UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO PEREIRA BELLINI

Estruturas mesoporosas ordenadas do tipo FDU-12 e seus híbridos com lignina – Estudo estrutural e construção de eletrodos modificados para a detecção e quantificação de micro-poluentes.

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
25/07/2019

FERNANDO PEREIRA BELLINI

Estruturas mesoporosas ordenadas do tipo FDU-12 e seus híbridos com lignina – Estudo estrutural e construção de eletrodos modificados para a detecção e quantificação de micro-poluentes

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química)

Orientadora: Profa. Dra. Silvia Helena Pires Serrano

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Bellini, Fernando
B444e Estruturas mesoporosas ordenadas do tipo FDU-12 e seus híbridos com lignina ? Estudo estrutural e construção de eletrodos modificados para a detecção e quantificação de micro-poluentes. / Fernando Bellini. - São Paulo, 2019.
81 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Serrano, Silvia Helena Pires

1. Materiais. 2. Sílicas Mesoporosas. 3. FDU-12. 4. Micro-poluentes. 5. Sensores eletroquímicos. I. T. II. Serrano, Silvia Helena Pires, orientador.

*Dedico esta dissertação aos meus dois pais,
Antônio Carlos Bellini e Eugênio Carlos Bellini e minhas
duas mães,
Vera Lúcia Pereira Bellini e Jadony Quarentani Bellini, sem
os quais nada disso teria sido possível.*

*A professora Silvia Serrano, que aceitou um completo louco
como aluno*

*Ao doutor Luis Carlos Cides, que me fez gostar da área de
materiais*

A professora Márcia Fantini, pela toda disposição e ajuda

A todos os membros, passados e presentes do LABEA

*Aos amigos e bando de idiotas que me aguentaram durante
todos os anos de IQ-USP*

*E ao Prof. Dr. Antonio William de Oliveira Lima, a maior PV
desse país (in memoriam)*

AGRADECIMENTO(S)

**Projeto: UNESP, Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para
Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e
Radioativos (INCT-DATREM), Instituto de Química UNESP,
Araraquara, São Paulo**

CAPES, CNPQ e FAPESP

“Superar o impossível e decolar com o momento”

Kamina Jiha

RESUMO

Bellini, F. P. Estruturas mesoporosas ordenadas do tipo FDU-12 e seus híbridos com lignina – Estudo estrutural e construção de eletrodos modificados para a detecção e quantificação de micro-poluentes. **2019**. 81p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os métodos de síntese utilizados para a preparação da FDU-12 e do híbrido FDU-12/Lig permitiram a obtenção do material de forma reprodutível e com um bom controle de suas propriedades estruturais. No caso da FDU-12/Lig foi possível detectar o caráter híbrido das fases CFC e Hexagonal. Não foi possível sintetizar a FDU-12/LigOxi com a estruturação desejada porém obteve-se a estrutura da FDU-12/Lig/AuNp, que é muito estável em relação às suspensões de nanopartículas. A utilização de sílicas FDU -12 com áreas e diferentes estruturações para a preparação de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados (EPC-FDU-12_(silica1) e EPC-FDU-12_(silica2)), mostrou que a resposta eletroquímica dos eletrodos contendo este material resulta de um efeito sinérgico entre uma alta área superficial e alta estruturação mesoporosa. Com a utilização da sílica FDU12/Lig e de sondas eletroquímicas com diferentes cargas e volumes moleculares foi possível demonstrar que, além da área do material e sua estruturação mesoporosa, a desobstrução dos poros é imprescindível para que o material possa ser empregado em aplicações eletroquímicas, já que as reações de transferência de carga parecem ocorrer no interior dos poros.

Palavras-chave: Sílica mesoporosa; FDU-12; Eletroquímica; Sensores; Paracetamol; Propranolol.

ABSTRACT

Bellini, F. P. Ordered Mesoporous Structures FDU-12 and its Lignin Hybrids – Structural Studies and Construction of Modified Electrodes for the Detection and Quantification of Micro-Pollutants. **2019**. 81p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The synthetic method used for the preparation of FDU-12 and its hybrid FDU-12/Lig was reproducible and provided a good structural properties control. For the FDU-12/Lig it was possible to detect a mixed fase between the FCC and Hexagonal. It wasn't possible to synthesise the FDU-12/LigOxi with the desired structure, but the FDU-12/Lig/AuNP showed better stability when compared to other nanoparticles suspension. The use of FDU-12's with different surface areas and pore structures for the preparation of Modified Carbon Paste Electrodes (EPC-FDU-12_(silica1) and EPC-FDU-12_(silica2)), showed that the electrode's electrochemical response is a result of the sinergy between high surface area and highly ordered mesoporous structure. Using FDU-12 and electrochemical probes, with different charges and molecular volume, it was possible to demonstrate that, besides the surface area and mesoporous structure, unobstructed pores is key to the material to be used in electrochemical applications since the charge transfer reactions seen to happen inside the pores.

Keywords: Mesoporous silica; FDU-12; Eletrochemistry; Sensors; Paracetamol; Propranolol.

SUMÁRIO

1	Introdução	10
2	Objetivos	16
3	Parte I: Materiais	17
I	Parte Experimental	17
I.1.	Reagentes e soluções	17
I.1.a.	Reagentes	17
I.1.b.	Equipamentos Utilizados	17
I.2.	Procedimento de Síntese	18
I.2.1.	Síntese da sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12	18
I.2.2.	Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/Lig	19
I.2.3.	Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/LigOxi	19
I.2.4.	Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/Lig/AuNP	19
I.2.5.	Caracterização dos Materiais Obtidos	19
I.2.5.1.	Análise Térmica	19
I.2.5.2	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo	20
I.2.5.3.	Isoterma de Adsorção de Nitrogênio	20
I.3.	Resultados e Discussão	22
I.3.1.	FDU-12	22
I.3.2.	FDU-12/Lig	27
I.3.3.	FDU-12/LigOxi	35
I.3.4.	FDU-12/Lig/AuNP	36
4.	Parte II: Aplicação Eletroquímica	40
II.	Parte Experimental	40
II.1.	Reagentes e Soluções	40
II.1.a.	Reagentes	40
II.1.b.	Equipamentos Utilizados	41
II.2.	Aplicação Eletroquímica dos Materiais	41
II.2.1.	Sistema de Eletrodos	41
II.2.2.	Polimento do Eletrodo de Trabalho	41
II.2.3.	Modificação do Eletrodo de Trabalho	42
II.2.3.1.	Eletrodo de Platina	42
II.2.3.2.	Eletrodos de Pasta de Carbono	42
II.2.4.	Procedimento Eletroquímico	42
II.2.4.1.	Preparo do Cloreto de pentaaminopirazina-rutênio II	42
	Preparo das soluções de Ferricianeto de Potássio, Ferrocianeto de	
II.2.4.2.	Potássio e Paracetamol e Procedimento Experimental para as	43
	Medições Voltamétricas	
II.2.4.3.	Preparo da Solução de Propranolol	43

II.2.4.4.	Técnicas Eletroquímicas Utilizadas	44
II.3.	Resultados e Discussão	44
II.3.1.	Eletrodo de Platina	44
II.3.2.	Eletrodo de Pasta de Carbono	52
II.3.2.1.	Complexos de Ferro	52
II.3.2.2.	Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos de PC e FDU-12 em solução de Paracetamol	59
II.3.2.3.	Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos de PC e FDU-12 em Soluções de Propranolol	65
5.	Conclusões	72
6.	Referências	74
7.	Sumário de siglas e abreviações	80

1. Introdução

Os projetos de sínteses de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos com estruturas de poros controladas são importantes temas acadêmicos e industriais¹. As zeólitas, peneiras moleculares, argilas, carbonos porosos e polímeros são exemplos comuns de tais materiais. Um material poroso ideal deve apresentar as seguintes propriedades: a) estreita distribuição de tamanho de poros, exigência crítica para que o mesmo seja aplicado em catálise seletiva de forma ou em separações de gases e misturas de líquidos baseados no tamanho molecular; b) tamanhos de poros ajustáveis, de modo a serem combinados com exigências de aplicação, além das propriedades mais comuns das substâncias químicas como: alta pureza, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica; c) tamanho de partícula apropriado; d) área superficial e volume de poros elevados, etc. Zeólitas e zeotipos frequentemente preenchem os requisitos acima e, conseqüentemente, encontram aplicações importantes em adsorção e separação de gases², troca iônica³ e catálise⁴. Outras aplicações potenciais incluem a tecnologia de fabricação de intrazeólitas, tais como a encapsulação de clusters semicondutores, materiais avançados com excelentes propriedades eletrônicas e óticas⁵.

As zeólitas são utilizadas para várias aplicações importantes nas quais se exige um sistema microporoso bem definido; porém o pequeno tamanho dos poros (~2 nm) limita suas aplicações. Em vista disso, houve crescente demanda por materiais mesoporosos cristalinos devido as suas potenciais aplicações, como: a) catalisadores em processos de hidrocrackeamento de óleos pesados e conversão catalítica de moléculas grandes; b) peneiras moleculares e c) suporte de moléculas volumosas para aplicação em materiais

avançados. Durante os anos seguintes à descoberta das zeólitas, pelo Grupo Mobil no começo do século XX, muitos estudos focaram sua síntese, caracterização, mecanismo de formação e aplicações.

