



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍLICA MESOPOROSA ORGANOFUNCIONALIZADA APLICADA NA
IMOBILIZAÇÃO DE FTALOCIANINA TETRASSULFONADA DE COBRE(II)
PARA DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO**

MONIQUE DEON

Porto Alegre, fevereiro de 2015.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**

MONIQUE DEON

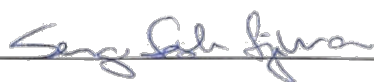
**SÍLICA MESOPOROSA ORGANOFUNCIONALIZADA APLICADA NA
IMOBILIZAÇÃO DE FTALOCIANINA TETRASSULFONADA DE COBRE(II)
PARA DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^o. Dr. Edilson Valmir Benvenutti
Orientador

Porto Alegre, fevereiro de 2015.

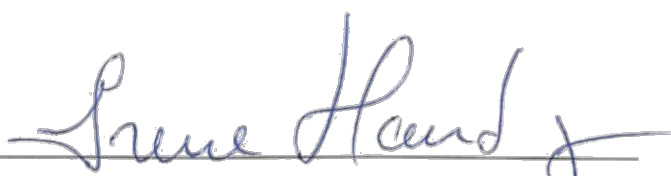
A presente Dissertação de Mestrado foi desenvolvida inteiramente pela aluna Monique Deon, exceto nas colaborações as quais estão citadas na seção de agradecimentos, no período de março de 2013 a janeiro de 2015 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a Orientação do Prof^o. Dr. Edilson Valmir Benvenutti. A dissertação foi julgada adequada pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara



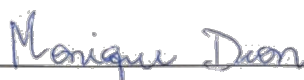
Prof. Dra. Emilse Maria Agostini Martini



Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia



Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti



Monique Deon

Dedicatória

“The good thing about Science is that it’s true whether or not you believe in it.”

(Neil deGrasse Tyson)

“Difficulties mastered are opportunities won.”

Dedico este trabalho aos meus pais, Mário e Salete, ao meu irmão Marcos Vinícius e também ao Jônatas. Vocês foram força, paciência e amor nesta jornada longe de casa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro, ao meu orientador, Prof^o. Dr. Edilson Benvenuti, que abriu a porta do seu laboratório e me acolheu em seu grupo de pesquisa. Obrigada por compartilhar seus conhecimentos (o que faz com um entusiasmo contagiante), por ser exemplar em seu senso de justiça e ética e também pela atenção que, independente da situação, sempre me dedicou.

Agradeço à Prof^a. Dra. Leliz Arenas pela simplicidade e otimismo com que me ajudou a conduzir este trabalho. Obrigada por disponibilizar seus conhecimentos e minúcias da eletroquímica.

À Dra. Eliana Weber de Menezes, a qual sempre contribuiu positivamente, não apenas neste trabalho, mas no percurso do mestrado como um todo. Obrigada pelas suas sugestões sempre brilhantes, pelo incentivo e pela imensa colaboração. Também é exemplo para mim com sua paixão e dedicação pela ciência.

À Prof^a. Dra. Tania Maria Haas Costa, que sempre dedica um pouco de seu tempo para os orientandos alheios com sabedoria, conhecimento e ponderação. Obrigada pela dedicação (sem procrastinação!) nas muitas tardes de trabalho.

Ao Prof^o. Dr. Marcelo Barbalho Pereira, que realizou parte das minhas análises espectroscópicas.

Às grandes colegas e amigas que entraram na minha vida nesta etapa, Elisangela e Andressa. Vocês me orientaram, me consolaram e me motivaram para chegar até aqui. Obrigada pela paciência, dedicação e companheirismo que demonstraram comigo, espero sempre poder lhes estender ajuda quando precisarem.

A todos os demais colegas do Laboratório, Geraldo (com sua carinhosa preocupação), Natália, Dhjulia, Franciele, Douglas, Carlos, Carolina e, em especial à Danielle, uma importante colaboradora no desenvolvimento deste trabalho, tanto na parte experimental com sua meticulosidade analítica, quanto no humor sempre alegre e contagiante.

Ao Bernardo e à Marina, meus grandes amigos dos idos tempos de graduação, obrigada por permanecerem em minha vida e entusiasmarem-se com a ciência; com isso vocês também me motivaram a seguir nesse caminho.

À Jéssica, irmã que Porto Alegre me trouxe, pela simples e divertida vida que levamos juntas nesses dois anos longe de casa.

Ao Jônatas, pela compreensão e paciência nos dias difíceis, pela confiança, sentimento e fé no futuro que nos espera. Nos últimos cinco anos, você foi a força motriz para a realização dos meus objetivos. És parte desta conquista, e, por ser parte especial também da minha vida, te agradeço.

À meu pai e minha mãe, aos quais palavras não seriam capazes de encerrar tanta gratidão. Vocês impulsionaram meu desenvolvimento e transferiram os valores que foram a pedra-chave para a construção do ser humano que sou hoje. São pais além do comum e, por vocês, agradecerei por toda minha vida.

Ao Vini, meu irmão, pelos vinte e dois anos de paciência e incentivo ininterruptos. Agradeço a você que sempre esteve do meu lado, lutou por mim e que foi meu maior exemplo de garra e determinação.

Agradeço por fim, à UFRGS pela estrutura usufruída no desenvolvimento deste trabalho e à Capes pela bolsa outorgada.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS DURANTE O MESTRADO

Artigos Publicados

J Solid State Electrochem
DOI 10.1007/s10008-014-2687-5

ORIGINAL PAPER

Mesoporous silica xerogel modified with bridged ionic silsesquioxane used to immobilize copper tetrasulfonated phthalocyanine applied to electrochemical determination of dopamine

Monique Deon • Elisangela Muncinelli Caldas • Danielle Santos da Rosa •
Eliana Weber de Menezes • Silvio Luis Pereira Dias • Marcelo Barbalho Pereira •
Tania Maria Haas Costa • Leliz Ticona Arenas • Edilson Valmir Benvenutti

Received: 9 October 2014 / Revised: 20 November 2014 / Accepted: 23 November 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Trabalhos Publicados em Eventos Científicos Internacionais

Deon, M.; Caldas, E. M.; Costa, T. M. H.; de Menezes, E. W.; Dias, S. L. P.; Arenas, L. T.; Benvenutti, E. V. Immobilization of tyrosinase on carbon ceramic used as sensor for dopamine. In: XII Encontro da SBPMat, MRS Metting, 2013, Campos do Jordão, I-P41

Deon, M.; da Rosa, D. S.; Charqueiro, D. S.; Caldas, E. M.; de Menezes, E. W.; Dias, S. L. P.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenutti, E. V. Organofunctionalized mesoporous silica xerogel applied as electrode for dopamine determination. In: XIII Encontro da SBPMat, MRS Metting, 2014, João Pessoa, POSTER.

da Rosa, D. S.; Deon, M.; Schneid, A. C.; de Menezes, E. W.; Dias, S. L. P.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Arenas, L. T. Preparation and characterization of silver nanoparticles dispersed on carbon ceramic conducting material. In: XIII Encontro da SBPMat, MRS Metting, 2014, João Pessoa, POSTER.

de Menezes, E. W.; Caneppele, C. D. G.; Deon, M., Charqueiro, D. S.; Passaia, C.; Lima, E. C.; Moro, C. C.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. Decolorization of Reactive Black 5 employing magnetite-palladium nanoparticles core-shell nanostructure. In: XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2014, Medellín, ID: 12.

Trabalhos Aceitos em Eventos Científicos Internacionais

Deon, M.; da Rosa, D. S.; Caldas, E. M.; de Menezes, E. W.; Dias, S. L. P.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. Phthalocyanine immobilized on hybrid material applied to electrochemical determination of dopamine. In: Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, março de 2015, Sitges.

Caldas, E. M.; Novatzky, D.; Deon, M.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V.; de Menezes, E. W. Silica carbon composite modified with glucose oxidase used as biosensor for glucose determination. In: 18th International Conference on Composite Structures, junho de 2015, Lisboa.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. OBJETIVO GERAL.....	5
2.1 Objetivos específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Sensores químicos e eletroquímicos	7
3.1.1 Técnicas eletroquímicas	7
3.1.1.1 Voltametria cíclica.....	8
3.1.1.2 Cronoamperometria	14
3.1.2 Eletrodos quimicamente modificados	15
3.1.3 Sílica como suporte	17
3.2 Materiais à base de sílica e o método sol-gel de síntese	18
3.3 Organofuncionalização de sílicas	21
3.4 Híbridos à base de sílica	22
3.4.1 Silsesquioxanos	24
3.5 Ftalocianinas	25
3.6 Dopamina.....	27
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
4.1 Reagentes	31
4.2 Síntese dos materiais.....	31
4.2.1 Síntese da sílica xerogel.....	31
4.2.2 Síntese do silsesquioxano iônico.....	32
4.2.2.1 Síntese do precursor cloreto de 1,4-bis-3-(propilmetoxisilil)dizoniabicyclo [2,2,2]octano.....	32
4.2.2.2 Síntese do silsesquioxano iônico em ponte (SiDbCl ₂)	32
4.2.3 Imobilização do silsesquioxano iônico na superfície da sílica.....	32
4.2.4 Imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuPcTs).....	33
4.2.5 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono.....	33
4.3 Técnicas de caracterização.....	34
4.3.1 Difração de raios X	34
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho	34

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	34
4.3.4 Análise Termogravimétrica.....	35
4.3.5 Análise Elementar de C, H e N.....	35
4.3.6 Espectroscopia na região do UV-Visível.....	35
4.3.6.1 Análise em solução.....	35
4.3.6.2 Análise do material na forma de pó.....	36
4.3.7 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂	36
4.3.8 Medidas Eletroquímicas.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização dos materiais.....	39
5.1.1 Caracterização do silsesquioxano iônico.....	39
5.1.1.1 Difratomia de raios X.....	39
5.1.2 Caracterização da Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs.....	40
5.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho.....	40
5.1.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	41
5.1.2.3 Análise termogravimétrica e análise elementar.....	44
5.1.2.4 Análise textural.....	47
5.1.2.5 Análise por MEV/EDS.....	49
5.2 Caracterização eletroquímica e propriedades eletrocatalíticas.....	50
5.2.1 Efeito do pH.....	51
5.2.2 Efeito da atmosfera.....	55
5.2.3 Efeito da velocidade de varredura (ν).....	56
5.2.4 Parâmetros cinéticos.....	59
5.2.5 Resposta linear.....	60
5.2.6 Reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo.....	65
5.2.7 Resposta frente à interferentes.....	66
6. CONCLUSÃO.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relação de potencial em relação ao tempo em voltametria cíclica. Adaptado da referência 18 e 25.	9
Figura 2. Típico voltamograma cíclico obtido pela relação entre intensidade de corrente e potencial.....	10
Figura 3. Exemplo de barreiras de ativação para um processo de redução onde a) $\alpha_c < 0,5$, b) $\alpha_c = 0,5$ e c) $\alpha_c > 0,5$. Adaptado da referência 23.....	13
Figura 4. Típico cronoamperograma para um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de cobre, com adições consecutivas de diferentes concentrações de dopamina. Figura inserida: ampliação da área em destaque. E = + 0,3 V. Adaptado da referência 32.	14
Figura 5. Tipos de grupos silanóis presentes na superfície de uma sílica.	22
Figura 6. Representação de híbridos de Classe II. Adaptado de referência 11.	23
Figura 7. Silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octano.	25
Figura 8. a) Possibilidades de funcionalização periférica de uma metaloftalocianina, adaptado da referência 14 e b) exemplo de uma metaloftalocianina tetrassulfonada.	27
Figura 9. Rota sintética da dopamina. Adaptado da referência 89.	28
Figura 10. Proposição de estrutura do silsesquioxano iônico SiDbCl ₂	39
Figura 11. Difratoograma de raios X do silsesquioxano iônico SiDbCl ₂	40
Figura 12. Espectro de absorvância na região do infravermelho obtido a temperatura ambiente, após tratamento térmico a 130 °C por 1 h, em vácuo. A barra inserida corresponde a 0,4.....	41
Figura 13. Espectro na região do UV-Vis para CuPcTs (solução aquosa).	42
Figura 14. Espectros do coeficiente de absorção na região do UV-Vis para Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs obtidos por refletância difusa.	43
Figura 15. Espectros de absorvância e coeficiente de absorção na região do UV-Vis para CuPcTs (solução aquosa) e Si/Db/CuPcTs (sólido).	44
Figura 16. Curvas termogravimétricas dos materiais.	45
Figura 17. Curvas termogravimétricas dos materiais Si/Db e Si/Db 72 h em água.	46
Figura 18. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs.	47

Figura 19. Curvas de distribuição de tamanho de poros para Si/Db e Si/Db após 72 h em contato com água.....	49
Figura 20. Imagens de MEV obtidas com magnificação de 20,000×, sendo (a) Sílica, (b) Si/Db e (c) Si/Db/CuPcTs.....	49
Figura 21. Espectro obtido pela análise de EDS para o material Si/Db/CuPcTs.	50
Figura 22. Voltamograma cíclico dos EPCs contendo (a) Si/Db e (b) Si/Db/CuPcTs na ausência de dopamina; e EPCs contendo (c) Si/Db e (d) Si/Db/CuPcTs na presença de dopamina, 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$. PBS 0,1 mol L^{-1} , pH = 4,5 e velocidade de varredura = 20 mVs^{-1}	51
Figura 23. Voltamogramas cíclicos do EPC contendo Si/Db/CuPcTs na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina em PBS 0,1 mol L^{-1} em diferentes pH. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1}	52
Figura 24. Representação do mecanismo de oxidação da dopamina na superfície do eletrodo.	53
Figura 25. Curvas E_{pa} e E_{pc} vs pH.....	54
Figura 26. Resposta cronoamperométrica (i vs t) para o EPC contendo Si/Db/CuTsPc para adições sucessivas de 0,2 μmol de dopamina em atmosfera (a) de oxigênio, (b) de argônio e (c) ambiente. PBS 0,1 mol L^{-1} e $E = +0,33 \text{ V vs SCE}$	55
Figura 27. Voltamogramas cíclicos do EPC contendo Si/Db/CuPcTs na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina, em PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 4,5, na faixa de velocidades de varredura de 5 a 200 mV s^{-1}	56
Figura 28. Relação entre a velocidade de varredura e ΔE_p	57
Figura 29. Relação de a) v vs i_{pa} e i_{pc} e b) $\log v$ vs $\log i_{pa}$ e i_{pc}	58
Figura 30. (a) Relação entre $\log v$ e E_p e (b) relação entre $\log v$ e E_p quando $v > 0,1 \text{ V s}^{-1}$.59	59
Figura 31. Voltamogramas cíclicos de adições sequenciais de 0,4 μmol de dopamina em PBS 0,1 M, pH 4,5, sob atmosfera de oxigênio. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} . Figura inserida: relação entre a concentração de dopamina e i_{pa}	61
Figura 32. (a) Resposta cronoamperométrica do EPC contendo Si/Db/CuPcTs com adições sequenciais de 0,2 μmol de dopamina no potencial de + 0,33 V vs SCE em atmosfera de oxigênio; (b) curva de calibração para o respectivo eletrodo.	62
Figura 33. Voltamogramas cíclicos na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina em PBS 0,1 M, pH 4,5, sob atmosfera de oxigênio. Velocidade de varredura = 100 mV s^{-1}	65

Figura 34. Resposta cronoamperométrica do EPC contendo Si/Db/CuPcTs com adições sequenciais de dopamina, ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (UA) no potencial de + 0,33 V vs SCE em atmosfera de oxigênio. 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de análise elementar e termogravimétrica dos materiais.....	45
Tabela 2. Dados texturais dos materiais.	48
Tabela 3. Performance comparativa de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de dopamina.....	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CPTMS	3-cloropropiltrimetoxisilano
DABCO	1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AA	Ácido ascórbico
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CuPcTs	Ftalocianina tetrassulfonada de cobre
Db	Grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano
DMF	N,N-dimetilformamida
DOPA	Dihidroxifenilalanina
E	Potencial
E°	Potencial formal
E_p	Potencial de pico
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
F	Constante de Faraday
i_p	Intensidade de pico
i_{pa}	Intensidade de pico anódico
i_{pc}	Intensidade de pico catódico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
k	Coeficiente de extinção de luz
k_s	Constante de transferência eletrônica
n	Número de elétrons envolvidos no processo de oxirredução
NHE	Eletrodo padrão de hidrogênio (do inglês <i>normal hydrogen electrode</i>)
PBS	Solução tampão fosfato (do inglês <i>phosphate buffer solution</i>)
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante dos gases ideais
R	Refletância difusa

R	Coefficiente de correlação linear
R ^a	Coefficiente de correlação linear para a reta referente aos picos anódicos
R ^c	Coefficiente de correlação linear para a reta referente aos picos catódicos
s	Espalhamento de luz
SCE	Eletrodo de calomelano saturado (do inglês <i>saturated calomel electrode</i>)
SD _b	Desvio padrão de medidas do branco
SiDbCl ₂	Silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano
T	Temperatura
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
UA	Ácido úrico
UV	Ultra-violeta
v	Velocidade de varredura
x	Número de íons hidrogênio envolvidos no processo de oxirredução
α	Coefficiente de transferência de carga
α _a	Coefficiente de transferência de carga anódico
α _c	Coefficiente de transferência de carga catódico
ΔE _p	Variação dos potenciais de pico

RESUMO

Neste trabalho, um xerogel de sílica foi modificado com silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano em ponte. Este material foi utilizado como matriz na imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre(II), dando origem ao material Si/Db/CuPcTs, o qual foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta-visível, análises termogravimétrica e elemental, isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Ainda, o material Si/Db/CuPcTs foi utilizado no desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono para determinação de dopamina. O comportamento eletroquímico da dopamina foi avaliado por voltametria cíclica e cronoamperometria. As condições ótimas determinadas para quantificação foram pH 4,5 e atmosfera de oxigênio, utilizando solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. O eletrodo de pasta de carbono modificado com Si/Db/CuPcTs apresentou resposta linear entre a intensidade de corrente e a concentração de dopamina na faixa de 0,010 a 0,107 mmol L⁻¹. O limite de detecção calculado foi de 0,42 μmol L⁻¹ e a sensibilidade do eletrodo foi de 7,15 μA (mmol L⁻¹)⁻¹, tornando este material promissor para ser aplicado no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para este analito.

ABSTRACT

In this work, silica xerogel was modified with an ionic silsesquioxane containing the cationic 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane bridged group. It was used as matrix for immobilization of copper tetrasulfonated phthalocyanine, resulting in Si/Db/CuTsPc material. This material was characterized by ultraviolet-visible and infrared spectroscopy, elemental and thermogravimetric analyses, nitrogen adsorption-desorption isotherms and scanning electron microscopy. The Si/Db/CuTsPc material was used to develop a carbon paste electrode for dopamine determination. The electrochemical behavior of dopamine was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The optimal experimental conditions were determined as pH = 4.5 and oxygen atmosphere using a 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution. The carbon paste electrode modified with the Si/Db/CuTsPc material shows a linear response for current intensity with the dopamine concentration in the range of 0.010 to 0.107 mmol L⁻¹. The detection limit was 0.42 μmol L⁻¹ and the sensitivity was 7.15 μA (mmol L⁻¹)⁻¹, making the system promising to be applied as electrochemical sensor for this analyte.

INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

A análise composicional e a determinação de analitos vêm sendo intensamente explorada no meio científico e tecnológico devido à implantação de novas legislações rigorosas para presença de contaminantes, estabelecimento de valores máximos permitidos e rígido controle de qualidade em produtos de consumo. Nesse sentido, os sensores eletroquímicos são uma importante ferramenta na manutenção do controle de qualidade devido a características como fácil preparo de amostras, excelente sensibilidade e seletividade, sendo esta última alcançada principalmente com modificações na superfície de eletrodos. A manipulação da superfície eletródica é uma importante área de estudo no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, visto que os eletrodos modificados apresentam melhora tanto na seletividade quanto na sensibilidade quando comparados aos não modificados^{1,2}. As sílicas mesoporosas (2 a 50 nm)³ apresentam-se como um ótimo suporte para espécies eletroativas e, dentre suas características, destacam-se sua elevada estabilidade térmica e mecânica, alta área específica, relativa inércia química, grande volume de poros permitindo a imobilização de espécies dentro da estrutura porosa, com fácil e rápida transferência de massa na estrutura. Além disso, apresentam grupos silanóis disponíveis para funcionalização^{1,4-6}, sendo, portanto, utilizadas na modificação de eletrodos de pasta de carbono para aplicações analíticas⁷.

O método sol-gel de síntese permite a obtenção de sílicas com elevado controle de estrutura, resultando em materiais de diferentes áreas superficiais, volume e diâmetro de poros. O método baseia-se em reações de hidrólise e condensação de um alcóxido de silício (como, por exemplo, o ortossilicato de tetraetila (TEOS)), na presença de catalisador, em temperatura ambiente. As condições de síntese influenciam diretamente nas propriedades texturais, morfológicas e na química de superfície do material resultante⁸.

Além da obtenção de sílicas, o método sol-gel também é largamente aplicado na obtenção de materiais híbridos⁹, uma vez que apresenta condições brandas de síntese, permitindo a incorporação de grupos orgânicos, inclusive biomoléculas¹⁰. Materiais híbridos são caracterizados pela presença de uma fração orgânica e uma fração inorgânica dispersos em nível molecular⁹. Quando procede-se o método sol-gel partindo apenas de precursores organossilanos (componente orgânico polimerizável, com o grupo orgânico diretamente ligado ao Si), obtêm-se materiais híbridos denominados silsesquioxanos¹¹.

