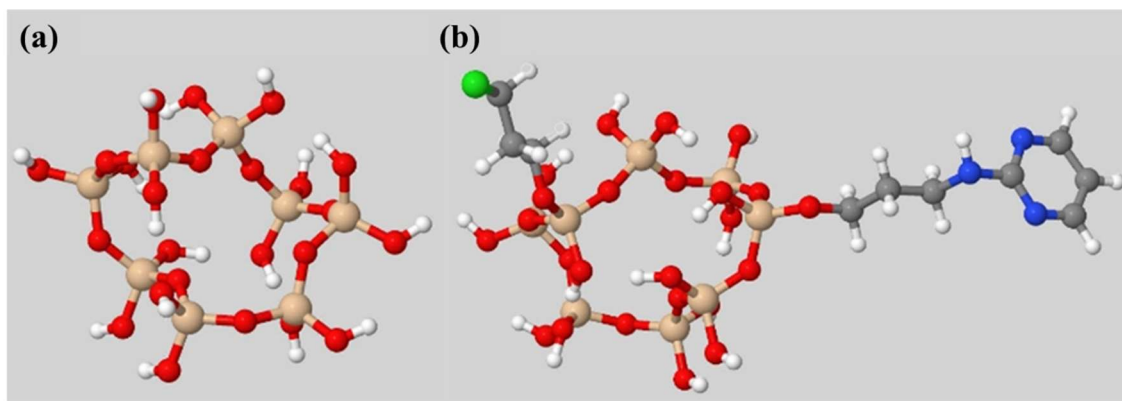
Fonte: a autora.

Para discutir o processo de adsorção dos íons Cu(II), a estrutura molecular do Si2am2py foi simulada a partir da abordagem quântica DFT/B3LYP. Existe o desafio para modelar a desordem molecular do silano indicada como uma estrutura lamelar pelos resultados de DRX discutidos anteriormente (Figura 21). Para abordar esse tópico, o método DFT/B3LYP simulou uma cadeia estrutural desordenada (aleatória) de (SiO₂)_n para representar a natureza da matriz inorgânica do silano (Figura 27 (a)). A principal característica dessa estrutura desordenada foi a baixa periodicidade nos valores dos ângulos e diedros. Os ângulos entre os átomos O – Si – O estão distribuídos na faixa de 108,1° a 109,9°; enquanto os ângulos diedros O – Si – O – Si apresentaram valores de 4,7, 27,3, 39,7, 65,4 e 96,7 °.

O tamanho do poro calculado dentro da matriz inorgânica foi de 23,4 Å², sendo um ponto essencial para discussão em processos de adsorção. Após a inserção dos grupos cloro 3-n-propila e 2am2py (Figura 27 (b)), a matriz inorgânica tornou-se funcionalizada com grupos cloro, hidroxila e aminopirimidina. O cloro é um local para o processo de substituição nucleofílica, enquanto as hidroxilas estão espontaneamente presentes na matriz inorgânica. No entanto, os dados de ¹³C RMN (Figura 17 (a)) indicam o par eletrônico isolado no -NH- e a

ressonância eletrônica no anel de pirimidina como estruturas moleculares propícias para a adsorção dos íons Cu^{2+} .

Figura 27: Geometrias moleculares simuladas pela abordagem DFT/B3LYP para (a) precursor e (b) Si2am2py.



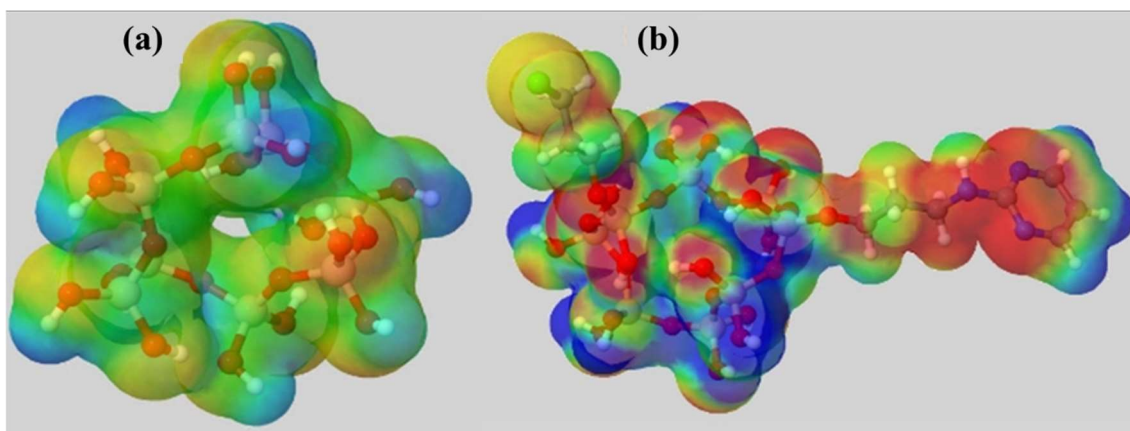
Fonte: a autora.

Os comprimentos de ligação são 1,455 Å para propila-NH, 1,361 Å para HN-pirimidina e 1,011 Å para N-H. Além disso, o ângulo C-NH-C é 124,1° e os ângulos C-N-H são 119,4° e 115,2°, enquanto o diedro C-N-H-C é 7,9°.

Mapas de potencial de superfície eletrostática (ESP) (Figura 28) indicam a distribuição de carga da estrutura molecular. Para o modelo de matriz inorgânica (Figura 28 (a)), podemos observar que nos átomos de hidrogênio localizam baixas densidades eletrônicas apresentando cargas positivas, enquanto os átomos de oxigênio mostram cargas negativas. Então, a adsorção de íons ou moléculas pode ocorrer em grupos -OH. A distribuição de carga no modelo de matriz inorgânica mostra os grupos hidroxila como sítios de interação na superfície, indicando os sítios reativos para adicionar os grupos CPTMS da reação de condensação.

O resultado do ESP para a matriz inorgânica organofuncionalizada (Figura 28 (b)) é a simulação da distribuição de carga nos sítios adsorventes, indicando diferentes características. O cloro 3-n-propil tem uma densidade eletrônica com baixa polarização (característica indutiva), enquanto a 2am2py apresenta uma densidade eletrônica mais polarizada devido ao par eletrônico isolado e à ressonância de elétrons π . Portanto, a funcionalização por meio do ligante 2am2py induz sítios de adsorção a íons metálicos complexos, como o Cu^{2+} .

Figura 28: Análise do potencial eletrostático de superfície (ESP) nos modelos SSQ (a) e Si2am2py (b). O gradiente de carga é exibido RGB na faixa -0,06 |e| (vermelho) para 0,4 |e| (azul).



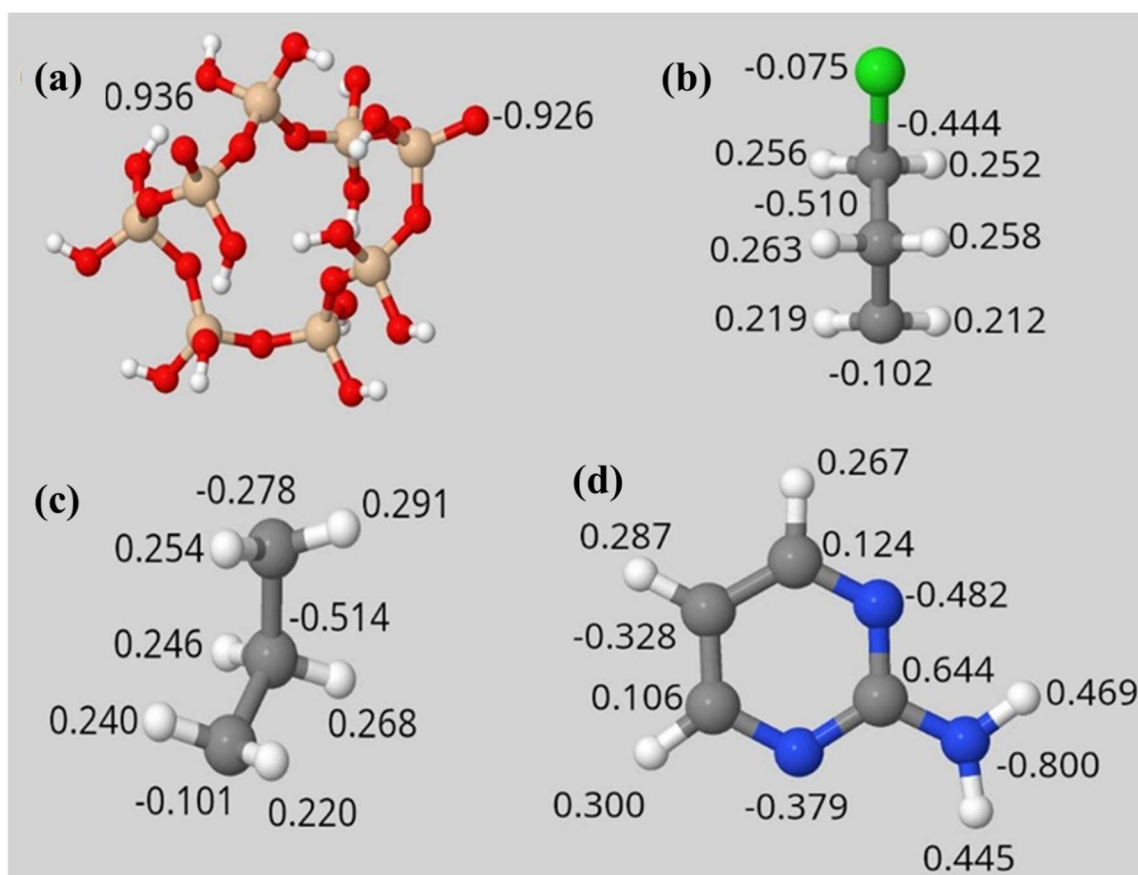
Fonte: a autora.

O método dos orbitais naturais (do inglês: *Natural Bond Orbitals* -NBO) possibilitou o cálculo das cargas atômicas para o modelo de 2am2py. A Figura 29 mostra as cargas atômicas separadas por grupos químicos. A matriz inorgânica (Fig. 29 (a)) tem uma carga média para átomos de Si de 2,532 |e|, para oxigênio hidrolisado a carga média é -1,212 |e|, enquanto que para átomos de hidrogênio é 0,547 |e|, sendo a carga total para o precursor silano de -0,609 |e|.

A ligação química dos grupos cloreto de 3-n-propil com o grupo silano (Figura 29 (a)) diminui a carga negativa nos átomos de oxigênio para -0,936 |e| e -0,926 |e| mostrando uma transferência de carga local de moléculas funcionais para o silano conforme comentado para cada grupo a seguir. Para o cloro 3-n-propil (Figura 29 (b)), a carga total é 0,329 |e|, e a carga média para hidrogênios é 0,244 |e|. No entanto, a distribuição de carga nos átomos de carbono é heterogênea. O átomo de C ligado à matriz inorgânica apresenta carga atômica menor, -0,102 |e|, indicando uma transferência de carga do cloro de -0,075 |e|. A conexão entre a 2am2py e a matriz inorgânica é mediada pelo grupo propil (Figura 29 (c)). Em tal molécula, a distribuição de carga atômica é semelhante ao cloreto de 3-n-propil, com exceção do átomo de C conectado à 2am2py de -0,278 |e|. Portanto, esse grupo orgânico funciona como uma ponte para a transferência de carga para a matriz inorgânica. A carga total na molécula de propil é 0,626 |e| mais positiva do que o cloro 3-n-propil. O ligante 2am2py (Figura 29 (d)) tem uma carga total de 0,653 |e| e o grupo -NH₂ do anel pirimidínico apresenta mais separações de carga, onde os átomos de nitrogênio e hidrogênio são mais carregados do que os mesmos átomos na molécula

de pirimidina. Então, os hidrogênios mais ácidos estão no grupo amina. A troca de cargas positivas e negativas entre átomos de carbono e nitrogênio mostra fortemente a ressonância eletrônica π no grupo 2am2py. Portanto, a análise de carga para cada grupo químico do modelo indica que os grupos orgânicos funcionais agregam as cargas positivas enquanto a matriz inorgânica tem o papel de concentrar a carga negativa. Pela análise de carga, pode-se observar uma separação de carga efetiva na matriz inorgânica, tornando a 2ampy um sítio ativo para interações moleculares do tipo adsorção.

Figura 29: Cargas atômicas calculadas pela abordagem Natural Bonding Orbital (NBO) obtidas pelo cálculo DFT/B3LYP/6-31+g(d).



Fonte: a autora.

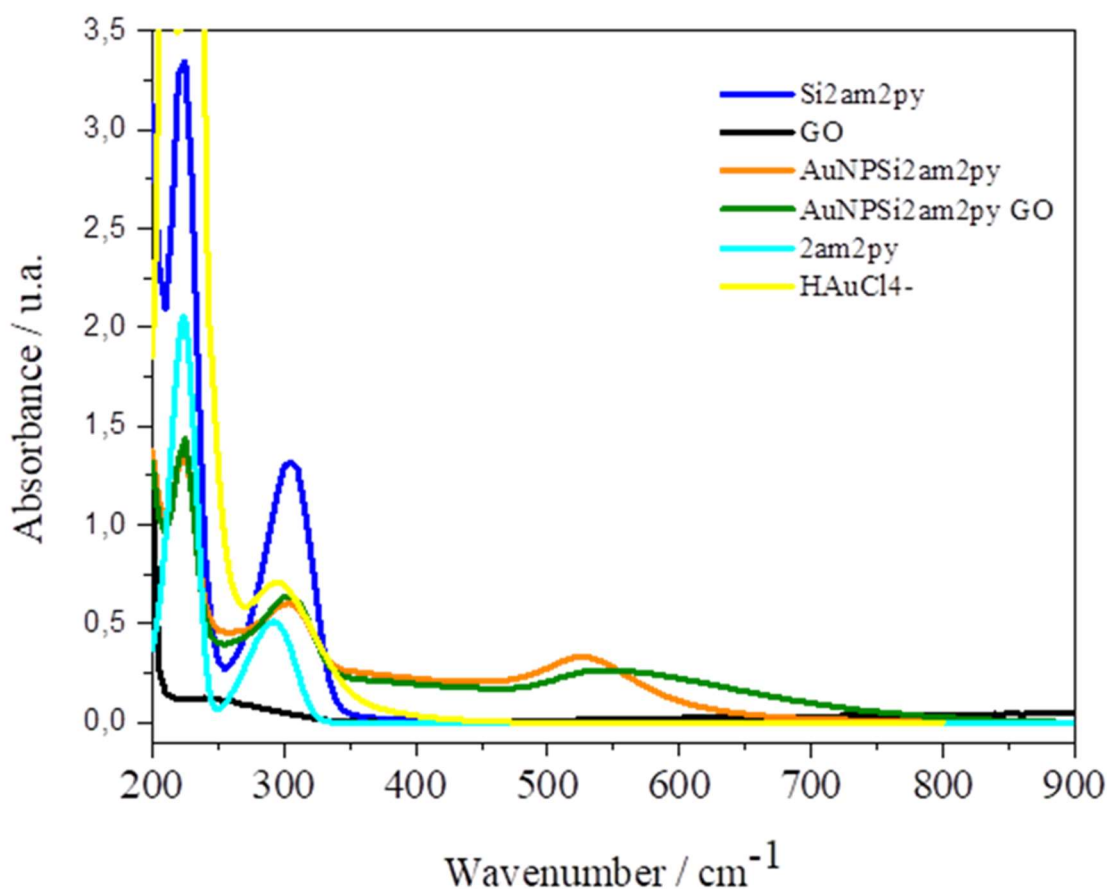
4.7 Síntese e Caracterização das nanopartículas de ouro: AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO

Dando continuidade ao estudo com o Si2am2py, o Si2am2py** (2:1) foi utilizado como agente estabilizante para a síntese das nanopartículas de ouro (AuNPs), pois apresentou alta solubilidade em meio aquoso. Já foi relatado na literatura que silsesquioxanos solúveis em água podem atuar como estabilizadores de nanopartículas metálicas em dispersão aquosa, pois esses materiais apresentam estrutura de poros ordenados onde nanopartículas metálicas são sintetizadas dentro de seus poros. Esses silsesquioxanos também atuam como agentes de adesão para imobilizar nanopartículas metálicas em superfícies de suporte sólido, devido a sua capacidade de formar filmes finos estáveis em diversas superfícies, facilitando a adesão na superfície de eletrodos (Costa, 2024; Silva, 2014).

Ao meio reacional foram adicionados o Si2am2py** como agente estabilizante e o HAuCl₄ como precursor metálico, (Menezes, 2012; Calaça, 2017). Inicialmente, observou-se que o meio reacional apresentava uma coloração amarela, característica de solução de HAuCl₄, e que após a adição do agente redutor (NaBH₄) a coloração mudou para vermelha característica das nanopartículas de ouro (AuNPs) esféricas, bem dispersas e com tamanhos provavelmente de até 30 nm (Yguerabide, 1998; Link, 1999; Alex; Tiwari, 2015). A evolução da reação foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis da solução reacional e dos precursores (Figura 30).