Stucky et al⁶ demonstraram em 1998 que o método de síntese do Grupo Mobil podia ser estendido para a síntese de materiais mesoestruturados, diferentes das zeólitas. Para tanto, empregaram novos agentes direcionadores de estruturas (moldes), ou seja, os surfatantes como poli (óxido de etileno), alquilenos não-iônicos e copolímeros bloco de poli (óxidos de alquilenos); normalmente utilizados como emulsificantes, antiespumantes, espessantes, solventes, agentes de limpeza, lubrificantes, demolhantes, produtos para indústrias farmacêuticas, carbo e petroquímicas e para aplicações domésticas. Surgiam então os materiais mesoestruturados (2 ~ 50 nm) que apresentam excelentes propriedades de estabilidade interfacial, são de baixo custo, atóxicos e biodegradáveis, podendo ser reciclados⁶. A figura 1. mostra a classificação da IUPAC para partículas porosas.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Figura 1. Classificação da IUPAC para poros de acordo com o diâmetro da partícula

Os copolímeros diblocos e triblocos não-iônicos fazem parte de uma interessante classe de agentes direcionadores de estrutura com características de auto-organização e conduzem à formação de estruturas cineticamente satisfatórias, para que sejam utilizados como moldes para diversos tipos de síntese. Essa classe de moldes possui a vantagem de apresentar propriedades

de organização facilmente ajustáveis como função da composição dos solventes, massa molecular ou arquitetura do copolímero. Também permitem o preparo de soluções que viabilizam a obtenção de materiais com estruturas amplas, além daquelas possíveis com surfatantes de baixo peso molecular.

Uma nova família de estruturas de sílica mesoporosa altamente ordenada foi sintetizada através do uso de surfatantes oligoméricos de poli (óxidos de etileno) (PEO) alquilenos não-iônicos e copolímeros blocos em meio ácido, identificados como estruturas cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal 2D (SBA-15) e cúbica como gaiola (SBA-16), com tamanhos de poros na faixa de 5 a 30 nm⁷. Essas mesoestruturas, com alta ordenação, apresentam paredes mais espessas e são hidrotérmica e termicamente mais estáveis. Entre as estruturas apresentadas, as mesoporosas cúbicas 3D, tais como, MCM-48, SBA-1, SBA-16, FDU-1, apresentam vantagens quando comparadas com as estruturas mesoporosas hexagonais com canais unidimensionais, porém são sintetizadas somente sob condições restritas.

O SBA-16 calcinado, sintetizado com o copolímero tribloco (PEO-PPO-PEO), é entre as estruturas de sílica cúbicas aquele que apresenta grande tamanho de poro (15,4 nm), com grande fragilidade estrutural após calcinação. Este material pode ser sintetizado somente com largos seguimentos PEO anfifílicos de copolímeros blocos, tal como o F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) e em uma estreita faixa de composição da reação⁷. A pequena diferença da relação de hidrofiliicidade e hidrofobicidade entre os seguimentos PEO e PPO, à temperatura ambiente, pode ser uma das razões que limita o tamanho de poro.

Em 2006, Yu et al⁸, utilizando um copolímero tribloco Pluronic F127 e 1,3,5-Trimetilbenzeno, produziram, em condições ácidas, uma estrutura cúbica, altamente ordenada como gaiola, ultra-hidrotermicamente estável^{9,10} com

tamanho de poros de 20 nm, denominada FDU-12, que pode ser de grande valor em eletroquímica, catálise e separações de metais.

A baixa condutividade de materiais mesoporosos à base de sílica, apesar de suas propriedades extremamente atrativas, têm impedido a utilização deste material no desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos, porém estruturas do tipo FDU-12 híbrida orgânica/inorgânica podem apresentar maior condutividade, boa área de sorção para metais e permitir a redução de metais nobres sobre o material mesoporoso^{11,12}.

Se o material orgânico utilizado neste híbrido for condutor e, possuir ainda propriedades complexantes e redutoras, que permitam utilizá-lo como plataforma para complexação de metais e formação de nanopartículas de metais como Au, Pd e Ag, a estrutura FDU-12 híbrida orgânica/inorgânica poderia ser empregada no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Assim, este material poderia ser utilizado em substituição aos materiais mesoporosos a base de carbono¹³⁻²⁰, compostos poliméricos²¹, carbetos, calcogenetos e fluoretos²², que têm sido empregados e com sucesso no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados (EQM). Aplicações eletroquímicas de materiais a base de sílica foram recentemente revisadas²³ e eletrodos quimicamente modificados com estes materiais foram usados na detecção de moléculas de interesse biológico, como tirosina e triptofano²⁴, e micropoluentes orgânicos, principalmente fármacos²⁵, de compostos explosivos nitroaromáticos para combate ao terrorismo²⁶ e na detecção de quantidades traço de metais, como cobre e cádmio²⁷.

A lignina, assim como o ácido húmico²⁸, é uma macromolécula orgânica que possui uma estrutura tridimensional com grupos fenoxil, hidroxil, metoxil, carboxil e aldólicos, que atuam como adsorventes de metais de transição

(figura 1), e pode ser utilizada na produção de sílica mesoporosa do tipo FDU-12 híbrida orgânica/inorgânica.

Figura 2. Oligômero de Lignina

Seria muito interessante, se a lignina, proveniente dos resíduos das indústrias de papel pudesse ser utilizada para este fim, porém o material sofre alterações com o tempo, tornando esse objetivo dificilmente alcançável. No entanto, a lignina comercial, material estável, pôde ser utilizada para a construção de um compósito grafite: lignina: Au-nanopartículas, em que o compósito grafite: lignina atuou como material redutor para produção superficial de nanopartículas de ouro. Este material foi utilizado para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. No entanto, cabe salientar, que a lignina foi previamente oxidada, para que apresentasse as propriedades condutoras necessárias para a construção de sensores²⁹⁻³¹.

Contudo, apesar da síntese de materiais híbridos ser de bastante interesse, a utilização de outros materiais derivados de sílica mesoporosa vem demonstrando bastante sucesso para a construção de eletrodos modificados, como é o caso de nanopartículas de sílica mesoporosa, as quais podem servir de substrato para crescimento de nanopartículas metálicas, ou filmes finos de sílica mesoporosa³². Apesar de boas aplicações, é válido ressaltar que as suspensões tradicionais de nanopartículas não são muito estáveis, o que torna a modificação de eletrodos com um material “bulk” com nanopartículas metálicas de grande interesse científico.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Controlar a uniformidade das propriedades estruturais dos materiais mesoporosos, como distribuição de tamanhos de poro e sua ordenação, sejam esses híbridos ou não;
- Desenvolver novas estratégias para a síntese de materiais híbridos de sílica;
- Compreender a estrutura dos materiais híbridos e a organização de seus mesoporos;
- Utilizar os materiais híbridos com lignina na redução de metais nobres;
- Utilizar os materiais sintetizados na preparação de eletrodos modificados para a detecção de moléculas de interesse biológico e ambiental;
- Compreender como ocorre o processo eletródico em um eletrodo modificado com FDU-12.

3. Parte I: Materiais

I. Parte Experimental

I.1. Reagentes e Soluções

I.1.a. Reagentes

A tabela I. apresenta os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela I. Reagentes utilizados, procedência e código do produto

Reagente	Procedência	Nº CAS
Cloreto de potássio	Merck	7447-40-7
Pluronic F127	Sigma-Aldrich	9003-11-6
Mesetileno	Sigma-Aldrich	108-67-8
Ortossilicato de Tetraetila	Acros Organics	78-10-4
Lignina alcali	Sigma-Aldrich	8068-05-1
Ácido tetracloroaurico	Sigma-Aldrich	16961-25-4
Ácido clorídrico	SynthLab	7647-01-0
Hidróxido de sódio	SynthLab	1310-73-2
Peróxido de hidrogênio	Merck	7722-84-1

I.1.b. Equipamentos utilizados

- Célula de vidro com circulação de água por meio de um termostato PolyScience
- Autoclave de Teflon e Estufa Fabbe-Primar
- Forno Tubular EDG
- Analizador de adsorção gasosa Micromeritics, modelo ASAP 2020 (Norcross, GA)

- Analizador de adsorção Belsorp Mini, BelJapan
- Difratorômetro de Raios X, Nanostar, Bruker
- Termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu
- Agitador Mecânico IKA RW-20
- Agitador Magnético IKA C-MAG HS 4
- Filtro de membrana de celulose Millipore, com diâmetro de poro de 0,22 μm

I.2. Procedimentos de Síntese

I.2.1. Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12

A síntese da sílica mesoporosa do tipo FDU-12 seguiu o procedimento descrito por Fan³³ *et al* e Kruk *et al*³⁴ com algumas alterações. O procedimento de síntese consistiu na adição de 2g do polímero F127 e 5g de KCl em 100 mL de HCl 2 mol L⁻¹ em célula de vidro, com circulação de água, até total dissolução. A solução foi então resfriada até 15°C com a ajuda de um termostato. Após dissolução total, foram adicionados 2,7 mL de TMB e o sistema foi posto sob agitação magnética e mecânica, em contra-sentido, por 3h para melhor dispersão das micelas. Em seguida foram adicionados 8,2 mL de TEOS e a solução foi mantida sob agitação e resfriamento por 24 horas.