Os silsesquioxanos podem ser imobilizados na superfície da sílica por reação de *grafting*, que consiste na reação dos grupos silanóis livres na sílica com os silanóis disponíveis no silsesquioxano¹². As sílicas organofuncionalizadas apresentam sinergia entre as propriedades da estrutura rígida tridimensional da sílica com a reatividade química dos grupos orgânicos¹⁰. A organofuncionalização com silsesquioxanos que apresentam a fração orgânica na forma iônica permite ainda a imobilização de espécies eletroativas por interação eletrostática¹³.

As metalofalocianinas são uma família de compostos já conhecida por sua excelente atividade eletrocatalítica em várias reações¹⁴, além de propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas, com alta estabilidade térmica e química¹⁵. São utilizadas como espécies eletroativas em eletrodos, com atividade eletrocatalítica em várias reações, sendo a dopamina um analito de destaque. A dopamina é um importante neurotransmissor do sistema nervoso de mamíferos e o sistema dopaminérgico é fator fundamental em transtornos neuro-comportamentais¹⁶. Assim, sua quantificação em fármacos e em fluidos biológicos torna-se necessária.

Inserido neste contexto, este trabalho apresenta a síntese de uma sílica mesoporosa obtida pelo método sol-gel, sendo posteriormente organofuncionalizada com silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano (Db). Este material foi utilizado na imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre, a qual ocorreu através de interações eletrostáticas entre o grupo amônio do silsesquioxano e os grupos sulfônicos da ftalocianina. Este material foi caracterizado e aplicado na modificação de um eletrodo de pasta de carbono para determinação de dopamina.

OBJETIVOS



2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma sílica mesoporosa organofuncionalizada, a qual atue como suporte para imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre, e posterior aplicação do material no desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Sintetizar xerogel de sílica mesoporosa;
- b) Modificar a superfície da sílica com silsesquioxano iônico;
- c) Realizar a imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre;
- d) Caracterizar os materiais desenvolvidos;
- e) Explorar a viabilidade de aplicação destes materiais como sensores eletroquímicos para a detecção de dopamina.

REVISÃO DE LITERATURA



3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Sensores químicos e eletroquímicos

De acordo com IUPAC, o termo “sensor químico” refere-se a um dispositivo que transforma uma informação química em um sinal analiticamente útil. Neste sentido, a informação química varia com a concentração de uma determinada espécie em uma amostra e pode ser proveniente de uma reação química do analito ou de uma propriedade física do sistema investigado. Os sensores químicos são compostos por duas unidades básicas: um receptor, que transforma a informação química em uma forma de energia mensurável; e um transdutor que transforma a energia proveniente do receptor em um sinal analítico observável¹⁷.

Os sensores eletroquímicos são caracterizados pela interação eletroquímica entre analito e eletrodo, a qual pode ser eletricamente estimulada ou ocorrer espontaneamente¹⁷. Os métodos eletroquímicos estão entre os mais precisos e exatos disponíveis no que diz respeito à identificação e quantificação de analitos¹⁸. Os sensores eletroquímicos destacam-se frente aos métodos clássicos de análise por algumas características, como: a) excelente sensibilidade, permitindo a determinação de analitos em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$; b) seletividade, uma vez que pode-se modular propriedades do eletrodo e potenciais de trabalho para garantir a especificidade no processo eletroquímico; c) relativa baixa infraestrutura requerida para a realização de análises; d) robustez moderada do sistema; e) fácil manuseio e operação de amostras, resultado da boa especificidade e também da simplicidade requerida para as medidas eletroquímicas; e também f) relativo baixo custo de equipamento e análises, alcançados pelas vantagens mencionadas anteriormente¹⁹⁻²².

3.1.1 Técnicas eletroquímicas

Das diversas técnicas que se utilizam de processos com transferência de elétrons, destacam-se a potenciometria, a coulometria e a voltametria. A potenciometria,

extensamente utilizada em análises cotidianas como a determinação de pH, utiliza a medida do potencial de uma célula contra um eletrodo de referência, sem consumo de corrente. A coulometria, por sua vez, muito utilizada para análise de íons de metais, envolve a eletrólise completa e a medida da carga necessária para converter completamente o analito em seu produto, relacionando-se estequiometricamente o número de elétrons necessários com o número de mols do analito¹⁸.

Derivada da polarografia e do eletrodo gotejante de mercúrio, a voltametria apresenta a medida da corrente em função do potencial aplicado. Além do caráter quantitativo, a voltametria é usada como importante fonte de informações sobre processos de oxirredução, adsorção à superfícies, mecanismos de transferência de elétrons, dentre outros^{18,23}. Estas informações são essenciais para o desenvolvimento das mais diversas áreas da química, envolvendo tanto o estudo de espécies eletroativas, por exemplo, na avaliação da atividade de enzimas, quanto a investigação de propriedades de compostos e materiais desenvolvidos, além da sua característica quantitativa fundamental no desenvolvimento de sensores.

Sendo assim, várias formas de avaliar a corrente gerada em função do potencial aplicado encontram-se disponíveis e as configurações mais utilizadas são a voltametria de redissolução, a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de varredura, além de técnicas amperométricas^{18,24}. Em concordância com as técnicas eletroquímicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, dar-se-á ênfase à técnica de voltametria de varredura (cíclica) e à amperométrica (cronoamperometria).

3.1.1.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é um tipo de varredura linear – o potencial varia linearmente com o tempo, a uma velocidade controlada, enquanto a corrente é mensurada – onde a varredura ocorre no sentido direto e inverso de potencial^{18,23,25}. Para a realização das medidas, deve-se definir o potencial inicial e final da medida que podem ou não coincidir com o potencial mínimo e máximo, além da velocidade de varredura, e assim a varredura do potencial ocorrerá linearmente em relação ao tempo²⁵, conforme melhor ilustrado na Figura 1.

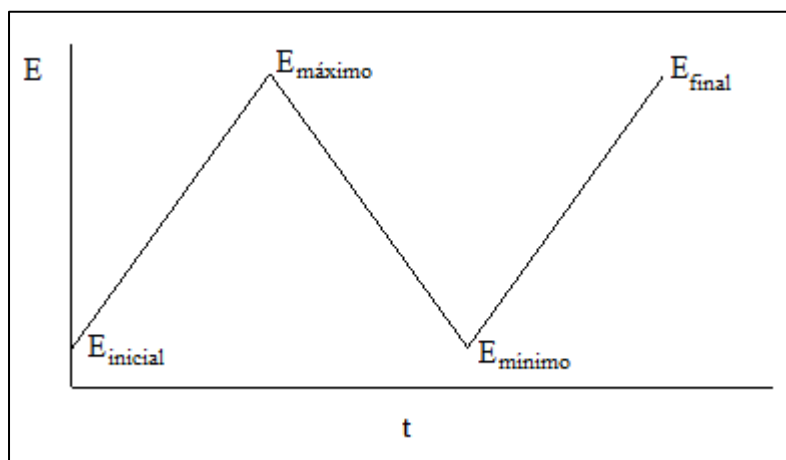
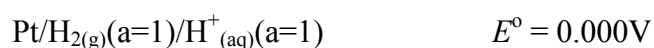


Figura 1. Relação de potencial em relação ao tempo em voltametria cíclica. Adaptado da referência 18 e 25.

Durante a medida eletroquímica, ao aplicar-se um potencial, o eletrodo de trabalho (aquele onde a espécie é oxidada ou reduzida) polariza-se, enquanto o eletrodo de referência, como seu próprio nome já aponta, fornece um potencial relativamente invariável, que age como controle durante a medida^{18,23}. O eletrodo padrão internacional é o de hidrogênio (*normal hydrogen electrode*– NHE)^{23,25}, representado pela semi-célula



Pela dificuldade em trabalhar com esse eletrodo, os eletrodos de referência mais comumente utilizados são o de calomelano saturado e o de prata/cloreto de prata, e suas respectivas semi-células e potenciais²³ estão apresentados abaixo.



Já os eletrodos de trabalho apresentam configurações mais variadas, e dentro dos mais populares pode-se mencionar eletrodos comerciais carbono vítreo²⁶, eletrodos

metálicos como ouro²⁷ e platina²⁸, além do uso de materiais condutores como grafite²⁹ e pasta de carbono³⁰.

Apesar da cela de dois eletrodos (apenas eletrodo de trabalho e de referência) ser aplicável às medidas eletroquímicas, a mesma apresenta alguns inconvenientes como, por exemplo, a necessidade de uso de eletrodos de referência grandes que evitem o efeito de polarização do mesmo, além da resistência natural à passagem de carga que as células eletroquímicas apresentam. Assim sendo, a implementação de um contra-eletrodo, o qual deve ser de um material que não produza substâncias por eletrólise (geralmente um fio de platina), permite que a corrente flua entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, fazendo com que a maior parte das informações obtidas sejam atribuídas à passagem de corrente por esse sistema que não apresenta apreciável resistência à transferência de carga, enquanto apenas uma pequena corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o de referência, o qual mantém seu potencial fixo^{18,23}.

A resposta obtida de uma medida utilizando voltametria cíclica é um típico voltamograma relacionando potencial e corrente, ilustrado na Figura 2. Alguns importantes parâmetros podem ser obtidos a partir do voltamograma cíclico, como a razão das correntes de pico (i_{pa}/i_{pc}) e a separação dos potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$)²³.

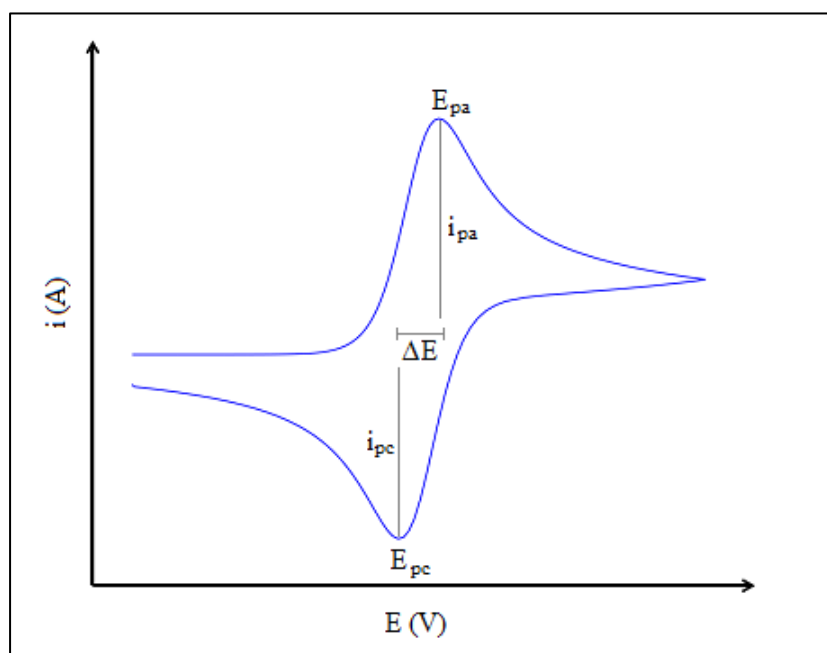


Figura 2. Típico voltamograma cíclico obtido pela relação entre intensidade de corrente e potencial.

A corrente registrada no voltamograma é atribuída a dois diferentes processos, os quais dão origem à corrente faradaica e à corrente capacitiva. A corrente faradaica, como o próprio nome denota, diz respeito à corrente gerada obedecendo a Lei de Faraday, onde a quantidade de carga elétrica que passa pela interface eletrodo/solução é diretamente proporcional ao fluxo de elétrons de uma reação química^{18,23}. Dessa forma, essa corrente é atribuída à transferência de elétrons proveniente de uma reação química que ocorra na superfície do eletrodo. Já a corrente capacitiva não obedece à lei de Faraday e está relacionada com a corrente gerada na polarização da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo, sendo um processo intrínseco do sistema, uma vez que sempre que se aplica uma diferença de potencial entre dois eletrodos haverá uma passagem de corrente na solução devido à separação das cargas^{18,23}.

A voltametria cíclica fornece informações importantes sobre reversibilidade, mecanismos de reações, aparecimento de subprodutos, parâmetros cinéticos do eletrodo²³, bem como informações semi-quantitativas e qualitativas do processo de oxirredução, sendo, portanto, a técnica selecionada para investigação de sistemas com espécies eletroativas.

A reação no eletrodo pode ser classificada quanto a sua reversibilidade em reversível, irreversível e *quasi*-reversível. Nos sistemas reversíveis observa-se um par de picos no voltamograma (anódico e catódico) e algumas características desse sistema são a variação linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, razão da corrente de pico anódico e catódico igual à unidade ($i_{pa}/i_{pc} = 1$) e independente da velocidade de varredura, desde que o potencial de pico não varie com a velocidade de varredura, e a diferença de potencial entre o pico anódico e o pico catódico ΔE ($E_{pa} - E_{pc}$) deve ser igual a 59 mV dividido pelo número de elétrons envolvidos no processo ($\Delta E = 59 \text{ mV}/n$). Para uma reação irreversível, apenas um pico é observado, e deve ser uma função da velocidade de varredura, deslocando-se para uma região de potencial mais negativa (no caso de picos catódicos) ou mais positiva (no caso de picos anódicos) com o aumento da velocidade de varredura. Para uma reação *quasi*-reversível, o voltamograma apresenta os picos de oxidação e redução, assim como no sistema reversível, porém a cinética da transferência eletrônica interfacial não é tão rápida e assim, além dos parâmetros termodinâmicos (da equação de Nernst) considerados nas reações reversíveis, parâmetros cinéticos como o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de transferência eletrônica (k_s) também influenciam na resposta eletroquímica. Desta forma, a corrente de

pico não necessariamente deve ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura e observa-se uma tendência à irreversibilidade do processo com o aumento da velocidade de varredura^{23,25}.

A variação da corrente de pico com a velocidade de varredura fornece mais informações além da reversibilidade do processo. Quando a relação da corrente com a velocidade de varredura é linear, diz-se que o mecanismo controlador do processo de oxirredução na superfície do eletrodo é a adsorção, ou seja, a etapa lenta para a reação é a etapa de adsorção do analito ao sítio ativo na superfície do eletrodo. Quando a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, diz-se que o mecanismo controlador é o processo difusivo que ocorre nos limites da região eletródica, o qual vai depender da taxa de difusão do analito até o sítio ativo no eletrodo²³.

Os parâmetros cinéticos mais investigados e, portanto, de maior destaque na caracterização de sistemas eletroquímicos *quasi-reversíveis* são o coeficiente de transferência de carga (α) e a constante de transferência eletrônica (k_s). O coeficiente de transferência de carga está relacionado com as barreiras de energia envolvidas no processo de oxirredução de uma espécie, e seu valor pode variar de 0 a 1. Neste sentido, valores de $\alpha = 0,5$ indicam que as barreiras de ativação para a oxidação e para a redução são idênticas, assim o processo é simétrico e o complexo ativado está exatamente no meio caminho entre reagentes e produtos em uma coordenada de reação, conforme apresentado na Figura 3b. Valores de $\alpha < 0,5$ indicam que a barreira de redução é menor que a de oxidação; assim o processo catódico será favorecido e o complexo ativado terá predominantemente a estrutura da espécie oxidada (Figura 3a). O mesmo ocorre para $\alpha > 0,5$, onde processos anódicos serão favorecidos e o complexo ativado se assemelhará à espécie reduzida (Figura 3c)^{23,25}.

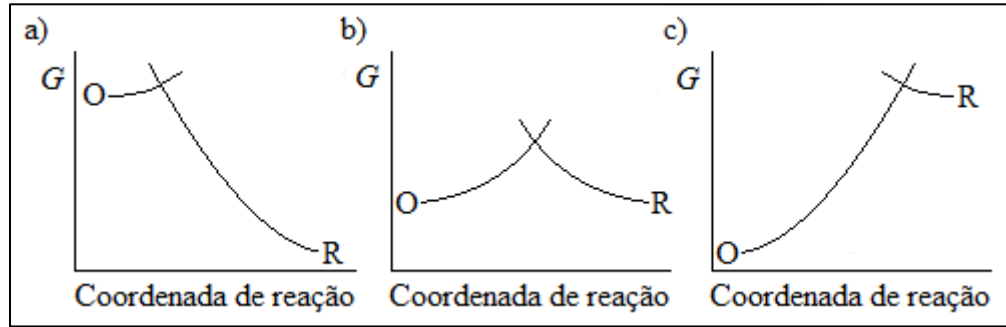


Figura 3. Exemplo de barreiras de ativação para um processo de redução onde a) $\alpha_c < 0,5$, b) $\alpha_c = 0,5$ e c) $\alpha_c > 0,5$. Adaptado da referência 23.

A constante de transferência eletrônica, por sua vez, está relacionada com a constante da velocidade da reação^{23,25}. De acordo com o modelo proposto por Laviron³¹, para um sistema na ausência de processos difusivos, a constante de transferência eletrônica assume uma cinética de primeira ordem (s^{-1}), podendo ser calculada pela Equação 1.

$$\log k_s = \alpha \log (1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log (RT/nFv) - (1 - \alpha) nF\Delta E_p/2,3RT$$

Equação (1)

Onde R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura (298 K), F é a constante de Faraday ($96,4885 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$), n é o número de elétrons envolvidos, v é a velocidade de varredura e ΔE_p é a variação dos potenciais de picos ($E_{pa} - E_{pc}$).

Ainda segundo Laviron³¹, quando $n\Delta E_p > 200 \text{ mV}$, onde n é o número de elétrons envolvidos, o coeficiente de transferência de carga (α) pode ser calculado a partir da relação entre E_p e $\log v$, a qual em elevadas velocidades de varredura apresenta um comportamento linear. Assim, as Equações 2 e 3 são válidas.

$$E_{pa} = E^{o'} + [2,3RT/(1 - \alpha) nF] \log v \quad \text{Equação (2)}$$

$$E_{pc} = E^{o'} - [2,3RT/\alpha nF] \log v \quad \text{Equação (3)}$$

Onde $E^{o'}$ é o potencial formal estimado por $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$.

3.1.1.2 Cronoamperometria

As técnicas amperométricas utilizam o mesmo sistema de medida da voltametria, porém realizam a medida de corrente em um potencial constante²⁴. Dessa forma, deve-se estabelecer o potencial a ser utilizado durante as medidas a partir do potencial de trabalho da espécie investigada. Uma vez que as medidas amperométricas são realizadas a potencial constante, os aumentos de corrente registrados são atribuídos apenas à corrente faradaica, tornando essa técnica mais sensível e, conseqüentemente, quantitativa.

A cronoamperometria realiza a medida de corrente em função do tempo, a um potencial fixo²⁵, e um típico cronoamperograma está ilustrado na Figura 4, o qual mostra a resposta de intensidade de corrente *vs* tempo para um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de cobre, com adições consecutivas de diferentes concentrações de dopamina. Observa-se um aumento na intensidade de corrente com as adições sequenciais de dopamina no sistema.

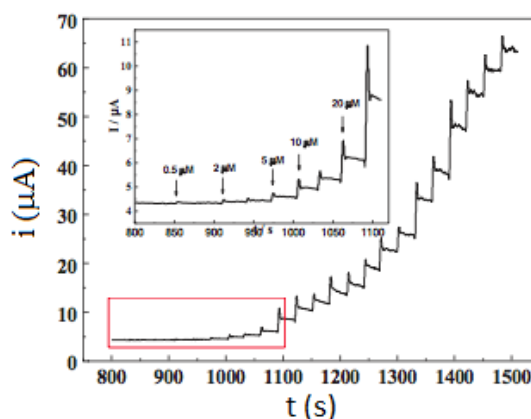


Figura 4. Típico cronoamperograma para um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocubos de cobre, com adições consecutivas de diferentes concentrações de dopamina. Figura inserida: ampliação da área em destaque. $E = +0,3$ V. Adaptado da referência 32.

Em virtude da aplicação de um potencial fixo, a cronoamperometria é uma técnica que merece atenção no quesito de interferência, pois outras espécies podem apresentar resposta em potenciais próximos ao da espécie de interesse. Dessa forma, a modificação de

eletrodos com espécies que possam aumentar tanto a seletividade quanto a sensibilidade de eletrodos é um importante ramo de estudo no desenvolvimento de sensores amperométricos.

3.1.2 Eletrodos quimicamente modificados

A modificação química de eletrodos convencionais apresenta larga aplicabilidade para desenvolver eletrodos com características moduladas para aplicações eletroquímicas específicas. O termo “eletrodos quimicamente modificados” foi inicialmente utilizado por Murray e colaboradores, na década de 70³³, para nomear eletrodos que apresentavam espécies quimicamente ativas imobilizadas em sua superfície, de forma a controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, manipulando a reatividade e seletividade do sensor^{34,35}.

A imobilização de moléculas na superfície do eletrodo pode ser alcançada através de diversos métodos, como adsorção, ligação covalente, formação de monocamadas automontadas, imobilização de filmes de camadas multimoleculares em eletrodos (com destaque para filmes poliméricos) e desenvolvimento de microestruturas que podem ser incorporadas no *bulk* do eletrodo (com destaque para materiais compósitos e agentes modificadores incorporados em pasta de carbono)^{23,36,37}.

A imobilização de espécies em substratos eletródicos por adsorção ocorre quando uma substância espontaneamente é adsorvida na superfície de um substrato devido a esta superfície ser energeticamente mais favorável do que a solução²³. Por exemplo, espécies orgânicas contendo anéis aromáticos ou sistemas com deslocalização de elétrons podem ser imobilizadas em superfícies de eletrodos de carbono através de interações π que facilitam a adsorção³⁷⁻³⁹. A adsorção é um processo relativamente simples e eficiente, porém apresenta a desvantagem de produzir eletrodos modificados apenas em monocamadas, além da possibilidade de dessorção, o que limita a reprodutibilidade e reuso do eletrodo^{23,35}.