Nos espectros de UV-Vis (Figura 30-linha laranja) pode ser observado o surgimento da banda em 525 nm, devido a redução do Au³⁺ para Au⁰, referente ao efeito de ressonância plásmom de superfície das nanopartículas de Au⁰ com tamanho de partícula até 30 nm (Yguerabide, 1998; Link, 1999). Essa banda surge quando as partículas metálicas são menores que o comprimento de onda incidido sobre elas, ocorrendo uma forte interação entre a condução livre dos elétrons na banda de condução do metal e a radiação eletromagnética. Esse fenômeno chamado de ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR), é devido a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução das nanopartículas pela excitação ressonante promovida pelos fótons incididos no material, levando a polarização das partículas (Murray, 2007, Notarianni, 2014, Sarfraz, 2021). A suspensão de nanopartículas também apresentou uma banda em 225 nm e 305 nm característica Si2am2py (Figura 30- linha azul), que está relacionada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis pirimidínicos e as transições $n \rightarrow \pi^*$ (heteroátomos), respectivamente (Samir, 2020).

Figura 30: Espectros de absorção molecular na região do UV-Vis das soluções da AuNPSi2am2py, AuNPSi2am2py-GO e de seus precursores Si2am2py ($0,09 \text{ g L}^{-1}$), HAuCl_4 ($3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e GO, com diluição 1:30 v/v em água destilada.



Fonte: a autora.

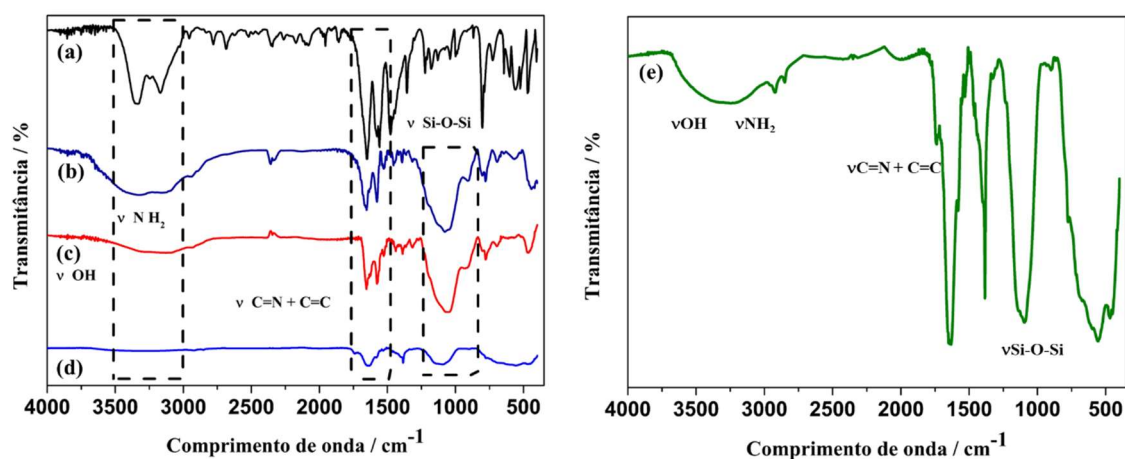
Para melhorar ainda mais a sensibilidade de detecção do eletrodo, foi adicionado à suspensão de nanopartículas o óxido de grafeno (GO). As propriedades inerentes do GO, como grande área de superfície efetiva e a forte capacidade de oxidação eletroquímica, juntamente com as AuNPs proporcionam um grande número de sítios ativos na superfície de eletrodos melhorando a atividade eletrocatalítica (Alan, 2020; LI, 2019).

Com a adição do óxido de grafeno ao AuNPSi2am2py (Figura 30-linha verde), obteve-se o AuNPSi2am2py-GO e observou-se no seu espectro uma absorção significativa acima de 600 nm (Yguerabide, 1998; Notarianni, 2014; Chander, 2014). A integração das AuNPs com materiais absorventes, como o GO, faz com que o LSPR sofra tanto o deslocamento espectral, quanto o efeito de blindagem devido à absorção de luz associada. Dependendo da geometria dos materiais absorventes (tamanho, espessura, forma) e da distância de acoplamento, o efeito na LSPR pode variar de intensificação plasmônica à extinção completa. Portanto, o

acoplamento de AuNPs plasmônicos com multicamadas de GO é uma maneira de alterar drasticamente a densidade óptica na região LSPR, sem atuar direta ou irreversivelmente na nanoestrutura metálica (Amendola, 2017). A presença de um pequeno ombro em torno de 550 nm, que está relacionado à formação de partículas não perfeitamente esféricas (Antoni, 2018; Chander, 2014).

Foram também realizados os estudos de caracterização espectroscópica vibracional na região do infravermelho (FTIR) das AuNPs sintetizadas e esses foram comparados aos espectros do Si2am2py**, 2am2py e GO (Figura 31).

Figura 31: Espectros de FTIR de (a) 2am2py; (b) Si2am2py2*; (c) AuNPSi2am2py; (d) AuNP2am2py-GO ;(e) AuNP2am2py-GO em menor escala eixo y.



Fonte: a autora.

No espectro de FTIR do 2am2py podemos observar a presença das principais bandas presentes no silano, como banda de estiramento em 1660 cm^{-1} referente à ligação C=N, e em 1579 cm^{-1} relacionada à ligação C=C do anel pirimidínico (Figura 31 (a)). Também observa-se uma banda larga de estiramento N-H, que ocorre na faixa 3550 a 3180 cm^{-1} . Estas bandas se repetem nos espectros do Si2am2py** e no AuNPSi2am2py (Figuras 31 (b) e (c)). Com a adição do GO (Figuras 31 (d) e (e)), podemos identificar as mesmas bandas, porém mais alargadas e não definidas. Isso acontece devido à baixa concentração do material na pastilha e à alta absorção da luz do infravermelho pelo GO.

No intuito de avaliar o tamanho e a estabilidade da suspensão coloidal das AuNPs sintetizadas, foi realizada a análise de potencial Zeta (PZ), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS- do inglês *Dynamic Light Scattering*) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de PZ das AuNPs e seus precursores, e podemos verificar que o AuNPSi2am2py apresentou um potencial positivo de $+32,0 \pm 1,967$ mV, devido à presença de grupos pirimidínicos na estrutura do mesmo, atribuindo a carga superficial positiva às nanopartículas sintetizadas.

Tabela 6: Valores de potencial zeta obtidos dos materiais sintetizados e seus precursores.

<i>Material Analisado</i>	<i>Potencial Zeta (mV)</i>	<i>Desvio padrão (mV)</i>
Si2am2py	+29,80	$\pm 2,021$
GO	-42,1	$\pm 2,442$
AuNPSi2am2py	+32,0	$\pm 1,967$
AuNPSi2am2py GO	+40,7	$\pm 2,581$

Fonte: a autora.

Quando se adiciona GO ao AuNPSi2am2py, o valor de PZ vai para $+40,7 \pm 2,581$, aumentando a carga superficial positiva do nanomaterial. Em geral, quanto maior for a magnitude do potencial, tanto melhor será a estabilidade da dispersão. Potenciais zeta que excedem a faixa de -30,0 a +30mV são típicas de suspensões estáveis devido à repulsão entre as partículas, evitando sua aglomeração. Para a estabilidade, não importa o sinal (positivo ou negativo) que a dispersão tenha, porém o sinal da dispersão pode ter enorme influência na sua aplicação. Portanto, a presença do óxido de grafeno aumenta a estabilidade do nanomaterial sintetizado. Isso pode ser devido as características do GO, que apresentam uma alta relação superfície/volume e uma estrutura bidimensional, necessária para maior dispersão das AuNPs (Shanmugam, 2022; Mikolajczyk, 2015; Song, 2014; Segota; 2006).

O tamanho das partículas obtidos por imagens de MET (Figura 32), foram extraídos dos histogramas de distribuição da contagem utilizando o software Image J, obtendo-se assim o diâmetro médio e o desvio padrão (Tabela 7). Pode-se observar na Figura 32 que ambas as dispersões apresentam AuNPs com morfologia esférica e com diâmetro semelhantes de distribuição. O diâmetro médio encontrado para AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO foram de 11,6 ($\pm 3,55$) e 11,8 ($\pm 5,11$) nm, respectivamente. Portanto, a adição do GO à suspensão das AuNPs, não alterou muito o tamanho das mesmas.

Figura 32: Imagens de MET e distribuição do tamanho das AuNPs obtido a partir das imagens: (a) AuNPSi2am2py; e (b) AuSi2am2py GO.

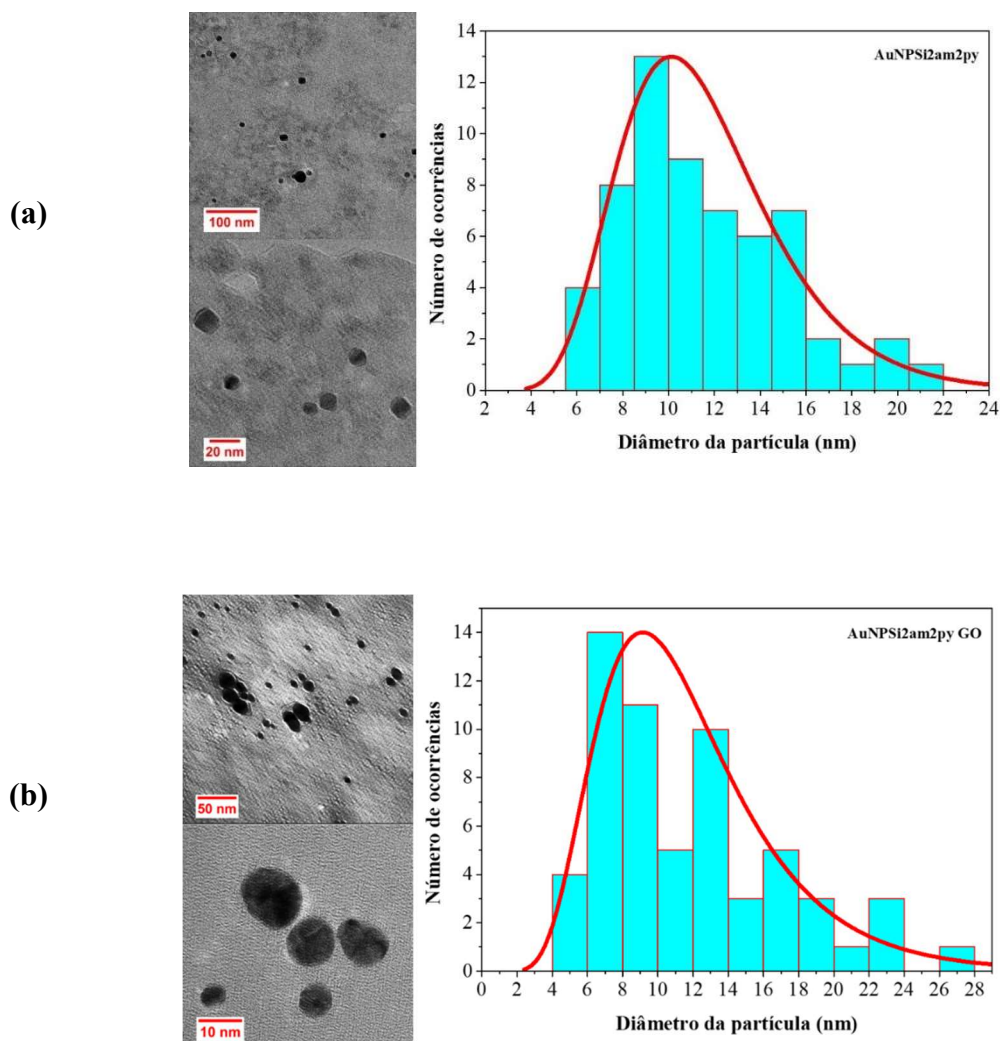


Tabela 7: Imagens de MET e distribuição do tamanho das AuNPs obtido a partir das imagens: (a) AuNPSi2am2py; e (b) AuSi2am2py GO.

	<i>Técnica</i>	<i>Tamanho médio (nm)</i>	<i>Desvio padrão (nm)</i>
AuNPSi2am2py	DLS	24,74	±5,965
	MET	11,59	±3,548
AuNPSi2am2py-GO	DLS	118,76	±13,727
	MET	11,79	±5,106

Fonte: a autora.

Comparando-se os valores obtidos pelas diferentes técnicas apresentados na Tabela 7, observa-se que os dados de DLS apresentaram um tamanho das AuNPs bem superior ao tamanho obtido pela análise de MET. Isso é devido ao DLS fornecer o diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas, ou seja, além da AuNPs é somada a camada de água, de Si2am2py e de GO presente ao redor das mesmas (Lim, 2013).

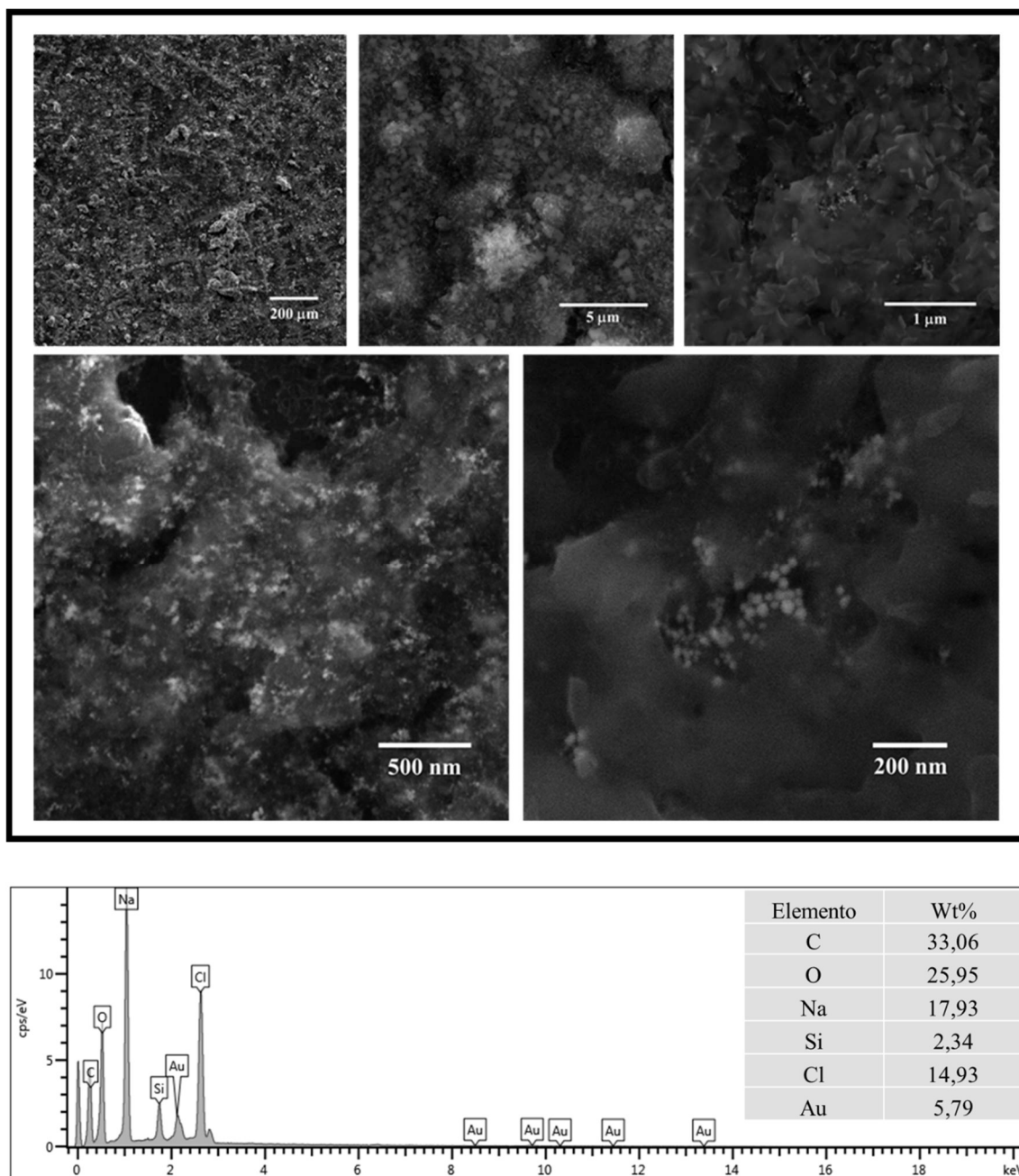
As análises de MEV-FEG do AuNPSi2am2py e do AuNPSi2am2py-GO foram realizadas sobre a superfície placa de carbono vítreo (CV), mimetizando a superfície do ECV, e as micrografias e o EDS estão apresentadas nas Figuras 33 e 34. Na Figura 33, pode ser observado, que com aproximação de 200 μm , um recobrimento da placa de CV com o filme AuNPSi2am2py de forma relativamente homogênea. Este filme apresenta-se rugoso e com pontos brilhantes devido à presença das AuNPs. Na aproximação de 5 μm já é possível observar a presença de poros e a concentração de AuNPs em alguns pontos do filme e quando a imagem foi ampliada (aproximação 200 nm) constatou-se as AuNPs esféricas nos poros do Si2am2py (Tig, 2017).

A Figura 34 mostra a imagem MEV-FEG para o AuNPSi2am2py-GO, com campo de 50 μm , onde vemos uma estrutura de filme altamente porosa, rugosa e homogênea. No campo de 5 μm , é possível observar a presença de poros na estrutura e diferença na topologia. Isso ocorre devido à folha do óxido de grafeno possuir uma morfologia enrugada, o que pode causar muitos canais condutores entre o eletrodo e o eletrólito para transferência de elétrons. Os resultados com campo de 1 μm mostram uma estrutura laminar com as extremidades irregulares, bem característica do óxido de grafeno presente no material (Dervin, 2021; Li, 2012). Nessas micrografias observamos pontos brilhantes da presença das AuNPs no filme AuNPSi2am2py-GO, formando um filme em bicamada.