A mistura final foi então levada a uma autoclave de Teflon[®], que foi mantida em uma estufa a 100°C por 24h para tratamento hidrotérmico. O sólido resultante foi separado por filtração a vácuo em funil de Büchner e lavado para a remoção do excesso de KCl, e em seguida seco e levado a um forno tubular para o procedimento de calcinação, processo durante o qual ocorreu a remoção dos moldes orgânicos (F127, TMB e partes do TEOS).

Para o procedimento de calcinação foi usada uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até um patamar de 540°C sob atmosfera de N₂. A

amostra foi mantida a 540°C por 5 horas, mas depois de 2:30h a atmosfera foi trocada para ar e assim mantida até o final do processo de calcinação.

I.2.2. Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/Lig

A síntese da sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/Lig foi conduzida utilizando, basicamente, os procedimentos adotados anteriormente. Todavia, uma solução de lignina, de concentração variável (entre 1 e 10% (m/m)), foi introduzida após a adição da fonte de sílica (TEOS) em diferentes tempos de adição que variaram de 0 a 60 minutos.

Não foi possível calcinar este material para a remoção dos moldes orgânicos, uma vez que a decomposição térmica da lignina começa em 300°C. Para contornar esse problema, foi utilizado um sistema Soxhlet, no qual a amostra foi lavada em refluxo de etanol por 24h.

I.2.3. Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/LigOxi

A síntese da FDU-12 modificada com lignina previamente oxidada (LigOxi) foi feita utilizando o mesmo procedimento de síntese da FDU-12/Lig, porém a lignina foi previamente oxidada, utilizando o procedimento descrito por Buoro *et al*^{28,29}, no qual a lignina foi dissolvida em uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, contendo 3% (v/v) de peróxido de hidrogênio. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 60°C por 2h. A solução final foi acidificada com HCl 0,1 mol L⁻¹ para precipitação da lignina oxidada, e o sólido separado por filtração.

I.2.4. Síntese de sílica mesoporosa ordenada do tipo FDU-12/Lig/AuNP

A metodologia usada foi baseada no trabalho descrito por Lim *et al.*³⁵, no qual 100,0 mg de FDU-12/Lig foram suspensos em água deionizada e a mistura foi aquecida a 70°C e mantida sob agitação. Em seguida foram adicionados 3,0 mL de uma solução de sal do metal (HAuCl₄) de concentração 3,0 mmol L⁻¹. A mistura foi mantida sob estas condições por 24h e em seguida foi lavada e filtrada utilizando um sistema com filtro de membrana e vidro sinterizado. O sólido final foi seco em estufa a 50°C por 12h.

I.2.5. Caracterização dos Materiais Obtidos

I.2.5.1. Análise térmica

As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 25 à 1000°C, utilizando uma termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, e cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 10 mg. Antes dos ensaios efetuou-se a calibração do instrumento empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio mono-hidratado conforme norma ASTM (E1582-93).

I.2.5.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados no Instituto de Física da USP, em um equipamento Nanostar da Bruker com um detector de filamento bidimensional, usando uma câmara de vácuo. Os parâmetros experimentais utilizados para a coleta de dados foram: comprimento de onda dos raios X, $\lambda = 0.15418$ nm, de 1,5 kW, colimado por um sistema de espelhos da Göbel e um sistema de 3 fendas, faixa de vetor de

espalhamento q ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) de 0,13 até 3,4 nm⁻¹ e 40 min de exposição. Também foram utilizados dados obtidos no equipamento Xeuss da Xenocs, no Instituto de Física da USP.

I.2.5.3. Isoterma de adsorção de nitrogênio

A medida das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, foram realizadas utilizando os analisadores de sorção das marcas Belsorp II da Bel Japan e Micrometrics, modelo ASAP 2020 (Norcross, GA). Antes da realização das medidas as amostras foram submetidas à degaseificação sob vácuo à temperatura de 150°C até secagem para os materiais com molde extraído por solvente (compósitos contendo lignina) e, 200°C por 24 h para os materiais calcinados. As isotermas de adsorção foram medidas a 77K, sobre um intervalo de pressão relativa (P/P_0) de 10⁻⁶ a 0,995, usando N₂ com 99,998% de pureza. Os valores de áreas superficiais específicas foram avaliadas usando o método BET (proposto por Brunauer, Emmett, Teller) variando a pressão relativa de 0,05 a 0,30. O volume total do poro foi calculado a partir da quantidade adsorvida para a pressão relativa de cerca de 0,99. O volume do mesoporo primário (definido como uma soma de volumes de poros ordenados e complementares) e a área superficial externa foram avaliados usando o método α_s *plot*. A distribuição do tamanho de poros foi calculada pelo método BJH (proposto por Barret, Joyner e Halenda).

I.3. Resultados e Discussão

Durante o programa de mestrado foram feitas um total de 89 sínteses de materiais, das quais 37 foram sílicas FDU-12; 40 sílicas FDU-12/Lig e 12 sílicas FDU-12/LigOxi.

Dentre estas sínteses serão apresentados os resultados de maior interesse para a aplicação no desenvolvimento de eletrodos modificados. Além disso, será mostrado um estudo da relação entre a concentração/tempo de adição da solução de lignina no híbrido FDU-12/Lig e a estruturação do material. E por fim, serão apresentados os dados dos híbridos FDU-12/LigOxi e FDU-12/LigAuNP.

I.3.1.FDU-12

As curvas TG/DTG apresentadas na Figura 3 mostram perdas de massa a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C. A perda de massa na primeira etapa de decomposição térmica foi de aproximadamente 5%, correspondendo à eliminação de água fisiossorvida.

Figura 2. Curvas TG/DTG da amostra de sílica mesoporosa cúbica ordenada

A decomposição térmica entre 150°C e 550°C ocorreu mais lentamente, e foi atribuída à decomposição de resquícios de copolímero tribloco + mesetileno, que não foram eliminados durante a etapa de calcinação, uma vez que a sílica é extremamente resistente a alterações térmicas.

A curva de espalhamento de raios-X da sílica mesoporosa ordenada cúbica como gaiola FDU-12 apresentou nove picos de espalhamento que podem ser indexados como (111), (200), (311), (222), (400), (422), (511), (440) e (444).

Figura 3. curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos da sílica mesoporosa do tipo FDU-12

Os padrões de SAXS foram similares a estruturas cúbicas de face centrada (fm3m) dos padrões de FDU-12 sintetizadas usando o tratamento

hidrotérmico em estufa com convecção de ar. Obtiveram-se como propriedades estruturais o parâmetro de rede, $d_{(hkl)} = 33,5$ nm e a distância interplanar, $a = 58$ nm.

As isotermas de adsorção de nitrogênio para FDU -12 são apresentadas na Figura 5.

Figura 4. Isotermas de sorção da amostra de sílica FDU-12

A amostra de sílica FDU-12 exibiu um valor de área superficial específica de $602 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poro total de $0,49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em concordância com os dados encontrados na literatura¹⁰; a capacidade de adsorção e a posição da isoterma de adsorção na etapa de condensação capilar (pressão relativa de $\sim 0,9$) foram similares àquelas comumente observadas para a sílica mesoporosa ordenada FDU-12^{9,10}. A distribuição de tamanho de poros (PSD) para a amostra foi calculada a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, usando um método de calibração de mesoporos aproximadamente

cilíndricos¹⁵. A curva de distribuição do tamanho de poros (Figura 6) mostra que o tamanho médio dos poros foi de 16 nm.

Figura 5. Curva de distribuição de tamanho dos poros da amostra de sílica mesoporosa ordenada cúbica FDU-12

A imagem de feita em microscópio eletrônico de transmissão foi efetuada no IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, SP, e mostra que o material possui uma ótima organização dos poros, com distribuição estreita de tamanho e grande simetria da amostra de FDU-12.

Figura 6. Imagem de TEM da amostra de FDU-12.

Figura 7. Imagens TEM da amostra FDU-12

I.3.2.FDU-12/Lig

A Figura 9 apresenta as curvas de espalhamento a baixos ângulos (SAXS) para as amostras de FDU-12/Lig, variando-se o tempo em que se efetuou a adição da lignina em relação ao início da síntese.

Figura 9. Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos da sílica mesopora do tipo FDU-12/Lig

Após uma análise minuciosa dos dados de SAXS, observa-se que as amostras melhor estruturadas (aquelas que apresentaram maior quantidade de picos de difração com maior resolução) correspondem à adições de lignina no intervalo de tempo de 0 e 15 minutos em relação à adição de TEOS. Uma possível explicação para este resultado é a aderência da lignina à superfície da sílica durante o processo de crescimento do material.

As isotermas Adsorção / Dessorção de nitrogênio estão apresentadas nas Figuras 10 e 11.

Figura 10. Isotermas de sorção das amostras de FDU-12/Lig (5%) com variação do tempo de adição de lignina em relação ao tempo de adição de TEOS

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 10, aparentemente o maior efeito de histerese observado para o tempo 0 min poderia conduzir à conclusão de que um maior efeito de histerese está associado a uma maior estruturação de poros como mostrado na Figura 9, em que a curva registrada no tempo 0 min apresenta o maior número de picos com alta resolução.

Nas Figura 11 são apresentadas as Isotermas de Adsorção de Nitrogênio para as amostras de FDU-12/Lig em que a porcentagem de lignina utilizada durante a síntese foi variada, enquanto as Figuras 12 e 13 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de poros como função do tempo em que

a adição da lignina foi efetuada em relação à adição do TEOS, e da porcentagem de lignina utilizada .