A imobilização covalente ocorre quando a espécie a ser imobilizada é ligada covalentemente a grupos presentes na superfície do substrato eletródico ou por grupos ligantes que atuam como pontes entre a espécie de interesse e o substrato. Os eletrodos

resultantes deste tipo de modificação apresentam maior estabilidade, porém o processo de imobilização é mais trabalhoso e, geralmente, também resulta em apenas monocamadas³⁵. Dentro da imobilização covalente, a formação de monocamadas automontadas pode ser obtida por um processo espontâneo de transferência de uma espécie de uma solução para a superfície do substrato, onde a estrutura obtida na superfície do eletrodo apresenta um grau de organização imposto por interações intermoleculares da própria espécie, ocorrendo especialmente em substâncias de cadeias laterais longas^{23,35}.

A formação de filmes poliméricos na superfície de eletrodos apresenta uma gama de possibilidades utilizando diferentes tipos de polímeros como, por exemplo, polímeros eletroativos, polímeros de troca iônica e polímeros biológicos. Eles podem ser depositados em várias camadas na superfície do eletrodo, aumentando a resposta eletroquímica³⁵, e a imobilização pode ocorrer a partir do próprio polímero (por *dip* ou *spin coating*, eletrodeposição ou ligação covalente com grupos funcionais) ou do monômero (onde a polimerização pode ser térmica, fotoquímica, destacando ainda dentre outras formas, a eletroquímica^{26,40,23}).

Um eletrodo bastante versátil no que diz respeito às modificações químicas é o eletrodo de pasta de carbono, o qual tem sido extensamente utilizado há mais de cinco décadas em virtude de suas excelentes propriedades físico e eletroquímicas adquiridas através da mistura de uma fonte de pó de carbono (grafite) com um líquido aglutinante. Estes eletrodos foram idealizados e primeiramente reportados por Ralph Norman Adams, após sua ideia de desenvolver um eletrodo de carbono gotejante (em alusão ao eletrodo de mercúrio gotejante, só que para processos anódicos) ter falhado^{2,41}. A pasta de carbono surgiu como um material inovador, com propriedades semelhantes às idealizadas inicialmente, apresentando baixa corrente de fundo e ruído, baixo custo, modificação adequada e facilidade de renovação da superfície^{35,41}. Diferentemente dos métodos de modificação de eletrodos sólidos convencionais, nos quais a modificação se dá apenas na superfície, o eletrodo de pasta de carbono apresenta a possibilidade de modificação interna do material eletródico, atribuindo uma configuração mais homogênea com a possibilidade de inserção de uma variedade de espécies^{35,41}. Diversas configurações podem ser alcançadas a partir do uso de variadas fontes de carbono como carvão, pós de carbono vítreo, diamante pulverizado, fulerenos, fibras⁴² e também nanotubos de carbono⁴³⁻⁴⁵. Os líquidos aglutinantes também podem ser variados, e têm como função a fixação da pasta no eletrodo e o preenchimento dos interstícios entre as partículas. Alguns dos mais utilizados

são óleos minerais, Nujol⁷, óleo de silicone, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e também, mais recentemente, líquidos iônicos⁴⁶. Atualmente, a modificação de eletrodos de pasta de carbono é a maior fonte de trabalhos reportados para este tipo de eletrodo. Algumas desvantagens do eletrodo de pasta de carbono são a baixa resistência mecânica e a dificuldade em reproduzir a área eletroativa do eletrodo.

Os materiais compósitos, por sua vez, são formados pela combinação de duas ou mais fases de diferente natureza, as quais mantêm suas propriedades individuais e o sistema pode ainda apresentar novas características. Estes materiais podem inclusive ser funcionalizados e servir como suportes para outras espécies. Os compósitos podem apresentar boa estabilidade, proveniente de polímeros adicionados, e para aplicações eletroquímicas, compósitos à base de carbono merecem destaque devido as suas propriedades condutoras, inércia química, baixa resistência e baixa corrente residual, além de um grande intervalo de potencial de trabalho³⁵.

Outra classe de modificação química de eletrodos reside na utilização de materiais inorgânicos, que se tornam excelentes para aplicação eletroquímica devido à propriedades como estabilidade mecânica e durabilidade, estrutura bi ou tridimensional, possibilidade de reconhecimento e discriminação de analitos e atividade catalítica, dependendo do material^{36,47}. Alguns materiais inorgânicos utilizados como modificadores de eletrodos são complexos de metais de transição, γ -alumina, zeólitas, óxidos metálicos, e dentro deste último, destacadamente os materiais à base de sílica processados pelo método sol-gel³⁵. O método sol-gel permite a obtenção de uma variedade de materiais à base de sílica, juntamente com um elevado controle da química de superfície destes materiais, resultando em um amplo campo de estudo no que diz respeito às possibilidades de enxerto de grupos funcionais e imobilização de mediadores de transferência eletrônica e de espécies biológicas e/ou eletroativas.

3.1.3 Sílica como suporte

A sílica (SiO_2) apresenta-se como uma rede inorgânica composta por tetraedros de SiO_4 interconectados através de ligações siloxanos (Si-O-Si), e quando não está totalmente reticulada, apresenta grupamentos silanóis (Si-O-H)^{48,49}. Apesar da fórmula

simples do dióxido de silício, a sílica existe tanto na forma cristalina (topázio, quartzo, dentre outras) quanto na forma amorfa e apresenta propriedades físicas e químicas provenientes da sua estrutura e superfície³⁵.

A rígida estrutura da sílica provém propriedades como estabilidade térmica e resistência mecânica, e através de sua química ácido-base de superfície, vários grupos funcionais podem ser enxertados, levando a um considerável enriquecimento de suas propriedades e, conseqüentemente, de suas aplicações. Ainda, a alta área superficial que pode ser obtida qualifica a sílica como um importante suporte para espécies que atuem como catalisadores, inclusive em sensores eletroquímicos^{35,50}.

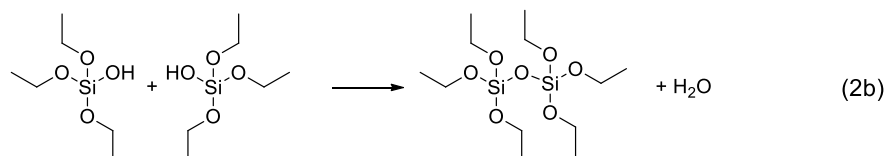
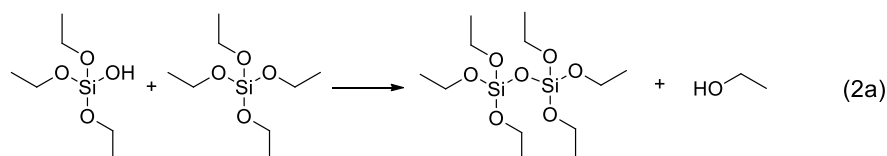
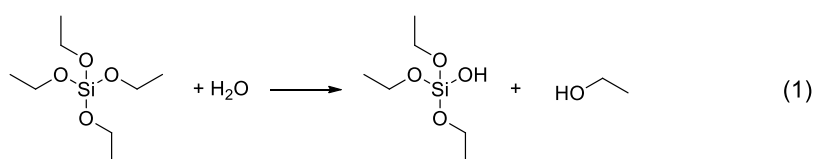
No que se refere ao desenvolvimento de sensores amperométricos, a sílica apresenta também outras características que merecem destaque como, por exemplo, a porosidade, a qual permite fácil acesso do analito de interesse e até mesmo a separação do analito de alguns interferentes, proporcionando seletividade ao sensor. A estrutura aberta permite rápida transferência de massa, fator determinante na maioria dos sensores eletroquímicos⁵⁰. A elevada área superficial proporciona ainda um aumento na sensibilidade, uma vez que mais sítios ativos podem ser imobilizados, resultando em um aumento na reatividade do sensor e, conseqüentemente, na resposta eletroquímica⁵⁰.

Todas estas propriedades da sílica (área superficial, porosidade, química de superfície) que são fatores determinantes no desenvolvimento de sensores eletroquímicos podem ser manipuladas de acordo com o propósito de aplicação através do método sol-gel de síntese^{49,50}. Além disso, pelas condições brandas que este método utiliza, a incorporação de moléculas ou biomoléculas durante a síntese também é possível, e faz da sílica um dos mais versáteis suportes para espécies de interesse eletroquímico.

3.2 Materiais à base de sílica e o método sol-gel de síntese

O método sol-gel é um método de polimerização inorgânica muito importante na obtenção de materiais com elevado controle estrutural. O termo “sol-gel” (solução-gelificação) foi proposto por Graham, em 1864, durante seus estudos no estado sol das sílicas⁵¹. Antes disso, em 1846, Ebelmen⁵¹ já havia reportado a formação de um vidro transparente após expor à atmosfera um silano obtido de tetraclorosilano e etanol⁸.

A via sintética do método sol-gel consiste na policondensação hidrolítica de precursores líquidos, como alcóxidos de silício, em temperatura ambiente e sob condições controladas. A síntese ocorre geralmente em um cosolvente orgânico, uma vez que os alcóxissilanos não são solúveis em água. As reações envolvidas no processo (como exemplo, a partir do ortossilicato de tetraetila) estão equacionadas a seguir, e representam a etapa de hidrólise (1), onde ocorre a formação de grupamentos silanóis a partir dos alcóxidos do precursor, com a eliminação de um álcool; e a etapa de condensação, com a formação da rede com ligações siloxano e eliminação de água (2b) e/ou álcool (2a)^{8,9,11,53}.

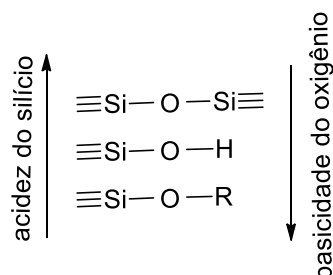


Durante a etapa de condensação, forma-se inicialmente o estado sol, que é caracterizado por oligômeros que darão origem às cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. A progressão desse sistema leva ao estado gel, onde as cadeias e partículas se interconectam e dão origem a uma rede tridimensional macroscopicamente observável^{11,53}.

Devido à baixa reatividade dos compostos de silício, o processo de gelificação é muito lento e o uso de catalisadores torna-se essencial. A versatilidade do método sol-gel reside justamente na cinética lenta das reações, permitindo elevado controle das condições de síntese. Alguns parâmetros de síntese que podem influenciar no material resultante são o tipo de catalisador empregado (ácido ou básico), bem como as condições de gelificação e evaporação do solvente⁸.

A influência do catalisador reside principalmente no tipo de mecanismo da reação, refletindo na porosidade dos materiais obtidos. De um modo geral, assume-se que catalisadores ácidos resultam em materiais microporosos (diâmetro de poros < 2 nm)³,

enquanto que catalisadores básicos resultam em materiais mesoporosos (2 a 50 nm)^{3,11}. Os mecanismos de catálise mais aceitos envolvem conceitos de acidez e basicidade de Brønsted das espécies que podem sofrer hidrólise durante a formação do estado sol, as quais estão representadas a seguir, em escala¹¹.



Durante a hidrólise em meio básico de Brønsted, o mecanismo catalítico envolve o ataque nucleofílico ao silício pelo OH⁻. Considerando que o silício mais ácido (Si-O-Si) é também o mais substituído e reticulado, o ataque preferencial neste silício dará origem a cadeias mais ramificadas e o gel tenderá a crescer de forma mais esférica^{8,11}. Após a secagem, a baixa compactação dos oligômeros esféricos resultará na formação de interstícios que dão forma aos poros com diâmetro entre 2 a 50 nm e originam, portanto, os materiais mesoporosos¹¹.

Quando a hidrólise é catalisada em meio ácido de Brønsted, o mecanismo é de ataque eletrofilico e ocorrerá no oxigênio do alcóxido (Si-O-R), que é, por sua vez, o mais básico e mais abundante nas extremidades dos oligômeros. Desta forma, ocorre a formação de cadeias poliméricas mais longas e menos ramificadas^{8,11}. Após a secagem, as cadeias poliméricas resultam em um material compacto, com baixo volume de poros, de até 2 nm de diâmetro¹¹.

Outro catalisador muito empregado é o ânion fluoreto, sendo significativamente mais eficiente do que os demais catalisadores empregados. O ácido fluorídrico é geralmente a configuração escolhida para prover o ânion fluoreto neste tipo de catálise. O mecanismo de catálise não é completamente esclarecido, mas assume-se que ocorra não por ataque eletrofilico (como seria em meio ácido de Brønsted), e sim por um ataque nucleofílico do ânion fluoreto, que por ser um íon pequeno apresenta fácil difusão pelo sistema, coordenando-se ao silício e promovendo as reações subsequentes. Os materiais obtidos com o emprego deste tipo de catalisador são do tipo mesoporoso, em concordância com o mecanismo nucleofílico proposto¹¹.

As condições de evaporação do solvente também determinam a configuração final do material. A secagem em condições ambientes ocorre com a evaporação inicial dos poros maiores e o volume da matriz e dos poros diminui gradualmente. Além disso, parte da estrutura porosa pode colapsar durante este processo. Os materiais obtidos a partir da evaporação em condições ambientes são chamados xerogéis. A evaporação também pode acontecer através de extração supercrítica e, neste caso, a estrutura permanece intacta, com baixa densidade e elevada porosidade, dando origem a materiais conhecidos como aerogéis^{53,54}.

3.3 Organofuncionalização de sílicas

Os átomos de silício são especiais no que se refere à habilidade de formar ligações estáveis Si-C que são resistentes à oxidação pelo ar e à hidrólise mesmo sob condições extremas de pH, possibilitando assim a formação de uma importante ponte entre a química orgânica e inorgânica⁵⁵. As sílicas organofuncionalizadas apresentam sinergia entre as propriedades da rígida estrutura tridimensional da sílica com a reatividade química dos grupos orgânicos¹⁰. A incorporação de grupos orgânicos em uma matriz de sílica apresenta potenciais aplicações em catálise, encapsulação de complexos metálicos, adsorção de íons de metais e fármacos, trocadores iônicos, dentre outros⁵⁶.

Os dois métodos mais difundidos para a incorporação de grupos orgânicos em matrizes de sílica são a obtenção de materiais híbridos, através da adição do componente orgânico durante o processo sol-gel; ou a funcionalização de superfície, sendo esta uma etapa pós-síntese envolvendo reação de *grafting*^{10,48,49}.

Nos híbridos à base de sílica, obtidos pelo método sol-gel, não ocorre limitação na quantidade de grupo orgânico incorporado, porém muitos grupos podem permanecer oclusos e inacessíveis dentro da rede inorgânica, além da menor estabilidade mecânica quando comparado com a sílica pura. Já na sílica organofuncionalizada por *grafting*, a limitação da quantidade de grupos orgânicos é definida pela área da superfície a ser funcionalizada, no entanto todo o grupo orgânico imobilizado está disponível na superfície, com maior estabilidade mecânica e maior controle textural do material, visto que o processo sol-gel da sílica é mais esclarecido.

A funcionalização por *grafting* na sílica pode ocorrer através da reação de compostos com os grupos siloxano (substituição nucleofílica no Si) ou através dos grupos silanóis (reação direta com os grupos hidroxila). Porém, em função da elevada estabilidade da ligação dos siloxanos, considera-se que a maior parte das modificações ocorram através de reações de *crosslinking* entre os grupos silanóis disponíveis na superfície da sílica e os silanóis ou alcóxidos disponíveis no agente funcionalizador⁴⁸. Dentre os três tipos de grupos silanóis presentes na superfície da sílica (livre, vicinal e geminal) (Figura 5), o silanol livre é o que apresenta-se mais reativo para funcionalização¹².

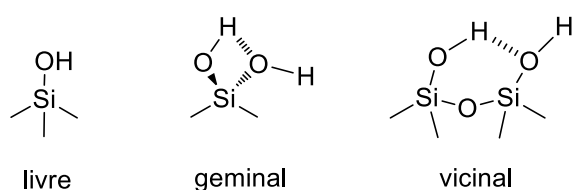


Figura 5. Tipos de grupos silanóis presentes na superfície de uma sílica.

3.4 Híbridos à base de sílica

Os materiais híbridos são caracterizados pela combinação dos componentes orgânico e inorgânico dispersos em nível molecular ou nanométrico. O componente orgânico pode, por exemplo, prover maior biocompatibilidade ou reatividade química, enquanto que do componente inorgânico provém características como resistência mecânica e estabilidade térmica, dentre outras funcionalidades que dependem do precursor utilizado. Além disso, a proximidade entre os componentes atribui, além da soma dessas propriedades, o surgimento de novas características diferenciadas e complementares, que são resultado do efeito do tamanho do domínio e da natureza das interfaces^{9,11}.

Os materiais híbridos podem ser classificados em classe I e II, de acordo com a força das interações entre os seus componentes. Híbridos de classe I são marcados por interações fracas entre os componentes orgânico e inorgânico, normalmente forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou fracas interações eletrostáticas, e são obtidos quando um dos componentes é não-polimerizável. Os materiais híbridos de classe II, por sua vez, apresentam fortes interações entre os componentes, podendo apresentar o componente

orgânico ligado direta e covalentemente ao inorgânico ou quando os componentes estão covalentemente ligados através de agentes ligantes ou de recobrimento^{9,11,54}.

Os híbridos à base de sílica, ou seja, que apresentam a sílica como componente inorgânico, são os mais estudados e aplicados tecnologicamente. Neste sentido, os híbridos de classe I são obtidos pela adição de precursores moleculares orgânicos não-polymerizáveis que são solúveis ao meio no qual se obtém sílica pura, enquanto os de classe II podem ser obtidos pela gelificação de organossilanos polymerizáveis que apresentam a fração orgânica diretamente ligada ao silício, em ligação Si-C não hidrolisável, como por exemplo em $(RO)_3-Si-R'$, $(RO)_2-Si-R'_2$, $RO-Si-R'_3$, onde R é um grupo orgânico que pode conter diferentes grupos funcionais de interesse para serem incorporados através de ligação química à estrutura do híbrido¹¹.

Os híbridos de classe II podem ainda ser subdivididos em: i) quando o componente orgânico está ligado de forma pendente à matriz inorgânica, ou seja, o organossilano apresenta apenas um ponto de polimerização; e ii) quando o organossilano apresenta dois ou mais pontos de polimerização, de forma que o grupo orgânico esteja ligado à matriz inorgânica formando pontes^{9,54}. Uma ilustração da subdivisão dos híbridos de classe II está apresentada na Figura 6.

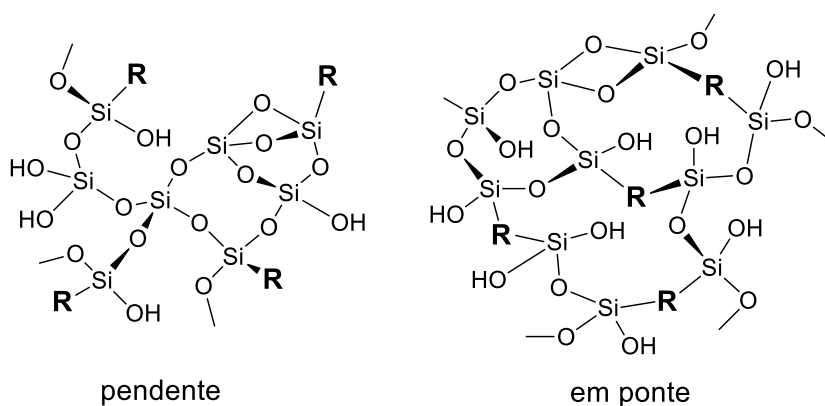


Figura 6. Representação de híbridos de Classe II. Adaptado de referência 11.

No que diz respeito ao desenvolvimento de sensores eletroquímicos, materiais híbridos orgânico-inorgânicos são atrativos, uma vez que apresentam elevada concentração de grupos funcionais reativos ($> 1 \text{ mol g}^{-1}$), que podem ser incorporados de acordo com as necessidades impostas pelo analito. Pela sua estrutura porosa, assim como a sílica,

possuem rápida transferência e fácil acesso do analito aos sítios ativos, resultando em rápida resposta eletroquímica. Além disso, a escolha apropriada do grupo funcional pode atribuir propriedades de reconhecimento/discriminação de analitos/interferentes, comportamento eletrocatalítico, propriedades de mediação eletrônica, e ainda quando apresentam cargas, podem atuar como trocadores iônicos na imobilização de outras espécies eletroativas¹⁰. Em termos de durabilidade, os híbridos de classe II são mais aplicáveis, uma vez que a ligação Si–C não hidrolisável evita a lixiviação que poderia ocorrer nos híbridos de classe I, aumentando a durabilidade do eletrodo⁵⁰.

Uma vez que a maioria desses materiais são isolantes eletrônicos, sua aplicação na eletroquímica está limitada pela presença de um material condutor^{10,36}. A incorporação destes materiais para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos pode ocorrer através de quatro rotas: i) filmes finos depositados em superfícies de eletrodos sólidos; ii) eletrodos compósitos carbono cerâmicos ou metal cerâmicos; iii) membranas contendo sílica e polieletrólitos sólidos; iv) organossilicas modificando eletrodos de pasta de carbono¹⁰, sendo esta última uma rota simples e eficiente bastante utilizada^{7,30}.

3.4.1 Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos são materiais híbridos de classe II obtidos quando, no processo sol-gel, adiciona-se apenas precursores organossilanos contendo três grupos alcóxidos ligados ao silício, ou seja, na ausência de um precursor puramente inorgânico. O material híbrido resultante apresenta um elevado teor orgânico, e o grupo orgânico pode estar ligado tanto na forma pendente ao silício como também formando ponte entre dois ou mais átomos de silício¹¹.

Os silsesquioxanos iônicos, por sua vez, são obtidos a partir da gelificação de precursores organossilanos iônicos^{57,58}, e aumentam a gama de possibilidades de aplicação. Eles são solúveis em solventes com elevada constante dielétrica e apresentam grupos silanóis que permitem sua deposição em superfícies de matrizes inorgânicas^{59,60}; além disso, pelo caráter iônico, são utilizados como trocadores iônicos^{61–63}.