Nos espectros de EDS dos nanocompósitos, AuNPSi2am2py (Figura 33) e AuNPSi2am2py-GO (Figura 34), podemos observar a composição química das amostras com as porcentagens de Au, Si e C presentes nos filmes. Os resultados mostraram que a composição química essencialmente a mesma, porém temos aumento da porcentagem de C na amostra AuNPSi2am2py-GO pela presença do GO.

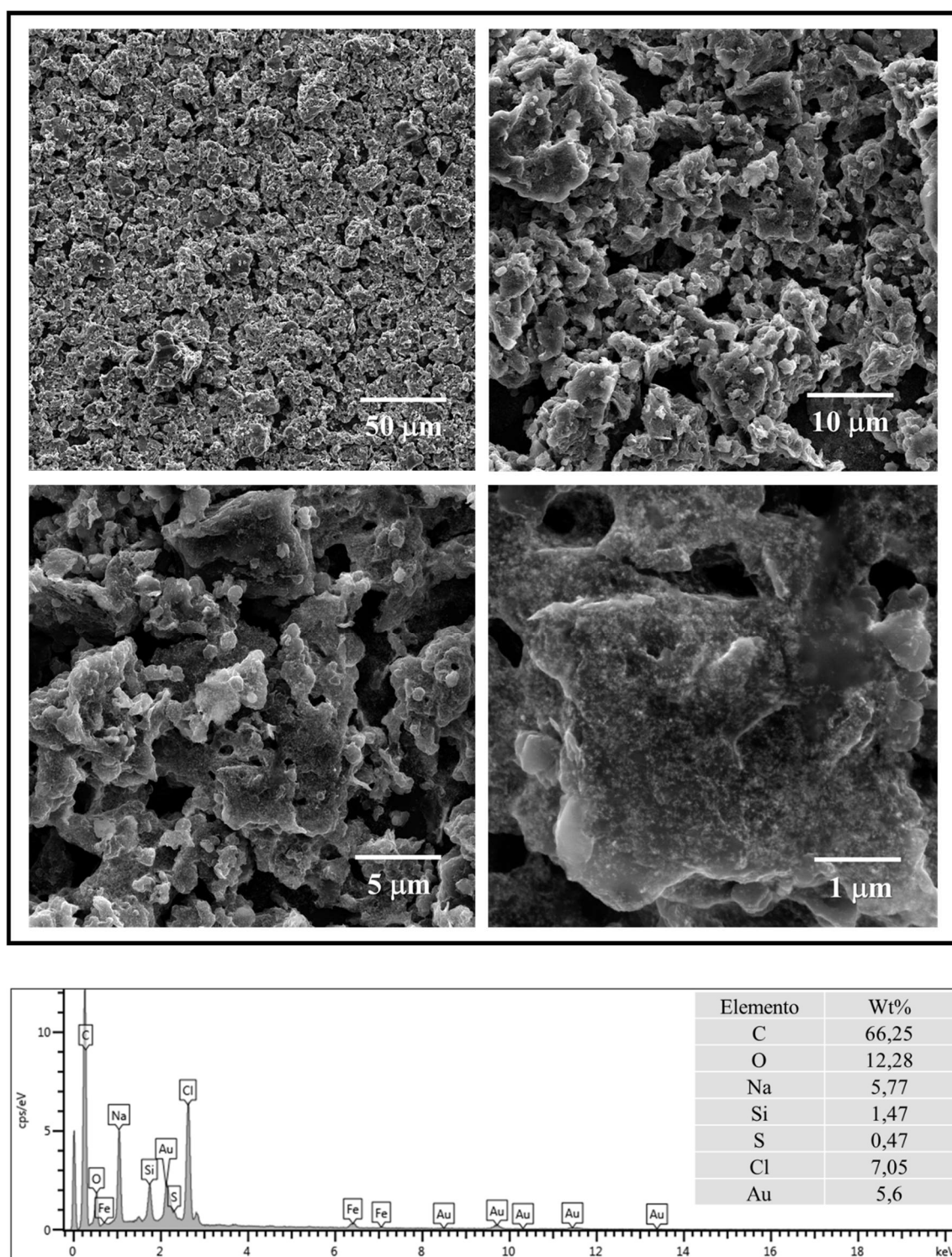
Após a caracterização das AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO, essas foram aplicadas como modificadores de ECV, sendo a discussão dos dados de caracterização eletroquímica desses materiais apresentados abaixo.

Figura 33: Imagens de MEV-FEG da placa de carbono vítreo contendo AuNPSi2am2py com campo de 200 μm , 5 μm , 1 μm , 500 nm, e 200 nm, respectivamente. Espectros de EDS da imagem com campo de 50 μm .



Fonte: a autora.

Figura 34: Imagens de MEV-FEG da placa de carbono vítreo contendo AuNPSi2am2py-GO com aproximação de campo 50 μm , 10 μm , 5 μm , e 1 μm , respectivamente. Espectros de EDS da imagem com campo de 50 μm .



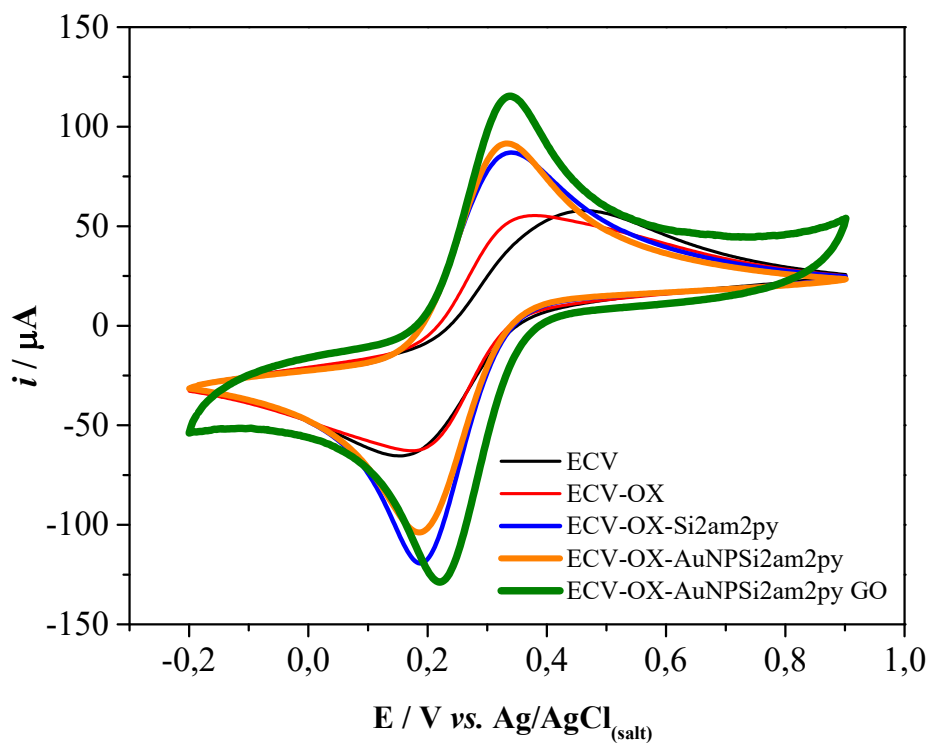
Fonte: a autora.

4.8 Preparação e caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

As nanopartículas de ouro, AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO, foram utilizadas para preparar ECVs modificados pela técnica de *drop-casting*. Para a melhor aderência das AuNPs ao ECV, foi realizada a oxidação da sua superfície com NaOH 1,0 mol. L⁻¹ por cronoamperometria, provendo carga negativa a superfície. Como as nanopartículas AuNPSi2am2py e AuNPSi2am2py-GO apresentam carga superficial positiva (+29,8, +40,7 mV, respectivamente), interagem eletrostaticamente com a superfície do ECV oxidado, sendo uma forma de ancoragem de materiais na modificação de eletrodos já utilizadas em outros trabalhos (Steinmetz, 2019; Zhang, 2015).

Os ECV modificados foram caracterizados por voltametria cíclica usando K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ como sonda redox e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Os voltamogramas desses eletrodos, juntamente com ECV e ECV-ox, são mostrados na Figura 35, onde podemos observar o processo de transferência de elétrons do par redox Fe(CN)₆^{3-/4-}.

Figura 35: Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de K₄[Fe(CN)₆]/ K₃[Fe(CN)₆] 5,0 mmolL⁻¹ em PBS 0,1 molL⁻¹ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte: a autora.

Os valores de correntes de pico anódicas (i_{pa}) e catódicas (i_{pc}) e separação de potencial (ΔE_p) entre picos anódicos e catódicos ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) obtidos são apresentados na Tabela 8. A partir destes parâmetros é possível avaliar o desempenho dos eletrodos construídos. Pode ser observado a partir dos resultados que o eletrodo modificado apenas com o Si2m2py já apresentou um incremento significativo no processo redox (aumento das i_p e diminuição dos valores de ΔE_p), sugerindo que os grupos pirimidínio facilitam o processo de transferência de elétrons. Esse comportamento pode ser devido ao fato dos grupos pirimidínicos exibem elétrons π aromáticos, os quais podem favorecer a condutividade (Menezes, 2012). A presença das AuNPs facilitou o processo de transferência de elétrons, e consequentemente houve uma diminuição do ΔE_p . As melhores condições foram alcançadas para o eletrodo modificado com o GO, o AuNPSi2am2py-GO, onde a relação de corrente de pico i_{pa}/i_{pc} foi de 0,94942 e o ΔE_p foi de 0,1200 V, indicando um processo quase reversível. O aumento da corrente de pico e da melhoria da reversibilidade pode ser atribuída à alta área de superfície, excelente atividade eletrocatalítica, boa condutividade do AuNPSi2am2py-GO. Portanto, a combinação do GO com o AuNPSi2am2py e a eficiente afinidade do compósito com a superfície do eletrodo pode reduzir a distância de intercalação de íons e contribuir para o processo de transferência de carga (Si, 2012; Gupta, 2018).

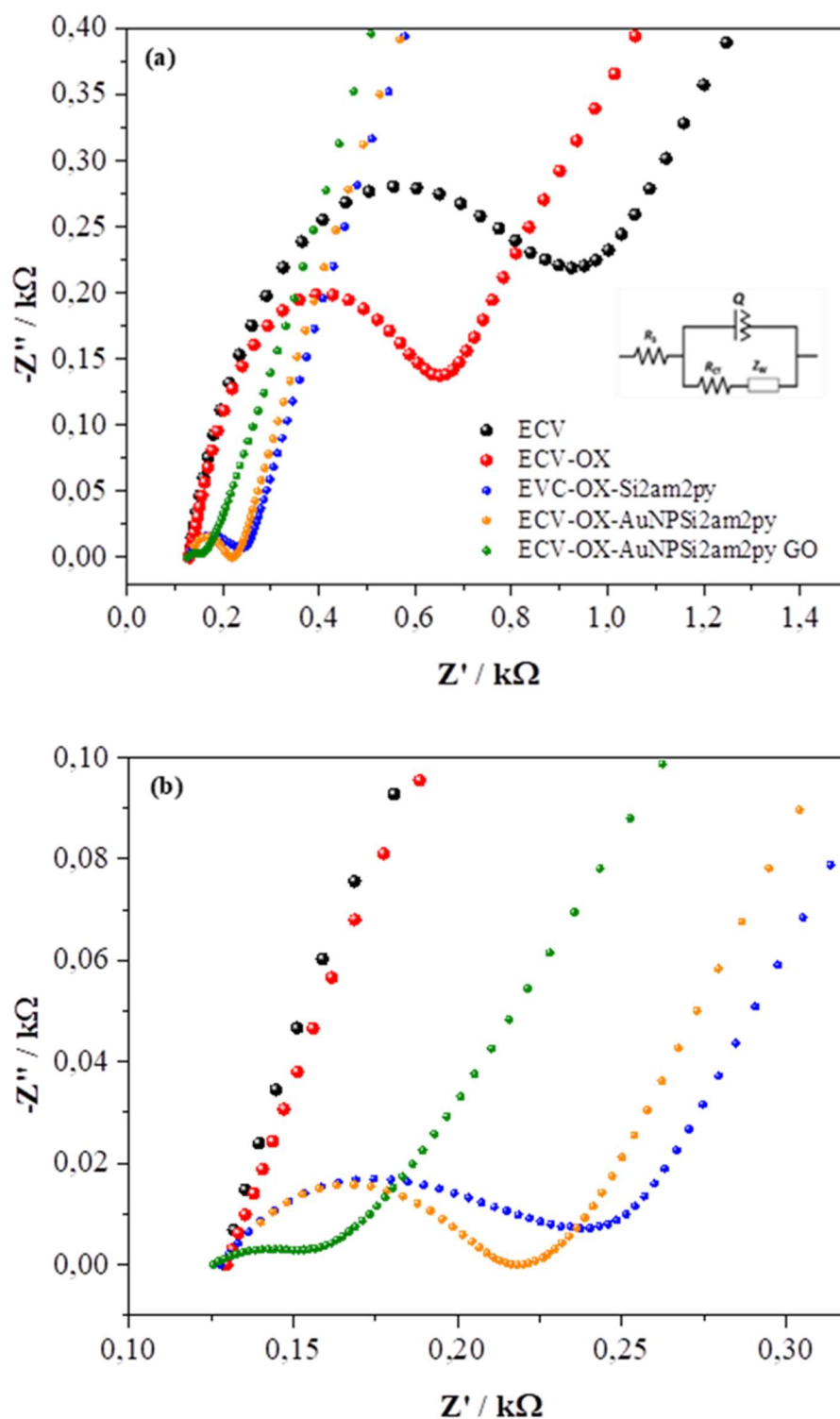
Tabela 8: Valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de voltamogramas cíclicos dos eletrodos estudados na presença de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmolL⁻¹, PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Eletrodo	E_{pa} (V)	i_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	i_{pc} (μA)	ΔE_p (V)	$ i_{pa}/i_{pc} $
ECV	0,4622	58,429	0,1540	-67,731	0,3082	0,8627
ECV-ox	0,3798	58,082	0,1753	-66,278	0,2045	0,8763
ECV-ox-Si2am2py	0,3401	98,827	0,1875	-124,96	0,1526	0,7909
ECV-ox-AuNPSi2am2py	0,3340	100,39	0,1875	-111,80	0,1465	0,8979
ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO	0,3411	122,94	0,2211	-129,49	0,1200	0,9494

Fonte: a autora.

Os eletrodos também foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), onde os resultados mostraram alterações das propriedades elétricas interfaciais dos mesmos. A Figura 36 mostra os diagramas de Nyquist para ECV, ECV-

Figura 36: Diagramas de Nyquist obtidos a partir de EIE em OCP, com faixa de 10 kHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV para ECV: (a) escala normal e (b) ampliada, na presença de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmolL⁻¹ em PBS 0,1 molL⁻¹, pH 7,0.



Fonte: a autora.

ox, ECV-ox-AuNPSi2am2py e ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO utilizando $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ como sonda redox. Estão apresentados na Tabela 9 os valores dos parâmetros obtidos para os diferentes eletrodos a partir de um circuito equivalente de Randles com elemento de Warburg com CPE, que melhor se ajusta aos dados experimentais apresentados na Figura 36.

Tabela 9: Valores obtidos a partir dos elementos utilizados no circuito equivalente para os dados obtidos com EIE referente ao diagrama de Nyquist da Figura 36 para os eletrodos estudados.

Eletrodo	R_{ct} (Ω)	R_s	Q^2
ECV	816,14	113,41	0,046
ECV-ox	527,41	125,66	0,069
ECV-ox-Si2am2py	113,10	113,91	0,014
ECV-ox-AuNPSi2am2py	99,19	116,08	0,003
ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO	39,05	115,91	0,042

R_{ct}: resistência à transferência de carga; R_s: resistência do sistema (solução, contatos elétricos, parte interna do ECV); e Q²: Impedância do CPE, onde Q é a magnitude e n=2 o fator de fase. CPE: Substitui a capacitância ideal de dupla camada e ajusta a fase do comportamento não ideal.

Fonte: a autora.

Analisando os resultados do parâmetro R_{ct} (a resistência à transferência de carga entre a superfície do eletrodo e a solução)(Tabela9), observamos que no ECV a interface do eletrodo com a solução é pouco polarizada, pois a natureza da estrutura molecular do carbono vítreo é mais apolar que a solução aquosa, criando uma maior resistência ao transporte de carga. Após o processo de oxidação da superfície do eletrodo, ECV-ox, grupos carboxílicos são inseridos formando uma interface carregada negativamente na superfície do ECV que leva a um aumento do transporte de carga, aproximando os íons da molécula sonda à superfície do eletrodo, e consequentemente uma diminuição da R_{ct} . Ao modificar o eletrodo com o Si2am2py, o valor de R_{ct} teve um decréscimo de 816.14 (ECV) para 113.1 Ω . Essa melhora no processo redox é devido a maior polarização na interface do ECV causada pelos grupos pirimidínicos. Com o aumento desses grupos, a interface eletrodo/solução fica mais carregada e, portanto, tornando o transporte de carga ainda mais efetivo. Na presença das nanopartículas, ECV-ox-AuNPSi2am2py, o R_{ct} diminui ainda mais em razão das propriedades condutoras das

nanopartículas metálicas e aumenta a área superficial que, em conjunto com o Si2am2py, fazem com que o eletrodo seja ainda menos resistivo. Com a presença do GO, ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO, temos uma diminuição significativa do valor R_{ct} (devido aumento da eficiência no transporte de carga na reação redox pelo sinergismo do GO com as AuNPs (Tig, 2017; Chen, 2018).