Figura 11. Isotermas de sorção das amostras de FDU-12/Lig para amostras contendo concentrações variáveis de lignina

As curvas de distribuição do tamanho de poros para esses materiais são apresentadas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Curvas de distribuição de tamanho dos poros das amostras de FDU-12/Lig (5%) com variação de tempo de adição de lignina em relação ao tempo de adição de TEOS

Figura 13. Distribuição de tamanho dos poros das amostras de FDU-12/Lig como função da variação de concentração de lignina.

As Figuras 12 e 13, que apresentam as curvas de distribuição de poros para as diferentes composições e diferentes tempos de adição de lignina em relação à adição do TEOS, mostraram que algumas amostras (0 min e 15min contendo 5% de lignina), Figura 12 e, (30min contendo 10% de lignina, Figura 13), apresentaram uma distribuição bi-modal, mostrando que há mais de um tamanho médio de poro. Quando há uma menor porcentagem de lignina (5%) e esta foi adicionada no tempo 0 min, não houve tempo para iniciar a hidrólise do TEOS, as micelas (expansor rodeado pelo surfactante) ainda estão presentes sendo, relativamente fácil para lignina penetrar na micela. Com isto poderia haver um aumento do volume de poro e de seu diâmetro interno. Já quando se

tem as amostras preparadas com 30 minutos contendo 10% de lignina, existe uma concentração menor de micelas, mas por outro lado, tem-se a possibilidade da penetração de uma maior quantidade de lignina nas micelas, de modo que isto poderia justificar os resultados semelhantes para estes materiais que foram sintetizados em condições limítrofes de tempo e concentração, tabela II.

A Tabela II apresenta, de forma simples e concisa, todos os resultados de valores de área, volume e diâmetro modal dos poros para os diferentes materiais modificados com lignina.

Tabela II. Principais parâmetros usados na síntese de materiais e principais características obtidas para alguns dos materiais estudados

Amostras	% Lig	Tempo Adição (min)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poros totais (cm ³ g ⁻¹) Adsorção	Diâmetro da cavidade do poro (nm) Adsorção	Diâmetro da entrada do poro (nm) Dessorção
FUL_0min	5	0	497	0,53	13,4;16,9	4,9
FUL_15min	5	15	348	0,42	12,1;15,2	4,8;8,2
FUL_30min	5	30	336	0,41	12,1	4,9;8,2
FUL_5%	5	30	336	0,41	12,1	4,9;8,2
FUL_7.5%	7,5	30	332	0,42	13,4	4,5;8,7
FUL_10%	10	30	514	0,64	13,5;15,8	4,5;9,4

Com esses dados foi possível inferir que as melhores amostras são aquelas em que a adição de lignina ocorreu junto com a adição de TEOS (0 min) e na concentração de 10%, pois apresentam maiores área BET e volume de poros, fazendo com que estas sejam, do ponto de vista eletroquímico, promissoras para pré-concentração de analitos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos. Todavia, como será apresentado na segunda parte dessa dissertação, esses fatores não são os mais importantes para a resposta eletroquímica.

Outro dado importante obtido com tal material foi a acentuação de um caráter estrutural híbrido para os poros da FDU-12/Lig, no qual é possível indexar os picos do difratograma tanto para uma estrutura cúbica de face centrada (CFC, $fm3m$), quanto para uma estrutura hexagonal, como apresentado na Figura 14, e explicitado na Tabela III: $a_{(cúbica)} = 36,7$ nm e $a_{(hexagonal)} = 21,2$ nm. Esse efeito já foi observado por Kruk *et al*³⁴, mas não em um material híbrido e de maneira tão acentuada.

Figura 14. Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para uma amostra de FDU-12/Lig com adição de solução 5% de lignina em 15 minutos em relação à adição do TEOS.

Tabela III. Parâmetros de rede para a sílica FDU-12/Lig, com adição de solução 5% de lignina a 15 min em relação à adição do TEOS

FDU-12/Lig 5%-15min				
q (Å ⁻¹)	d(Å)	hkl	a (Å)	Rede
0.02923	215.0	(111)	372	fcc
0.03367	186.6	(200)	373	fcc
		(100)	215	h
0.05640	111.4	(311)	369	fcc
0.06007	104.6	(222)	362	fcc
		(110)	209	h
0.06990	89.9	(400)	359	fcc
		(200)	208	h
0.08510	73.8	(422)	361	fcc
0.09145	68.7	(511)	357	fcc
		(210)	210	h
0.09924	63.3	(440)	358	fcc
		(300)	219	h
0.12378	50.8	(444)	352	fcc
		(310)	211	h

I.3.3.FDU-12/LigOxi

Na síntese do híbrido FDU-12/LigOxi não foi possível estabelecer um procedimento experimental reprodutível de modo a obter um material que apresentasse características desejáveis, como alta área superficial e boa organização dos mesoporos. Durante o processo de hidrólise do TEOS, após a adição da lignina previamente oxidada, a síntese deixa de ocorrer como o esperado, gerando “pedras” de sílica, que após maceradas apresentaram áreas superficiais não maiores que $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As medidas de SAXS para esses materiais não foram feitas, pois não se considerou necessário devido aos dados de área superficial.

I.3.4.FDU-12/LigAuNP

Como mostrado por Buoro et al³⁰, a lignina é capaz de reduzir metais nobres, como ouro, e favorecer a formação de nanopartículas deste metal. A síntese do híbrido FDU-12/Lig possibilitou a redução do metal na superfície de um sólido *bulk*, *procedimento* que resolveu um dos problemas do uso de suspensões de nanopartículas, que é sua baixa estabilidade, já que após certo período de tempo as nanopartículas voltam a se aglomerar, fazendo com que a área superficial diminua consideravelmente, acarretando perda de propriedades catalíticas.

Entre as hipóteses para explicar a estabilidade das nanopartículas quando estas são formadas diretamente sobre o híbrido FDU-12/lig está o fato das nanopartículas serem formadas nas paredes da sílica não se encontrando mais em suspensão. Tal estabilidade pode ser comprovada pelas fotos do material obtidas num período de 6 e 12 meses após o processo de síntese (Figura 15) e imagens TEM (Figura 16). A cor característica de nanopartículas

de ouro (vermelha) e nem a presença das mesmas sofreu algum tipo de alteração.

Figura 15. Fotos da FDU-12/LigAuNP em (A) fevereiro/2017, (B) julho/2017 e (C) fevereiro/2018

Figura 16 Imagens TEM da FDU-12/LigAuNP em (A) fevereiro/2017, (B) julho/2017 e (C) fevereiro/2018

As curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos mostram que a estrutura do material não é perdida durante a adição do metal (Figura 17),

apesar de haver diminuição na resolução dos picos devido a absorção pelas nanopartículas de ouro, porém há uma perda significativa de área superficial, saindo de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, isso ocorre pelo fato das nanopartículas, ao serem formadas, cobrirem as entradas para diversos poros do material, fazendo com que a região interna dos mesmo não seja acessível.

Figura 17. Curvas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos para uma amostra de FDU-12/LigAuNP, adição de solução 5% de lignina em 15 min (em relação à adição do TEOS)

Outro fator que minimiza os efeitos nanométricos desse material é a impossibilidade de controlar tamanho e forma das nanopartículas, como mostraram as imagens apresentadas na Figura 16; tem-se partículas esféricas, bastões e formas não definidas, com tamanhos que variam de 30 a 180 nm. Isso ocorre pelo fato de as paredes da sílica serem irregulares e a lignina ser

uma macromolécula sem estrutura definida, fazendo com que os sítios que reduzem o metal não sejam os mesmos.

4. Parte II: Aplicação eletroquímica

II. Parte Experimental

II.1. Reagentes e Soluções

II.1.a. Reagentes

A tabela IV. apresenta os reagentes utilizados no desenvolvimento da parte eletroquímica do Projeto.

Tabela IV. Reagentes utilizados, procedência e código do produto

Reagente	Procedência	Código do Produto
Cloreto de potássio	Merck	7447-40-7
Ferricianeto de potássio	Merck	702587
Ferrocianeto de potássio	Merck	P3289
Ácido fosfórico	Merck	157810010
Paracetamol	Sigma-Aldrich	P0300000
Hexafluorofosfato de pentaaminopirazina-rutênio	Sintetizado Dr. Juan Sebastian Aguirre Araque, colaborador do Professor Henrique Toma.	
Cloridrato de propranolol	Teuto	-
Grafite em pó	Sigma-Aldrich	282863
Nafion	Sigma Aldrich	527084 25% em etanol

II.1.b. Equipamentos utilizados

- Célula de vidro com capacidade de 20 mL
- Potenciostatos/Galvanostatos Autolab PGSTAT101 e PGSTAT 20
- pH-metro Metrohm, modelo 654 acoplado a um eletrodo de vidro combinado, modelo 6.0262.100.
- Agitador magnético Metrohm, modelo 728.
- Eletrodo de platina
- Eletrodo de pasta de carbono: construído no laboratório usando tubo de teflon com comprimento de 16,5 cm, contacto interno de latão, profundidade de 0,2cm e diâmetro de 0,5 cm.
- Filtro e dispersões de diamante de 1 e 0,1 μm da Buehler, para eletrodos sólidos tradicionais como Pt e carbono vítreo e papel sulfite A4 com 75g/m² ou papel vegetal para polimento da superfície da pasta de carbono.

II.2. Aplicação Eletroquímica dos Materiais

II.2.1. Sistema de Eletrodos.