O Laboratório de Sólidos e Superfícies da Universidade Federal do Rio Grande do Sul desenvolve há mais de uma década materiais híbridos, com destaque para

organossilanos e silsesquioxanos iônicos. O silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octano, desenvolvido e sintetizado neste laboratório, já foi estudado frente à várias possíveis aplicações, incluindo a estabilização de nanopartículas metálicas⁵⁷, a formação de filmes em superfícies de matrizes inorgânicas para aplicação como agente de troca iônica⁵⁹ e como modificador de eletrodo⁷.

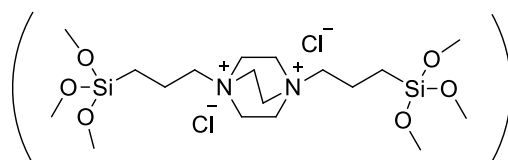


Figura 7. Silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octano.

Neste trabalho, a partir de uma sílica organofuncionalizada com este silsesquioxano iônico, buscou-se aliar as propriedades de troca iônica – pela imobilização eletrostática de espécies eletroativas (como a ftalocianina tetrassulfonada de cobre(II)) – com a modificação eletródica, utilizando este material incorporado em um eletrodo de pasta de carbono.

3.5 Ftalocianinas

As ftalocianinas (tetra-aza-benzo-porfirinas) são compostos planares, altamente conjugados e estruturalmente análogos às porfirinas, as quais já são conhecidas como catalisadores naturais empregados em diversas reações^{14,64}. A acessibilidade em termos de custo e disponibilidade é determinante na escolha de catalisadores para aplicação em larga escala e, como as ftalocianinas são compostos puramente sintéticos, sua aplicação pode ser melhor viabilizada¹⁴.

A palavra ftalocianina deriva dos termos gregos para nafta (petróleo) e cianina (azul escuro). Foram primeira e acidentalmente sintetizadas por Braun e Tcherniac, em 1907⁶⁵, e redescobertas em 1927 por de Diesbach e Von der Weid⁶⁶, na Imperial Chemical Industries. A espécie sintetizada por Braun e Tcherniac era uma ftalocianina livre, obtida na tentativa de síntese da *o*-cianobenzamida a partir da ftalamida e de anidrido acético. Já

em 1927, de Diesbach e Von der Weid, estudando o comportamento do *o*-dibromobenzeno com cianeto de cobre em piridina a 200 °C, obtiveram um composto azul contendo cobre, sendo, portanto, a forma metalada da ftalocianina. Linstead *et al.*, em 1933, foram os primeiros a determinar a estrutura da ftalocianina, e logo também reportaram a formação de diversas outras metaloftalocianinas⁶⁷⁻⁷³.

Algumas propriedades dessas espécies foram bastante valorizadas, especialmente a excepcional estabilidade em meio alcalino, em ácido sulfúrico e sob aquecimento. A partir disso, as ftalocianinas foram extensamente utilizadas como corantes em tintas, pinturas e tecidos devido a sua forte coloração azul, como catalisadores e fotocatalisadores, semicondutores e também em células fotoelétricas⁷³.

A atividade catalítica das metaloftalocianinas é diretamente dependente do centro metálico e da estrutura do complexo⁷⁴. Embora mais de setenta metais complexados com ftalocianina já foram reportados, os mais empregados em catálise são Fe, Co, Cu, Ru, Mn, Cr, Al, e Zn¹⁴. Modificações na sua estrutura periférica também podem ser realizadas de modo a delinear as propriedades catalíticas, variando substituintes com caráter doador ou retirador de elétrons, bem como aumentar a solubilidade, que é baixa na espécie não substituída¹⁴.

A imobilização da ftalocianina em suportes, no sentido de buscar separação do catalisador do meio reacional e, conseqüentemente, o reuso do mesmo, pode ser realizada de várias formas. A adsorção física é o mais simples dos métodos, porém frequentemente resulta na formação de camadas empilhadas que dificultam o acesso do substrato às moléculas oclusas, além do processo de lixiviação que ocorre em solventes nos quais a ftalocianina apresenta solubilidade. A ancoragem covalente e a complexação podem ser obtidas pela funcionalização do suporte. Ainda, a imobilização eletrostática pode ser alcançada pela interação de grupos funcionais iônicos da matriz com substituintes periféricos também iônicos da ftalocianina¹⁴. Na Figura 8 estão representadas as possibilidades de funcionalização periférica da ftalocianina e também a espécie funcionalizada com grupos sulfônicos.

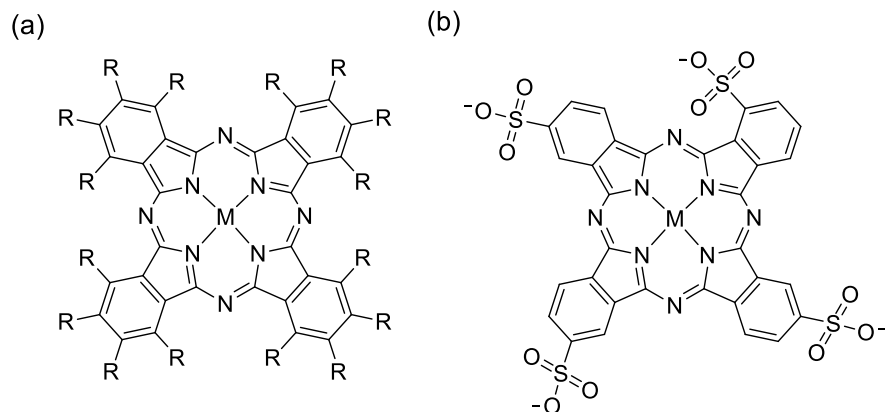


Figura 8. a) Possibilidades de funcionalização periférica de uma metaloftalocianina, adaptado da referência 14 e b) exemplo de uma metaloftalocianina tetrassulfonada.

A imobilização da ftalocianina em suportes permite o uso destes materiais como modificadores de eletrodos ou mesmo a modificação direta da superfície do eletrodo pela imobilização da espécie. Aplicada na construção de sensores eletroquímicos, a ftalocianina é comumente utilizada na detecção de analitos como serotonina⁷⁵, oxigênio dissolvido⁷⁶, óxido nítrico⁷⁷, cisteína⁷⁸, nitrito^{79,80}, ácido oxálico⁸¹, ácido ascórbico^{13,82-84}, ácido úrico⁸⁴, fenóis⁸⁵ e, mais especificamente, dopamina^{13,82,83,86-88}.

3.6 Dopamina

A dopamina é um importante neurotransmissor do sistema nervoso central de mamíferos, da classe das catecolaminas. É sintetizada a partir da hidroxilação do aminoácido L-tirosina (pela enzima citosólica tirosina hidroxilase), gerando a dihidroxifenilalanina, também conhecida como DOPA, a qual é subsequentemente descarboxilada (pela enzima aromática L-aminoácido descarboxilase), dando origem à dopamina (Figura 9). Essa via sintética é localizada nos neurônios dopaminérgicos terminais. A dopamina também é precursora de outras catecolaminas neurotransmissoras, como a epinefrina e norepinefrina. Estes neurotransmissores afetam praticamente todos os tecidos, sendo parte fundamental do sistema de resposta reflexa em casos de mudanças bruscas no ambiente. O aumento na secreção dessas substâncias reflete em um aumento na

pressão arterial, nos batimentos cardíacos e também na contractibilidade miocárdial, condição característica de situações em que encontra-se sob pressão ou em perigo^{16,89}.

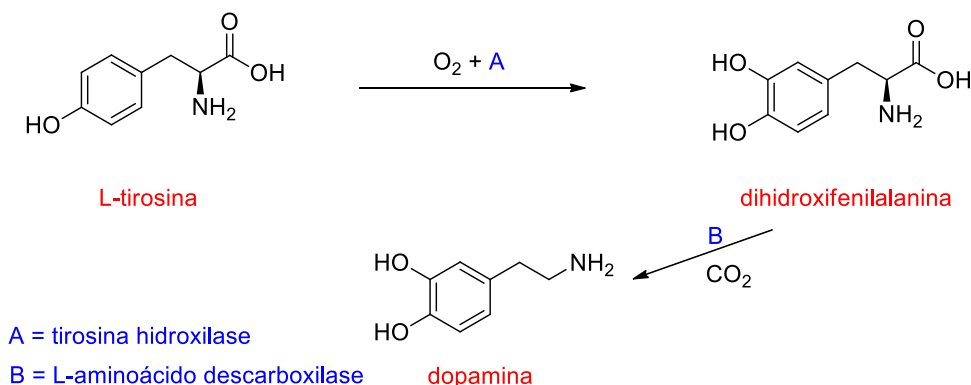


Figura 9. Rota sintética da dopamina. Adaptado da referência 89.

A concentração da dopamina nos tecidos varia entre 0,01 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Disfunções na regulação da via sintética da dopamina estão relacionadas com inúmeras doenças neurológicas e neurocomportamentais, como doença de Parkinson, hiperatividade, esquizofrenia, depressão, abuso de substâncias e algumas desordens alimentares. A terapia neurofarmacológica com drogas mostra-se efetiva no tratamento dessas doenças¹⁶. Sendo assim, a determinação de dopamina em fluidos biológicos, bem como para controle de qualidade em fármacos, apresenta grande importância na saúde pública.

Os métodos mais utilizados de detecção e quantificação da dopamina são eletroforese capilar^{90,91}, cromatografia líquida de alta eficiência^{92,93}, espectrofotometria^{94,95}, eletroquímica^{32,42,96-102} e fluorescência^{103,104}. Entretanto, como a dopamina pode ser facilmente oxidada, os métodos eletroquímicos tornam-se menos dispendiosos e complexos. Os trabalhos reportados para detecção eletroquímica de dopamina cresceram exponencialmente nos últimos dez anos, e neste sentido, diversas configurações de eletrodos são utilizadas, em especial os eletrodos modificados, como eletrodos metálicos de ouro¹⁰⁵ e platina²⁸, de carbono vítreo¹⁰⁶⁻¹⁰⁹, e destacadamente os de pasta de carbono^{44-46,75,110,111}.

Este trabalho apresenta a síntese de um xerogel de sílica mesoporosa, o qual teve sua superfície funcionalizada com silsesquioxano iônico, uma vez que esta classe de materiais híbridos apresentam a propriedade de formação de filmes em matrizes

inorgânicas. Adicionalmente, utilizando a capacidade de troca iônica, realizou-se a imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (II). Este material foi incorporado em um eletrodo de pasta de carbono e aplicado na determinação eletroquímica de dopamina.

PARTE EXPERIMENTAL



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) (97%), ortossilicato de tetraetila (TEOS) (98%), ftalocianina-3,4',4'',4'''-tetrasulfonato de cobre(II) sal de sódio (85%) e pó de grafite (99,99%), provenientes da Aldrich. Ainda, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) (99%), N,N-dimetilformamida (DMF) (99,8%) foram comprados da Sigma-Aldrich. Formamida (99,5%) foi obtida da Vetec. Metanol (99,8%), etanol (99,9%), ácido fluorídrico (HF) (40%) e ácido clorídrico (HCl) (37%) foram provenientes da Merck. Cloridrato de dopamina (98%) foi adquirido da Sigma. Fosfato de sódio monobásico mono-hidratado $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%) e fosfato de sódio bibásico anidro (Na_2HPO_4) (99%) foram obtidos da Fmaia. Óleo mineral foi obtido na forma comercial de Nujol.

4.2 Síntese dos materiais

4.2.1 Síntese da sílica xerogel

A síntese da sílica xerogel ocorreu pela adição de 5 mL de TEOS em um béquer contendo 10 mL de metanol. Foram, então, adicionadas sob agitação 3 gotas de HF. Após 10 minutos, uma mistura de 3 mL de metanol e 3 mL de água destilada foi também adicionada. O sistema permaneceu em repouso para gelificação em condições ambientes. Após 15 dias, o monólito obtido foi macerado e lavado com água destilada e etanol, sendo posteriormente seco sob vácuo na temperatura de 80 °C por 2 h.

4.2.2 Síntese do silsesquioxano iônico

4.2.2.1 Síntese do precursor cloreto de 1,4-bis-3-(propilmetoxisilil)dizoniabíciclo [2,2,2]octano

Para a síntese do precursor organossilano, 8 mmol de DABCO foram dissolvidos em aproximadamente 20 mL de DMF sob atmosfera de argônio. A seguir, foram adicionados 16 mmol (2,92 mL) de CPTMS neste sistema. Manteve-se a reação sob atmosfera inerte de argônio, na temperatura de 75-80 °C por aproximadamente 72 h, até a formação de um precipitado branco. Após, retirou-se o sobrenadante e o sólido branco foi lavado com metanol, sendo posteriormente seco a 70 °C por 2 h em estufa.

4.2.2.2 Síntese do silsesquioxano iônico em ponte (SiDbCl_2)

O precursor organossilano obtido foi dissolvido em um volume de 15 mL de formamida sob agitação na temperatura de 70 °C. Adicionou-se água destilada na proporção de 6 mol de H_2O para 1 mol de precursor, correspondendo a um volume aproximado de 0,4 mL. Uma gota de HF foi adicionada, e após a obtenção de um sistema homogêneo, o mesmo foi transferido para uma placa de Petri e mantido na temperatura de 40 °C em atmosfera ambiente para gelificação e evaporação do solvente. Após, o sólido foi macerado e denominado silsesquioxano iônico.

4.2.3 Imobilização do silsesquioxano iônico na superfície da sílica

A imobilização do silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-dizoniabíciclo[2.2.2]octano foi realizada a partir da solubilização de 0,55 g de silsesquioxano em 40 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada a 1,5 g de sílica

xerogel e mantida sob agitação mecânica por 8 h e repouso *overnight*. No dia seguinte, retirou-se o sobrenadante e secou-se o sólido sob vácuo por 1 h a 80 °C. Após, lavou-se com água e etanol e secou-se novamente nas mesmas condições por 2 h. O material foi denominado Si/Db.

4.2.4 Imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuPcTs)

Para a imobilização da CuPcTs utilizou-se uma solução aquosa de 0,25 mg mL⁻¹ de ftalocianina-3,4,4',4''-tetrassulfonato de cobre(II) sal de sódio. O material Si/Db foi imerso nessa solução e mantido sob agitação, com repouso *overnight*. A solução foi trocada aproximadamente a cada 3 h. Após 3 dias de imobilização, o sólido foi lavado com água destilada até resultar em um sobrenadante límpido, sendo então seco por 1 h sob vácuo na temperatura de 80 °C. O material resultante foi denominado Si/Db/CuPcTs.

4.2.5 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) foram preparados a partir da mistura de 10 mg de material (Si/Db ou Si/Db/CuPcTs) com 10 mg de pó de grafite em gral de ágata. A seguir, foram adicionados 3,3 mg de óleo mineral. A pasta resultante foi comprimida contra o disco de platina localizado na extremidade de um tundo de vidro, o qual foi utilizado como eletrodo de trabalho. O contato elétrico do eletrodo ocorreu com o uso de um fio de cobre.

4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Difração de raios X

O silsesquioxano iônico (SiDbCl_2), na forma de pó, foi submetido à análise de difração de raios X, utilizando um difratômetro Siemens modelo D500. A fonte de raios X utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154056$ nm), e ainda empregou-se um gerador de tensão e de corrente de 40 kV e 1,75 mA, respectivamente. O passo da análise foi de 0,05 e tempo de 1 s.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs foram submetidos a análise de espectroscopia na região do infravermelho utilizando uma cela que permite a obtenção de espectros de amostras após tratamento térmico em vácuo, evitando exposição ao ar¹¹². Foram preparados discos auto-suportados dos materiais, com diâmetro de 2,5 cm, com massa aproximada de 100 mg. Os discos foram aquecidos a 130 °C, sob vácuo (10^{-2} Torr) por 1 h. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando o equipamento Shimadzu FTIR, Prestige 21, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras cumulativas.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Foram obtidas imagens de MEV para os materiais Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs. Os materiais foram dispersos em fita condutora dupla-face em um suporte de alumínio e revestidas com um filme fino de platina usando o equipamento Balted SCD 050 Sputter Coater. As imagens foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura,

modelo JSM 5800 LV, JEOL, conectado a um detector eletrônico secundário com EDS. As micrografias foram obtidas com magnificação de 20,000× operando a uma voltagem de aceleração de 15 kV. A análise de EDS foi realizada a partir de uma área determinada e de diferentes regiões do material Si/Db/CuPcTs.

4.3.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas sob fluxo de nitrogênio utilizando Shimadzu Instrument modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 700 °C.

4.3.5 Análise Elementar de C, H e N

A análise elementar para quantificação dos grupos orgânicos imobilizados foi realizada no equipamento CHN Perkim Elmer M CHNS/O Analyzer, modelo 2400.

4.3.6 Espectroscopia na região do UV-Visível

4.3.6.1 Análise em solução

Os espectros em solução foram obtidos utilizando Espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 50 Conc, na janela espectral de 200 a 800 nm.

4.3.6.2 Análise do material na forma de pó

Os espectros na região do UV-Visível para materiais na forma de pó foram obtidos por refletância difusa (R), utilizando espectrofotômetro com duplo feixe da Agilent CARY 5000 com esfera integradora, onde foi analisada a janela espectral entre 200 nm e 1200 nm. Devido ao fato de os grãos do material apresentarem um diâmetro muito superior aos comprimentos de onda incididos nas amostras, é possível assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Dessa forma, a função de Kubelka-Munk¹¹³ permite que as bandas observadas sejam atribuídas majoritariamente à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k), conforme Equação 4.

$$k/s = (1 - R)^2/2R \quad \text{Equação (4)}$$

4.3.7 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂

A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foi conduzida na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento Tristar Krypton 3020 Micromeritics. As amostras foram previamente degasadas a 120 °C sob vácuo por 10 h. A área superficial específica dos materiais foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) que se baseia na determinação de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido¹¹⁴. As curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais foram determinadas utilizando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

4.3.8 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato IviumStat utilizando uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos. Os eletrodos

utilizados foram um eletrodo de calomelano saturado (SCE do inglês *saturated calomel electrode*) e um fio de platina, como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente, e o eletrodo de pasta de carbono previamente preparado foi utilizado como eletrodo de trabalho. Todas as medidas foram conduzidas a temperatura ambiente (25 °C). O software para tratamento dos dados foi o IviumSoft.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Caracterização do silsesquioxano iônico

5.1.1.1 Difractometria de raios X

A síntese do silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (SiDbCl₂) foi previamente reportada¹¹⁵ e uma representação de sua estrutura encontra-se na Figura 10.

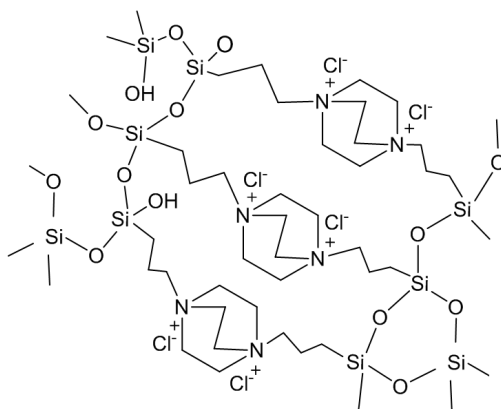


Figura 10. Proposição de estrutura do silsesquioxano iônico SiDbCl₂.

O difratograma de raios X obtido para este material está apresentado na Figura 11, onde se observa a presença de três picos com máximos em 2θ igual a 6° , 13° e 21° . Os dois primeiros picos correspondem a espaçamentos de Bragg de 1,47 e 0,68 nm, que são concordantes com valores já reportados¹¹⁵. Esses picos foram atribuídos a organização da estrutura imposta pela presença do grupo orgânico catiônico¹¹⁵. O halo em 2θ próximo a 21° é característico da sílica amorfa.

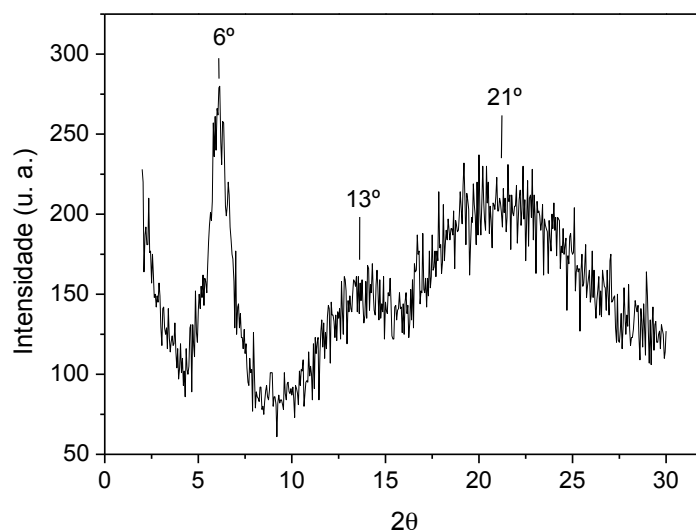


Figura 11. Difratoograma de raios X do silsesquioxano iônico SiDbCl_2 .