Observou-se uma pequena alteração dos valores de R_s (Tabela 9), o que significa que não houve alterações significativas da resistência do sistema (solução, contatos elétricos, parte interna do ECV). Isso se deve ao fato de serem utilizados os mesmos materiais e condições em todos os experimentos.

Para a determinação da área eletroativa dos eletrodos ECV e ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO foram realizadas medidas de VC em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$), na presença de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e utilizando KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. Nos voltamogramas obtidos foram analisados os valores de corrente de pico anódicos (i_{pa}) e catódico (i_{pc}), proveniente do processo redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Esses valores foram plotados em função da raiz quadrada da varredura ($v^{1/2}$) e estão apresentados na Figura 37. Podemos observar uma variação linear dos valores de corrente de pico anódica e catódica, com isso, indicando que o processo redox é controlado por difusão da espécie eletroativa à superfície do eletrodo.

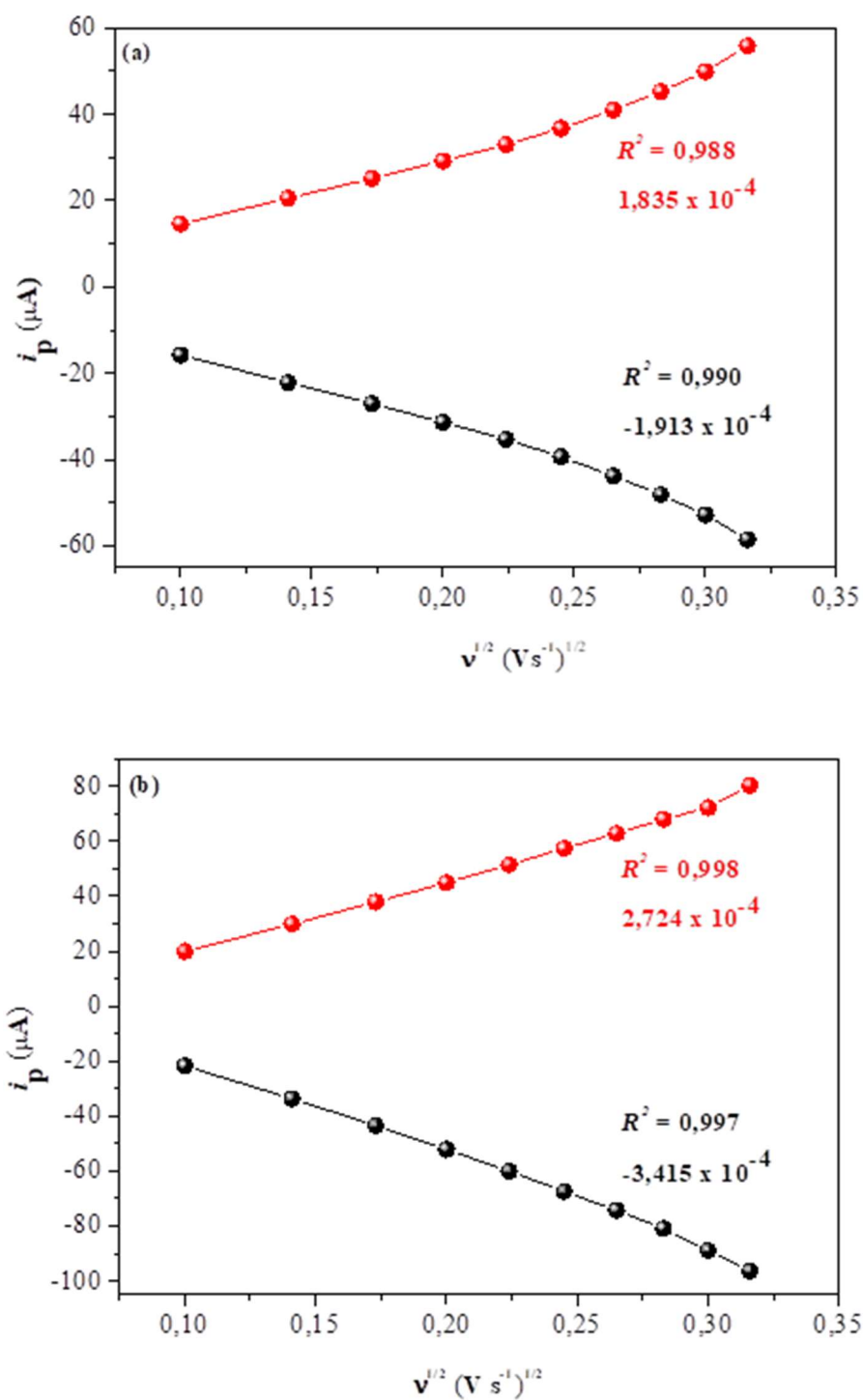
A área eletroativa foi determinada pela equação de Randles-Sevcik (equação 8) (SABBAGHI, 2019; ZHU, 2010; HRAPOVIC, 2004), ou seja,

$$\pm i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (8)$$

sendo que n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução, A é a área eletroativa do eletrodo, D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa, C é a concentração da espécie eletroativa e v é a velocidade de varredura. Considerando $n = 1$, $D = 7,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$, (Menezes, 2012).

Ao rearranjarmos a equação de Randles-Sevcik e substituirmos o valor de $\pm i_p / v^{1/2}$ pelo valor do coeficiente angular da reta anódica (Figura 37) obtemos a área eletroativa. Portanto, a área obtida para os eletrodos ECV e ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO foram de $5,18 \times 10^{-2}$ e $7,69 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, respectivamente. Esse resultado confirma o aumento da área eletroativa devido às propriedades dos materiais que foram utilizados para a modificação do eletrodo.

Figura 37: Dependência linear das correntes de pico (i_p) em função da raiz quadrada da varredura ($v^{1/2}$) para: (a) ECV, e (b) ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO.



Fonte: a autora.

Foi também determinada a constante heterogênea de transferência de elétrons (k°) do ECV-ox/AuNPSi2am2pyGO e comparada ao do ECV não modificado. Essa constante foi determinada a partir de medidas de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$), na presença de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 e para o cálculo foi empregado o método de Nicholson (1965), o qual pode ser utilizado para sistemas quase-reversíveis controlados por difusão, onde o valor de k° é obtido pela equação 9:

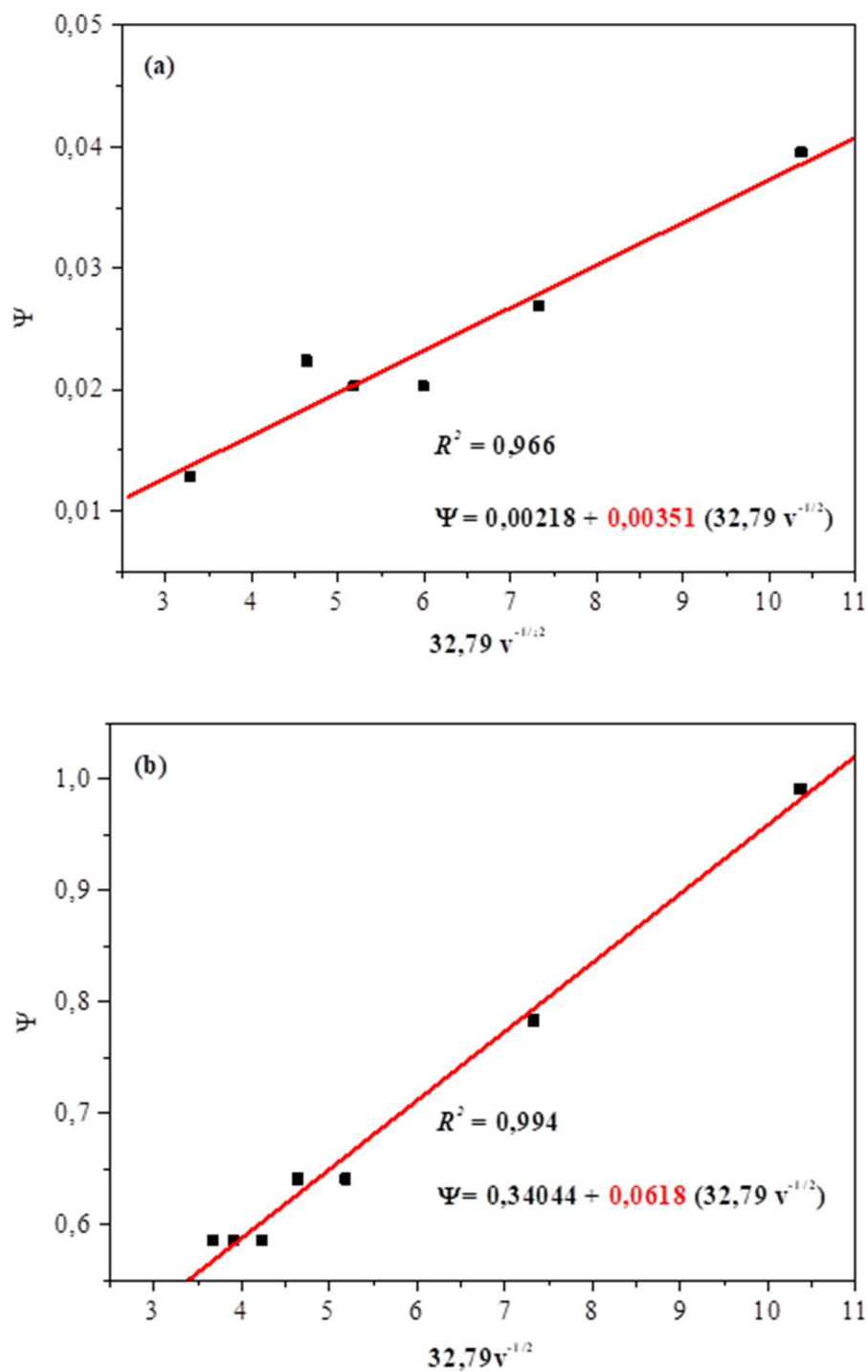
$$\Psi = k^\circ [\pi D n \nu F / RT]^{1/2} \quad (9)$$

sendo que Ψ é o parâmetro cinético, D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), n é o número de elétrons, ν é a velocidade de varredura (mV s^{-1}), F é a constante de Faraday (C mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K). Para se obter o valor de Ψ para cada velocidade de varredura foi utilizado o método proposto por Lavagnini, Antiochia e Magno (2004) que relaciona o valor de Ψ com o valor de ΔE_p através da equação:

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021 n \Delta E_p) / (1 - 0,017 n \Delta E_p) \quad (10)$$

A partir dos valores calculados de Ψ para cada velocidade de varredura obteve-se um gráfico do valor de Ψ em função dos valores de $32,79 \nu^{1/2}$ para cada velocidade de varredura (Figura 38), onde 32,79 corresponde ao valor obtido pelo termo $[\pi D n F / RT]^{1/2}$ da equação. Desta forma, é possível encontrar o valor de k° pela equação de correlação linear obtida, onde o valor da constante é equivalente ao valor do coeficiente angular da equação de correlação linear. Portanto, os valores obtidos para ECV e ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO foram 0,00351 e 0,0618 cm s^{-1} , respectivamente. Como pode-se observar, o valor de k° para ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO apresentou uma mudança expressiva em comparação ao ECV, indicando que a transferência eletrônica é favorecida quando o ECV é modificado. Esse resultado corrobora com as propriedades dos nanomateriais utilizados, que aumentam a condutividade e as propriedades eletrocatalíticas do eletrodo.

Figura 38: Representação dos valores de Ψ em função do termo $32,79 v^{-1/2}$ para os eletrodos (a) ECV; e (b) ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO.



Fonte: a autora.

4.9 Desempenho eletrocatalítico do ECV modificados na oxidação do nitrito

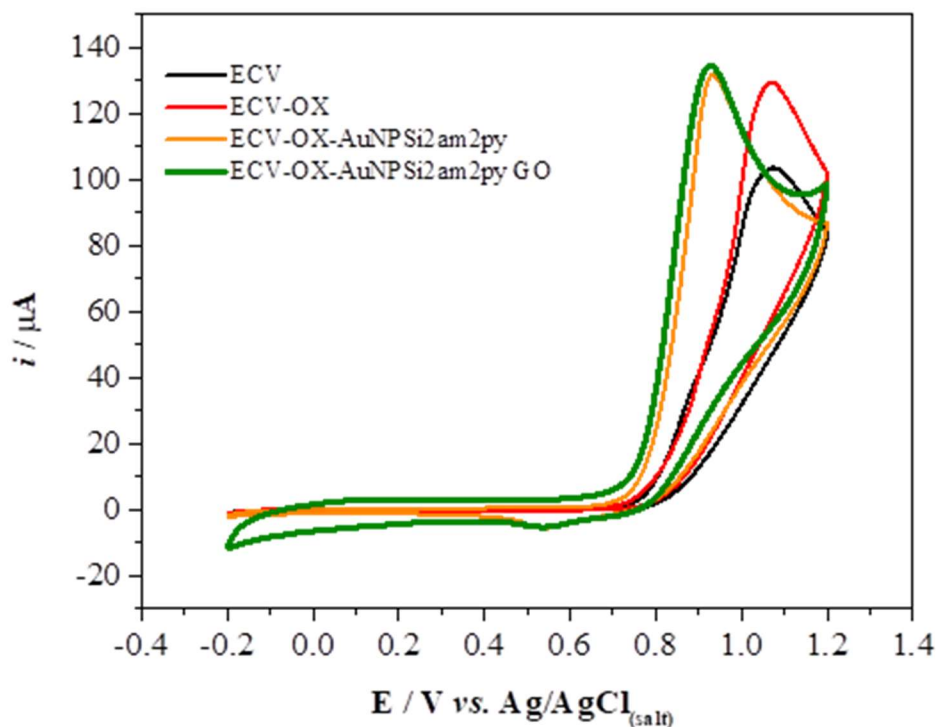
A oxidação eletrocatalítica de nitrito foi estudada por VC em solução tampão PBS 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo 5,0 mmolL⁻¹ nitrito, com base na equação 8 de oxidação apresentado abaixo (Hou, 2021):



Como mostrado na Figura 39, no ECV é observado um pico de oxidação irreversível e de menor corrente em relação aos demais, em 1,075 V, correspondente à conversão de NO₂⁻ para NO₃⁻. Quando a superfície do ECV foi oxidada (ECV-OX), apresentou-se um aumento expressivo na corrente, porém o pico de oxidação ficou inalterado. No ECV-ox-AuNPSi2am2py, o potencial de pico de oxidação (Ep) do nitrito diminuiu para 0,932 V e a corrente aumentou consideravelmente. Para ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO, a ipa apresentou apenas um pequeno aumento que ECV-ox/AuNPSi2am2py e o potencial de pico apareceu em cerca de 0,929 V.

As melhores atividades eletrocatalíticas (diminuição dos valores de Ep de cerca de 150 mV) dos ECV-ox/AuNPSi2am2py e ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO para eletrooxidação do nitrito pode ser atribuída a dois aspectos a seguir. Em primeiro lugar, as AuNPs fornecem maior área de superfície eletroquimicamente ativa, o que facilita a adsorção do nitrito detectado. Em segundo lugar, a combinação das nanopartículas de GO bem dispersas às AuNPs atribuem um efeito sinérgico ao eletrodo ECV-ox/AuNPSi2am2pyGO. Esse forte sinergismo (efeito eletrônico e geométrico) aumentam ainda mais a área de superfície eletroquimicamente ativa, ao mesmo tempo que interliga as AuNPs na superfície “enrugadas” do GO e, favorecendo o processo de eletrotransferência interfacial. Portanto, a alta cobertura de AuNPs e o alto sinergismo com GO podem acelerar o processo de transferência de elétrons para oxidação de nitrito, fazendo com que o ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO tenha uma aprimorada atividade eletrocatalítica (Zhang, 2015; Sabbaghi, 2019).