Foi utilizado um sistema de 3 eletrodos: platina ou pasta de carbono, como eletrodo de trabalho; espiral de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl, KCl_(sat) como eletrodo de referência.

II.2.2. Polimento do eletrodo de trabalho.

O eletrodo de trabalho de platina foi polido utilizando-se duas suspensões de diamante policristalino, com diâmetros de 0,1 e 1 μm , em um feltro para polimento, ambos da marca Buehler. O eletrodo de pasta de carbono foi compactado e sua superfície homogeneizada utilizando folha de papel sulfite 75m²/g ou papel vegetal sobre um suporte de vidro.

II.2.3. Modificação do eletrodo de trabalho.

II.2.3.1. Eletrodo de Platina

Para a modificação do eletrodo de platina utilizou-se uma suspensão contendo sílica FDU-12 e Nafion em etanol. A proporção foi 10:1:0,1g (EtOH:Nafion:FDU-12). Em seguida, utilizou-se 15 μL dessa suspensão para a modificação na superfície do eletrodo por "*drop casting*".

II.2.3.2. Eletrodos de Pasta de Carbono

As pastas de carbono foram preparadas utilizando-se uma proporção de 135 mg de grafite e 50 μL nujol. Quando a sílica FDU-12 foi utilizada como agente modificador, a proporção foi alterada para 121,5 mg :13,5 mg: 50 μL em grafite: FDU-12: Nujol.

II.2.4. Procedimento eletroquímico

A avaliação inicial do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados foi efetuada utilizando-se a voltametria cíclica como técnica base. Foram usados como sondas eletroquímicas soluções estoque contendo os complexos: i) 5mmol L^{-1} ferricianeto de potássio e 5mmol L^{-1} de ferrocianeto de potássio e ii) Hexafluorofosfato de pentaaminopirazina-rutênio II.

II.2.4.1. Preparo do cloreto de pentaaminopirazina-rutênio II

Uma vez que o hexafluorofosfato de pentaaminopirazina-rutênio II é um composto insolúvel em água, foi necessário a troca do ânion hexafluoro fosfato do complexo por cloreto, de modo a torná-lo solúvel em água. O procedimento utilizado pelo Dr. Juan Sebastian Aguirre Araque consistiu na solubilização de

37 mg de hexafluorofosfato de pentaaminopirazina-rutênio II em 1,5 mL de DMF anidro. Essa solução foi então gotejada em solução saturada de cloreto de lítio em acetona. Formou-se um sólido avermelhado que foi separado por centrifugação. Uma porção desse sólido foi dissolvida em solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, de modo a obter uma solução com concentração de 10 mmol L^{-1} do complexo.

II.2.4.2. Preparo das soluções de Ferricianeto de Potássio, Ferrocianeto de Potássio e Paracetamol e Procedimento Experimental para as Medições Voltamétricas

Soluções com concentração de 10 mmol L^{-1} de ambos os complexos de ferro (ferrocianeto e ferricianeto) foram preparadas em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e subsequentemente diluídas para uma concentração total de complexo de 1 mmol L^{-1} na própria célula eletroquímica (9,0 mL de eletrólito suporte, KCl e 1,0 mL da solução contendo os complexos).

Uma solução de paracetamol foi preparada na concentração de 10 mmol L^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 10, a qual foi diluída para 1 mmol L^{-1} na célula eletroquímica.

II.2.4.3. Preparação da solução de Propranolol

A solução de propranolol foi preparada seguindo o método descrito por Araújo *et al*³⁶, no qual 20 comprimidos de formulações farmacêuticas foram triturados em almofariz com pistilo e, uma massa de 32 mg foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado até a marca com o eletrólito suporte, neste caso, tampão BR com diferentes valores de pH. Uma alíquota de 500 μL foi transferida para uma célula eletroquímica e seu volume completado para 10 mL com eletrólito suporte.

II.2.4.4. Técnicas eletroquímicas utilizadas

Para caracterização do comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados e não modificados foram utilizadas a Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial.

II.3. Resultados e Discussão

II.3.1. Eletrodo de platina

Inicialmente utilizou-se um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho. A avaliação da resposta do eletrodo foi feita em solução de contendo ferricianeto/ferrocianeto de potássio 1 mmol L^{-1} , em eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como sonda eletroquímica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos usando os seguintes parâmetros:

- Potencial inicial (E_i) = $0,0 \text{ V}$
- Janela de potencial ($E_{\lambda 1}$ e $E_{\lambda 2}$) = $- 0,2 \text{ V}$ e $0,5 \text{ V}$
- Potencial final (E_f) = $0,0 \text{ V}$
- Velocidade de varredura (v) = 50 mV s^{-1}

O voltamograma resultante encontra-se na Figura 18.

Figura 18. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de KCl (a) e em $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de KCl contendo em $1,0 \text{ mM}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (b).

$E_i = 0,0 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = 0,5$, $E_{\lambda 2} = -0,2 \text{ V}$, $E_f = 0,0 \text{ V}$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Como pode ser visto na Figura 18, o voltamograma apresentou boa definição com um $\Delta E_p = 75 \text{ mV}$. De acordo com a equação de Nernst (Equação 1) a variação dos potenciais de pico para um par reversível envolvendo a transferência de 1 elétron, como o caso do complexo utilizado, deve ser de 59 mV a 25°C , porém isto depende da temperatura, embora as medições tenham sido feitas à temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Na maioria das vezes desvios do valor teórico estão associados à condição superficial do eletrodo.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059V}{z} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Equação (1)^{Ref 36}

onde:

E = potencial de redução

E° = potencial padrão de redução da espécie

a_{Ox} = atividade da espécie oxidada

a_{Red} = atividade da espécie reduzida

z = número de elétrons envolvidos na reação de transferência de carga

Em seguida, o eletrodo foi polido e modificado com 10 µL de suspensão de sílica FDU-12 em DMF, mas como houve lixiviação do material, a suspensão de sílica foi preparada em Nafion® 2,5% em etanol e esta usada para recobrir o eletrodo.

Sendo o Nafion, um polímero carregado negativamente³⁸ não se usou inicialmente, o complexo [Fe(CN)₆]³⁻ devido a repulsão eletrostática entre o polímero e o analito.

Com isso, foi necessária a procura de um par redox com carga efetiva positiva. Utilizou-se o complexo pentaaminopirazina-rutênio II, Figura 19, sintetizado pelo Dr. Juan Sebastian, sob supervisão dos Professores Koiti Araki e Henrique Eisi Toma.

Figura 19. Estrutura do pentaaminopirazina-rutênio II

O eletrodo de platina mostrou uma resposta satisfatória em solução contendo o complexo de rutênio, sendo possível confirmar o comportamento reversível do par redox Ru(III)/Ru(II) no complexo, Figura 20. A boa resposta eletroquímica obtida com o eletrodo incentivou a modificação superficial do mesmo com suspensão de FDU-12_{silica1} preparada em Nafion (Figura 21).

Figura 20. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina em: KCl 0,1 M (a) e em solução de KCl 0,1 M contendo 1,0 mM do complexo de Ru (b). $E_i = 0,2 V$, $E_{\lambda 1} = 0,5 V$, $E_{\lambda 2} = 0,1 V$, $E_f = 0,2 V$, $v = 50 mV s^{-1}$.

Figura 21. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina modificado com $10 \mu\text{L}$ de suspensão de FDU-12(silica1) em Nafion 2,5% em etanol (1mg de sílica/mL de náfon) em: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e em solução $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do complexo de Ru (b). $E_i = 0,2 \text{ V}$, $E_{\lambda 1} = 0,5$, $E_{\lambda 2} = 0,1 \text{ V}$, $E_f = 0,2 \text{ V}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

É notável a grande melhora no sinal de corrente entre os voltamogramas mostrados nas figuras 20 e 21. Houve maior definição dos picos, grande adiantamento de potencial para os processos anódico e catódico, além da diminuição na diferença dos valores de ΔE_p , que passou de 85 mV para 76 mV indicando que o Nafion®, a sílica ou ambos, são capazes de pré-concentrar o analito.

Para avaliar a contribuição da membrana de náfon no resultado obtido, modificou-se o eletrodo de Pt apenas com solução de Nafion (2,5% em etanol),

na mesma proporção utilizada para preparar a suspensão de FDU-12_{silica1}. Os resultados são apresentados na Figura 22.

Figura 22. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina modificado $10 \mu L$ solução etanólica 2,5% de Nafion: solução de KCl $0,1 mol L^{-1}$ (a) e em solução de KCl $0,1 mol L^{-1}$ contendo $1,0 mmol L^{-1}$ do complexo de Ru (b). $E_i = 0,05V$, $E_{\lambda 1} = 0,5V$, $E_{\lambda 2} = 0,0 V$, $E_f = 0,05 V$ e $v = 50 mV s^{-1}$.

É possível notar que houve um ganho de corrente no voltamograma obtido com o eletrodo modificado apenas com o polímero, todavia, os potenciais de pico foram deslocados para valores mais positivos, o que indica que a sílica, apesar de causar diminuição das correntes de pico, facilitou a reação de transferência de carga ao deslocar os potenciais de pico anódico e catódico para valores menos positivos, embora essa variação tenha sido

pequena, Figura 23. É também possível notar a grande diferença entre as 2 condições utilizadas, Figura 24.