5.1.2 Caracterização da Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs

5.1.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho da Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs, previamente aquecidos a 130 °C sob vácuo, estão apresentados na Figura 12. Pode-se observar as bandas de *overtone* da sílica na faixa de 2000 a 1600 cm^{-1} , com destaque para a banda em 1875 cm^{-1} ¹¹⁶. A banda larga centrada em 3300 cm^{-1} é referente à frequência de estiramento de O–H dos silanóis. A presença de uma banda definida em 3736 cm^{-1} é observada apenas na Sílica, indicando a presença de grupos silanóis livres¹¹⁷. Esta banda foi significativamente reduzida após a imobilização do silsesquioxano (espectros de Si/Db e Si/Db/CuPcTs), indicando que o silsesquioxano está ligado covalentemente à superfície da sílica através de reações de *crosslinking* com os grupos silanóis¹¹⁸. A fração orgânica incorporada em Si/Db e Si/Db/CuPcTs pôde ser identificada pela banda em 1466 cm^{-1} ,

referente à deformação de CH_2 ^{119,120}, e também pelas bandas entre 3000 e 2900 cm^{-1} , relativas ao estiramento de C–H. A presença destas bandas de grupos orgânicos, mesmo após tratamento térmico a 130 °C, em vácuo, indica que o silsesquioxano está fortemente ligado à superfície da sílica^{7,112,118}.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho do material Si/Db/CuPcTs não revelou indícios da imobilização da CuPcTs, apresentando o mesmo perfil de espectro do material Si/Db.

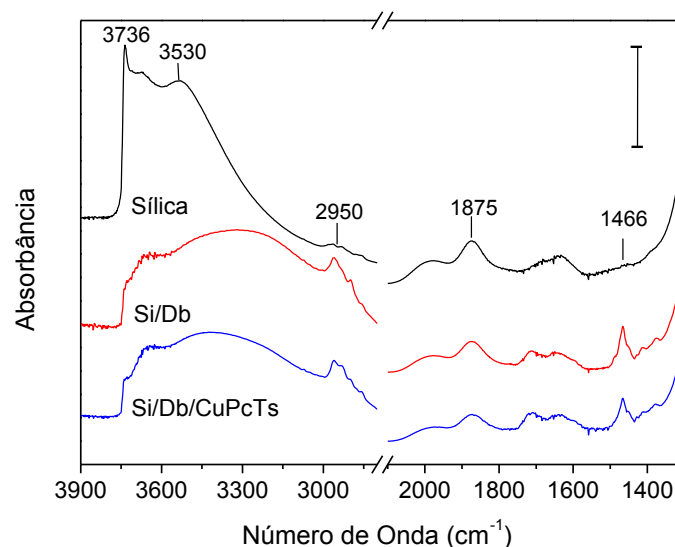


Figura 12. Espectro de absorvância na região do infravermelho obtido a temperatura ambiente, após tratamento térmico a 130 °C por 1 h, em vácuo. A barra inserida corresponde a 0,4.

5.1.2.2 Espectroscopia na região do UV-Vis

Como a presença de ftalocianina não pôde ser observada pela espectroscopia na região do infravermelho, a região do UV-Vis foi explorada para resultados mais conclusivos. A Figura 13 apresenta o espectro de absorção no UV-Vis da CuPcTs em solução aquosa, no qual é possível observar a presença de duas bandas de absorção na região Q da ftalocianina. A primeira banda em 631 nm está relacionada às espécies diméricas e a banda em aproximadamente 665 nm relaciona-se às espécies monoméricas

da ftalocianina^{121,122}. Esta tendência à dimerização pode ser atribuída ao esqueleto hidrofóbico da ftalocianina, que, em solventes polares como a água, agrega-se numa interação cofacial de forma a reduzir as interações intermoleculares com a água⁶⁴. A presença de bandas de absorção na região Soret (219-336 nm), bem como na região Q, é atribuída às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico da ftalocianina¹²¹.

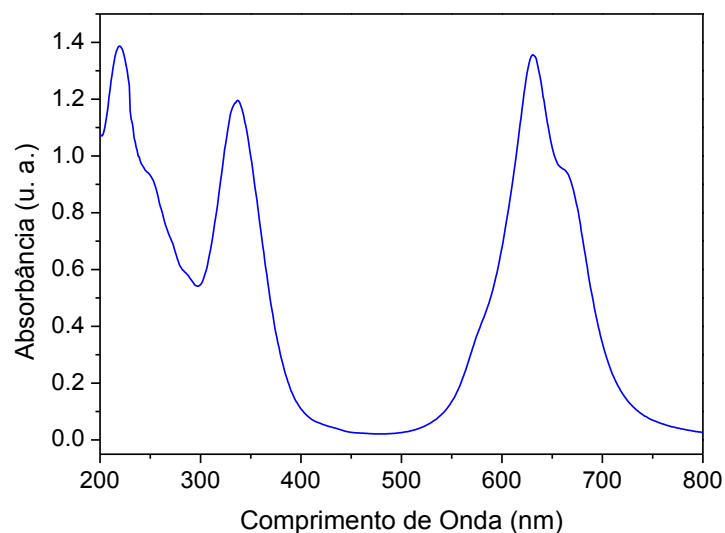


Figura 13. Espectro na região do UV-Vis para CuPcTs (solução aquosa).

Com a técnica de refletância difusa, foram obtidos os espectros da Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs, na forma de pó, os quais estão apresentados na Figura 14. A Sílica e Si/Db não apresentaram absorções na faixa de 250 a 1200 nm. Já o material Si/Db/CuPcTs apresentou absorções características tanto na região Q quanto na região Soret da ftalocianina.

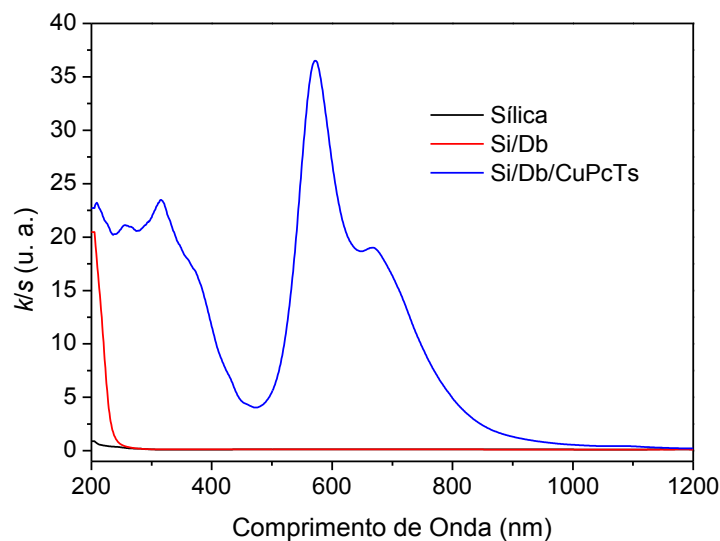


Figura 14. Espectros do coeficiente de absorção na região do UV-Vis para Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs obtidos por refletância difusa.

Quando compara-se o espectro do material Si/Db/CuPcTs com o espectro de absorção da CuPcTs em solução aquosa (Figura 15), pode-se observar um alargamento das bandas relativas às espécies dimérica e monomérica da ftalocianina¹⁵. Também observa-se que a banda relacionada às espécies diméricas deslocou-se de 631 para 572 nm. Estes fatos podem ser atribuídos ao confinamento da CuPcTs dentro dos poros da matriz, levando a um aumento nas interações intermoleculares^{13,15} ou a uma distorção da simetria D_{4h} ⁸⁶. Adicionalmente, a análise em solução foi realizada por transmissão, enquanto que a análise do sólido baseia-se no princípio de reflexão, o que pode resultar em deslocamentos ou alargamentos no espectro.

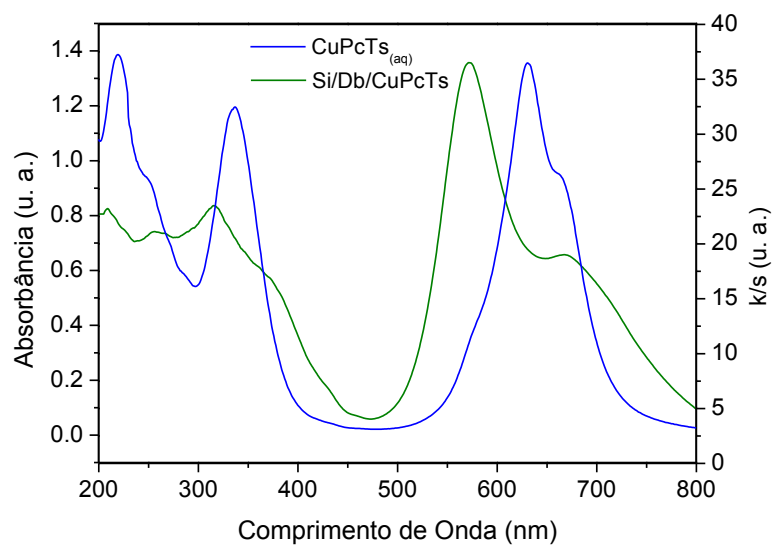


Figura 15. Espectros de absorvância e coeficiente de absorção na região do UV-Vis para CuPcTs (solução aquosa) e Si/Db/CuPcTs (sólido).

5.1.2.3 Análise termogravimétrica e análise elementar

A Figura 16 apresenta as curvas termogravimétricas da Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs. As perdas de massa observadas no intervalo de temperaturas entre a ambiente e 150 °C são relativas à dessorção de moléculas de água. Na faixa de temperatura de 150 a 600 °C, observou-se uma perda de massa significativa para Si/Db e Si/Db/CuPcTs, as quais foram atribuídas a decomposição de grupos orgânicos e reações de desidroxilação dos grupos silanóis¹¹⁷. Para a Sílica, a perda de massa observada foi decorrente apenas das reações de desidroxilação.

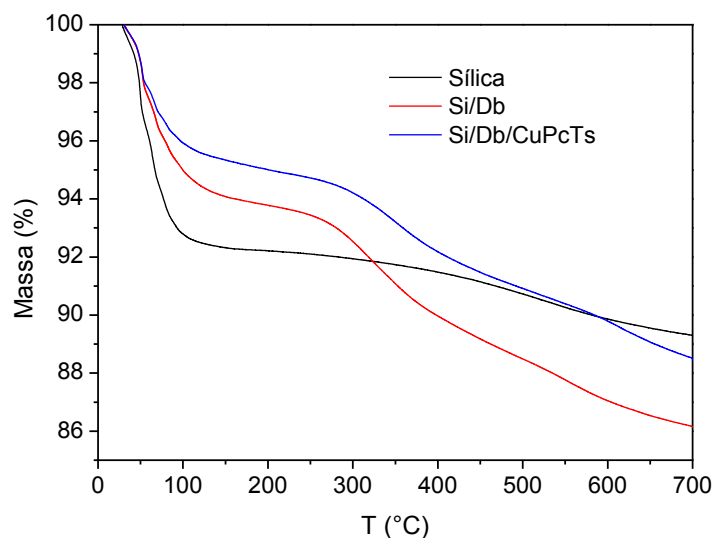


Figura 16. Curvas termogravimétricas dos materiais.

Os valores de perda de massa obtidos pela análise termogravimétrica, na faixa de 150 a 600 °C, estão apresentados na Tabela 1, juntamente com os resultados de análise elementar dos materiais Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs, estimados pela análise de CHN.

Tabela 1. Resultados de análise elementar e termogravimétrica dos materiais.

Material	Análise elementar		Análise termogravimétrica
	C*	N*	Perdas de massa % (150-600 °C)
Sílica	0,43	0,01	2,5
Si/Db	3,88	0,51	5,8
Si/Db/CuPcTs	2,78	0,53	5,6

* mmol do elemento por grama de material.

Para o material Si/Db, a análise de CHN resultou no valor de 3,88 mmol de carbono por grama de material, correspondendo a 0,29 mmol de grupo catiônico Db por grama de material. O resultado para o teor de nitrogênio apresentou-se em concordância com o carbono, com o valor de 0,51 mmol de nitrogênio por grama de material, correspondendo a

0,25 mmol de grupo catiônico Db. Após a inserção da ftalocianina, a qual apresenta uma maior razão nitrogênio/carbono do que a cadeia do silsesquioxano, observa-se uma redução próxima de 30% no teor de carbono e um leve aumento de 4% no teor de nitrogênio (Si/Db/CuPcTs). Esta tendência pode ser interpretada considerando a lixiviação do silsesquioxano iônico durante o processo de imobilização da ftalocianina, o qual ocorre durante 72 h em solução aquosa. Este comportamento de lixiviação já foi observado para silsesquioxanos iônicos imobilizados na superfície de sílica¹¹⁹. Esta hipótese foi ratificada pela análise termogravimétrica, onde observou-se uma leve redução de massa, na faixa de temperatura de 150 a 600 °C, após a imobilização da ftalocianina.

Um experimento controle para avaliar a lixiviação do silsesquioxano iônico foi realizado, onde um material Si/Db foi imerso apenas em água por 72 h, simulando o processo de imobilização da ftalocianina. Quando concluído o experimento, o material foi seco sob vácuo e submetido à análise termogravimétrica. Os termogramas obtidos estão apresentados na Figura 17. O teor de grupos orgânicos calculado pelas perdas de massa na faixa de 150 a 600 °C foram de 7,15 e 5,37 % para os materiais Si/Db e Si/Db 72h H₂O, respectivamente. Este resultado confirma que uma fração do silsesquioxano iônico (aproximadamente 25%) realmente lixiviou dos poros da matriz de sílica.

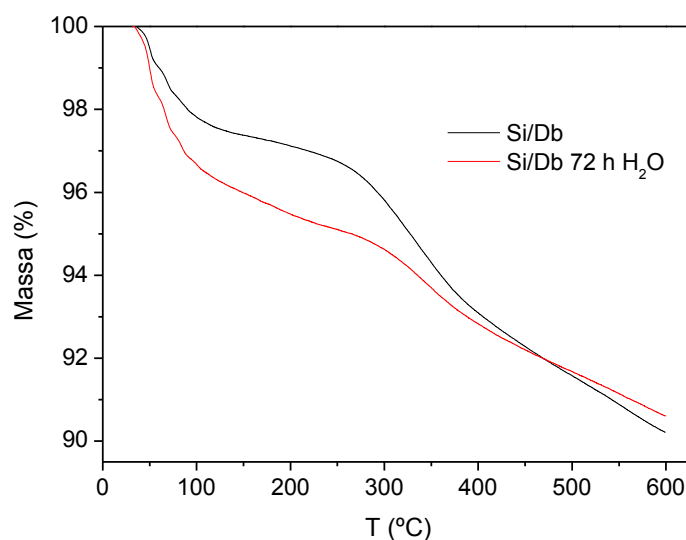


Figura 17. Curvas termogravimétricas dos materiais Si/Db e Si/Db 72 h em água.

5.1.2.4 Análise textural

As características texturais dos materiais foram investigadas usando isotermas de adsorção e dessorção de N₂, obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido. As isotermas de N₂ e a distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH estão apresentados na Figura 18.

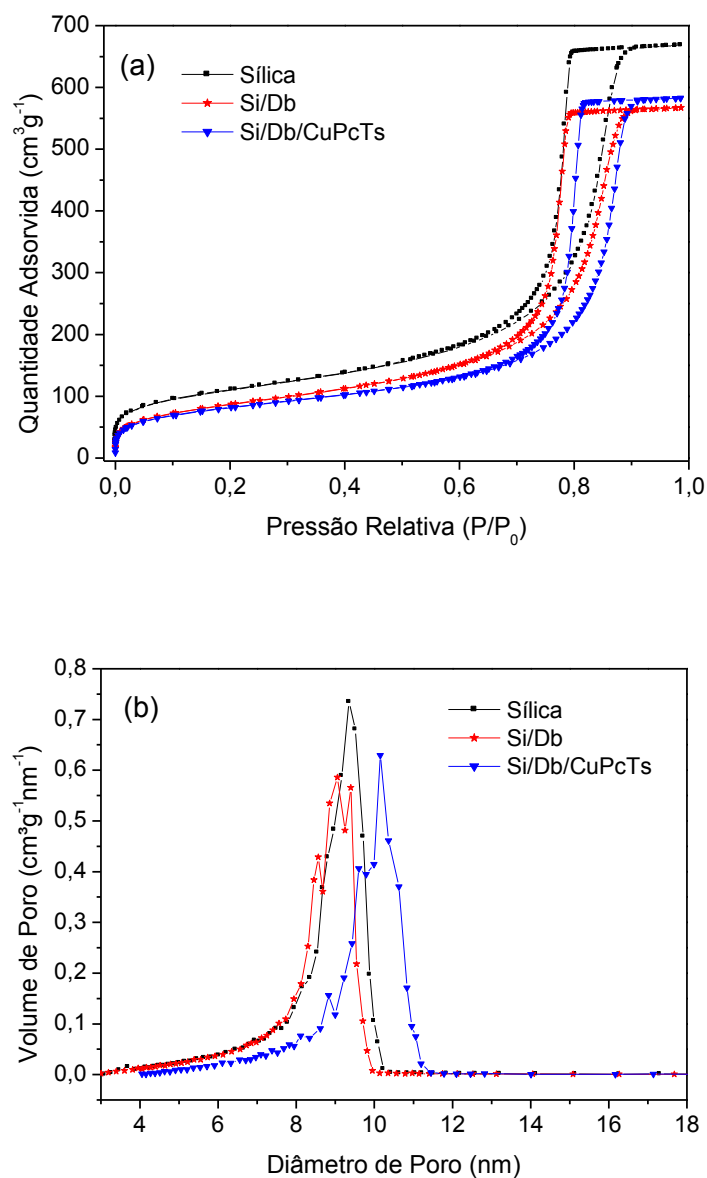


Figura 18. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (a) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para Sílica, Si/Db e Si/Db/CuPcTs.

As isotermas são classificadas como tipo IV, características de materiais mesoporosos¹¹⁴, o que se confirmou com as curvas de distribuição de tamanho de poros. Todos os materiais apresentaram perfil similar com distribuição de tamanho de poros na faixa de 7 a 12 nm. Os resultados de área superficial BET e volume de poro estão apresentados na Tabela 2. As variações na área superficial BET e no volume de poros, observadas após as modificações da matriz de sílica, são um indicativo que as espécies estão imobilizadas no interior dos poros.

Tabela 2. Dados texturais dos materiais.

Material	$S_{\text{BET}}/\pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_p/\pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Sílica	381	1,03
Si/Db	311	0,87
Si/Db/CuTsPc	286	0,89

S_{BET} = Área superficial específica; V_p = Volume de poro.

De um modo geral, modificações de superfícies com espécies volumosas, como a ftalocianina, resultam na diminuição do tamanho de poro. Neste trabalho, observou-se um efeito contrário, ou seja, após a imobilização da ftalocianina, o máximo da distribuição de poros deslocou-se em aproximadamente 1 nm para valores maiores. Este resultado é consistente, uma vez que foi observado para repetidas amostras. Esta tendência pode ser interpretada considerando a lixiviação que ocorre durante o processo de imobilização da ftalocianina, previamente discutido, que poderia ser acompanhado de um processo erosivo na parede dos poros da matriz de sílica.

O material Si/Db, utilizado no experimento controle para a confirmação da lixiviação do silsesquioxano por análise termogravimétrica, foi submetido à análise textural por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e as distribuições de diâmetro de poro obtidas estão apresentadas na Figura 19. Como pode ser observado, após submeter o material ao contato com água por 72 h, houve um aumento no tamanho de poro de aproximadamente 0,5 nm. Embora este aumento se apresente em menor extensão quando comparado ao processo de imobilização da ftalocianina, o processo erosivo de fato ocorre.

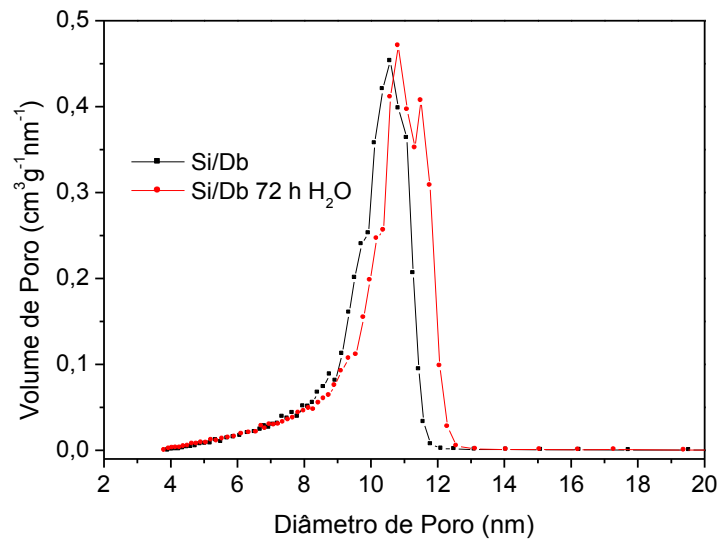


Figura 19. Curvas de distribuição de tamanho de poros para Si/Db e Si/Db após 72 h em contato com água.

5.1.2.5 Análise por MEV/EDS

Os materiais Sílica, Si/Db e Si/Db/CuTsPc foram submetidos à análise de MEV e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 20. É possível observar imagens similares para todos os materiais, indicando que o suposto processo erosivo que ocorre no interior dos poros não se reproduz no nível micrométrico.

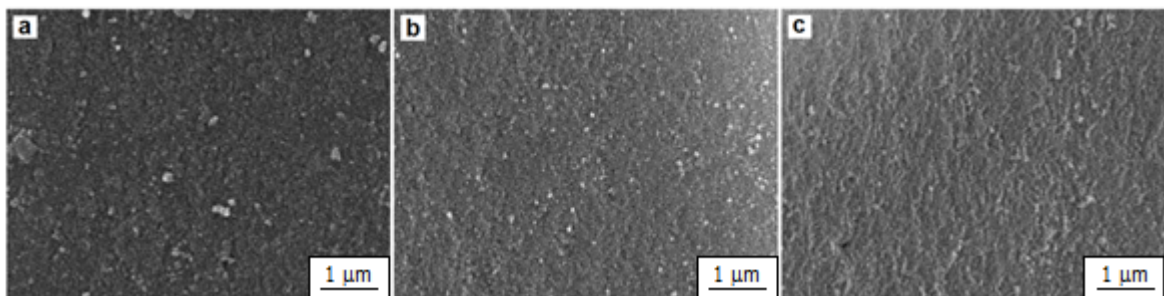


Figura 20. Imagens de MEV obtidas com magnificação de 20,000×, sendo (a) Sílica, (b) Si/Db e (c) Si/Db/CuTsPc.