Figura 39: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos ECV e modificados obtidos na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ em PBS $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

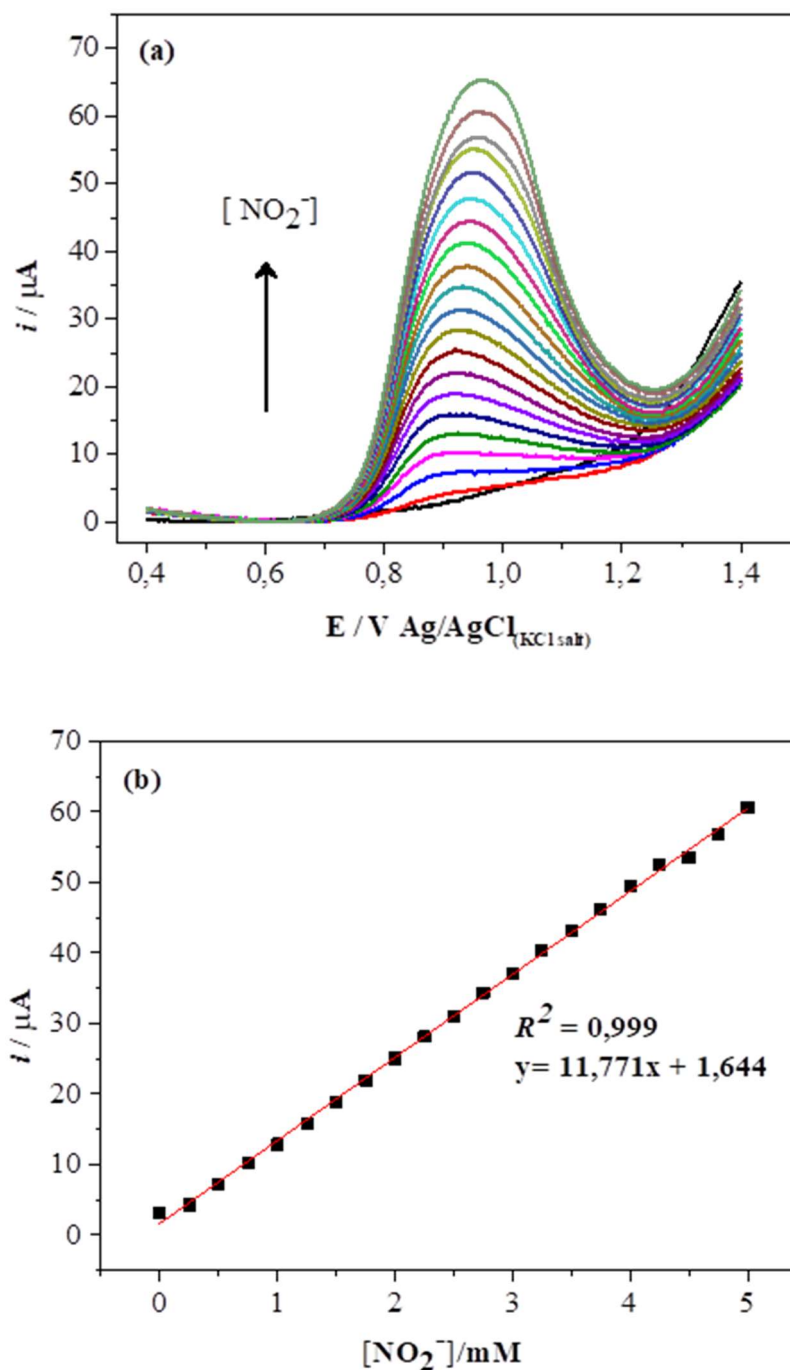


Fonte: a autora.

Para realizar a determinação de nitrito em soluções aquosas, obteve-se primeiramente a curva analítica utilizando SWV com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e ECV-ox/AuNPSi2am2pyGO como eletrodo de trabalho. A Figura 40 mostra os voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de nitrito e a respectiva curva analítica. Observam-se picos de oxidação bem definidos, com um potencial de pico em torno de 0,91 V, evidenciando que a intensidade de corrente aumenta linearmente com a concentração de analito na faixa de 0,25 a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir da curva analítica, obteve-se a equação da reta (equação 12), com R^2 igual a 0,999.

$$ip / \mu\text{A} = 1,644 + 11,771 [\text{NO}_2^-] / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (12)$$

Figura 40: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO obtidos na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) 0,25 a 5,0 mmol. L^{-1} (com incrementos de 0,25 mmol. L^{-1}) em PBS 0,1 molL^{-1} (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (a); curva analítica construída a partir dos voltamogramas (b).



Fonte: a autora.

O desempenho analítico do eletrodo ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO foi avaliado em termos da sensibilidade, determinando o limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) pelas equações:

$$LD = \frac{3S_b}{b} \quad (13)$$

$$LQ = \frac{10S_b}{b} \quad (14)$$

onde S_b é o desvio padrão da média do sinal do branco (ou ao desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica) e b é a sensibilidade da curva analítica, ou seja, o coeficiente angular em um nível de significância de 95% (Mocak, 1997). A Tabela 10 apresenta os parâmetros analíticos obtidos na construção da curva analítica para a detecção de nitrito e os valores obtidos LD e LQ para o eletrodo estudado.

Tabela 10: Parâmetros analíticos obtidos com o ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO na construção da curva analítica para a detecção de nitrito.

Parâmetros	Valores
Potencial de pico (V)	0,91
Coeficiente de correlação (R^2)	0,999
Coeficiente linear (μA)	1,644
Coeficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	$11,771 \times 10^3$
Desvio Padrão do branco (3x)	$1,45 \times 10^{-8}$
Desvio Padrão do branco (10x)	$3,77 \times 10^{-7}$
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,7
Limite de quantificação (mmol L^{-1})	0,32

Fonte: a autora.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de LD do ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO e de outros eletrodos modificados para a detecção de nitrito reportados na literatura. Nota-se que com o ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO alcançou-se um LD da ordem de micromolar, sendo esse promissor para aplicações em amostras reais.

Tabela 11: Valores de LD do ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO e de outros eletrodos modificados para a detecção de nitrito reportados na literatura.

Eletrodo	LD (mol L⁻¹)	Referência
ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO	3,7 x 10⁻⁶	Neste trabalho
NRCu/rGO/GCE	1,0 x 10 ⁻⁷	Sabbaghi, 2019
GPE/PQ–BNWs	4,5 x 10 ⁻⁶	Tohidinia, 2018
Ag/Cu/ MWNTs/GCE	2 x 10 ⁻⁷	Zhang, 2017
PEDOT-Gr/Ta	7,0 x 10 ⁻⁶	Tian, 2017
AgNWs arrays/GCE	4,5 x 10 ⁻⁵	Zhang, 2015
CPE/Cu–YHA-TETA	1,46 x 10 ⁻⁶	Ramdane-Terbouche, 2014
PEDOT–AuNPs/GCE	1,0 x 10 ⁻⁷	Zhang, 2013
MWCNT–SH@Au–GR/GCE	2,35 x 10 ⁻⁵	Yang, 2013
Au-Py/AlSi	1,3 x 10 ⁻⁶	Menezes, 2012
RGO–MWNTs/GCE	2,5 x 10 ⁻⁵	Hu, 2012
Au/pAMTa–MWNTs/ GCE	1,0 x 10 ⁻⁵	Wang, 2012

NRCu/rGO/GCE : Nanoraspberry-like copper/ reduced graphene oxide

GPE/PQ–BNWs: Poly(quercetin)-bismuth nanowires

Ag/Cu/MWNTs/GCE: Ag/Cu nanoclusters and multiwalled carbon nanotubes

PEDOT-Gr/Ta: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene composites

AuNPs/Graphene/GCE: Au Nanoparticles/Graphene Nanocomposites

PEDOT–AuNPs/GCE: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Au nanoparticles

MWCNT–SH@Au–GR/GCE: Gold nanoparticle–graphene nanohybrid bridged 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-functionalized multiwall carbon nanotubes

Au-Py/AlSi: Gold nanoparticle/charged propylpyridinium chloride silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface.

RGO–MWNTs/GCE: Reduced graphene oxide - multiwall carbon nanotubes hybrid materials

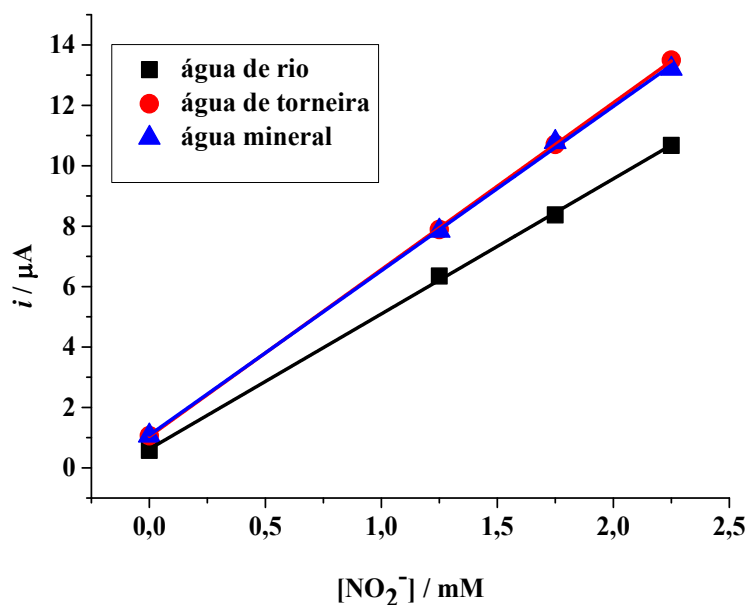
Au/pAMTa–MWNTs/ GCE: gold nanoparticles-loaded poly-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-MWNTs (Carboxylic Multiwall carbon nanotubes)

Fonte: a autora.

4.10 Detecção de nitrito em amostra real de água

Com o eletrodo ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO foram analisadas amostras de água de torneira, água mineral engarrafada e água de rio empregando o método da adição padrão. Esse método foi empregado devido ao efeito de matriz das amostras que alteram a resposta voltamétrica do nitrito, impossibilitando o uso da calibração por curva analítica. As amostras foram analisadas em triplicata, sendo as curvas de adição de padrão obtidas a partir dos voltamogramas de onda quadrada das amostras enriquecidas com nitrito, como apresentado na Figura 41.

Figura 41: Curvas de adição padrão obtidas a partir dos voltamogramas de onda quadrada do ECV-ox/AuNPSi2am2py-GO das amostras de água na presença de nitrito de sódio (NaNO_2) nas concentrações 1,25; 1,75; 2,25 mmol. L^{-1} em PBS 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0); com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: a autora.

Nas amostras de água analisadas não foi observado o pico relativo à redução de nitrito, indicando que este íon está ausente ou se encontra em concentrações abaixo da detectável pelo sensor desenvolvido. Desta forma, visando avaliar a exatidão do método desenvolvido, as amostras foram submetidas a estudos de adição e recuperação, sendo cada uma das amostras enriquecida com três níveis de concentração de nitrito (1,25; 1,75; 2,25 μM). Para manter as

propriedades químicas das amostras praticamente inalteradas para as análises de voltametria de onda quadrada, o tampão PBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparado dissolvendo-se os reagentes necessários diretamente na amostra. Desta forma, a amostra não sofre diluição significativa. Com os valores de corrente de pico obtidos para as amostras água enriquecidas foi construída a curva de adição de padrão, que foi linear de acordo com as seguintes equações:

$$-I_p(\mu\text{A}) = 1,041 + 5,522 [\text{NO}_2^-] (\text{mmol L}^{-1}), R^2 = 0,999, \text{ para água de torneira (15)}$$

$$-I_p(\mu\text{A}) = 1,084 + 5,440 [\text{NO}_2^-] (\text{mmol L}^{-1}), R^2 = 0,999, \text{ para água mineral (16)}$$

$$-I_p(\mu\text{A}) = 0,6213 + 4,473 [\text{NO}_2^-] (\text{mmol L}^{-1}), R^2 = 0,999, \text{ para água de rio (17)}$$

Das equações verifica-se um coeficiente angular da curva diferente em relação ao coeficiente angular obtido para a curva analítica, o que confirma que cada amostra apresenta efeitos de matriz que diminuem a sensibilidade do método em relação à obtida quando são utilizados padrões de nitrito em água ultrapura (Figura 38). Portanto, para que o método possa ser aplicado, é necessário que seja utilizada a calibração por adição de padrões.

Tabela 12: Determinação de nitrito em amostra real de diferentes amostras de água obtidas com o ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO por SWV.

Amostra	Adicionado (mM)	Recuperado (mM)	% recuperado
Água de torneira	1,25	1,24	99,2%
	1,75	1,751	100,06%
	2,25	2,255	100,2%
Água de mineral	1,25	1,243	99,4%
	1,75	1,78	101,7%
	2,25	2,23	99,1%
Água de rio	1,25	1,28	102,4%
	1,75	1,73	98,9%
	2,25	2,247	99,9%

Fonte: a autora.

Na Tabela 12, são apresentados os resultados das análises das amostras enriquecidas com nitrito, obtidos por meio da calibração por adição de padrões. Observa-se que não há diferenças estatisticamente significativas entre a concentração de nitrito adicionada e a recuperada, considerando um nível de confiança de 95 %. Isso indica a ausência de erros sistemáticos no método utilizado, demonstrando sua precisão satisfatória. Assim, os resultados confirmam que o método proposto é adequado para verificar a presença de contaminação por nitrito em águas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram propostas duas rotas de síntese para a obtenção de novos materiais híbridos silsesquioxanos organofuncionalizados com os ligantes orgânicos 2-aminopirimidina, 4-mercaptopiridina 2-aminopirimidina e 4-vinilpiridina. Na síntese direta, realizada em uma única etapa, com os ligantes 2-aminopirimidina (2am2py) e 4-mercaptopiridina (4merpy) foram obtidos o cloreto de 3-*n*-propil(2-aminopirimidina) silsesquioxano ($\text{Si2am2py}^* \text{ 1:1}$ e $\text{Si2am2py}^{**} \text{ 2:1}$) e cloreto de 3-*n*-propil(4-mercaptopiridina) silsesquioxano ($\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$), respectivamente. Com a síntese em duas etapas, realizada com excesso de ligante, obteve com o 2am2py, 4merpy e 4-vinilpiridina (4vinylpy) os materiais Si2am2py e $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$ e o cloreto de 3-*n*-propil(4-vinilpiridina) silsesquioxano ($\text{Si4vinylpy}^+\text{Cl}^-$), respectivamente.

Pelas técnicas de caracterização espectroscópicas FTIR e RMN ^{13}C e ^{29}Si de sólido e líquido confirmaram a incorporação dos grupos orgânicos junto a matriz inorgânica. Estas técnicas mostraram que os silsesquioxanos organofuncionalizados sintetizados apresentaram redes de sílica com estruturas semelhantes, ou seja, contendo os grupos Si-O-Si, grupos terminais -OH dos silanóis (Si-OH) e os grupos referentes à organofuncionalização (ligação C=C, C=N, C=S, -NH, -SH) junto à matriz inorgânica. Sendo que nos materiais $\text{Si4vinylpy}^+\text{Cl}^-$ e $\text{Si4merpy}^+\text{Cl}^-$, a ligação ao carbono - α do grupo *n*-propil acontece no nitrogênio do anel pirimidínio, o que conferiu carga positiva aos materiais. Enquanto que os Si2am2py , Si2am2py^* e Si2am2py^{**} , a ligação ao carbono - α do grupo *n*-propil acontece no grupo amina ligado ao anel pirimidínico, confirmado pelos estudos de DFT. Além disso, no caso dos materiais obtidos pela síntese direta, estes apresentaram as vantagens de economia de reagente orgânico, maior substituição de ligantes, menor tempo de síntese e solvente ambientalmente responsável (etanol), evitando o uso tolueno ou qualquer outro solvente obtido a partir do refinamento do petróleo.

O $\text{Si2am2py}^* \text{ (1:1)}$, foi destinado a adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} em solução aquosa, devido à hidrofobicidade e uma maior capacidade de troca. Os resultados de adsorção mostraram a viabilidade do uso do Si2am2py^* como material adsorvente, apresentando capacidade máxima de adsorção 1,21 Cu^{2+} e 0,27 mmol para o Cr^{3+} , por grama de material. As isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} seguiram os modelos de Freundlich e Sips, indicando adsorção heterogênea e em multicamadas.

O material $\text{Si2am2py}^{**} \text{ (2:1)}$ apresentou solubilidade em meio aquoso, permitindo o desenvolvimento de uma nova forma de estabilizar e dispersar as nanopartículas de ouro no

meio aquoso. Sua estrutura polimérica e a presença de grupos orgânicos que evitam que as AuNPs se aglomerem e alterem o seu tamanho, permanecendo em escala nanométrica. Os resultados de TEM mostraram a formação de nanopartículas de ouro esféricas, bem dispersas com tamanho com diâmetro médio de 11,6 ($\pm 3,55$) nm para AuNPSi2am2py. Com a adição do GO, a suspensão das AuNPs não alterou o tamanho das mesmas e o diâmetro médio encontrado foi 11,8 ($\pm 5,11$) nm, para AuNPSi2am2py-GO. A partir da análise do PZ das AuNPs notou-se que a AuNPSi2am2py apresentou o potencial positivo de $+32,0 \pm 1,967$ mV devido à presença de grupos piridínicos na estrutura do Si2am2py, atribuindo a carga superficial positiva às nanopartículas sintetizadas. Com a adição de GO, o valor de potencial Zeta aumenta para $+40,7 \pm 2,581$, mostrando que as AuNPs sintetizadas com o material Si2am2py²⁺(2:1) são estáveis e aumentam sua estabilidade na presença do óxido de grafeno.

O eletrodo preparado a partir das AuNPs, ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO, exibiu alta estabilidade e boa repetibilidade durante os experimentos eletroquímicos e excelente atividade electrocatalítica para a oxidação de nitrito. O sensor demonstrou um limite de detecção de $3,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ para faixa de detecção linear de $0,25\text{--}5 \text{ mmol L}^{-1}$. O desempenho de detecção do sensor também foi investigado usando água da torneira, engarrafada e de lago enriquecida com diferentes concentrações de nitrito com uma excelente recuperação de 98,9% a 102,4%. O sensor desenvolvido mostra-se promissor para detecção de nitrito em aplicações de monitoramento da qualidade da água. O eletrodo modificado ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO forneceu uma maneira rápida e simples de detecção de nitrito. O baixo custo potencial e a portabilidade dos dispositivos eletroanalíticos fornecem uma série de opções atraentes.