Figura 23. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina modificado com Nafion (a) e Nafion+FDU-12 (b) em solução de KCl $0,1 mol L^{-1}$ contendo $1,0 mmol L^{-1}$ do complexo de Ru. $E_i = 0,2 V$, $E_{\lambda 1} = 0,5$, $E_{\lambda 2} = 0,1 V$ e $v = 50 mV s^{-1}$.

Figura 24. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de platina em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 1,0 mM do complexo de Ru com: eletrodo modificado com Nafion (a), Nafion+FDU-12 (b) e sem modificação (c), $E_i = 0,2$ V, $E_{\lambda 1} = 0,5$ V, $E_{\lambda 2} = 0,1$ V, $E_f = 0,2$ V. $v = 50$ mV s⁻¹.

II.3.2. Eletrodo de pasta de carbono

II.3.2.1. Complexos de ferro

Apesar dos bons resultados obtidos usando a sílica FDU-12 imobilizada em eletrodo de Pt, existem alguns inconvenientes para o emprego deste eletrodo e outros eletrodos sólidos convencionais, que é a imobilização da sílica na superfície do transdutor. A utilização do Nafion[®] foi bem-sucedida, porém o filme polimérico pré-concentrou o complexo de rutênio, dificultando a observação da eventual pré-concentração do analito pela FDU-12, até porque o náfion é uma membrana permseletiva que atua por exclusão de carga³⁸. Deste

modo, optou-se pela utilização de eletrodos de pasta de carbono pela facilidade de incorporação da sílica na composição da pasta.

Com o objetivo de comparar o efeito da incorporação da FDU-12 na composição da pasta de carbono, realizaram-se voltamogramas cíclicos em solução contendo o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (5,0 mM de cada uma das espécies em $\text{KCl } 0,1\text{molL}^{-1}$) utilizando-se os eletrodos de Pasta de Carbono (EPC) e Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com FDU-12 (EPC/FDU-12_(sílica1)). Os principais dados obtidos são apresentados na Figura 25.

Figura 25. Voltamogramas Cíclicos obtidos com os eletrodos EPC (A) e EPC/FDU-12_(sílica1) (B) em solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à diferentes velocidades de varredura; i_p vs $\nu^{1/2}$ (C) e variação de ΔE_p vs ν (D).

Como é possível observar na Figura 25 (A-B), as correntes de pico de oxidação e redução I_{pa} e I_{pc} , respectivamente, obtidas com o EPC (Figura 25A) são muito inferiores às aquelas observadas com o (EPC/FDU-12_(sílica1)) (Figura 25B) e, além disso, os voltamogramas obtidos com EPC encontram-se bastante distorcidos, resultado que foi melhorado após a introdução da sílica na pasta.

Evidentemente, devido à alta área superficial da sílica utilizada, 602m²/g, sua incorporação na composição da pasta de carbono causou um aumento da área superficial no (EPC/FDU-12_(sílica1)). Para avaliar esta possibilidade, determinaram-se áreas eletroquímicas de ambos os eletrodos utilizando-se a mesma sonda eletroquímica anteriormente citada e a equação de Randles-Sevcik para processos reversíveis, Equação (2) e Figuras 25C.

$$I_p = \pm 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D_o^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad \text{Equação (2)}^{\text{Ref 38}}$$

onde:

I_p = corrente de pico em μA

n = número de elétrons envolvidos na reação de transferência de carga

A = área do eletrodo em cm²

D_o = coeficiente de difusão das espécies eletroativas

C = concentração do analito no interior da solução em mol cm⁻³

Utilizando-se os valores de declive das retas apresentadas na Figura 25C, concentração de $[Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$ de $1,0 \times 10^{-6}$ mol/cm³; $n = 1$; $D_o = 7,3 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ com raios iônicos de 3,38 Å e 3,68 Å para $[Fe(CN)_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Ref³⁹, respectivamente, as áreas eletroquímicas determinadas para

os eletrodos EPC e EPC/FDU-12 foram de 0,0023 e 0,0075 cm², respectivamente.

Deste modo, o aumento nos valores de I_p para o eletrodo modificado reflete o aumento de área superficial do eletrodo, causado pela introdução da sílica na composição da pasta de carbono, como atestam as equações dos gráficos de i_p vs $v^{1/2}$: $I_{pa} = 2,3 (\mu A) + 1,7v^{1/2}$ ($r^2 = 0,9987$) e $I_{pc} = - 8,2 (\mu A) - 0,80v^{1/2}$ ($r^2 = 0,9792$) para o EPC e $I_{pa} = - 2,7(\mu A) + 5,5v^{1/2}$ ($r^2 = 0,9940$) e $I_{pc} = 3,8(\mu A) - 5,7v^{1/2}$ ($r^2 = 0,9931$) para EPC/FDU-12_(sílica1), Figura 25(C).

Além do aumento dos níveis de corrente, cabe ressaltar que a introdução da sílica na pasta também influenciou a variação nos valores de ΔE_p com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Para um sistema reversível envolvendo 1 elétron, a diferença entre os valores de E_{pa} e E_{pc} deveria ser 0,059V e este valor não deveria variar com o aumento da velocidade de varredura. Como pode ser visto na Figura 25D, existe pouca variação de ΔE_p com o aumento da velocidade de varredura apenas para o (EPC/FDU-12_(sílica1)).

Para comparação direta dos resultados, os voltamogramas obtidos a 100 mV s⁻¹ em solução contendo [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ (0,5mM de cada uma das espécies em KCl 0,1mol L⁻¹) com o EPC e com o (EPC/FDU-12_(sílica1)) foram sobrepostos e apresentados na Figura 26.

Figura 26. Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos EPC e EPC/FDU-12(*silica1*) em solução contendo $[Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$ 0,5mM de cada uma das espécies em KCl 0,1 mol L⁻¹ em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Além da área superficial do material, avaliou-se também o efeito de sua estruturação. Para tanto, trabalhou-se também com uma amostra de sílica que possuía área superficial de 700 m², **sílica 2**, mas que apresentou uma estrutura muito menos organizada do que a **sílica 1**, utilizada anteriormente. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na **Figura 27 (A-B)**. Embora a sílica 2, possua maior área superficial, a estrutura do material é menos organizada (**Compare Figura 27C com Figura 27D**). Assim, não basta apenas que o material apresente alta área superficial, ele precisa também estar muito bem estruturado. Este é um dos indícios, de que a reação de transferência de carga pode estar ocorrendo no interior dos poros da sílica, de modo que as características difusionais do sistema podem, inclusive, estar relacionadas com a entrada e saída de contra íons no interior dos poros para manter a

eletroneutralidade de carga. Cabe salientar que os resultados não foram afetados pela substituição do eletrólito suporte, KCl, por outros eletrólitos como NH_4Cl , HCl , KNO_3 e NaCl (dados não mostrados).

Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos EPC/FDU-12_(sílica2), [700m²/g] (A) e com EPC/FDU-12_(sílica1), [602m²/g] em solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0,5mM de cada uma das espécies em KCl 0,1 mol L⁻¹ e Curvas de espalhamento de Raios - X para a FDU-12_(sílica2) (C) e para a FDU-12_(sílica1) (D).

Foram também utilizados para a preparação dos eletrodos modificados, os híbridos de FDU-12 com lignina, (FDU-12/Lig) e FDU-12/Lig/AuNp. Os dados obtidos são apresentados na Figura 28.

Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos EPC/FDU-12(sílica1)/Lig (A_1); EPC/FDU-12(sílica1)/Lig/AuNp (A_2) e EPC/FDU-12(sílica1) (B) em solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0,50mM de cada uma das espécies em KCl 0,1 mol L⁻¹ a 100 mVs⁻¹.

Decorre da Figura 28, que os eletrodos modificados com os híbridos FDU-12/Lig (**EPC-FDU-12/Lig**) e FDU-12/Lig/AUNp (**EPC-FDU-12/Lig/AuNp**), a despeito de sua boa área superficial 350 m²/g e 233 m²/g e boa estruturação, Figura 28A, apresentaram, em solução contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 0,5mM de cada uma das espécies em KCl 0,1 mol L⁻¹, voltamogramas totalmente irreversíveis, embora a corrente de oxidação tenha sido algo superior após a formação das nanopartículas de ouro na sílica, Figura 28A.

Uma possível explicação para este resultado é a possibilidade da lignina, material pouco condutor, se encontrar no interior dos poros da FDU-12 bloqueando a entrada dos analitos ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), o que mais uma

vez vem reforçar a hipótese da reação eletroquímica ocorrer no interior dos poros da FDU-12.

Em conclusão, pode-se considerar que a resposta eletroquímica dos eletrodos modificados com FDU-12 resulta de um efeito sinérgico entre alta área superficial, boa estruturação e desobstrução dos poros do material.

II.3.2.2. Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos de PC e PC-FDU-12_{silica1} em Soluções de Paracetamol

Sabendo que a pasta de carbono se mostrou uma boa alternativa para a modificação com a FDU-12, passou-se para a próxima etapa do trabalho, na qual se avaliou a resposta do eletrodo perante fármacos de interesse, sendo o primeiro destes o acetaminofeno (paracetamol).

Esse fármaco foi escolhido para os testes preliminares pelo fato de seu comportamento eletroquímico ser bem conhecido e relativamente simples pois envolve transferência eletrônica de 2 elétrons e 2 prótons, Figura 29.