Ainda, pela análise de EDS de sete diferentes regiões do material Si/Db/CuPcTs, observou-se a presença de cobre em todos os espectros, o que confirma a presença da CuPcTs. Um dos espectros obtidos está apresentado na Figura 21 a seguir.

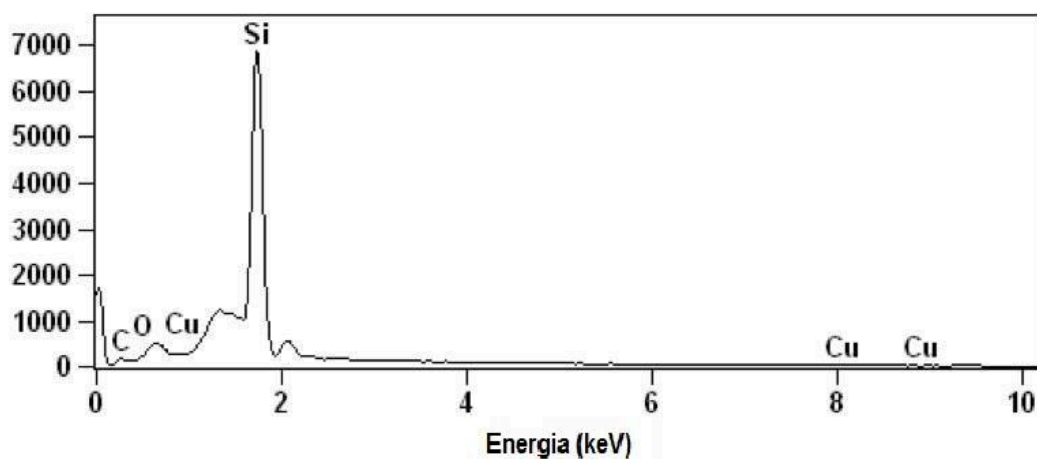


Figura 21. Espectro obtido pela análise de EDS para o material Si/Db/CuPcTs.

5.2 Caracterização eletroquímica e propriedades eletrocatalíticas

O material Si/Db/CuPcTs foi empregado na modificação de um eletrodo de pasta de carbono (EPC) e seu desempenho eletroquímico no processo redox da dopamina foi investigado por voltametria cíclica e cronoamperometria. A Figura 22 apresenta os voltamogramas na ausência e na presença de dopamina para os EPC contendo Si/Db e Si/Db/CuPcTs.

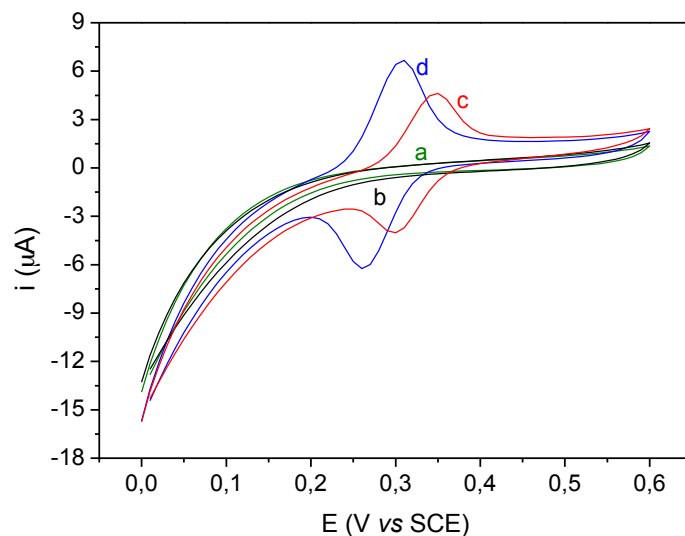


Figura 22. Voltamograma cíclico dos EPCs contendo (a) Si/Db e (b) Si/Db/CuPcTs na ausência de dopamina; e EPCs contendo (c) Si/Db e (d) Si/Db/CuPcTs na presença de dopamina, $90,9 \mu\text{mol L}^{-1}$. PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 4,5 e velocidade de varredura = 20 mVs^{-1} .

Os materiais Si/Db e Si/Db/CuPcTs apresentaram resposta eletroquímica na janela de potencial de 0,0 a 0,6 V apenas na presença de dopamina, onde os picos correspondem ao processo de oxirredução do analito (voltamogramas c e d, respectivamente). O EPC contendo Si/Db/CuPcTs apresentou um deslocamento dos picos de oxidação e redução da dopamina para potenciais menores, bem como um aumento na intensidade de corrente quando comparado ao EPC contendo Si/Db.

5.2.1 Efeito do pH

De forma a avaliar as condições ótimas para detecção de dopamina, foram estudados os efeitos do pH no seu comportamento eletroquímico frente ao EPC contendo Si/Db/CuPcTs. Os resultados de voltametria cíclica a diferentes pH, os quais variam de 3 a 6, estão apresentados na Figura 23.

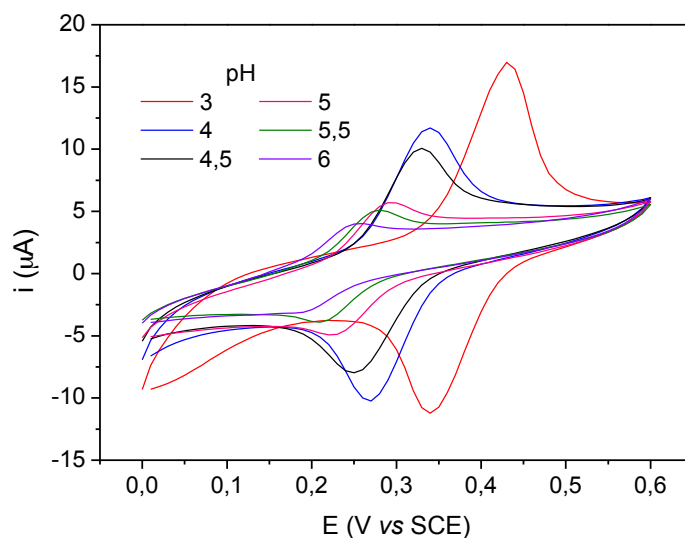


Figura 23. Voltamogramas cíclicos do EPC contendo Si/Db/CuPcTs na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina em PBS 0,1 mol L^{-1} em diferentes pH. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Como pode ser observado, a oxirredução da dopamina é favorecida em pH ácido, uma vez que apresenta maior intensidade de corrente, com pequena separação de picos. Quando em pH ácidos, a dopamina apresenta-se majoritariamente na sua forma protonada (DAH^+)^{123,13}. Assim sendo, DAH^+ é oxidada a dopaminoquinona em um mecanismo envolvendo dois prótons e dois elétrons^{100,124,125}, conforme ilustrado na Figura 24.

Além disso, o pK_a dos grupos sulfônicos na ftalocianina tetrassulfonada é reportado como próximo ao do ácido benzenossulfônico ($\text{pK}_a = 0,7$)^{74,126}, podendo ser levemente maior quando há um metal coordenado ao centro da estrutura, o que é devido a pequena capacidade de retrodoação entre o centro metálico e os ligantes¹²⁶. Sendo assim, os grupos sulfônicos apresentam forte caráter ácido e, considerando $\text{pK}_a = 0,7$, nos pH estudados ($\text{pH} \geq 3$) a sua forma iônica (desprotonados) é favorecida^{13,126}.

Desta forma, considerando a forma iônica dos grupos sulfônicos, a DAH^+ é eletrostaticamente atraída à superfície do eletrodo¹³, evento que promove a eletrocatalise no processo redox da dopamina, justificando assim a maior intensidade de corrente e a redução nos potenciais de pico do voltamograma cíclico obtido com o EPC contendo Si/Db/CuPcTs quando comparado ao Si/Db, já apresentados na Figura 22. Neste trabalho

foi observado que, em pH menores que 4,0, a dopamina manteve-se adsorvida na superfície do eletrodo, dando origem a picos de oxidação e redução mesmo quando o eletrodo foi submetido à voltametria cíclica apenas em PBS (ausência de dopamina na solução). Esta contaminação do eletrodo impede seu reuso e, assim sendo, o pH escolhido para as medidas foi 4,5, onde a dopamina apresenta picos bem definidos e o EPC pode ser reutilizado.

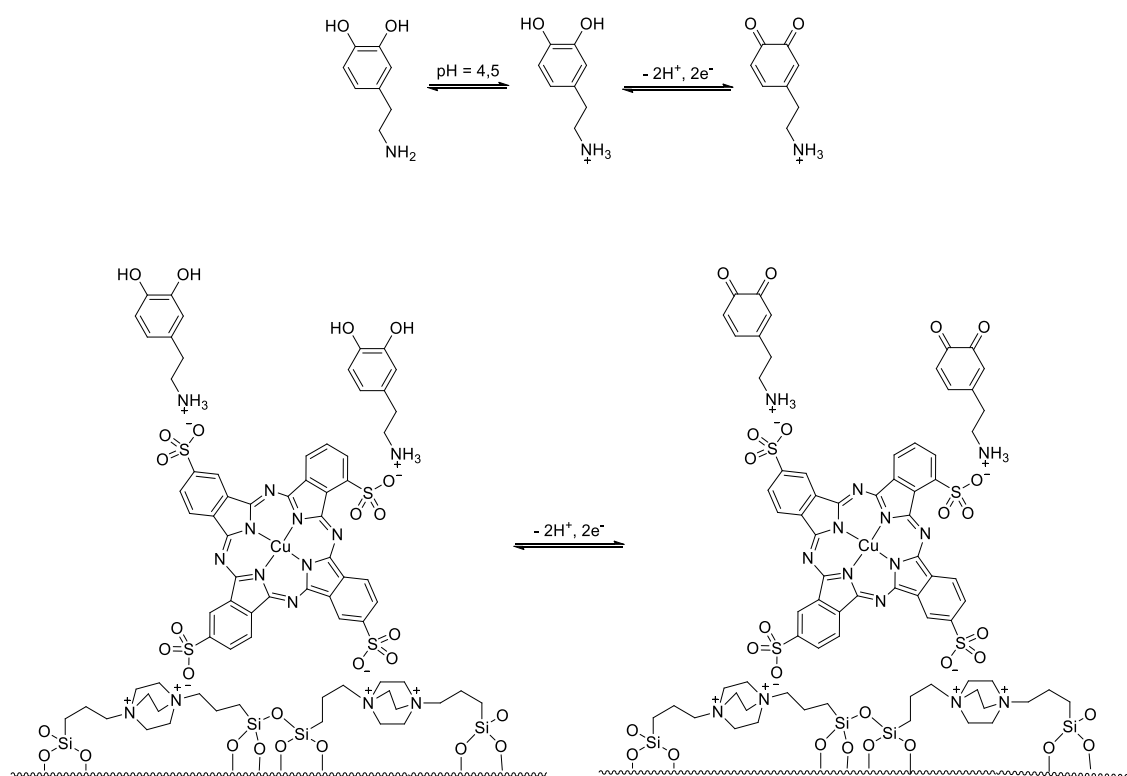


Figura 24. Representação do mecanismo de oxidação da dopamina na superfície do eletrodo.

Os potenciais (E_p) de pico anódico e catódico em função do pH estão representados na Figura 25.

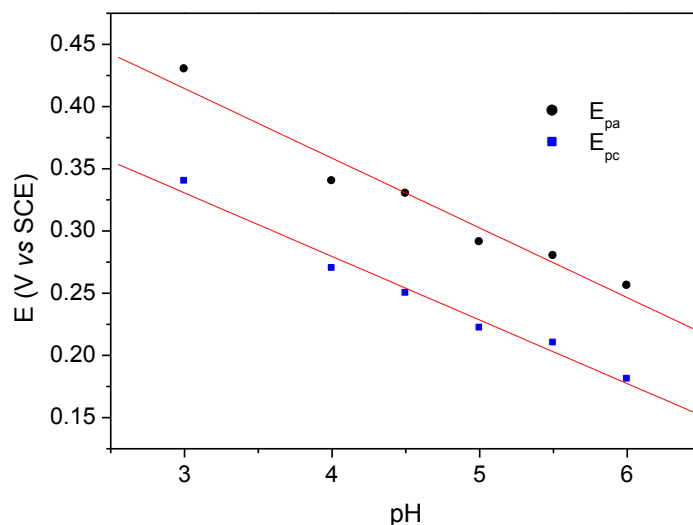


Figura 25. Curvas E_{pa} e E_{pc} vs pH.

Da relação entre os valores de pH e E_p , observou-se um comportamento linear para os potenciais de pico anódico e catódico, com $R^a = -0,9779$ e $R^c = -0,9903$ (onde R^a e R^c são os coeficientes de correlação linear para os picos anódicos e catódicos, respectivamente) e as equações das retas estão descritas a seguir (5 e 6).

$$E_{pa}(V) = 0,58 (\pm 0,03) - 0,056 (\pm 0,006) \text{ pH} \quad \text{Equação (5)}$$

$$E_{pc}(V) = 0,48 (\pm 0,01) - 0,051 (\pm 0,004) \text{ pH} \quad \text{Equação (6)}$$

Os coeficientes angulares das equações foram 0,056 e 0,051 e estão próximos do valor teórico obtido da equação de Nernst ($0,059 \text{ V pH}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Comparando com a equação de Nernst, obtêm-se que $0,059x/n = 0,056$ e $0,059x/n = 0,051$, onde n é o número de elétrons transferido e x é o número de íons hidrogênio participantes, logo a razão entre íons hidrogênio e elétrons é $1^{46,96}$, o que confirma o mecanismo já definido de dois prótons e dois elétrons.

5.2.2 Efeito da atmosfera

A influência da atmosfera no processo redox utilizando EPC contendo Si/Db/CuTsPc foi estudada por cronoamperometria e os resultados estão apresentados na Figura 26.

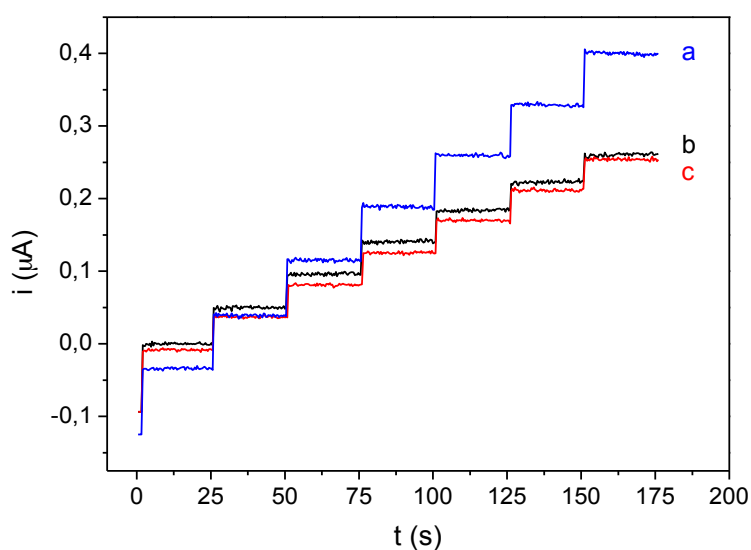


Figura 26. Resposta cronoamperométrica (i vs t) para o EPC contendo Si/Db/CuTsPc para adições sucessivas de 0,2 μmol de dopamina em atmosfera (a) de oxigênio, (b) de argônio e (c) ambiente. PBS 0,1 mol L^{-1} e $E = +0,33$ V vs SCE.

Pode-se observar que em atmosfera de oxigênio houve um aumento na intensidade de corrente, ocasionando melhora na sensibilidade. Logo, esta atmosfera foi escolhida para as medidas.

5.2.3 Efeito da velocidade de varredura (v)

A Figura 27 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo em diferentes velocidades de varredura, de 5 a 200 mV s^{-1} .

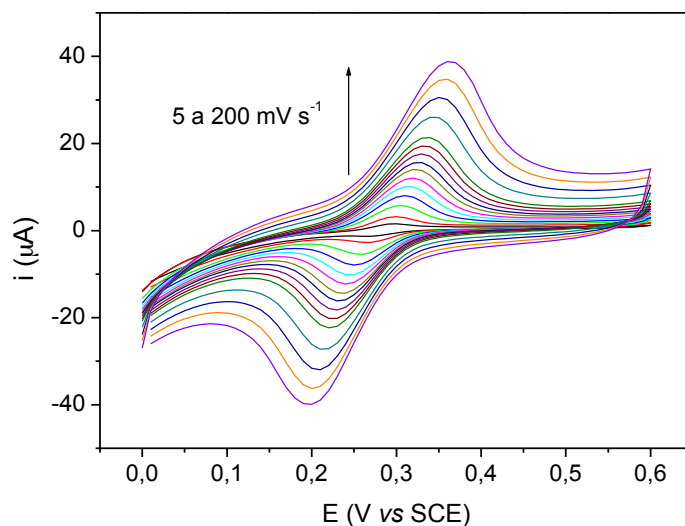


Figura 27. Voltamogramas cíclicos do EPC contendo Si/Db/CuPcTs na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina, em PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 4,5, na faixa de velocidades de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} .

Observa-se que os potenciais e intensidades de corrente de pico são dependentes da velocidade de varredura. Neste sentido, os valores de E_{pa} são deslocados para potenciais maiores e os E_{pc} são deslocados para potenciais menores com o aumento da velocidade. Para a relação entre velocidade de varredura e ΔE_{p} , os pontos foram ajustados à uma reta com $R = 0,9843$ (Figura 28), sugerindo um processo *quasi-reversível*.

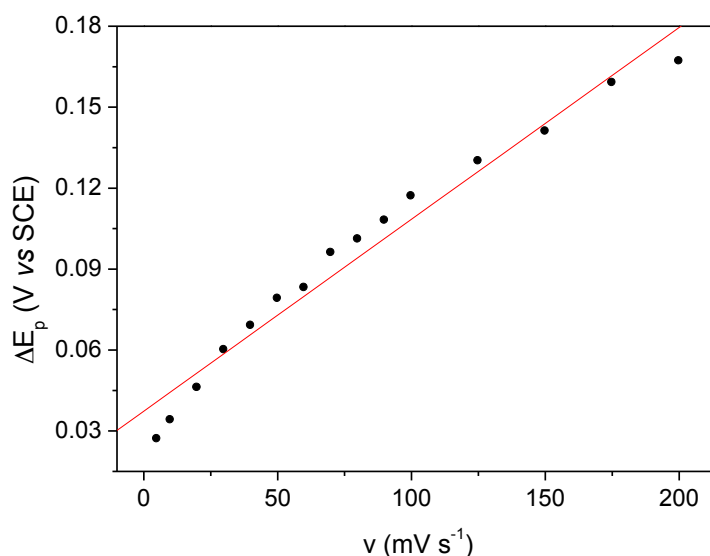


Figura 28. Relação entre a velocidade de varredura e ΔE_p .

A intensidade de corrente, por sua vez, aumenta linearmente com a velocidade de varredura (Figura 29a), com $R^a = 0,9983$ e $R^c = -0,9978$, o que indica preliminarmente um mecanismo de adsorção^{23,25}. As equações da regressão linear estão descritas a seguir (6 e 7).

$$i_{pa}(\mu A) = 2,1 (\pm 0,3) + 0,188 (\pm 0,003) v(\text{mV s}^{-1}) \quad \text{Equação (6)}$$

$$i_{pc}(\mu A) = -1,8 (\pm 0,4) - 0,198 (\pm 0,004) v(\text{mV s}^{-1}) \quad \text{Equação (7)}$$

Uma vez que os potenciais de pico anódico e catódico se deslocam com o aumento da velocidade de varredura, comportamento atípico para processos adsortivos, a relação entre o $\log v$ e $\log i_p$ (Figura 29b) foi investigada com o objetivo de confirmar se o processo é controlado por adsorção ou difusão. Neste sentido, na equação da reta obtida, valores de coeficiente angular entre 0,5 e 1,0 implicariam em um processo controlado simultaneamente por difusão e adsorção; já o valor de 0,5 indicaria um processo controlado por difusão. Se a reação é controlada por adsorção, o coeficiente angular deve

ser $1,0^{96}$. As equações da reta obtidas para o EPC contendo Si/Db/CuPcTs a partir da Figura 29b estão apresentadas como Equação 8 e 9.

$$\log i_{pa} = -0,38 (\pm 0,01) + 0,855 (\pm 0,009) \log v \quad (R = 0,9993) \quad \text{Equação (8)}$$

$$\log i_{pc} = -0,48 (\pm 0,02) + 0,92 (\pm 0,01) \log v \quad (R = 0,9989) \quad \text{Equação (9)}$$

Considerando os coeficientes angulares obtidos (0,855 e 0,92), pode-se concluir que os processos de oxidação e redução da dopamina na superfície do eletrodo são controlados por adsorção acompanhada de difusão.