Considerando o caráter inédito do trabalho desenvolvido, bem como as comparações realizadas destes materiais com outros encontrados na literatura, conclui-se que os materiais são promissores na aplicação como adsorvente de íons metálicos e também para construção de sensores eletroquímicos.

6 PERSPECTIVAS

Ao final desse projeto de doutoramento, desejo:

- Otimizar os parâmetros para a construção do ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO, otimizar os parâmetros para a construção do mesmo, tais como, diminuir o tamanho da AuNPs e melhorar a proporção AuNP/GO.
- Analisar a resposta do ECV-OX/AuNPSi2am2py-GO com outros analitos.
- Montar novos biossensores, utilizando o Si2am2py como estabilizante de AuNPs.
- Realizar a síntese direta dos demais silsesquioxanos, Si4merpy⁺Cl⁻ e Si4vinylpy⁺Cl⁻, aumentando a proporção molar do ligante, para obter materiais solúveis que possam ser utilizados para estabilizar MNPs e posterior construção de novos sensores e biossensores eletroquímicos.

REFERÊNCIAS

- ABASSE, K. S.; ESSIEN, E. E.; ABBAS, M.; YU, X.; XIE, W.; SUN, J.; AKTER, L.; COTE, A. Association between Dietary Nitrate, Nitrite Intake, and Site-Specific Cancer Risk: A Systematic Review and Meta-Analysis. **Nutrients**, v. 14, p. 666, 2022.
- ADARSH, N.; SHANMUGASUNDARAM, M.; RAMAIAH, D. Efficient Reaction Based Colorimetric Probe for Sensitive Detection, Quantification, and On-Site Analysis of Nitrite Ions in Natural Water Resources. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 10008–10012, 2013.
- AJDARI, F. B.; KOWSARI, E.; NADRI, H. R.; MAGHSOODI, M.; EHSANI, A.; MAHMOUDI, H.; ESHKALAK, S. K.; CHINNAPPAN, A.; JAYATHILAK, W. A. D. M.; RAMAKRISHNA, S. Electrochemical performance of Silsesquioxane-GO loaded with alkoxy substituted ammonium-based ionic liquid and POAP for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 136663, 2020.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F.; O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F.; Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo Sol-Gel. **Química Nova**, v. 27, n.1, p. 84-88, 2004.
- ALEX, S.; TIWARI, A. Functionalized gold nanoparticles: synthesis, properties and applications—a review. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 1869-1894, 2015.
- ALDAWSARI, A. M.; ALSOHAIMI, I. H.; HASSAN, H. M. A.; · AL-ABDULY, A. J.; · HASSAN, I.; SALEH, E. A. M. Multiuse silicon hybrid polyurea-based polymer for highly effective removal of heavy metal ions from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.19, p. 2925–2938, 2022.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol gel na construção de biossensores. **Química nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- AMENDOLA, V.; PILOT, R., FRASCONI, M., MARAGÒ, O. M.; IATÌ, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, p. 203002, 2017.
- ANTONI, L. O.; MENEZES, E. W., LOGUERCIO, L. F.; RODRIGUES, M. R. F., ANDRADE, R. L.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L. Ionic silsesquioxane-capped Au nanoparticle powders: Application in P3HT/PCBM solar cells and the effect of the capping layer on surface plasmon dumping. **Materials Chemistry and Physics**, v. 206, p. 204-212, 2018.
- 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, p. 96-102, 2008.

ATOGUCHI, T.; ARAMATA, A.; KAZUSAKA, A.; ENYO, M. Electrocatalytic activity of CoII TPP-pyridine complex modified carbon electrode for CO₂ reduction. **Journal of electroanalytical chemistry and inter-facial electrochemistry**, v. 318, n. 1-2, p. 309-320, 1991.

AZZAM, E. M. S.; Hegazy, M. A.; Kandil, N. G.; Badawi, A. M.; Sami, R. M. The performance of hydrophobic and hydrophilic moieties in synthesized thiol cationic surfactants on corrosion inhibition of carbon steel in HCl. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 493-503, 2015.

BAKRE, P. V.; VOLVOIKAR, P. S.; VERNEKAR, A. A. Influence of acid chain length on the properties of TiO₂ prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 474, p. 58–67, 2016.

BARROS, M. R.; BITTENCOURT, O. R.; CROCOMO, P. Z.; MAFRA, G.; CARASEK, E.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L.; WINIARSKI, J. P. Adsorption of hazardous and noxious 4-nitrophenol by a silsesquioxane organic-inorganic hybrid material. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 99, p. 402–412, 2021.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-30100, 1988.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648–5652, 1993.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C.C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1926-1933, 2009.

BI, Y. T.; LI, Z. J.; LIU, T. S., Preparation and characterization of Octa(aminophenyl) silsesquioxane–aldehyde organic/inorganic hybrid aerogel. **European Polymer Journal**, v. 58, p. 201–206, 2014.

BILGIC, A.; CIMEN, A.; KURSUNLU, A. N.; KARAPINAR, H. S.; GULER, E. Synthesis, characterization, and application of functionalized pillar[5]arene silica gel (*Si-APTMS-pillar[5]arene*) adsorbent for selectivity and effective removal of Cu(II) ion, **Journal of Materials Research**, v. 37, n. 21, p. 3587-3598, 2022.

BIVONA, L. A.; GIACALONE, F.; GRUTTADAURIA, M. A polyhedral oligomeric silsesquioxane-based catalyst for the efficient synthesis of cyclic carbonates. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 11, p. 5000 -5007, 2015.

BRAGA, A.N.S.; Duarte-Neto, J. F.; Menezes, R. R. Lira, H. L.; Neves, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.

BRAMBILLA, R.; POISSON, J.; RADTKE, C.; MIRANDA, M.; CARDOSO, M.; BUTLER, I.; SANTOS, J. Sol–gel preparation of aminopropyl-silica-magnesia hybrid materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, p. 135–144, 2011.

BRIGO, L.; FAUSTINI, M.; PISTORE, A.; KANG, H. K.; FERRARIS, C.; SCHUTZMANN, S.; BRUSATIN, G. Porous inorganic thin films from bridged silsesquioxane sol–gel precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 399-405, 2016.

BUKHTIYAROV, V. I. Modern trends in the development of surface science as applied to catalysis. The elucidation of the structureactivity relationships in heterogeneous catalysts. **Russian chemical reviews**, v. 76, n. 6, p. 553 -581, 2007.

BYCHKO, I.; ABAKUMOV, A.; DIDENKO, O.; CHEN, M.; TANG, J.; STRIZHAK, P. Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 164, n. 110614, p. 1-17, 2022.

CAI, H.; ZHANG, L.; XIONG, Y.; QU, Q.; TANG, H. Synthesis and Characterization of High Refractive Index MT Siloxane Oligomers. **The Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, v. 24, p. 780–785, 2014.

CALABRASE C, FUSARO L, LIOTTA LF, GIACALONE F, COMÈS A, CAMPISCIANO V, APRILE C, GRUTTADURIA M. Efficient Conversion of Carbon Dioxide by Imidazolium-Based Cross-Linked Nanostructures Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Building Blocks. **ChemPlusChem**, v. 84, p. 1536–1543, 2019.

CANALES, C.; ANTILÉN, M.; CHAPA, M., DEL RÍO, R.; RAMÍREZ, G. Electro-Oxidation of Nitrite Using an Oxidized Glassy Carbon Electrode as Amperometric Sensor. **Electrocatalysis**, v. 6, n. 3, p. 300-307, 2015.

CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; METZKER, G.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa (3-aminopropyl) octasilsesquioxane with azide ligands: preparation, characterization and a voltammetric application. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 9, p. 1263-1270, 2010.

CASTRO, A. C. H.; FERRAREZI, L.; GOMES, A. W.; LIMA, R. V.; LUCHO, A. M. S.; PISSETI, F. L. Sulfonic-functionalized poly (dimethylsiloxane) network electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 106, p. 236–245, 2023.

CHANDER, N.; KHAN, A.F.; THOUTI E.; SARDANA S. K.; CHANDRASEKHAR, P.S.; DUTTA V.; KOMARALA, V. K. Size and concentration effects of gold nanoparticles on optical and electrical properties of plasmonic dye sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 109, p. 11–23, 2014.

CHANG, C-C; CHEN, P-H; CHANG, C-M. Preparation and characterization of acrylic polymer–nanogold nanocomposites from 3- mercaptopropyltrimethoxysilane encapsulated gold nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 47, p. 268–273, 2008.

CHEMTOB, A.; BELON, C.; CROUTXÉ-BARGHORN, C.; BRENDLÉ, SOULARD, J. M.; RIGOLET, S.; HOUÉROU, V. L.; GAUTHIER, C. Bridged polysilsesquioxane films via photoinduced sol-gel chemistry. **New journal of chemistry**, v. 34, n. 6, p. 1068 -1072, 2010.

CHEN, Y.; ZHENG, G.; SHI, Q.; ZHAO, R.; CHEN, M. Preparation of thiolated calix [8] arene/AuNPs/NTCPMs modified glassy carbon electrode and its electrocatalytic oxidation toward paracetamol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 277, p. 289-296, 2018.

CHEN, J.; LI, D.; DING, X.; ZHANG, D. Sensitive and selective electrochemical aptasensing method for the voltammetric determination of dopamine based on AuNPs/PEDOT-ERGO nanocomposites. **Bioelectrochemistry**, v. 157, n. 108653, p. 1-8, 2024.

CHIAPPIM, W. JR.; AWANO, C. M.; DONATTI, D.A.; VICENTE, F. S. ; VOLLET, D. R. Structure of hydrophobic ambient-pressure-dried aerogels prepared by sonohydrolysis of tetraethoxysilane with additions of N,N-dimethylformamide. **Langmuir**, v. 30, n. 4, p. 1151-1159, 2014.

CHOU, T-C; CHEN, W-C; MOHAMED, M. G.; HUANG, Y-C; KUO, S-W. Organic-Inorganic Phenolic/POSS Hybrids Provide Highly Ordered Mesoporous Structures Templated by HighThermal Stability of PS-b-P4VP Diblock Copolymer. **Chemistry: A European Journal**, v. 29, n. 30, p. e202300538 (1-8), 2023.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Light and Atmosphere Affect the Quasi-equilibrium States of Graphite Oxide and Graphene Oxide Powders. **Small**, v.11, n. 11, p. 1266–1272, 2015.

CZEPA,W.; WITOMSKA, S.; CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Reduced graphene oxide–silsesquioxane hybrid as a novel supercapacitor electrode. **Nanoscale**, v. 12, p. 18733–18741, 2020.

COSTA, T. M H.; MENEZES, E. W.; ARENAS, L. T.; BENVENUTTI, E. V. Ionic Silsesquioxanes: A Versatile Tool to Architect Multifunctional Nanostructured Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 35, n. 12, p. e-20240156 (1-13), 2024.

DERVIN, S., GANGULY, P.; DAHIYA, R. Disposable Electrochemical Sensor Using Graphene Oxide–Chitosan Modified Carbon-Based Electrodes for the Detection of Tyrosine. **IEEE SENSORS JOURNAL**, v. 21, n. 23, p. 26226- 26233, 2021.

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

DIONNE, J. A. Lights, nano, action! New plasmonic materials and methods to probe nanoscale phenomena. **MRS Bulletin-Materials Research Society**, v. 40, p. 264-270, 2015.

DONG, F.; LU, L.; HA, C-S. Silsesquioxane-Containing Hybrid Nanomaterials: Fascinating Platforms for Advanced Applications. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 220, 1800324 (1-21), 2019.

DU, Y.; UNNO, M.; LIU, H. Hybrid Nanoporous Materials Derived from Ladder- and Cage-Type Silsesquioxanes for Water Treatment. **ACS Applied Nano Materials Journal**, v. 3, p. 1535–1541, 2020.

DU, Y.; LIU, H. Silsesquioxane-Based Hexaphenylsilole-Linked Hybrid Porous Polymer as an Effective Fluorescent Chemosensor for Metal Ions. **ChemistrySelect**, v. 3, p. 1667–1673, 2018.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide - Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, p. 7720-7738, 2014.

ESPÍNOLA, J. G. P.; FREITAS, J. M. P.; OLIVEIRA, S. F.; AIROLDI, C. Immobilized dithiocarbamate groups on silica: chemisorption of some cations from ethanolic solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 87, p. 33-38, 1994.

FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; DA COSTA, L. P., STRAUSS, M.; MAZALI, ITALO O.; GUSHIKEM, Y. Chemical and photochemical formation of gold nanoparticles supported on viologen-functionalized SBA-15. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 120–126, 2013.

FENG, X.; MAO, C.; YANG, G.; HOU, W.; ZHU, J-J. Polyaniline/Au Composite Hollow Spheres: Synthesis, Characterization, and Application to the Detection of Dopamine. **Langmuir**, v. 22, p. 4384-4389, 2006.

FERRAG, C.; NOROOZIFAR, M.; KERMAN, K. Thiol functionalized carbon ceramic electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles for simultaneous determination of purine derivatives. **Materials Science & Engineering C**, v. 110, p. 110568 (1-14), 2020.

FLAVEL, B. S.; NUSSIO, M. R.; QUINTON, J. S.; SHAPTER J. G. Adhesion of chemically and electrostatically bound gold nanoparticles to a self-assembled silane monolayer investigated by atomic force volume spectroscopy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 2013–2022, 2009.

FREITAS, B. T.; FREITAS, R. M. L.; RODRIGUES, A. B.; BARONI, A. S.; DOS REIS, I. C.; DOS SANTOS FELIPE, A.; RODRIGUES, B. B.; BARBOSA, P. F. P., MARALDI, V.A.; DOS SANTOS FRANCO, F. Application of Biohybrid Silsesquioxane Based Material Modified with Methylene Blue for Determination of Sulphite. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 18, 100100, 2023.

FREUNDLICH H.M. F. Über die adsorption in losungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57A, p. 385–470, 1906.

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. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v.178, 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**, v. 18, p. 3697 -3702, 2006.

GASIOREK, J.; MAZUR-NOWACKA, A.; SZCZUREK, A.; BABIARCZUK, B.; TIC, W. J.; GUZIAŁOWSKA-TIC, J.; KALETA, J.; KRZAK, J. Influence of Zirconia and Organic Additives on Mechanical and Electrochemical Properties of Silica Sol-Gel Coatings. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2389 (1-22), 2021.

GE, Q.; LIU, H. Au Nanoparticles in Silsesquioxane-Based Hybrid Networks by Simultaneous Recovery and Reduction of Au(III) in Wastewater. **ACS Applied Nano Materials Journal**, v. 5, p. 9861–9870, 2022.

GE, Q.; LIU, H. Tunable Amine-functionalized Silsesquioxane-based Hybrid Networks for Efficient Removal of Heavy Metal Ions and Selective Adsorption of Anionic Dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 131370 (1-11), 2022.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, n. 0, p. 3973-3993, 1960.

GIUSTO L. A. R.; PISSETTI F. L. Polydimethylsiloxane amino functionated sponge for adsorption of copper in water, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 99, p. 243–251, 2021.

GORSKI, U.; KLEMM, E. Inorganic-organic hybrid polymers from oligobutadiene and mercaptoalkylsilane. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 254, n. 4364, p. 11-15, 1998.

GUIDO, K., Silsesquioxanes. **Struct Bond. Springer International Publishing Switzerland**, 2013.

GUPTA, P.; BHARTI, A.; KAUR, N.; SINGH, PRABHAKAR, S. N. An electrochemical aptasensor based on gold nanoparticles and graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite for detection of MUC1. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 813, 1p. 02–108, 2018.

GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E.V.; KHOLIN, Y.V., Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices. **Pure Applied Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1593-1611, 2008.

HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A., The Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 28, p. 213- 222, 1973.

HIRATSUKA, S.H; SANTILLI, R. S.; PULCINELLI, C.V. O processo sol gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HONG-JI, C.; MENG, F. Core-Shell-Shaped Organic-Inorganic Hybrid as Pore Generator for Imprinting Nanopores in Organosilicate Dielectric Films. **Macromolecules**, v. 40, p. 2079-2085, 2007.

HOU, C.; LUO, Q.; HE, Y.; ZHANG, H. Potentiostatic electrodeposition of gold nanoparticles: variation of electrocatalytic activity toward four targets. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 51, p. 1721–1730, 2021.

HRAPOVIC, S.; LIU, Y.; MALE, K. B.; LUONG, J. H. T. Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. **Analytical Chemistry Journal**, v. 76, p. 1083-1088, 2004.

HU, F.; CHEN, S.; WANG, C.; YUAN, R.; YUAN, D.; WANG, C. Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite. **Analytica Chimica Acta**, v. 724, p. 40–46, 2012.

HUANG, X.; SHI, W.; BAO, N.; YU, C.; GU, H. Electrochemically reduced graphene oxide and gold nanoparticles on an indium tin oxide electrode for voltammetric sensing of dopamine. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 5, p. 1–8, 2019.

HULANICKI, A.; GEAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.

JADON, N.; JAIN R.; SHARMA, S., SINGH, K. Recent trends in electrochemical sensors for multianalyte detection - A review. **Talanta**, v. 161, p. 894–916, 2016.