Figura 29. Estrutura e reação eletroquímica do acetaminofeno

Inicialmente, foi avaliada a resposta do eletrodo não modificado de pasta de carbono (EPC) em soluções de acetaminofeno, Figura 30.

Figura 30. Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo EPC em solução de acetaminofeno $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH10, com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Como mostrado na Figura 30, o EPC apresentou boa resposta em solução de acetaminofeno, apesar do alto valor de ΔE_p , 128 mV. Em seguida, foi avaliada a capacidade de pré-concentração do EPC, para ser posteriormente comparada com a do EPC-FDU12_{silica1}. Foram feitos voltamogramas após 0, 2, 10 e 12 min de submersão do EPC na solução acetaminofeno em circuito aberto. Os dados são apresentados na Figura 31.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC em solução de acetaminofeno 1 mmol L^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH10, à 100 mV s^{-1} como função do tempo de pré-concentração em circuito aberto.

Como é possível inferir da Figura 31, a pasta sem modificação não favorece a pré-concentração do analito em circuito aberto, já que não houve alteração significativa das correntes de pico entre as diferentes medidas, assim como não houve também, alteração nos potenciais de pico, que se mantiveram em $E_{p,a} = 0,278 \text{ V}$ e $E_{p,c} = 0,150 \text{ V}$. Resultados similares foram obtidos empregando-se os mesmos tempos de pré-concentração, mas aplicando-se 150mV ao eletrodo de trabalho.

Em seguida, incorporou-se a sílica FDU12(sílica1) na composição da pasta de carbono e repetiu-se o mesmo procedimento. Os dados obtidos são apresentados nas Figuras 32 e 33.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC-FDU-12_(sílica1) em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH10 e em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH10, contendo acetaminofeno 1,0 mmol L⁻¹ a v de 100 mV s⁻¹.

É possível notar, claramente, o grande aumento na corrente de pico, assim como na corrente de fundo do sistema e a aproximação dos picos de redução e oxidação, $\Delta E_p = 48$ mV, indicando que a FDU-12_{sílica1} tem o mesmo efeito na velocidade de transferência de elétrons que aquele já previamente observado para o complexo de ferro (Seção III.2.1.). Essa grande diminuição

de valor de ΔE_p , pode indicar uma mudança no processo eletródico, no qual a oxidação deixa de ser controlada por um transporte de massa difusional do analito para ocorrer a partir do analito em um estado adsorvido.

Os dados apresentados na Figura 33 mostram que na presença da sílica, ocorreu pré concentração do analito com a corrente de pico aumentando em quase 50% nos dois primeiros minutos de pré-concentração. Para períodos mais longos, não houve alteração significativa nos valores de corrente.

Figura 33. Voltamograma cíclico obtido com o eletrodo EPC-FDU-12_(sílica1) em solução de acetaminofeno $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH10 à 100 mV s^{-1} , como função do tempo de pré-concentração em circuito aberto.

Como é possível inferir, a partir dos dados apresentados na Figura 33, a pasta de carbono modificada com sílica favorece a pré-concentração do

analito, aumentando a corrente de pico gradativamente com o tempo de pré-concentração. A Figura 34 mostra uma comparação da resposta eletroquímica entre EPC e EPC-FDU-12_(sílica1) em solução de acetaminofeno. A vantagem do sistema reside na fácil limpeza do eletrodo após três voltamogramas em eletrólito suporte.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC (vermelho) e EPC-FDU-12_{sílica1} (preto) em solução de acetaminofeno 1 mmol L^{-1} em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH10, à 100 mV s^{-1} .

Sendo assim, é possível afirmar que a presença de FDU-12 na composição da pasta de carbono facilitou o processo de transferência de carga causando variação nos potenciais de pico para valores menos positivos (pico

anódico) e menos negativos (pico catódico) com consequente diminuição do valor de ΔE_p . Além disso, pode-se afirmar também que houve aumento de correntes de pico tanto para moléculas inorgânicas simples, como o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, quanto para moléculas orgânicas, como o acetaminofeno.

Com isso, passou-se para a próxima etapa do trabalho, que foi a avaliação do comportamento eletroquímico de betabloqueadores em EPC e EPC-FDU-12_{silica1}.

II.3.2.3. Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos de PC e PC-FDU-12_{silica1} em Soluções de Propranolol

Após a boa resposta obtida com o eletrodo modificado com sílica em soluções de acetaminofeno, a etapa seguinte foi utilizar um betabloqueador como analito, neste caso utilizou-se o propranolol, como substância de interesse.

Para o preparo das soluções, utilizou-se o procedimento descrito por Araújo *et al*⁸⁶, seção II.2.4.3. O procedimento analítico seguiu a mesma ordem utilizada para o acetaminofeno, utilizando primeiramente o EPC, e em seguida o EPC-FDU-12_{silica1}.

Avaliou-se o comportamento eletroquímico do analito em EPC em 3 valores diferentes de pH (2,0, 4,0 e 6,0) usando tampão BR e janela de potencial de 0,0 a 1,2 V. Os voltamogramas são apresentados na Figura 35.

Figura 35. Voltamogramas cíclicos (1^os ciclos) obtidos com o eletrodo EPC em solução de propranolol aproximadamente $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR em diferentes valores de pH a 100mVs^{-1} .

Figura 36. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC em solução $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ de propranolol em tampão BR em pH 4,0 à 100mVs^{-1} . Comparação (em destaque) do 1^o Ciclo (A) e 2^o Ciclo (B).

Os voltamogramas apresentados na Figura 36 mostram que, na varredura direta do 1º ciclo, o analito se oxida a 1,1 V em pH 4,0. Na varredura reversa, um pequeno pico catódico, E_{pc1} , foi detectado à 0,132 V. No segundo ciclo, observou-se o aparecimento de um pico anódico, E_{pa2} , a 0,191V, que antecede o pico principal de oxidação do propranolol, E_{pa1} , e corresponde ao componente anódico do pico E_{pc1} . Embora o segundo ciclo obtido já indique que o par reversível (E_{pc1}/E_{pa2}) seja um processo redox associado ao produto de oxidação do propranolol, após reação química acoplada (Figura 36), foram obtidos voltamogramas no intervalo de 0,0 e 0,6 V, em solução de eletrólito suporte, antes e depois da utilização do eletrodo modificado em solução de propranolol, Figura 37.

Figura 37. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC em solução $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ de propranolol em tampão BR em pH 4,0 antes e após a medição em solução de propranolol, utilizando-se uma janela de potencial restrita.

É possível notar, pela Figura 37, uma grande diferença entre os dois voltamogramas: o voltamograma realizado após a medida de propranolol apresentou maior corrente de fundo, e também dois pequenos picos nos potenciais E_{pc} de 0,132 e E_{pa} de 0,254V, indicando que esse par é proveniente do produto de oxidação do propranolol.

Em seguida foram feitas medidas utilizando-se do EPC-FDU-12_(sílica1) e os resultados foram comparados com aqueles obtidos pelo EPC, Figuras 38 e 39, respectivamente.

Figura 38. Voltamogramas cíclicos (1^{os} ciclos) obtidos com o eletrodo EPC-FDU-12_{sílica1} em solução 39 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de propranolol em tampão BR em diferentes valores de pH a 100mVs^{-1} .

Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo EPC e EPC-FDU--12_(sílica 1) em solução 39 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de propranolol em tampão BR em pH 6,0 a 100mVs^{-1} .

As correntes de oxidação do propranolol obtidas com o EPC-FDU-12 praticamente dobraram em relação às obtidas com EPC, porém a capacitância também aumentou mostrando o aumento de área superficial do eletrodo.

Apesar de não se ter observado antecipação no potencial de pico de oxidação do propranolol, a reação de transferência de carga foi facilitada já que utilizando voltametria de pulso diferencial, a diferença de potencial à meia altura de corrente ($W_{1/2}$) diminuiu de 115 para 75mV na presença da sílica, Figura 40.

Figura 40. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo EPC e EPC-FDU-12 em solução $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ de propranolol, tampão BR em pH 6,0. Janela de potencial 0,7 a 1,2 V, amplitude de pulso 50 mV, largura de pulso 25 ms e ν de 10 mV s^{-1} .

É provável que a falta de antecipação dos potenciais de pico no caso do propranolol esteja associada ao maior volume molecular do propranolol em relação às espécies $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e acetaminiofeno, de modo que o analito sofre restrições para penetrar no poro da sílica.

Embora se tenha poucos dados experimentais acerca da oxidação eletroquímica do propranolol, os resultados obtidos permitem considerar que o mecanismo de oxidação desta molécula seja do tipo ECE (eletroquímico-químico eletroquímico) já que, de acordo com a Figura 36, a molécula é oxidada a aproximadamente 1,1V num processo irreversível, possivelmente,

devido ao consumo do produto formado (P1) via reação química acoplada para formar o produto (P2). Este último, já é reduzido na varredura reversa do primeiro ciclo em Epc a 0,132V. No segundo ciclo, o produto formado em Epc é oxidado em Epa2 , antes do pico principal de oxidação do propranolol.