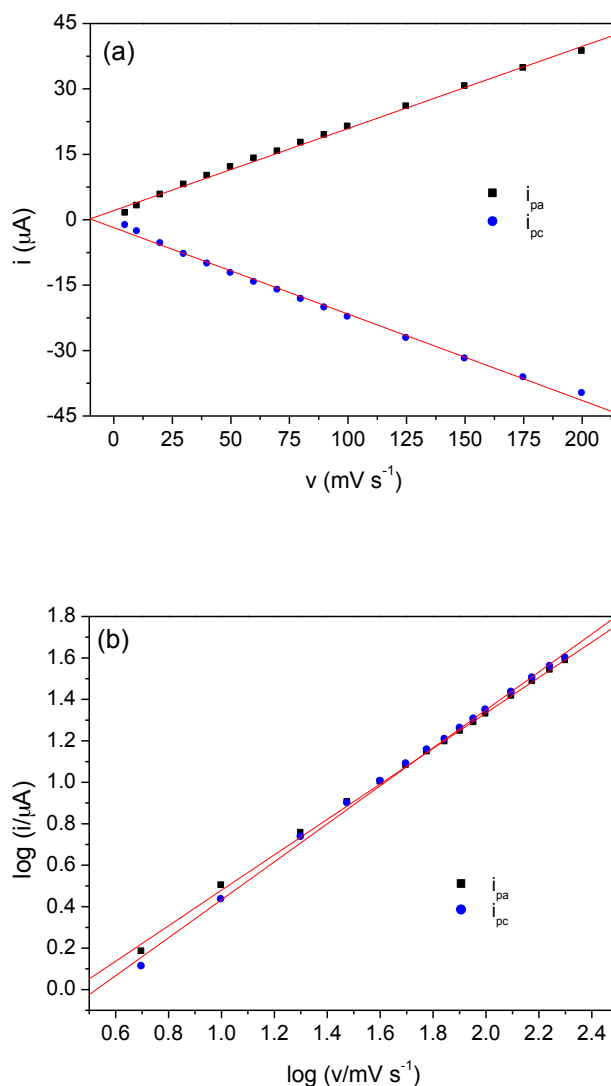


Figura 29. Relação de a) v vs i_{pa} e i_{pc} e b) $\log v$ vs $\log i_{pa}$ e i_{pc} .

5.2.4 Parâmetros cinéticos

De acordo com as teorias propostas por Laviron³¹, quando $n\Delta E_p > 200$ mV, onde n é o número de elétrons envolvidos, o coeficiente de transferência de carga (α) pode ser calculado a partir da relação entre E_p e $\log v$, o qual em elevadas velocidades de varredura apresenta um comportamento linear. A relação entre $\log v$ e E_p para o EPC contendo Si/Db/CuPcTs está apresentada na Figura 30.

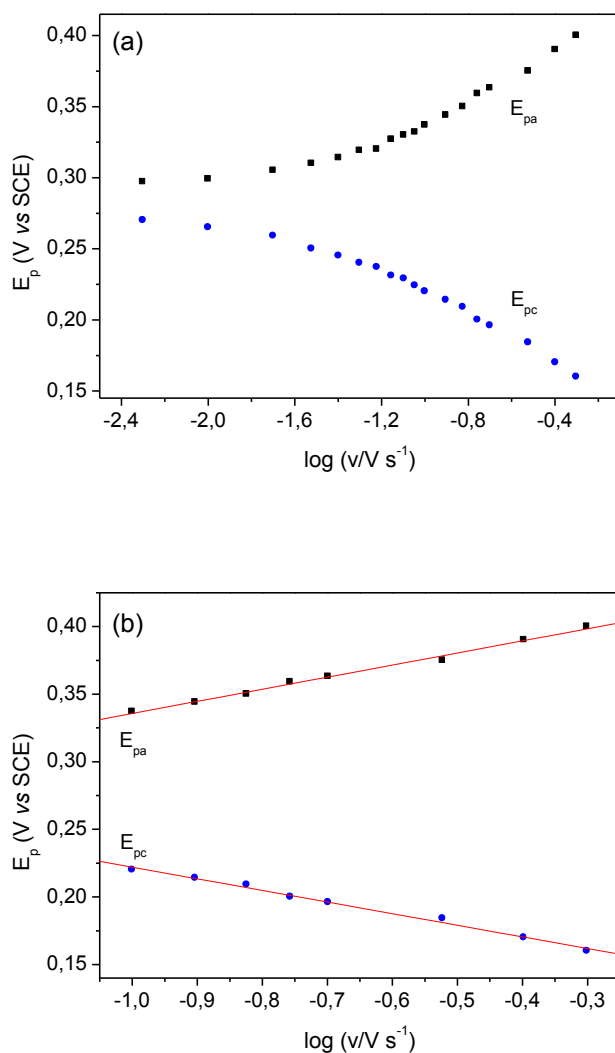


Figura 30. (a) Relação entre $\log v$ e E_p e (b) relação entre $\log v$ e E_p quando $v > 0,1 V s^{-1}$.

Para o EPC contendo Si/Db/CuPcTs, quando $v > 100 \text{ mV s}^{-1}$, observa-se um comportamento linear dos pontos, e, na velocidade de 100 mV s^{-1} , o valor de $n\Delta E_p$ encontrado é 234 mV , obedecendo aos requisitos da teoria de Laviron. As equações da regressão linear encontradas estão apresentadas como Equação 10 e 11.

$$E_{pa} = 0,425 (\pm 0,002) + 0,090 (\pm 0,003) \log v \text{ com } R^a = 0,9969 \quad \text{Equação (10)}$$

$$E_{pc} = 0,136 (\pm 0,002) - 0,086 (\pm 0,003) \log v \text{ com } R^c = -0,9964 \quad \text{Equação (11)}$$

Os valores de α_a e α_c (anódico e catódico, respectivamente) foram calculados relacionando as equações 10 e 11 com as equações 2 e 3, e os resultados obtidos foram $\alpha_a = 0,67$ e $\alpha_c = 0,34$. Uma vez que os valores são diferentes de $0,5$, as barreiras de oxidação e redução não são simétricas. O valor de $\alpha_c < 0,5$ sugere que, durante a reação $O + e^- \rightarrow R$, a barreira de redução é menor, e o processo catódico de fato é favorecido. Durante o processo anódico, com $\alpha_a > 0,5$, a barreira de oxidação é maior que a de redução, e a oxidação é desfavorecida. Ainda, a constante da taxa de transferência eletrônica (k_s) foi calculada a partir da Equação 1 e o valor obtido foi $0,39 \text{ s}^{-1}$, similar a valor reportado em outro trabalho⁴⁶.

5.2.5 Resposta linear

A Figura 31 mostra as curvas de voltametria cíclica obtidas após adições sequenciais de $0,4 \mu\text{mol}$ de dopamina em PBS $0,1 \text{ M}$, pH $4,5$, sob atmosfera de oxigênio.

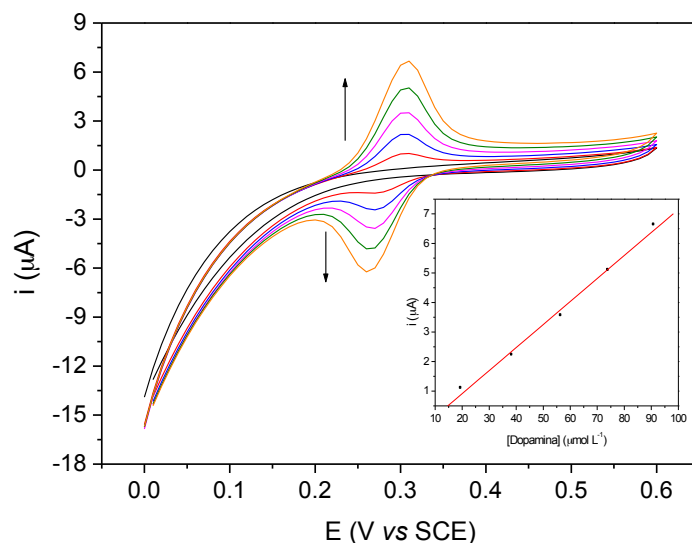


Figura 31. Voltamogramas cíclicos de adições sequenciais de 0,4 μmol de dopamina em PBS 0,1 M, pH 4,5, sob atmosfera de oxigênio. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Figura inserida: relação entre a concentração de dopamina e i_{pa} .

Os voltamogramas do CPE contendo Si/Db/CuPcTs na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina apresentam um par de picos redox bem definidos e quase simétricos. A razão da corrente de pico anódica e catódica obtida foi $i_{pa}/i_{pc} = 1,073$ e $\Delta E_p = 0,048$ V. Estas características são típicas de um processo *quasi-reversível*. Adicionalmente, também foi possível observar uma relação linear entre a concentração de dopamina e a intensidade de corrente anódica ($R = 0,9964$) na faixa de concentração de 19,6 a 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Para melhor avaliar a resposta linear foram realizadas medidas cronoamperométricas, e os resultados estão apresentados na Figura 32.

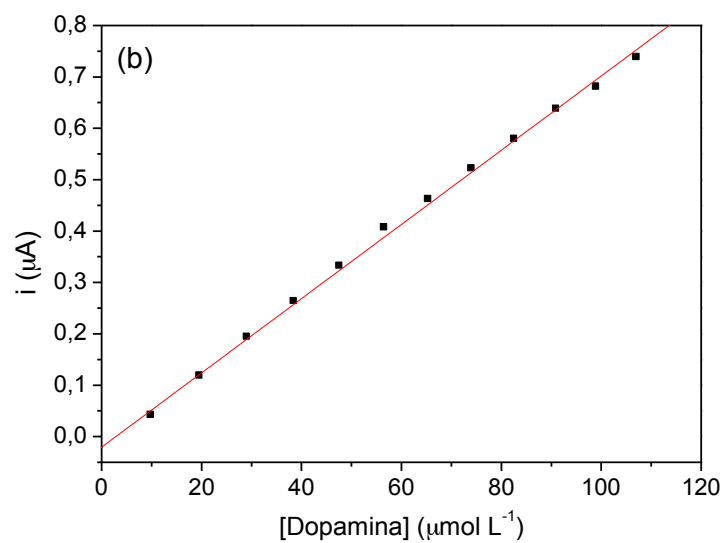
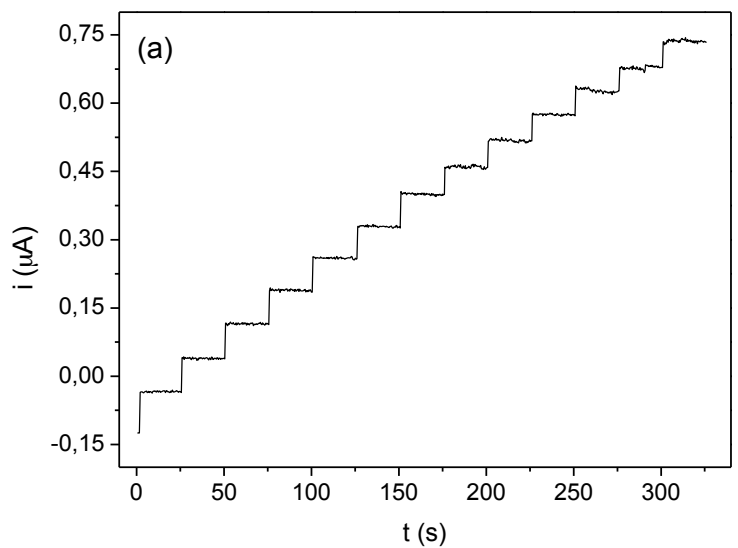


Figura 32. (a) Resposta cronoamperométrica do EPC contendo Si/Db/CuPcTs com adições sequenciais de 0,2 μmol de dopamina no potencial de + 0,33 V vs SCE em atmosfera de oxigênio; (b) curva de calibração para o respectivo eletrodo.

A faixa linear estudada foi de 9,9 a 107,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A regressão linear pode ser expressa pela Equação 12.

$$i(\mu\text{A}) = -0,015 (\pm 0,007) + 7,15 \times 10^{-3} (\pm 9 \times 10^{-5}) [\text{dopamina}] (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad \text{Equação (12)}$$

O valor de R obtido foi 0,9991. A sensibilidade, obtida pelo coeficiente angular da regressão linear (*slope*), apresentou o valor de 7,15 $\mu\text{A} (\text{mmol L}^{-1})^{-1}$. O limite de detecção foi calculado pela razão ($3 \times \text{SD}_b / \text{Slope}$), onde SD_b foi o desvio padrão de medidas do branco, com $n = 10$, e o valor obtido foi de 0,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O desempenho do EPC contendo Si/Db/CuPcTs na detecção eletroquímica da dopamina foi confrontado com diferentes configurações de eletrodos já reportados na literatura, e uma comparação detalhada está apresentada na Tabela 3. Observa-se que o EPC contendo Si/Db/CuPcTs apresenta melhor resultado de limite de detecção que a maioria dos sistemas reportados. Destaca-se ainda que os eletrodos que apresentam menor valor de limite de detecção apresentam nanoestruturas como nanotubos de carbono, grafeno ou nanopartículas metálicas, que aumentam a resposta catalítica, enquanto o eletrodo contendo Si/Db/CuPcTs é um sistema mais simplificado.

Tabela 3. Performance comparativa de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de dopamina.

Eletrodo	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
ERGO/GCE ^{a 127}	0,5 a 60	0,5
AuNPs@MIPs ^{b 19}	0,02 a 0,54	0,0078
Qu-TCA-MUA/Au ^{c 128}	30 a 300	1
Pt/PEDOT/PDA ^{d 28}	1,5 a 50	0,65
poly(caffeic acid)-modified electrode ^{e 129}	1 a 40	0,4
RuOx-Nf-GC ^{f 130}	50 a 1100	5
PABS MWNT/GCE ^{g 131}	9 a 48	0,21
MB-MWNTs/GCE ^{h 132}	0,4 a 10	0,2
HBNBH-MTNCPE ^{i 133}	8,0 a 1400	0,84
GR/CS/CPE ^{j 134}	0,2 a 100	0,0982
SiPy ⁺ Cl ⁻ /CuTsPc ^{k 13}	49 a 910	10

FeTSPc–CPE ^{l 75}	1,0 a 15	1
SiO ₂ /C/CuPc ^{m 86}	10 a 140	0,6
ITO-(Ch/NiTsPc) _n ^{n 122}	5,0 a 150	48
Fe ₃ O ₄ -NH ₂ @GS/GCE ^{o 100}	0,2 a 38	0,126
Gr/(PDDA–[PSS-MWCNTs]) ₅ ^{p 29}	50 a 350	0,15
ITO/SiPy ⁺ Cl ⁻ /NiTsPc ^{q 135}	10 a 99	16,8
IL-CPE ^{r 46}	1,0 a 800	0,7
IL–G/GCE ^{s 99}	1 a 400	0,679
AuNPs@PANI ^{t 136}	10 a 1700	5
Tyrosinase–SWNT–Ppy ^{u 137}	5 a 50	5
GEF/CFE ^{v 42}	0,7 a 45,21	0,5
ITO/ABTS-CNT-Nafion ^{w 138}	1,87 a 20,00	1,75
Si/Db/CuTsPc CPE	9,9 a 107,1	0,42

^a eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com filme de óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido (ERGO)

^b polímeros molecularmente impressos (MIPs) dopados com nanopartículas de ouro (AuNPs)

^c eletrodo de ouro (Au) modificado com quercetina (Qu)–ácido tioglicólico(TCA)–11-ácido mercaptoundecanoico (MUA)

^d eletrodo de platina (Pt) modificado com filme híbrido de poli(3.4-etil-enodioxitiofeno)/polidopamina (PEDOT/PDA)

^e GCE modificado com poli(ácido cafeico)

^f GCE recoberto com Nafion e óxido de rutênio (RuOx)

^g GCE modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT) e recoberto com filme de poli(ácido ortanílico) (PABS)

^h GCE modificado com nanocompósito preparado pela adsorção de azul de metileno (MB) em nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs)

ⁱ 2,2'-[1,7-heptandiilbis (nitriloetilidina)]-bis-hidroquinona (HBNBH) e nanopartículas de TiO₂ em eletrodo de pasta de carbono (MTNCPE)

^j eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com nanocompósito de grafeno–quitosana (GR-CS)

^k polímero cloreto de propilpiridíniosilsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻) e ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc) depositado em substratos de vidro recobertos com óxido de flúor dopado com estanho (FTO) usando a técnica de *layer-by-layer*

^l CPE contendoftalocianina tetrassulfonada de ferro(II) ([FeTSPc]⁴⁻).

^m ftalocianina de cobre(II) (CuPc) gerada *in situ* nos poros de uma matriz carbono cerâmica preparada pelo método sol-gel (SiO₂/C).

ⁿ filmes eletroativos nanoestruturados de quitosana (Ch) e ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) produzido pela técnica de *layer-by-layer* eletrostática em eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

^o GCE modificado com Fe₃O₄ mesoporosa funcionalizada com grupo amino@folhas de grafeno (GS)

^p eletrodo de grafite (Gr) modificado com o grupo catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) e nanotubos de carbono de parede múltipla aniônicos (MWCNTs) envoltos com sulfonato de poliestireno (PSS)

^q ITO modificado pela técnica de *layer-by-layer* com filmes nanoestruturados de silsesquioxano contendo 3-n-propilpiridínio (SiPy⁺Cl⁻) e tetrassulfoftalocianina de níquel(II) (NiTsPc)

^r CPE modificado com o líquido iônico (IL) N-butilpiridínio hexafluoro-fosfato (BPPF₆)

^s GCE modificado com compósito de grafeno funcionalizado com líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio 2-amino-3-ácido mercaptopropiônico(IL-G)

^t GCE modificado com nanocompósito de nanopartículas de ouro@polianilina (AuNPs@PANI)

^u tirosinase imobilizada em eletrodo compósito de nanotubos de carbono de parede simples e polipirrol(SWNT-Ppy)

^v eletrodo de fibras de carbono (CFE) modificado com flores de grafeno (GEF)

^w Eletrodo de ITO modificado com 2,2-Azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) imobilizado em nanotubos de carbono (CNT)

5.2.6 Reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo

A reprodutibilidade do eletrodo foi investigada por voltametria cíclica para determinação de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina em cinco eletrodos preparados independentemente. O desvio padrão relativo obtido foi de 8%, o que indica que a reprodutibilidade do eletrodo é satisfatória.

A estabilidade do eletrodo foi avaliada também por voltametria cíclica, na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina, realizando mil ciclos de varredura, conforme apresentado na Figura 33.

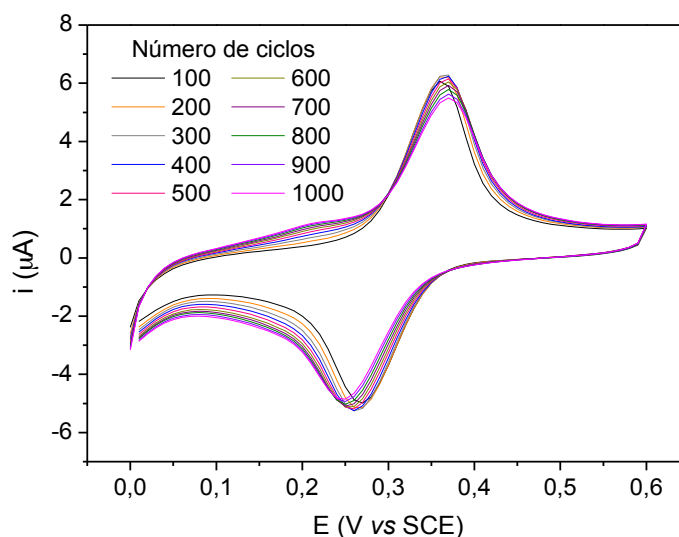


Figura 33. Voltamogramas cíclicos na presença de 90,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de dopamina em PBS 0,1 M, pH 4,5, sob atmosfera de oxigênio. Velocidade de varredura = 100 mV s^{-1} .

O desvio padrão relativo dos picos anódicos obtido a partir dos voltamogramas foi de 4,56%, enquanto o desvio padrão relativo dos picos catódicos foi de 2,55%, indicando que o eletrodo apresenta boa estabilidade ao longo das medidas eletroquímicas.

5.2.7 Resposta frente à interferentes

Quando a resposta do eletrodo frente aos interferentes mais comuns da dopamina em sistemas biológicos (ácido ascórbico e ácido úrico) foi avaliada, observou-se que os interferentes ocasionaram resposta na intensidade de corrente. O ácido ascórbico apresentou menor aumento na intensidade de corrente quando comparado com o ácido úrico. Considerando isso, o material Si/Db/CuPcTs apresenta uma aplicação potencial para controle de qualidade em fármacos – com boa sensibilidade e, destacadamente, bom limite de detecção – e não para determinação de dopamina em fluidos biológicos, visto que esta análise estaria sujeita a interferências.

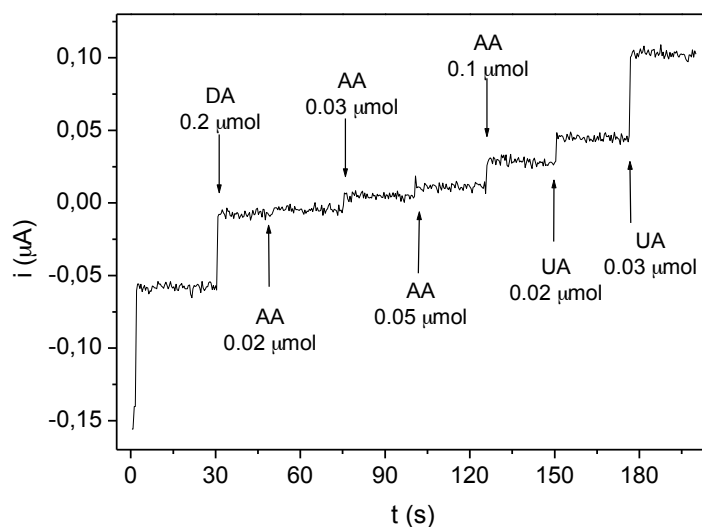


Figura 34. Resposta cronoamperométrica do EPC contendo Si/Db/CuPcTs com adições sequenciais de dopamina, ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (UA) no potencial de +0,33 V vs SCE em atmosfera de oxigênio.

CONCLUSÃO



6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, um filme de silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano foi obtido na superfície de sílica sintetizada pelo método sol-gel. Este material foi utilizado como suporte na imobilização da CuPcTs, a qual ocorreu através de interações eletrostáticas entre os grupos amônio do silsesquioxano e os grupos sulfônicos da ftalocianina.