JAISWAL, R.; SAHA, U.; GOSWAMI, T. H.; SRIVASTAVA, A.; PRASAD, N.E. ‘Pillar effect’ of chemically bonded fullerene in enhancing supercapacitance performances of partially reduced fullerene/graphene oxide hybrid electrode material. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 269-290, 2018.

JAMOUL, J.; SMET, S.; RADHAKRISHNAN, S.; CHANDRAN, C. V.; MARTENS, J. A.; BREYNAERT, E. Polysilicate Porous Organic Polymers (PSiPOPs), a Family of Porous, Ordered 3D Reticular Materials with Polysilicate Nodes and Organic Linkers. **Chemistry of Materials Journal**, v. 36, p. 1385–1394, 2024.

JASMAN, S. M.; LINTANG, H. O.; YULIATI, L. Enhanced Detection of Nitrite Ions Over Copper Acetylacetonate/Polymeric Carbon Nitride Composites. **Macromolecular Symposia**, v. 371, p. 84–93, 2017.

JESUS, C. G.; DOS SANTOS, V.; 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. 3499–3508, 2011.

JESUS, C. G.; FORTE, C. M. S.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A.; SOARES, J. E. S.; FUJIWARA, S. T. Electroanalytical performance of (SiPy⁺Cl⁻/CuTsPc)₅ LbL film for detecting promethazine hydrochloride. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1814-1820, 2011.

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

JIRASIRICHOTE, A.; PUNRAT, E.; SUEA-NGAM, A.; CHAILAPAKUL, O.; CHUANUWATANAKUL, S. Voltammetric detection of carbofuran determination using screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles and graphene oxide. **Talanta**, v. 175, p. 331-337, 2017.

KANNANA, A; VENKATESVARAN, H.; ANANTHAKRISHNAN, D.; MAYAVAN, A.; GANDHI, S. An early detection of prostate cancer drug in water to prevent loss of biodiversity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 51–62, 2021.

KANNAN, A.; MUTHURAJ, C.; MAYAVAN, A.; GANDHI, S. Multifaceted applications of polyhedral oligomeric silsesquioxane and their composites. **Materials Today Chemistry**, v. 30, p. 101568 (1-27), 2023.

KANNAN, A.; VENKATESVARAN, H.; ANANTHAKRISHNAN, D.; MAYAVAN, A.; GANDHI, S. An early detection of prostate cancer drug in water to prevent loss of biodiversity. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 51–62, 2021.

KARIM, A.; YASSER, M.; AHMAD, A. NATSIR, H.; WAHAB, A. W.; FAUZIAH, ST.; TABA, P.; PRATAMA, I.; ROSALIN; RAJAB, A.; ABUBAKAR, A. N. F.; PUTRI, T. W.; MUNADI, R.; MAJID, A. F.; NUR, A.; FADLIAH; RIFAI, AKHMAD; SYAHRIR, M. A review: Progress and trend advantage of dopamine electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 959, p. 118157 (1-15), 2024.

KATAOKA, S.; Banerjee, S.; Kawai, A.; Kamimura, Y.; Choi, J-C; Kodaira, T.; Sato, K.; Endo, A. Layered hybrid perovskites with micropores created by alkylammonium functional silsesquioxane interlayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 12, p. 4158–4163, 2011.

KILFOY, B. A.; ZHANG, Y.; PARK, Y.; HOLFORD, T. R.; SCHATZKIN, A.; HOLLENBECK, A.; WARD, M. H. Dietary nitrate and nitrite and the risk of thyroid cancer in the NIH-AARP Diet and Health Study. **International Journal of Cancer**, v. 129, p. 160–172, 2011.

KOWALEWSKA, A. Self-Assembling Polyhedral Silsesquioxanes - Structure and Properties. **Current Organic Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 1243-1264, 2017.

KRYLOVA, V.; DUKSTIENE, N.; ZALENKIEN, S.; BALTRUSAITIS, J. Chemical and structural changes in polyamide based organic-inorganic hybrid materials upon incorporation of SeS₂O₂-6 precursor. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 634-641, 2017.

KUMAR, J. V.; KARTHIK, R.; CHEN, S-M; BALASUBRAMANIAN, P.; MUTHURAJ, V.; SELVAM, V. A. Novel Cerium Tungstate Nanosheets Modified Electrode for the Effective Electrochemical Detection of Carcinogenic Nitrite Ions. **Electroanalysis**, v. 29, p. 2385-2394, 2017.

KUNG, M. C; RIOFSKI, M. V.; MISSAGHI, M. N.; KUNG, H. H. Organosilicon platforms: bridging homogeneous heterogeneous and bioinspired catalysis. **Chemical Communications**, v. 50, n. 25, p. 3262-3276, 2014.

LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1368, 1918.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G., Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.

LERF, A.; HE, H.; FORSTER, M.; KLINOWSKI, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 4477-4482, 1998.

LI, W.; JIANG, C.; LIU, H.; YAN, Y.; LIU, H. Octa[4-(9-carbazolyl)phenyl]silsesquioxane-Based Porous Material for Dyes Adsorption and Sensing of Nitroaromatic Compounds. **Chemistry: An Asian Journal**, v. 14, p. 3363–3369, 2019.

LI, G.; XIA, Y.; TIAN, Y.; WU, Y.; LIU, J.; HE, Q.; CHEN, D. Review—Recent Developments on Graphene-Based Electrochemical Sensors toward Nitrite. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 12, p. B881-B895, 2019.

LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y.; ZHANG, F. XUA, Z.; LIU, M. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 250–259, 2012.

LI, M.; KUANG, Y.; FAN, Z.; QIN, X.; HU, S.; LIANG, Z.; LIU, Q.; ZHANG, W.; WANG, B.; SU, Z. Simultaneous Electrochemical Sensing of Indole-3-Acetic Acid and Salicylic Acid on Poly(L-Proline) Nanoparticles–Carbon Dots–Multiwalled Carbon Nanotubes Composite-Modified Electrode. **Sensors**, v. 22, n. 6, p. 2222 (1-15), 2022.

LIM, J.; YEAP, S.; CHE, P. H. X.; LOW, S. C. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering, **Nanoscale Research Letters**, 8, 381, 2013.
<http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/381>

LIMA, D.; RIBICKI, A.; GONÇALVES, L.; HACKE, A. C. M.; LOPES, L. C.; PEREIRA, R. P.; WOHNATH, K.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A. Nanoconjugates based on a novel organic-inorganic hybrid silsesquioxane and gold nanoparticles as hemocompatible nanomaterials for promising biosensing applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 213, 112355, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112355>

LIN, W.; ZHANG, X.; CAI, Q.; YANG, W.; CHEN, H. Dehydrogenation-driven assembly of transparent and durable superhydrophobic ORMOSIL coatings on cellulose-based substrates. **Cellulose**, 27, 7805–7821, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03288-2>

LIN, X.; DENG, Y-Y; ZHANG, Q.; HAN, D.; FU, Q. Effect of POSS Size on the Porosity and Adsorption Performance of Hybrid Porous Polymers. **Macromolecules**, 56, 1243–1252, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c02486>

LINK, S. AND EL-SAYED, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, 103, 21, 4212–4217, 1999.
<https://doi-org.ez82.periodicos.capes.gov.br/10.1021/jp984796o>

LIU, H.; YANG, G.; ABDEL-HALIM, E.S.; ZHU, J-J. Highly selective and ultrasensitive detection of nitrite based on fluorescent gold nanoclusters. **Talanta**, 104, 135–139, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.020>

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre o mecanismo de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, 29 (6), 1318-1325, 2006.

LU, X.; YIN, Q.; XIN, Z.; LI, Y.; HAN, T. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, 196, 234-241, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.020

MAGOSSI, M. S.; MARALDI, V. A.; MAGOSSI, M. S.; DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Silica Gel Functionalized with 4-Amino-5-(4pyridyl)-4H-1,2,4- triazole-3-thiol and their Use as a Copper Sorbent and Electromediator for Voltammetric Detection of Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, 30, 1-9, 2018. DOI: 10.1002/elan.201800361

MAGOSSI, M. S.; MAGOSSI, M. S.; DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. Isoniazid-sensing behavior of a hybrid silsesquioxane and cobalt pentacyanonitrosylferrate-based nanocomposite. **Electroanalysis**, 33(8), 1886–1894, 2021. DOI: 10.1002/elan.202100119

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**, 303 (1), 18–24, 2006. doi:10.1016/j.jcis.2006.07.014

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 Brazilian Chemistry Society**, 20 (4), 744-752, 2009.

MARANGONI, F. P.F.; BRITTO, R.M.; COSTA, N. L. Dias Filho. Preparação de materiais adsorventes através da modificação de Nano- plataformas de Octa-(hidridodimetilsiloxil) Silsesquioxanos. **Revista Matéria**, 10 (2), 338-349, 2005.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z., Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials**, 190, 1023-1029, 2011.

MASHHADIZADEH, M. H.; TALEMI, R. P. Synergistic effect of magnetite and gold nanoparticles onto the response of a label-free impedimetric hepatitis B virus DNA biosensor. **Materials Science and Engineering C**, 59, 773–781, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.082>

MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. **Chemical Reviews**, 111, 6, 3828-3857, 2011. <https://doi.org/10.1021/cr100313v>

MEHNER, A; DONG, J.; PRENZEL, T.; DATCHARY, W.; LUCCA, D. A. Mechanical and chemical properties of thick hybrid sol–gel silica coatings from acid and base catalyzed sols. **Journal Sol-Gel Technology**, 54 (3), 335-362, 2010. DOI 10.1007/s10971-010-2203-z

MENEZES, E.; LIMA, E.; ROYER, B.; SOUZA, F.; SANTOS, B.; GREGÓRIO, J.; COSTA, T.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E. Ionic silica-based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, 378, 10–20, 2012.

MENEZES, E.W.; 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 Solid State Electrochemistry**, 16, 3703, 2012. [http:// dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1782-8](http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1782-8).

MIKOLAJCZYK, A.; GAJEWICZ, A.; RASULEV, B.; SCHAEUBLIN, N.; MAURER-GARDNER, E.; HUSSAIN, S.; LESZCZYNSKI, J.; PUZYN, T. Zeta Potential for Metal Oxide Nanoparticles: A Predictive Model Developed by a Nano-Quantitative Structure–Property Relationship Approach. **Chemistry of Materials Journal**, 27, 2400–2407, 2015. doi: 10.1021/cm504406a

MOCÁK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stopping Techniques. **Pure and Applied Chemistry**, 69, 2, 297–328, 1997.

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 Applied Polymer Science**, 45383, 2017. doi: 10.1002/app.45383

MORAIS, C. A. de; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q., Processos Químicos e físicos utilizados na indústria mineral. **Química Nova**, 8, 9-17, 2014.

MOSES, P. R.; WLER, L.; MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, 47, 1882–1886, 1975.

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**, 252, 747–756, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.001>

MOURDIKODIS, S.; PALLARES, R. M.; THANH, N. T. K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. **Nanoscale**, 10, 12871–12934, 2018. DOI: 10.1039/c8nr02278j

MURRAY W. A.; BARNES, W. L. Plasmonic Materials. **Advanced Materials**, 19, 3771–3782, 2007. doi: 10.1002/adma.200700678

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. Objetivo de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br>. Acesso em: 29 de julho de 2025

NAIR, B.P.; VAIKKATH, D.; NAIR, P. D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-F68 hybrid vesicles for folate receptor targeted anti-cancer drug delivery. **Langmuir**, 30, 340–347, 2014. dx.doi.org/10.1021/la4036997

NANKYA, R.; OPAR, D. O.; JUNG, H. Mesoporous Graphene-Modified Electrode for Independent and Selective Detection of Dopamine in the Presence of High Concentration of

Ascorbic Acid. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 41, 170–175, 2020. doi: 10.1002/bkcs.11947

NATH, S.; JANA, S.; PRADHAN, M.; PAL, T. Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent. **Journal of Colloid and Interface Science**, 341, 333–352, 2010. doi:10.1016/j.jcis.2009.09.049

NEUPANE, S.; SUBEDI, V.; THAPA, K. K.; YADAV, R. J.; NAKARMI, K. B.; GUPTA, D. K.; YADAV, A. P. An alternative pH sensor: graphene oxide-based electrochemical sensor. **Emergent Materials**, 5, 509–517, 2022. <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00238-x>

NOOR, N. S. M.; TAN, L. L.; HENG, L. Y.; CHONG, K. F.; TAJUDDIN, S. N. Acrylic microspheres-based optosensor for visual detection of nitrite. **Food Chemistry**, 207, 132–138, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.088>

NOTARIANNI, M.; VERNON, K.; CHOU, A.; ALJADA, M.; LIU, J.; MOTTA, N. Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells. **Solar Energy**, 106, 23–37, 2014.

NUNES, M. R.; GUSHIKEM, Y.; LANDERS, R.; DUPONT, J. COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Charged silsesquioxane used as a vehicle for gold nanoparticles to perform the synthesis of catalyst xerogels. **Journal Sol-Gel Science Technology**, 63, 258–265, 2012. doi: 10.1007/s10971-012-2696-8

OBAN, R., MATSUKAWA, K., MATSUMO, A., Heat resistant and transparent organic-inorganic hybrid materials composed of N-allylmalesimide copolymer and random-type SH-modified silsesquioxane. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 56, 2294–2302, 2018. doi: 10.1002/pola.29202

OLIVEIRA, F. J.V.E.; MELO JR, M. A.; AIROLDI, C. Inorganic–organic hybrids presenting high basic center content: SBA-15 incorporation, toxic metals sorption and energetic behavior, **Materials Research Bulletin**, 48, 1045–1056, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.011>

OWENS, G.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, C-M.; MAHAPATRA, C.; KIM, H-W.; KNOWLES, J. C. Sol–gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, 77, 1–79, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>

PAJONK, G. M.; REPELLIN-LACROIX, M.; ABOUARNADASSE, S.; CHAOUKI, J.; KLVANA, D., From sol-gel to aerogels and cryogels, **Journal of non-crystalline solids**, v. 121, n.1, p. 66-67, 1990.

PASSOS, C. G.; LIMA, E. C.; ARENAS, L. T.; SIMON, N. M.; CUNHA, B. M.; BRASIL, J. L.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Use of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica xerogels as adsorbent for Pb(II) kinetic and equilibrium study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 316, 297–306, 2008. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.09.025

PASTORE, A.; BADOCCO, D.; PASTORE, P. Influence of surfactant chain length, counterion and OrMoSil precursors on reversibility and working interval of pH colorimetric sensors. **Talanta**, 212, 120739, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120739>

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVUAN, J. R., *Introdução à espectroscopia*. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEARSON, R. J. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, 85, 3533-3539, 1963.

PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.S.; KUBOTA, L.T. Tendência em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, 25 (6), 1012-1021, 2002.

PISSETTI, F. L.; ARAÚJO, P. L.; SILVA, F. A. B.; POIRIERB, G. Y. Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper (II) removal from water. **Journal Brazilian Chemistry Society**, 26 (2), 266-272, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140264>

PROTSAK, I.S.; MOROZOV, Y. M.; DONG, W.; LE, Z.; ZHANG, D.; HENDERSON, I. M. A ^{29}Si , ^1H , and ^{13}C solid-state NMR study on the surface species of various depolymerized organosiloxanes at silica surface. **Nanoscale Research Letters**, 14, 160, 2019. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2982-2>

PHUC, N. T.; GIANG, N. T. H.; AN, V. N. T. T.; NAM, N. T. H.; ANH, L. D.; NGUYEN, H. C.; AN, H.; PHONG, M. T.; HIEU, N. H. Optimization of the eco-friendly synthesis of graphene oxide from graphite using Plackett–Burman and Box–Behnken models for industrial production orientation. **Carbon Letters**, 33, 489–500, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00439-2>

QUINTANA, C.; ATIENZAR, P.; BUDRONI, G.; MORA, L.; HERNÁNDEZ, L.; GARCÍA, H.; CORMA, A. Development and characterization of fluorine tin oxide electrodes modified with high area porous thin films containing gold nanoparticles. **Thin Solid Films**, 519, 487–493, 2010.

RAMDANE-TERBOUCHE, C. A.; TERBOUCHE, A.; DJEBBAR, S.; HAUCHARD, D. Electrochemical sensors using modified electrodes based on copper complexes formed with Algerian humic acid modified with ethylenediamine or triethylenetetramine for determination of nitrite in water. **Talanta**, 119, 214–225, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.049>

REZAEI, B.; DAMIRI, S. Using of multi-walled carbon nanotubes electrode for adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace levels of RDX explosive in the environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, 183, 138–144, 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.127

RIBICKI, A.C.; CHEMIN, B. G.; HAANDEL, V. J. V.; WINIARSKI, J. P.; ROZADA, T. C.; PESSOA, C. A.; ESTRADA, R. A.; FIORIN, B. C.; FUJIWARA, S. T. Sol gel synthesis of 3-n-propyl(4-aminomethyl)pyridinium silsesquioxane chloride and the enhanced electrocatalytic activity of LbL films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4706-y>

RIBICKI, A.C.; SPERANDIO, M. L.; HAANDEL, V. J. V.; ESTRADA, R. A.; FUJIWARA, S. T. Synthesis and characterization of hybrid polymer based on functionalized silica as efficient adsorbent for heavy metal ions aqueous solution. **Journal Brazilian Chemistry Society**, 31 (10), 2049-2057, 2020.