O pico principal de oxidação Epa1 independe do pH, sendo detectado a 1,1 V em soluções com pH 2,0; 4,0 ou 6,0 seja na presença ou ausência da FDU-12. O número de elétrons envolvidos na oxidação principal do propranolol, pode ser estimado por voltametria de pulso diferencial utilizando-se a Equação 3³⁷.

$$W_{1/2} = \frac{3,52RT}{nF} = 90mV \text{ } T = 25^{\circ}C \text{ } n = 1\text{elétron} \quad \text{Equação 3}^{\text{Ref 37}}$$

Se de fato o processo de oxidação principal envolver 1 elétron , isto aponta para a formação de um radical livre e provavelmente uma hidroxilação no anel, favorecida inclusive por se trabalhar em meio ácido. Desta forma, o par redox detectado em E_{pc}/E_{pa2} (dependente do pH), corresponderia à reação redox reversível envolvendo um par quinona/hidroquinona com 2 prótons e 2 elétrons envolvidos na reação de transferência de carga.

5. Conclusões

- Os métodos de síntese utilizados para a preparação da FDU-12 e do híbrido FDU-12/Lig permitiram a obtenção deste material com boa reprodutibilidade e bom controle das propriedades estruturais. No caso da FDU-12/Lig foi possível detectar o carácter híbrido das fases CFC e Hexagonal;
- Não foi possível sintetizar a FDU-12/LigOxi com a estruturação desejada, possivelmente devido à mudança estrutural na molécula lignina, que ao adquirir estrutura aproximadamente planar, impede a estruturação da sílica;
- A estrutura da FDU-12/Lig/AuNp é muito estável em relação às suspensões de nanopartículas, o que representa uma vantagem para a utilização do material, não como transdutor para aplicações eletroquímicas, mas sim para preparação de fases catalíticas;
- A utilização de sílicas FDU -12 com áreas superficiais específicas e estruturações diferente para a preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados (**EPC-FDU-12_(sílica1)** e **EPC-FDU-12_(sílica2)**), mostrou que a resposta eletroquímica dos eletrodos modificados com este material resulta de um efeito sinérgico entre uma alta área superficial e alta estruturação mesoporosa;
- Com a utilização da sílica FDU12/Lig e de sondas eletroquímicas com diferentes cargas e volumes moleculares como os complexos pentaaminopirazina Rutênio(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, além das espécies

acetaminofeno e propranolol, foi possível demonstrar que além da área do material e sua estruturação mesoporosa, a desobstrução dos poros destes materiais é imprescindível para que os mesmos possam ser empregados para aplicações eletroquímicas, já que as reações de transferência de carga parecem ocorrer no interior dos poros.

6. Referências

1. Gonzalez, R. D., Lopez, T. & Gomez, R. Sol—Gel preparation of supported metal catalysts. *Catal. Today* 35, 293–317 (1997).
2. Dyer, A. *An introduction to zeolite molecular sieves*. (1988).
3. Sun, P. Chapter 10. 359–390
4. Introduction to Material Chemistry, I. Chapter 16. (2000).
5. Ciesla, U. *et al.* Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1387 (1994).
doi:10.1039/c39940001387
6. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F. & Stucky, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024–6036 (1998).
7. Celer, E. B., Kruk, M. & Jaroniec, M. Adsorption monitoring of hydrothermal and thermal stability of polymer-templated mesoporous materials. *Adsorption* 11, 745–750 (2005).
8. Yu, T. *et al.* Pore structures of ordered large cage-type mesoporous silica FDU-12s. *J. Phys. Chem. B* 110, 21467–21472 (2006).
9. Yu, C., Yu, Y., Miao, L. & Zhao, D. Highly ordered mesoporous

- silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers. *Microporous Mesoporous Mater.* 44–45, 65–72 (2001).
10. Matos, J. R. *et al.* Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: Structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 821–829 (2003).
 11. Silva, L. C. C. da *et al.* Adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ in FDU-1 silica and FDU-1 silica modified with humic acid. *Microporous Mesoporous Mater.* 110, 250–259 (2008).
 12. Buoro, R. M. *et al.* Electrochemical Characterization And Evaluation of the Analytical Potentialities of Glassy Carbon Electrodes Modified With Extracted Lignin From Black (Kraft) Liquor. *ECS Trans.* 43, 119–126 (2012).
 13. Chuenchom, L., Kraehnert, R. & Smarsly, B. M. Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. *Soft Matter* 8, 10801 (2012).
 14. Lee, J., Han, S. & Hyeon, T. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. 478–486 (2004).
 15. Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv. Mater.* 18, 2073–2094 (2006).

16. Liang, C., Li, Z. & Dai, S. Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47, 3696–3717 (2008).
17. Ryoo, B. R., Joo, S. H., Kruk, M. & Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons **. *Adv. Mater.* 13, 677–681 (2001).
18. Ma, T.-Y., Liu, L. & Yuan, Z.-Y. Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3977–4003 (2013).
19. Wan, Y., Shi, Y. & Zhao, D. Supramolecular aggregates as templates: Ordered mesoporous polymers and carbons. *Chem. Mater.* 20, 932–945 (2008).
20. Xia, Y., Yang, Z. & Mokaya, R. Templated nanoscale porous carbons. *Nanoscale* 2, 639–659 (2010).
21. Muylaert, I., Verberckmoes, A., De Decker, J. & Van Der Voort, P. Ordered mesoporous phenolic resins: Highly versatile and ultra stable support materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 175, 39–51 (2012).
22. Shi, Y., Wan, Y. & Zhao, D. Ordered mesoporous non-oxide materials. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3854 (2011).
23. Walcarius, A. Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis* 27, 1303–1340 (2015).
24. Tashkhourian, J., Daneshi, M. & Nami-Ana, S. F. Simultaneous determination of tyrosine and tryptophan by

- mesoporous silica nanoparticles modified carbon paste electrode using H-point standard addition method. *Anal. Chim. Acta* 902, 89–96 (2016).
25. Mohammadizadeh, N., Mohammadi, S. Z., Kaykhaii, M. Highly Sensitive Amperometric Detection of Propranolol using Graphite Screen Printed Electrode Modified with Zirconium Dioxide Nanoparticles. *Anal. Bioanal. Electrochem.* 9, 277-285 (2017).
26. Akhgari, F., Fattahi, H. & Oskoei, Y. M. Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. *Sensors Actuators, B Chem.* 221, 867–878 (2015).
27. Afkhami, A., Soltani-Shahrivar, M., Ghaedi, H. & Madrakian, T. Construction of Modified Carbon Paste Electrode for Highly Sensitive Simultaneous Electrochemical Determination of Trace Amounts of Copper (II) and Cadmium (II). *Electroanalysis* 28, 296–303 (2016).
28. Buoro, R. M. Derivados de lignina e DNA como agentes modificadores no desenvolvimento de sensores voltamétricos. (2014).
29. Buoro, R. M. *et al.* Lignin-AuNp modified carbon paste electrodes — Preparation, characterization, and applications.

- Electrochim. Acta* 96, 191–198 (2013).
30. Okoronkwo, A. E., Adebayo, A. O. & Omotunde, O. I. Sorptive removal of cadmium from aqueous solutions by Delonix regia derived lignin : effect of amination. *Desalin. Water Treat.* 51, 5026–5034 (2013).
 31. Ge, Y., Song, Q. & Li, Z. A Mannich base biosorbent derived from alkaline lignin for lead removal from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 228–234 (2015).
 32. Walcarius, A. Silica-based electrochemical sensor and biosensor: Recent trends. *Current Opinion in Electrochemistry* 10, 88–97 (2018).
 33. Fan, J. *et al.* *Zuschriften. Angew. Chemie* 115, 3254–3258 (2003).
 34. Kruk, M. & Hui, C. M. Synthesis and characterization of large-pore FDU-12 silica. *Microporous Mesoporous Mater.* 114, 64–73 (2008).
 35. Lim, B. *et al.* Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with
 36. Araújo, D., Pradela-Filho, L., Santos, A., Faria, A., Takeuchi, R., Santos, A. L. Uncured poly(dimethylsiloxane) as binder agent for carbon paste electrodes: application to the quantification of propranolol. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 00, 1-11 (2019)

37. Oliveira-Brett, A. M., Brett, C. M. A. *Electroquímica: Principios, Métodos e Aplicações. Editora Almedina (2017)*
38. Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of Membrane Science*. 259, 10-26 (2005)
39. Konopka, S. J.; McDuffie, B. Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*. 42, 1741–1746 (1970)

Sumário de Siglas e Abreviações

PEO	Poli-Ethylene Oxyde, Óxido de poli-etileno
PPO	Poli-Ethylene Oxyde, Óxido de poli-propileno
TEOS	Tetraethyl Orthosilicate, Ortosilicato de tetraetila
TBM	Trimethyl Benzene, Trimetilbenzeno
PSD	Pore Size Distribution, Distribuição do tamanho de poros
SAXS	Small angle X-Ray Scattering, Espalhamento de raios-x a baixos ângulos
AuNP	Gold nanoparticles, Nanopartículas de ouro

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Fernando Pereira Bellini

Local e data de nascimento: São Paulo, 11 de janeiro de 1992

1.EDUCAÇÃO

E.E. Prof José Hermenegildo Leoni, São Paulo, SP. 1999-2002
Ensino Fundamental I

E.M.E.F. Dona Chiquinha Rodrigues, São Paulo, SP. 2003-2006
Ensino Fundamental II

Colégio Santa Maria, São Paulo, SP. 2007-2009
Ensino Médio

Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2010-2016
Graduação (Bacharel em Química)

2.OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, Projeto: UNESP, Instituto Nacional de Tecnologias

Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de

Micropoluentes e Radioativos (INCT-DATREM), Instituto de Química UNESP,

Araraquara, São Paulo, 04/2017 - 03/2019