A imobilização do silsesquioxano na superfície da sílica foi evidenciada por espectroscopia na região do infravermelho, onde se observou bandas características do composto orgânico, além da redução significativa na banda referente aos grupos silanóis livres, um indicativo de que o silsesquioxano está imobilizado covalentemente na superfície da sílica. A presença da CuPcTs foi confirmada por espectroscopia na região do UV-Vis, onde o material Si/Db/CuPcTs apresentou as bandas de absorção características na região das bandas Q e Soret da ftalocianina. Além disso, a análise de EDS confirmou a presença de cobre no material.

As análises termogravimétricas e elementar permitiram acompanhar o processo de imobilização do silsesquioxano devido ao aumento no conteúdo orgânico, bem como sugerir um possível processo de lixiviação após o procedimento de imobilização da CuPcTs, demonstrado pela diminuição do teor de carbono incorporado, aumento no teor de nitrogênio e também pela redução nas perdas de massa do material Si/Db/CuPcTs. Um experimento controle foi realizado para avaliar a lixiviação do silsesquioxano, que foi estimada em 25%. A análise textural dos materiais resultou em isotermas características de materiais mesoporosos, com distribuição de tamanho de poros na faixa de 7 a 12 nm. Um aumento no máximo da distribuição para o material Si/Db/CuPcTs foi observado, podendo ser atribuído a um processo de erosão seguinte à lixiviação do silsesquioxano da superfície da sílica, processo o qual também foi observado no experimento controle.

Este material foi empregado na modificação de um EPC para determinação de dopamina. Observou-se que o processo redox da dopamina neste eletrodo é dependente do pH, mostrando melhores resultados quando em pH ácido. O pH e atmosfera escolhidos para medidas eletroquímicas foram 4,5 e atmosfera de oxigênio, condições que resultaram em um aumento na intensidade de corrente. Obteve-se uma resposta linear entre a concentração de dopamina e a intensidade de corrente na faixa de 9,9 a 107,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O

limite de detecção e sensibilidade obtidos foram de $0,42 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $7,15 \mu\text{A (mmol L}^{-1})^{-1}$, respectivamente. Devido ao material apresentar resposta na presença de ácido ascórbico e ácido úrico, o mesmo não poderia ser aplicado em determinações de dopamina em fluidos biológicos, mas estaria apto para testes no controle de qualidade em fármacos (ausência destas espécies interferentes). Considerando isso, o material Si/Db/CuPcTs apresenta potencial aplicação no desenvolvimento de sensores para dopamina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Canevari, T. C.; Raymundo-Pereira, P. A.; Landers, R.; Benvenuti, E. V; Machado, S. A. S. *Talanta* **2013**, *116*, 726–735.
- (2) Švancara, I.; Vytřas, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 7–28.
- (3) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl Chem* **1985**, *57*, 603–619.
- (4) Maroneze, C. M.; Rahim, A.; Fattori, N.; Costa, L. P.; Sigoli, F. A.; Mazali, I. O.; Custodio, R.; Gushikem, Y. *Electrochim Acta* **2014**, *123*, 435–440.
- (5) Walcarius, A.; Etienne, M.; Bessière, J. *Chem Mater* **2002**, *14*, 2757–2766.
- (6) Melde, B. J.; Johnson, B. J.; Charles, P. T. *Sensors* **2008**, *8*, 5202–5228.
- (7) Caldas, E. M.; de Menezes, E. W.; Pizzolato, T. M.; Dias, S. L. P.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. *J Sol-Gel Sci Technol* **2014**, *72*, 282–289.
- (8) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem Rev* **2013**, *113*, 6592–6620.
- (9) José, N. M.; Prado, L. A. S. de A. *Quim Nov* **2005**, *28*, 281–288.
- (10) Walcarius, A.; Mandler, D.; Cox, J. A.; Collinson, M.; Lev, O. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 3663–3689.
- (11) Benvenuti, E. V; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. *Quim Nov* **2009**, *32*, 1926–1933.
- (12) Moller, K.; Thomas, B. *Chem Mater* **1998**, *10*, 2950–2963.
- (13) De Jesus, C. G.; dos Santos, V.; Canestraro, C. D.; Zucolotto, V.; Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Wohnrath, K.; Pessoa, C. A. *J Nanosci Nanotechnol* **2011**, *11*, 1–10.
- (14) Sorokin, A. B. *Chem Rev* **2013**, *113*, 8152–8191.
- (15) Toma, H. E.; Bonifácio, L. da S.; Anaissi, F. J. *Quim Nov* **2005**, *28*, 897–900.
- (16) Zhang, A.; Neumeyer, J. L.; Baldessarini, R. J. *Chem Rev* **2007**, *107*, 274–302.
- (17) Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. *Int Union Pure Appl Chem* **1991**, *63*, 1247–1250.

- (18) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; 8ª edição; Cengage Learning: São Paulo, 2010.
- (19) Xue, C.; Han, Q.; Wang, Y.; Wu, J.; Wen, T.; Wang, R.; Hong, J.; Zhou, X.; Jiang, H. *Biosens Bioelectron* **2013**, *49*, 199–203.
- (20) Yu, B.; Yuan, H.; Yang, Y.-Y.; Cong, H.-L.; Hao, T.-Z.; Xu, X.-D.; Zhang, X.-L.; Yang, S.-J.; Zhang, L.-X. *Chinese Chem Lett* **2014**, *25*, 523–528.
- (21) Fu, C.; Yang, W.; Chen, X.; Evans, D. G. *Electrochem Commun* **2009**, *11*, 997–1000.
- (22) Wang, F.; Yang, J.; Wu, K. *Anal Chim Acta* **2009**, *638*, 23–28.
- (23) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; 2ª edição; John Wiley & Sons, 2001.
- (24) Kimmel, D. W.; LeBlanc, G.; Meschievitz, M. E.; Cliffl, D. E. *Anal Chem* **2012**, *84*, 685–707.
- (25) Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações*; Livraria Almedina: Coimbra, Portugal, 1996.
- (26) Ma, X.; Wang, Z.; Wang, X.; Xu, L. *J Solid State Electrochem* **2013**, *17*, 661–665.
- (27) Rafiee-Pour, H.-A.; Shafiey, H.; Ghourchian, H. *Anal Bioanal Electrochem* **2009**, *1*, 126–141.
- (28) Salgado, R.; del Rio, R.; del Valle, M. a.; Armijo, F. *J Electroanal Chem* **2013**, *704*, 130–136.
- (29) Manjunatha, R.; Suresh, G. S.; Melo, J. S.; D'Souza, S. F.; Venkatesha, T. V. *Sens Actuators B* **2010**, *145*, 643–650.
- (30) Duan, S.; Zhang, X.; Xu, S.; Zhou, C. *Electrochim Acta* **2013**, *88*, 885–891.
- (31) Laviron, E. *J Electroanal Chem* **1979**, *101*, 19–28.
- (32) Luo, B.; Li, X.; Yang, J.; Gu, J.; Wang, M.; Jiang, L. *ECS Electrochem Lett* **2014**, *3*, B5–B7.
- (33) Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W. *Anal Chem* **1975**, *47*, 1882–1886.
- (34) Seeber, R.; Terzi, F. *J Solid State Electrochem* **2011**, *15*, 1523–1534.
- (35) Pereira, A. C.; Santos, A. de S.; Kubota, L. T. *Quim Nova* **2002**, *25*, 1012–1021.
- (36) Walcarius, A. *Chem Mater* **2001**, *13*, 3351–3372.

- (37) Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A. *Anal Chem* **1987**, *59*, 379–390.
- (38) Zuo, X.; Zhang, H.; Li, N. *Sens Actuators B* **2012**, *161*, 1074–1079.
- (39) Pakapongpan, S.; Mensing, J. P.; Phokharatkul, D.; Lomas, T.; Tuantranont, A. *Electrochim Acta* **2014**, *133*, 294–301.
- (40) Lin, L.; Chen, J.; Yao, H.; Chen, Y.; Zheng, Y.; Lin, X. *Bioelectrochemistry* **2008**, *73*, 11–17.
- (41) McCreery, R. L. *Chem Rev* **2008**, *108*, 2646–2687.
- (42) Du, J.; Yue, R.; Ren, F.; Yao, Z.; Jiang, F.; Yang, P.; Du, Y. *Biosens Bioelectron* **2014**, *53*, 220–224.
- (43) Hudari, F. F.; Duarte, E. H.; Pereira, A. C.; Dall’Antonia, L. H.; Kubota, L. T.; Tarley, C. R. T. *J Electroanal Chem* **2013**, *696*, 52–58.
- (44) Mazloum-Ardakani, M.; Abolhasani, M.; Mirjalili, B.-F.; Sheikh-Mohseni, M. A.; Dehghani-Firouzabadi, A.; Khoshroo, A. *Chinese J Catal* **2014**, *35*, 201–209.
- (45) Manjunatha, J. G.; Deraman, M.; Basri, N. H.; Nor, N. S. M.; Talib, I. A.; Ataollahi, N. *C R Chim* **2014**, *17*, 465–476.
- (46) Sun, W.; Yang, M.; Jiao, K. *Anal Bioanal Chem* **2007**, *389*, 1283–1291.
- (47) Hasanzadeh, M.; Shadjou, N.; Eskandani, M.; Guardia, M. D. L. *Trends Anal Chem* **2012**, *40*, 106–118.
- (48) Dash, S.; Mishra, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. *Adv Colloid Interface Sci* **2008**, *140*, 77–94.
- (49) Walcarius, A. *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 4098–4140.
- (50) Walcarius, A.; Collinson, M. M. *Annu Rev Anal Chem* **2009**, *2*, 121–143.
- (51) Graham, T. *J Chem Soc* **1864**, *17*, 318–327.
- (52) Ebelmen, J. J. *Ann Chem Phys*, p. 129.
- (53) Aurobind, S. V.; Amirthalingam, K. P.; Gomathi, H. *Adv Colloid Interface Sci* **2006**, *121*, 1–7.
- (54) Eder, D. *Chem Rev* **2010**, *110*, 1348–1385.
- (55) Rabinovich, L.; Lev, O. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 265–275.
- (56) Park, S. S.; Moorthy, M. S.; Ha, C.-S. *Korean J Chem Eng* **2014**, *31*, 1707–1719.

- (57) Nunes, M. R.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Dupont, J.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, *63*, 258–265.
- (58) Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Kholin, Y. V. *Pure Appl Chem* **2008**, *80*, 1593–1611.
- (59) Gay, D. S. F.; Fernandes, T. H. M.; Amavisca, C. V.; Cardoso, N. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Lima, E. C. *Desalination* **2010**, *258*, 128–135.
- (60) Pereira, M. B.; Michels, A. F.; Gay, D. S. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Horowitz, F. *Opt Mater* **2010**, *32*, 1170–1176.
- (61) Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y. *Microporous Mesoporous Mater* **2008**, *112*, 273–283.
- (62) Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y. *J Colloid Interface Sci* **2006**, *297*, 244–250.
- (63) De Menezes, E. W.; Lima, E. C.; Royer, B.; de Souza, F. E.; dos Santos, B. D.; Gregório, J. R.; Costa, T. M. H.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V. *J Colloid Interface Sci* **2012**, *378*, 10–20.
- (64) Phillips, D.; Dhimi, S.; Ostler, R.; Petrasek, Z. *Prog React Kinet Mech* **2003**, *28*, 299–420.
- (65) Braun, A.; Tcherniac, J. *Ann Ber* **1907**, *40*, 2709–2718.
- (66) De Diesbach, H.; Weid, E. Von der. *Helv Chim Acta* **1927**, *10*, 886–896.
- (67) Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1934**, 1016–1017.
- (68) Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1017–1022.
- (69) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1022–1027.
- (70) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem. Soc* **1934**, 1031–1033.
- (71) Dent, C. E.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1934**, 1027–1031.
- (72) Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1033–1039.
- (73) Ali, H.; van Lier, J. E. *Chem Rev* **1999**, *99*, 2379–2450.
- (74) Zecevic, S.; Simic-Glavaski, B.; Yeager, E.; Lever, A. B. P.; Minor, P. C. *J Electroanal Chem* **1985**, *196*, 339–358.
- (75) Oni, J.; Nyokong, T. *Anal Chim Acta* **2001**, *434*, 9–21.

- (76) Santos, L. S. S.; Landers, R.; Gushikem, Y. *Talanta* **2011**, *85*, 1213–1216.
- (77) Gutierrez, A. P.; Griveau, S.; Richard, C.; Pailleret, A.; Granados, S. G.; Bedioui, F. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 2303–2310.
- (78) Perez, E. F.; Kubota, L. T.; Tanaka, A. T.; de Oliveira Neto, G. *Electrochim Acta* **1998**, *43*, 1665–1673.
- (79) Canevari, T. C.; Luz, R. C. S.; Gushikem, Y. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 765–770.
- (80) Sousa, A. L.; Santos, W. J. R.; Luz, R. C. S.; Damos, F. S.; Kubota, L. T.; Tanaka, A. a; Tanaka, S. M. C. N. *Talanta* **2008**, *75*, 333–338.
- (81) Rahim, A.; Barros, S. B. A.; Arenas, L. T.; Gushikem, Y. *Electrochim Acta* **2011**, *56*, 1256–1261.
- (82) Zucolotto, V.; Ferreira, M.; Cordeiro, M. R.; Constantino, C. J. L.; Moreira, W. C.; Oliveira, O. N. *Sens Actuators B* **2006**, *113*, 809–815.
- (83) Barros, S. B. A.; Rahim, A.; Tanaka, A. A.; Arenas, L. T.; Landers, R.; Gushikem, Y. *Electrochim Acta* **2013**, *87*, 140–147.
- (84) Sancy, M.; Silva, J. F.; Pavez, J.; Zagal, J. H. *J Chil Chem Soc* **2013**, *58*, 2117–2121.
- (85) Santos, W. de J. R.; Sousa, A. L.; Sotomayor, M. del P. T.; Damos, F. S.; Tanaka, S. M. C. N.; Kubota, L. T.; Tanaka, A. A. *J Braz Chem Soc* **2009**, *20*, 1180–1187.
- (86) Rahim, A.; Barros, S. B. A.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y. *Electrochim Acta* **2011**, *56*, 10116–10121.
- (87) Moraes, F. C.; Cabral, M. F.; Machado, S. A. S.; Mascaro, L. H. *Electroanalysis* **2008**, *20*, 851–857.
- (88) Shaidarova, L. G.; Gedmina, A. V.; Artamonova, M. L.; Chelnokova, I. A.; Budnikov, H. C. *J Anal Chem* **2013**, *68*, 516–524.
- (89) Smith, C.; Marks, A. D.; Lieberman, M. *Marks' Basic Medical Biochemistry A clinical approach*; 2 ed.; Lippincott-Raven, 2005.
- (90) Zhao, Y.; Zhao, S.; Huang, J.; Ye, F. *Talanta* **2011**, *85*, 2650–2654.
- (91) Bouri, M.; Jesús Lerma-García, M.; Salghi, R.; Zougagh, M.; Ríos, A. *Talanta* **2012**, *99*, 897–903.
- (92) Carrera, V.; Sabater, E.; Vilanova, E.; Sogorb, M. A. *J Chromatogr B* **2007**, *847*, 88–94.

- (93) Syslová, K.; Rambousek, L.; Kuzma, M.; Najmanová, V.; Bubeníková-Valešová, V.; Slambergová, R.; Kačer, P. *J Chromatogr A* **2011**, *1218*, 3382–3391.
- (94) Lee, H.-C.; Chen, T.-H.; Tseng, W.-L.; Lin, C.-H. *Analyst* **2012**, *137*, 5352–5357.
- (95) Feng, J.-J.; Guo, H.; Li, Y.-F.; Wang, Y.-H.; Chen, W.-Y.; Wang, A.-J. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 1226–1231.
- (96) Zhou, Y.; Tang, W.; Wang, J.; Zhang, G.; Chai, S.; Zhang, L.; Liu, T. *Anal Methods* **2014**, *6*, 3474–3481.
- (97) Figueiredo-Filho, L. C. S.; Silva, T. a; Vicentini, F. C.; Fatibello-Filho, O. *Analyst* **2014**, *139*, 2842–2849.
- (98) Wang, H.; Ren, F.; Yue, R.; Wang, C.; Zhai, C.; Du, Y. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* **2014**, *448*, 181–185.
- (99) Wang, C.; Xu, P.; Zhuo, K. *Electroanalysis* **2014**, *26*, 191–198.
- (100) Wu, D.; Li, Y.; Zhang, Y.; Wang, P.; Wei, Q.; Du, B. *Electrochim Acta* **2014**, *116*, 244–249.
- (101) Kang, W.; Li, H.; Ai, M.; Wei, S.; Gao, H.; Liu, J.; Qian, Y. *Mater Lett* **2014**, *116*, 374–377.
- (102) Wang, K.; Liu, P.; Ye, Y.; Li, J.; Zhao, W.; Huang, X. *Sens Actuators B* **2014**, *197*, 292–299.
- (103) Nikolelis, D. P.; Drivelos, D. A; Simantiraki, M. G.; Koinis, S. *Anal Chem* **2004**, *76*, 2174–2180.
- (104) Mu, Q.; Xu, H.; Li, Y.; Ma, S.; Zhong, X. *Analyst* **2014**, *139*, 93–98.
- (105) Kang, J.; Zhuo, L.; Lu, X.; Wang, X. *J Solid State Electrochem* **2005**, *9*, 114–120.
- (106) Jin, G.-P.; Lin, X.-Q.; Ding, Y.-F. *J Solid State Electrochem* **2006**, *10*, 987–994.
- (107) Li, N. B.; Ren, W.; Luo, H. Q. *J Solid State Electrochem* **2008**, *12*, 693–699.
- (108) Ti, C.-C.; Kumar, S. A.; Chen, S.-M. *J Solid State Electrochem* **2009**, *13*, 397–406.
- (109) Zhang, L.; Shi, Z.; Lang, Q. *J Solid State Electrochem* **2011**, *15*, 801–809.
- (110) Ardakani, M. M.; Talebi, A.; Naeimi, H.; Barzoky, M. N.; Taghavinia, N. *J Solid State Electrochem* **2009**, *13*, 1433–1440.
- (111) Zhou, Y.; Zhang, H.; Zhang, J.; Liu, T.; Tang, W. *Sens Actuators B* **2013**, *182*, 610–617.

- (112) Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J Therm Anal Cal* **2002**, *68*, 199–206.
- (113) Wendlant, W. W. M.; Hecht, H. G. *Reflectance Spectroscopy - Chemical Analysis*; Interscience Publishers (John Wiley & Sons): New York, 1966.
- (114) Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic: London, 1982.
- (115) Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J Colloid Interface Sci* **2008**, *318*, 96–102.
- (116) Ying, J. Y.; Benziger, J. B.; A, N. *J Am Ceram Soc* **1993**, *76*, 2571–2582.
- (117) Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. *J Non Cryst Solids* **1997**, *220*, 195–201.
- (118) Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V. *J Braz Chem Soc* **2001**, *12*, 159–164.
- (119) Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H. *J Sol-Gel Sci Technol* **2003**, *28*, 51–56.
- (120) Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H. *Polymer* **2003**, *44*, 5521–5525.
- (121) Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Phthalocyanines Properties and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- (122) Siqueira, J. R.; Gasparotto, L. H. S.; Crespilho, F. N.; Carvalho, A. J. F.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr, O. N. *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 22690–22694.
- (123) Malem, F.; Mandler, D. *Anal Chem* **1993**, *65*, 37–41.
- (124) Winter, E.; Codognoto, L.; Rath, S. *Electrochim Acta* **2006**, *51*, 1282–1288.
- (125) Shahrokhian, S.; Bozorgzadeh, S. *Electrochim Acta* **2006**, *51*, 4271–4276.
- (126) Alencar, W. S.; Crespilho, F. N.; Santos, M. R. M. C.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr, O. N.; Silva, W. C. *J Phys Chem C* **2007**, *111*, 12817–12821.
- (127) Yang, L.; Liu, D.; Huang, J.; You, T. *Sens Actuators B* **2014**, *193*, 166–172.
- (128) Kang, J.; Zhuo, L.; Lu, X.; Wang, X. *J Solid State Electrochem* **2004**, *9*, 114–120.
- (129) Li, N. B.; Ren, W.; Luo, H. Q. *J Solid State Electrochem* **2007**, *12*, 693–699.
- (130) Ti, C.-C.; Kumar, S. A.; Chen, S.-M. *J Solid State Electrochem* **2008**, *13*, 397–406.

- (131) Zhang, L.; Shi, Z.; Lang, Q. *J Solid State Electrochem* **2010**, *15*, 801–809.
- (132) Yang, S.; Li, G.; Yang, R.; Xia, M.; Qu, L. *J Solid State Electrochem* **2010**, *15*, 1909–1918.
- (133) Ardakani, M. M.; Talebi, A.; Naeimi, H.; Barzoky, M. N.; Taghavinia, N. *J Solid State Electrochem* **2008**, *13*, 1433–1440.
- (134) Liu, C.; Zhang, J.; E., Y.; Yue, J.; Chen, L.; Li, D. *Electron J Biotechnol* **2014**, *17*, 183–188.
- (135) Santos, C. S.; Ferreira, R. T.; Calixto, C. M. F.; Rufino, J. L.; Garcia, J. R.; Fujiwara, S. T.; Wohnrath, K.; Pessoa, C. A. *J Appl Electrochem* **2014**, *44*, 1047–1058.
- (136) Yang, L.; Liu, S.; Zhang, Q.; Li, F. *Talanta* **2012**, *89*, 136–141.
- (137) Min, K.; Yoo, Y. J. *Talanta* **2009**, *80*, 1007–1011.
- (138) Chih, Y.-K.; Yang, M.-C. *Bioelectrochemistry* **2013**, *91*, 44–51.