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200105>

RONG, S.; ZHANG, P.; ZOU, L.; TIAN, Y.; MIAO, M.; JIA, D.; QIU, R.; QI, F.; MA, H.; PAN, H. Electrochemical Determination of Dopamine at Nafion and β -Cyclodextrin-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Modified Glassy Carbon Electrode. **IEEE SENSORS JOURNAL**, 22, 6, 2022. doi: 10.1109/JSEN.2022.3149270

SABBAGHI, N.; NOROOZIFAR, M. Nanoraspberry-like copper/ reduced graphene oxide as new modifier for simultaneous determination of benzenediols isomers and nitrite. **Analytica Chemical ACTA**, 1056, 16-25, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.036>

SAJID, M.; NAZAL, M.K.; MANSHA, M.; ALSHARAA, JILLANI, A. S. M. S., BASHEER, C. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, 76, 15–29, 2016.

SALLES, H.D.; SILVA, T. L.; RODATZ, C. S.; ALFRELDT, R. F.; BENVENUTTI, E. V.; SCHNEIDER, P. H. Imidazo[1,2-a]pyridine A3 -Coupling Catalyzed by a Cu/SiO₂ Material. **Journal Brazilian Chemical Society**, 30 (9), 1825-1833, 2019.

<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190089>

SAMIR, B.; KALALIAN, C.; ROTH, E.; SALGHI R.; CHAKIR, A. Gas-phase UV absorption spectra of pyrazine, pyrimidine and pyridazine. **Chemical Physics Letters**, 751, 137469, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137469>

SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; CALIXTO, C. M. F.; RUFINO, J.; 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**, 44 (9), 1047–1058, 2014. DOI 10.1007/s10800-014-0703-1

SANTOS, V.; JESUS, C. G.; SANTOS, M.; 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**, 14, 1081-1091, 2012. DOI 10.1007/s11051-012-1081-4

SANTOS, V.; SANTOS, M.; SANDRINO, B.; JESUS, C. G.; GARCIA, J. R.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K. LbL Film with PtNPs as a Sensor of the Dopamine Encapsulated in Liposomes. **ECS Meeting Abstracts**, MA2012-02 (2), 96, 2012. DOI 10.1149/ma2012-02/2/96

SARFRAZ, N.; KHAN I. Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. **Chemistry: An Asian Journal**, 16, 720 –742, 2021. DOI: 10.1002/asia.202001202

SCHIAVON, M. A.; FERRARIA, J. L.; HOJAMBERDIEV, M.; YOSHIDA, I. V. P. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos, Revisão, **Química Nova**, 38 (7), 972-979, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150106>

ŠEGOTA, S.; HEIMER, S.; TEŽAK, D. New catanionic mixtures of dodecyldimethylammonium bromide/sodium dodecylbenzenesulphonate/water: I. Surface properties of dispersed particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 274 (1-3), 91-99, 2006.

SHAH, K. W.; ZHENG, L. Microwave-assisted Synthesis of Hexagonal Gold Nanoparticles Reduced by Organosilane (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane, **Materials**. 12, 1680, 2019. doi:10.3390/ma12101680

SHAMIRA, D.; ELIASB, I.; ALBOC, Y.; MEYERSTEIND, D.; BURGE, A. ORMOSIL-entrapped copper complex as electrocatalyst for the heterogeneous de-chlorination of alkyl halides. **Inorganica Chimica Acta**, 500, 119225, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119225>

SHANMUGAM, P. Green route synthesis of alpinia calcarata functionalized gold nanoparticles for nonlinear optical applications. **Heliyon**, 8, e10409, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10409>

SHIBATA, S.; MIYAJIMA, K.; KIMURA, Y.; YANO, T. Heat-Induced Precipitation and Light-Induced Dissolution of Metal (Ag & Au) Nanoparticles in Hybrid Film. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 31, 123–130, 2004.

SI, WEIMENG; LEI, W.; ZHANG, Y.; XIA, M.; WANG, F.; HAO, Q. Electrodeposition of graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film and its electrochemical sensing of catechol and hydroquinone. **Electrochimica Acta**, 85, 295–301, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.099>

SILVA, P. S.; GASPARINE, 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**, 273, 70-77, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.032>

SILVA, R. P. D.; A LUCHO, A. M. S.; PISSETTI, F. L. Electrode Material Containing Graphite Incorporated to an Amino-Functionalized Polydimethylsiloxane Network for the Detection of Copper. **Journal Brazilian Chemical Society**, 29, 8, 1761-1769, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180052>

SIMON, I. A.; VACARO, B. B.; NUNES, M. R.; BENVENUTTI, E. V.; DIAS S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; ARGUELLO, J. Electrochemical Behavior of Gold Nanoparticles Generated In Situ on 3-(1-Imidazolyl)propyl-silsesquioxane. **Electroanalysis**, 25 (11), 2501 – 2506, 2013. DOI: 10.1002/elan.201300130

SIPS, R. On the structure of catalyst surface. **Journal of Chemical Physics**, 16 (5), 490-495, 1948.

SOARES, L. A.; SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; CARMO, D. R. Use of a Silsesquioxane Organically Modified with 4-amino-5- (4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) for Adsorption of Metal Ions. **International Journal of Chemistry**, 5 (1), 39-48, 2013. doi:10.5539/ijc.v5n1p39

SOLDATOV, M.; LIU, H. Hybrid porous polymers based on cage-like organosiloxanes: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, 119, 101419, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101419>

SONG, J.; XU, L.; XING, R.; LI, Q.; ZHOU, C.; LIU, D.; SONG, H. Synthesis of Au/Graphene Oxide Composites for Selective and Sensitive Electrochemical Detection of Ascorbic Acid. **Scientific Reports**, 4, 7515, 2014. doi: 10.1038/srep07515 2

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Quimica Nova**, 20 (2), 1997.

SPINNER, E., The Infrared Spectra of Some N-Heteroaromatic Mercaptocompounds and of Their N-Methyl and X-Methyl Derivatives. **Journal of the Chemical Society**, 0 1237, 1960.

STEINMETZ, M.; LIMA, D.; VIANA, A. G.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A.; ETTO, R. M.; WOHNATH, K. A sensitive label-free impedimetric DNA biosensor based on silsesquioxane-functionalized gold nanoparticles for Zika Virus detection. **Biosensors and Bioelectronics**, 111351, 2019.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **Journal Brazilian Chemical Society**, 14 (2), 159-173, 2003.

TAKEUCHI, H.; KONNO, T.; MORI, H. Synthesis of multifunctional silsesquioxane nanoparticles with hydroxyl and polymerizable groups for UV-curable hybrid coating, **Reactive & functional polymers**. 115, 43-52, 2017.

TANGA, X.; LIUA, Y.; HOU, H.; YU, T. A nonenzymatic sensor for xanthine based on electrospun carbon nanofibers modified electrode. **Talanta**, 83, 1410-1414, 2011. doi:10.1016/j.talanta.2010.11.019

TIAN, F.; LI, H.; LI, M.; LI, C.; LEI, Y.; YANG, B. Synthesis of one-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- graphene composites for the simultaneous detection of hydroquinone, catechol, resorcinol, and nitrite. **Synthetic Metals**, 226, 148-156, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.02.016>

TIĞ, G. A.; GÜNENDİ, G.; PEKYARDIMCI, Ş. A selective sensor based on Au nanoparticles-graphene oxidepoly(2,6-pyridinedicarboxylic acid) composite for simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, **Journal of Applied Electrochemistry**, 47:607-618, 2017. DOI 10.1007/s10800-017-1060-7

TITOV, V. Y.; PETRENKO, Y. M. Proposed Mechanism of Nitrite-Induced Methemoglobinemia. **Biochemistry**, 70 (4), 473-483, 2005.

TOHIDINIA, M.; FARSADROOH, M.; BAHMANZADEH, S.; SABBAGHI N.; NOROOZIFAR M. Poly(quercetin)-bismuth nanowires a new modifier for simultaneous

voltametric determination of dihydroxybenzene isomers and nitrite. **RSC Advances**, 8, 12372018. DOI: 10.1039/c7ra11132k

TREWYN, B. G.; SLOWING, I. I.; GIRI, S.; CHEN, H-T; LIN, V. S.-Y. Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications is controlled release. **Accounts of chemical research**, 40 (9), 846-853, 2007.

UPADHYAY, S. S.; GADHARI, N. S.; SRIVASTAVA, A. K. Biomimetic sensor for ethambutol employing β -cyclodextrin mediated chiral copper metal organic framework and carbon nanofibers modified glassy carbon electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, 165, 112397, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112397>

VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; PERUJOA, S. D.; BASTOSA, 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**, 237-238, 215-222, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.030>

VIEIRA, E. G.; Soares, I. V.; Pires, G.; Ramos, R. A.V.; Carmo, D. R.; Dias Filho, N. L. Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, 264, 77-88, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.050>

VINODHA, G.; CINDRELLA, L.; SHIMA, P. D. Graphene oxide based highly sensitive electrochemical sensor for detection of environmental pollutants and biomolecules. **Materials Research Express**, 6, 085548, 2019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2852>

WALCARIUS, A. Mesoporous Materials-Based Electrochemical. **Sensors Electroanalysis**, 27, 1303 – 1340, 2015. DOI: 10.1002/elan.201400628

WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M., Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis. **Annual review of analytical chemistry**, 2, 121 -143, 2009.

WANG, J.; SUN, J.; ZHOU, J.; JIN. K.; FANG, Q. Fluorinated and Thermo-Cross-Linked Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: New Organic–Inorganic Hybrid Materials for High-Performance Dielectric Application. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2017. DOI: 10.1021/acsami.7b01415

WANG, P.; LIN, Z.; SU, X.; TANG, Z. Application of Au based nanomaterials in analytical science. **Nano Today**, 12, 64–97, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2016.12.009>

WANG, Y.; BIAN, X.; LIAO, L.; ZHU, J.; GUO, K.; KONG, J.; LIU, B. Electrochemistry and biosensing activity of cytochrome c immobilized on a mesoporous interface assembled from carbon nanospheres. **Microchimica Acta**, 178:277–283, 2012. DOI 10.1007/s00604-012-0834-1

WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R.; WECKER, G. S.; NAGURNIAK, G. R.; PARREIRA, R. L. T.; AFFELDT, R. F.; PERALTA, R. A.; JOST, C. L. A novel hybrid organic-inorganic silsesquioxane and cobalt (II) tetrasulphophthalocyanine material as an efficient

electrochemical sensor for the simultaneous determination of the anti-hypertensive nifedipine and its metabolite. **Journal Materials Chemistry C**, 8, 6839-6849, 2020. DOI: 10.1039/d0tc00429d

WINIARSKI, J. P.; RAMPANELLI, R.; BASSANI, J. C.; MEZALIRA, D. Z.; JOST, C. L. Multi-walled carbon nanotubes/nickel hydroxide composite applied as electrochemical sensor for folic acid (vitamin B9) in food samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, 92, 103511, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103511>

XU, Y.; ZHANG, W.; HUANG, X.; SHI, J.; ZOU, X.; LI, Z.; CUI, X. Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. **Microchemical Journal**, 149, 104022, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104022>

WU, K-H; YAN, B-D; YU, S-Y. Synthesis, characterization and corrosion resistance properties of Ormosil-modified polyurethane (PU/Ormosil) composites. **Materials Research Express**, 9 (3), 2019. doi:10.1166/mex.2019.1493

WU, L.; ZHANG, L.; LUA, L.; DUAN, X.; XUB, J.; NIE, T. Graphene Oxide Doped Poly(hydroxymethylated-3,4-ethylenedioxythiophene): Enhanced Sensitivity for Electrochemical Determination of Rutin and Ascorbic Acid. **Chinese Journal of Polymer Science**, 32, 8, 1019–1031, 2014. doi: 10.1007/s10118-014-1484-z

YAN, Y.; YANG, H.; LIU, H. Silsesquioxane-based fluorescent nanoporous polymer derived from a novel AIE chromophore for concurrent detection and adsorption of Ru^{3+} . **Sensors & Actuators: B. Chemical**, 319, 128154, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128154>

YAN, Y-Z; CHEN, K.; MOON, H. R.; PARK, S. S.; HA, C-S. Flexible and hydrophobic polyimide/MXene-POSS nanocomposite films for electromagnetic interference shielding. **European Polymer Journal**, 202, 112655, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112655>

YANG, C.; CHAI, Y.; YUAN, R.; XU, W.; CHEN, S. Gold nanoparticle–graphene nanohybrid bridged 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-functionalized multiwall carbon nanotubes for the simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitrite. **Analytical Methods journal**, 5, 666, 2013. DOI: 10.1039/c2ay26016f

YANG, X.; LIU, H. Ferrocene-Functionalized Silsesquioxane-Based Porous Polymer for Efficient Removal of Dyes and Heavy Metal Ions. **Chemistry: A European Journal**, 24, 13504 – 13511, 2018. <https://doi.org/10.1002/chem.201801765>.

YANG, X.; LIU, H. Diphenylphosphine-Substituted Ferrocene/Silsesquioxane-Based Hybrid Porous Polymers as Highly Efficient Adsorbents for Water Treatment. **ACS Applied Materials Interfaces**, 11, 26474–26482, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b07874

YASAKAU, K. A.; CARNEIRO, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol–gel coatings applied on AA202. **Surface & coatings technology**, 246, 6-16, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.038>

YGUERABIDE J., YGUERABIDE E.E. Light-scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological applications. **Analytical Biochemistry**, 262:137–156, 1998.

YIN, H.; ZHOU, Y.; MA, Q.; LIU, T.; AI, S.; ZHU, L. Electrochemical oxidation behavior of guanosine-5'-monophosphate on a glassy carbon electrode modified with a composite film of graphene and multi-walled carbon nanotubes, and its amperometric determination. **Microchimica Acta**, 172, 343–349, 2011. DOI 10.1007/s00604-010-0499-6

YOU, C.; XU, X.; TIAN, B.; KONG, J.; ZHAO, D.; LIU, B. Electrochemistry and biosensing of glucose oxidase based on mesoporous carbons with different spatially ordered dimensions. **Talanta**, 78, 705–710, 2009. doi:10.1016/j.talanta.2008.12.032

ZAPP, E.; DA SILVA, P. S.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; SPINELLI, A.; VIEIRA, I. C. Troponin T Immunosensor Based on Liquid Crystal and Silsesquioxane-Supported Gold Nanoparticles. **Bioconjugate Chemistry**, 25, 1638–1643, 2014. dx.doi.org/10.1021/bc500341a

ZAHREBELNEI, F.; RIBICKI, A. C.; NATAL, A. M. D.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; LIMA, D.; PESSÔA, ANDRADE, C. Silsesquioxanes as Promising Materials for the Development of Electrochemical (Bio)Sensors. **Chemosensors**, 12, 259, 2024. <https://doi.org/10.3390/chemosensors12120259>

ZHANG, M.; CHENG F.; GAN, F. Electrochemical nitrite nanosensor Based on Au Nanoparticles/Graphene Nanocomposites. **International Journal of Electrochemical Science**, 10, 5905 – 5913, 2015.

ZHANG, J.; KE, Q.; BAI, J. YANG, M. Synthesis of a novel organic-inorganic hindered phenol antioxidant derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane and its anti-oxidative behavior in polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, 218, 110550, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110550>

ZHANG, O.; WEN, Y.; XU, J.; LU, L.; DUAN, X.; YU, H. One-step synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Au composites and their application for the detection of nitrite. **Synthetic Metals**, 164, 47– 51, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.11.013>

ZHANG, X.; HU, Y.; LIU, R.; SUN, J.; FANG, S. Thermosensitive Gold Nanoparticles Based on Star-Shaped Poly(*N*-isopropylacrylamide) with a Cubic Silsesquioxane Core. **Macromolecular Research**, 23, 3, 227-230, 2015. DOI 10.1007/s13233-015-3038-9

ZHANG, X.; HUANG, Y.; WANG, Y.; MA, Y.; LIU, Z.; CHEN, Y. Synthesis and characterization of a graphene-C60 hybrid material. **Carbon**, 47, 313–347, 2008. doi:10.1016/j.carbon.2008.10.018

ZHANG, Y.; HU, H.; HUO, B.; LI, GONGKE; HU, Y.; XIA, L. Fabrication of silver nanoparticles modified POSS polymer composite for SERS analysis of trace heterocyclic

aromatic amines in roast meat samples. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, 376, 133038, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.133038>

ZHANG, Y.; NIE, J.; WEIA, H.; XUB, H.; WANGA, Q.; CONGA, Y.; TAOA, J.; ZHANGA, Y.; CHUA, L.; ZHOUA, Y.; WU, X. Electrochemical detection of nitrite ions using Ag/Cu/MWNTnanoclusters electrodeposited on a glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B**, 258, 1107–1116, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.12.001>

ZHAO, H.; ZHANGA, T.; QI, R.; DAI, J.; LIU, S.; FEI, T.; LU, G. Organic-inorganic hybrid materials based on mesoporous silica derivatives for humidity sensing. **Sensors and actuators. B**, 248, 803-811, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.104>

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**, 19, 2017. DOI 10.1186/s11671-017-2070-4

ZHU, Z.; SONG, W.; BURUGAPALLI, K. MOUSSY, F.; LI, Y-L; ZHONG, X-H. Nano-yarn carbon nanotube fiber based enzymatic glucose biosensor. **Nanotechnology**, 21, 165501, 2010. doi:10.1088/0957-4484/21/16/165501